

Hintergrundwissen Leitungswasserrohre Was hat die Wasserhärte mit Korrosion zu tun? Ist hartes Wasser schlecht für die Leitungen, Herr Dr. Scholzen?

Wasserhärte und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist das heutige Thema. Aber noch einmal eine kurze Zusammenfassung der drei wichtigsten Erkenntnisse aus Folge 1 und 2 zu Korrosionserscheinungen:

1. Der Korrosionsvorgang ist eine elektrochemische Reaktion an den Grenzflächen
2. Der Korrosionsvorgang ist stets elektrochemischer Natur
3. Zwei Voraussetzungen sind dafür notwendig: eine minimale Leitfähigkeit des Elektrolyten und die Anwesenheit eines Oxidationsmittels

Dies im Gedächtnis, lässt uns den Unterschied zum Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht besser verstehen.

Folge 3. Wasserhärte und das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Wasserhärte und Kalkablagerungen

Die Wasserhärte dient im Wesentlichen zur allgemeinen Charakterisierung eines Wassers. Für die Beurteilung der Korrosivität ist sie nur von untergeordneter Bedeutung, da zwischen der Wasserhärte und dem Korrosionsvorgang kein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Die Korrosivität eines Wassers kann im Gegensatz zur Wasserhärte nur im Zusammenhang mit einem bestimmten Werkstoff unter bestimmten Betriebsbedingungen abgeschätzt werden. Diese kann nicht auf einfache Weise quantitativ beschrieben werden. Fälschlicherweise wird im Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht immer wieder von aggressivem im Sinne von korrosivem Wasser gesprochen. Auch in vielen Prospekten von Wasserbehandlungsgeräten werden die Begriffe aggressives Wasser, Verkalkung, Inkrustierungen und Korrosion leider fälschlicherweise als Synonym verwendet.

Im Gegensatz dazu lässt sich die Wasserhärte relativ einfach berechnen. Die Kalkablagerung wird allein von den Bestandteilen des Wassers verursacht, vor allem durch die gelösten Calcium- und Hydrogenkarbonat-Ionen, die durch die sogenannte Karbonathärte charakterisiert werden. Die Gesamthärte setzt sich aus den Kationen von Calcium, Magnesium und den Anionen Sulfat und Karbonat zusammen. Bei der Calciumkarbonatreaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Kohlensäure, Kohlendioxid, Wasser und dem Calcium, die durch die Temperatur und den pH-Wert beeinflusst wird (Gleichungen 1+2). Das Ausmaß der Kalkabscheidung wird demnach durch zwei Faktoren verstärkt: Die Entfernung von gelöstem Kohlendioxid und/oder Erhöhung der Temperatur.

Mit zunehmender Temperatur wird daher der Prozess der Kalkablagerung beschleunigt. Schon deshalb sollen im Warmwasserbehälter die Temperaturen unter 60°C gefahren werden. Allerdings lässt sich diese Empfehlung aufgrund der Diskussion um das Legionella-Infektionsrisiko nicht mehr aufrecht halten. Der Kalk scheidet sich an der Stelle der Metallwandung ab, die das Gleichgewicht der Reaktion



Dr. Georg Scholzen ist Diplom-Chemiker mit über 20 Jahren Erfahrung in der Verhütung von Leitungswasserschäden. Er war u.a. Sprecher der Projektgruppe „Leitungswasser“ des GDV, Mitglied im Projektkreis „Betrieb und Wartung“ beim DVGW (Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.), Autor des Fachbuches „Leitungswasserschäden: Vermeidung – Sanierung – Haftung“ und der Expert im FORUM LEITUNGSWASSER der AVW Unternehmensgruppe.
Foto: Martin Zitzlaff



nach rechts verschiebt. Temperatur- und Druckerhöhungen wirken sich demnach stark auf das Kalk-/Kohlensäuregleichgewicht aus. Daher wird sich an der heißesten Stelle im Warmwassersystem Kalk in Form von kristallinen Verbindungen (CaCO_3) ausscheiden. Entscheidend ist also nicht die Wassertemperatur, sondern die Wandtemperatur an der Wärmeübertragungsfläche.

Die Reaktionsgleichung (1) an dieser Stelle zeigt wiederum, dass so dem Gleichgewicht ein Großteil des Kalks entzogen wurde, da CO_2 entweicht und sich im restlichen Rohrsystem ein neues Gleichgewicht mit geringerem Calciumgehalt einstellen wird.

Kohlendioxid (CO_2) ist wie alle Gase im warmen Wasser schlechter löslich.

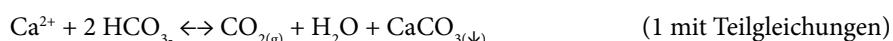
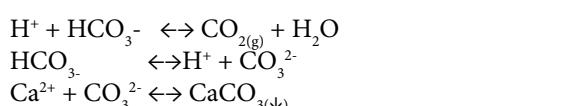
Damit wird CO_2 aus dem Gleichgewicht entfernt und da die Konstante für diese Reaktion nach dem Massenwirkungsgesetz (MWG) gleichbleibt, wird auch Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) und Calcium (Ca^{++}) abnehmen. Das Gleichgewicht wird also in Richtung Calciumkarbonat (CaCO_3) verschoben und fällt als Kalk aus.

Entweicht z. B. das Gas CO_2 aus dem System, verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion (1) ebenfalls nach rechts zum Calciumkarbonat hin. Die Folge davon ist die Ablagerung von Calciumkarbonat, z. B. bei offenen Heizungsanlagen, durch das Entweichen von Kohlendioxid. Dies ist auch der Grund dafür, dass sich in Kunststoffrohren, die nicht diffusionsgesperrt sind, Kalk in großen Mengen an den Innenwandungen ablagert, der sehr fest sitzt und nicht weggespült werden kann. In geschlossenen Anlagen nimmt daher die Menge an ausgefällten Calciumkarbonat beim Erwärmen eines kalkhaltigen Wassers mit der Temperatur zu.

Praktisch bedeutet dies nichts weiter, als dass das System versucht, nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges der Gleichgewichtsstörung auszuweichen.

Demnach sind für das Ausmaß der Steinbildung die Wasserbeschaffenheit und die Betriebsweise (z.B. die Temperatur) verantwortlich. Daher kann es bei der Steinbildung im Gegensatz zur Korrosion in der Regel zu keinem Wanddurchbruch kommen.

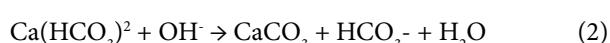
Die Gleichung 1 setzt sich aus Teilgleichungen zusammen und sind der Vollständigkeitshalber hier aufgeführt:



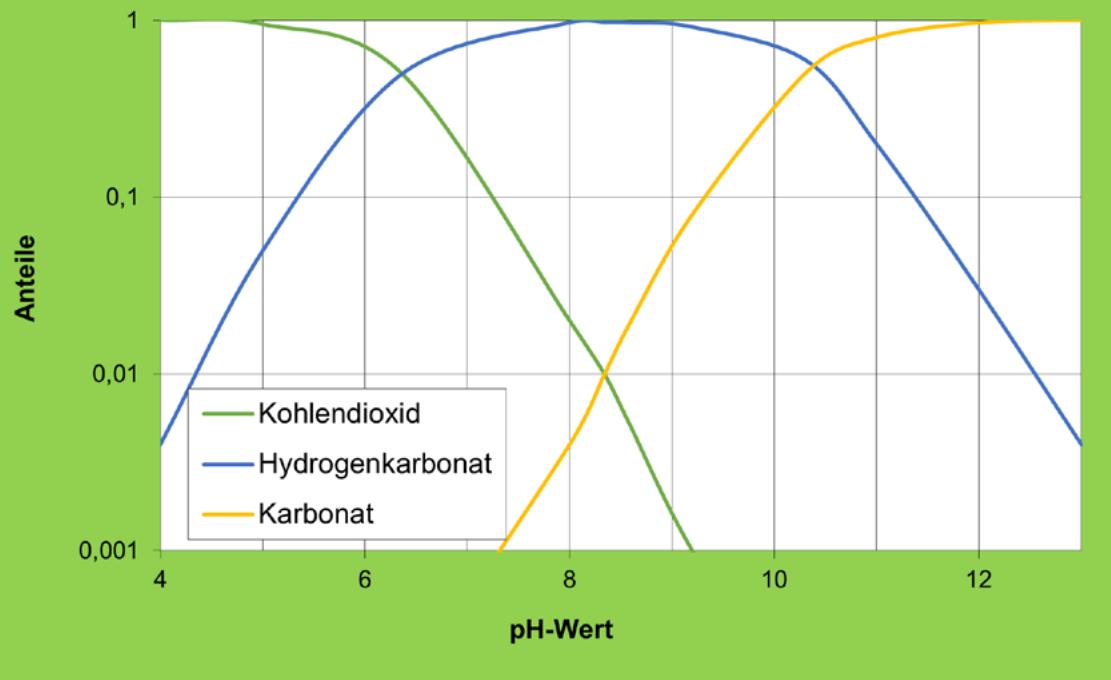
Neben der Temperatur hat der pH-Wert (Konzentrationen an H^+ -Ionen) ebenfalls eine wesentliche Rolle für die Kalkabscheidung, wie aus den Gleichungen hervorgeht. In welcher Richtung die Reaktion bevorzugt reagiert, ist stark abhängig von der Konzentration der H^+ -Ionen. Bei niedrigen pH-Werten wird die Seite mit dem gelösten Kohlendioxid bevorzugt, bei hohen pH-Werten die Seite des Karbonat-Ions.

Diese pH-Abhängigkeit kann man verdeutlichen an einer Darstellung der Konzentrationsanteile der verschiedenen „Kohlensäureformen“ (siehe Bild 1). Damit liegt bei pH-Werten unter 5 praktisch nur Kohlendioxid vor, bei einem pH-Wert um die 8 sind fast nur Hydrogenkarbonat-Ionen vorhanden und über einem pH von 12 findet man ausschließlich Karbonat-Ionen.

Zur bildlichen Verdeutlichung des Einflusses des pH-Wert auf die Kalkabscheidung wird eine Alkalisierung (ph-Wert wird alkalisch, $\text{pH} > 7$) im Kathodenraumes gezeigt (Bild 1). Dies führt in calciumhydrogenkarbonathaltigen Wässern zu einer Verschiebung des Kalk – Kohlensäure – Gleichgewichts nach



Die Kohlensäureformen bei 25°C, $\mu=0 \text{ mol/L}$



Graphik 1: Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert

und somit zur Abscheidung von kristallinem Calciumkarbonat in sehr dünner Schicht (< 10-4 cm). Dieses in Wasser schwerlösliche, kristalline Calciumkarbonat ist jedoch ein Isolator ohne Elektronenleitfähigkeit. Das bedeutet, dass auf Calciumkarbonat-bedeckten Metallflächen keine Elektronen mehr für die Reduktionsreaktion zur Verfügung stehen und somit keine elektrochemische Reaktion stattfinden kann. Damit wird der Korrosionsvorgang unterbunden. Daher sind homogene Deckschichten aus Calciumkarbonaten für den Korrosionsschutz notwendig.

Dabei zeigt sich, dass die Karbonate von Zink und Eisen weiß und von Kupfer grün gefärbt sind. Sehr schöne Ablagerungen von weißlichem Calciumkarbonat durch die Wandalkalinität nach Gleichung (2) zeigt das rechte Bild von Bild 1, und im Vergleich dazu die braunen Eisenoxide als Korrosionsprodukte auf der linken Seite.

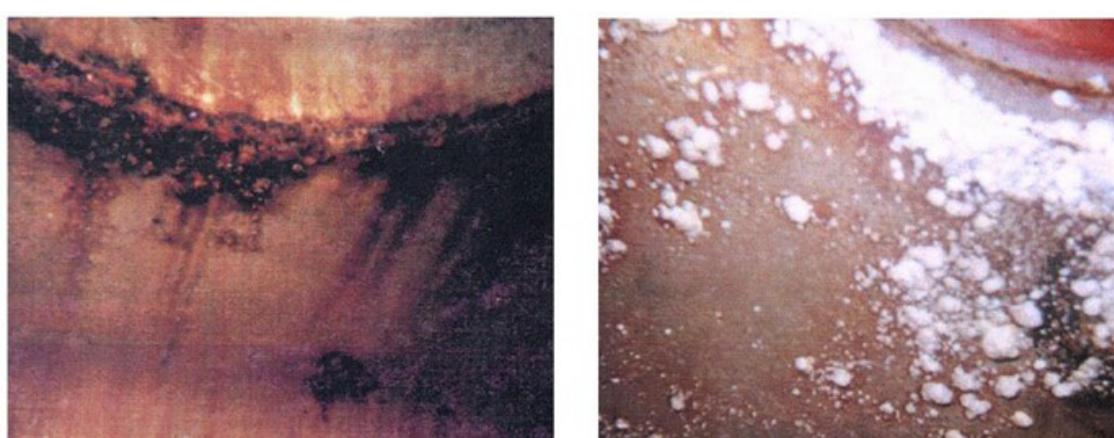


Bild 1: Korrosionspusteln aus Eisenoxiden (links) und Calciumkarbonat-Ablagerungen (rechts)

Anhand der Färbungen der verschiedenen Salze kann man auf die Bestandteile des Salzes schließen (siehe dazu Tabelle 1).

	Eisen	Zink	Kupfer
Sulfide	grau	weiß	schwarz
Sulfate	grün-gelb	weiß	blaugrün
Chloride	gelb-braun	weiß	grün
Oxide	rot-braun/schwarz	weiß	braun (I)
Carbonate	weiß	weiß	grün

Tabelle 1: Farben der verschiedenen Salze für die Metalle Eisen, Zink und Kupfer

Muss das Wasser bei Kalkausfällung behandelt werden?

In der Trinkwasserverordnung ist die Härte kein explizit aufgeführter Grenzwert, da sie kein gesundheitlich relevanter Parameter ist. Allerdings bewirkt sie jedoch die häufigsten Störungen in Haushaltsgeräten. Die Gesamthärte setzt sich aus den Ionen der Erdalkaligruppe Calcium und Magnesium zusammen. Die SI-Einheit ist „Summe Erdalkalien“ in mmol/l. Häufig wird noch der veraltete Begriff Härte mit der Einheit °dH benutzt ($1^{\circ}\text{dH} = 10 \text{ mg/l CaO}$ oder $= 0,178 \text{ mmol/l Summe Erdalkalien}$). An den Härteausfällungen sind im Wesentlichen nur die Calciumkarbonate verantwortlich. Wird ein Anteil des Calciumgehaltes und/oder des Hydrogenkarbonat-Gehaltes im Wasser verringert oder ersetzt, werden Kalkausfällungen reduziert oder verhindert.

Um die Kalkabscheidung in Waschmaschinen, Spülmaschinen und die Kalkablagerungen in Textilien und am Geschirr zu vermeiden, wird z. B. bei Waschmitteln je nach Härte eine unterschiedliche Dosierung des Waschmittels empfohlen. Dazu wurden nach dem § 7 des Wasch- und Reinigungsmittelgesetzes vier Härtebereiche eingeführt (siehe Tabelle 2). Gleichzeitig werden in der DIN EN 1988-7:2004-12 Maßnahmen empfohlen, die einen Schutz der Hausinstallation und der Haushaltsgeräte vor Kalkabscheidung bewirken.

Härtebereich	Härte [$^{\circ}\text{dH}$]	Summe Erdalkalien [mmol/l]	Charakterisierung	Maßnahmen nach DIN EN 1988-7	
				$T \leq 60^{\circ}\text{C}$	$T > 60^{\circ}\text{C}$
1	< 7	< 1,25	Weich	keine	keine
2	7 - 14	1,25 - 2,5	Mittelhart	keine	keine
3	14 - 21	2,5 - 3,8	Hart	keine oder Stabilisierung / Enthärtung	Stabilisierung / Enthärtung empfohlen
4	> 21	> 3,8	Sehr hart	Stabilisierung / Enthärtung empfohlen	Stabilisierung oder Enthärtung

Tabelle 2: Härtebereiche nach dem Waschmittelgesetz und Maßnahmen zur Vermeidung von Steinbildung in Trinkwassererwärmern

Nach den heute genormten SI-Einheiten ist für die Härte der Begriff „Summe Erdalkalien“ in mmol/l oder mol/m³ gebräuchlich. Durch Division mit 5,6 kann aus der Angabe deutsche Gesamthärte ($^{\circ}\text{dH}$) die Summe Erdalkalien (mmol/l) berechnet werden. Beispiel: $16,8 \text{ } ^{\circ}\text{dH} : 5,6 = 3 \text{ mmol/l Summe Erdalkalien}$.

Zusammenfassung

Das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht kann einfach anhand der Wasserinhaltsstoffen in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert berechnet werden.

Im Gegensatz dazu ist die Korrosivität eine sehr komplexe Wassereigenschaft, die immer nur im Zusammenhang mit einem bestimmten Werkstoff unter bestimmten Betriebsbedingungen abgeschätzt werden kann. Daher kann die Korrosivität, im Gegensatz zum Kalk-Kohlensäuregleichgewicht, auch nicht auf einfache Weise quantitativ beschrieben werden.

Dies zeigt sich im Besonderen auch in der DIN EN 12502, die die Faktoren benennt, die die Korrosionswahrscheinlichkeiten beeinflussen (siehe Tabelle 3).

Werkstoffeigenschaften	Wasserbeschaffenheit	Planung und Ausführung	Dichtheitsprüfung und Inbetriebnahme	Betriebsbedingungen
Chemische Zusammensetzung / Gefüge Oberflächenbeschaffenheit	Physikalische und chemische Eigenschaften Feststoffe	Geometrie Mischinstallation Verbindungen Zugspannungen	Spülung Entleerung Desinfektion/ Nachspülung	Temperatur u. Temperaturveränderungen Strömungsverhältnisse Desinfektion

Tabelle 3: Faktoren, die die Korrosionswahrscheinlichkeit beeinflussen (Quelle: Schlerkemann, H., EN 12502: Europäische Informationsnorm zum Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe, Mülheim 2005)

Somit kennen wir nun den Unterschied zwischen dem Korrosionsvorgang und der Kalkabscheidung und warum die Calciumkarbonat-Ionen für den Korrosionsschutz notwendig sind.

Lesen sie auch diese Artikel

Im nächsten Kapitel wird die Korrosion bei nicht rostenden Stählen beschrieben und gefragt, ob die bisherigen allgemeinen Bedingungen auch für diesen Metallwerkstoff angewandt werden können.

[Grundlagen der Korrosion: Warum korrodieren Metalle und warum sind sie für eine Vielzahl der Leitungswasserschäden in der verbundenen Wohngebäudeversicherung verantwortlich? Dr. Georg Scholzen gibt die Antwort](#)

[Was muss bei den installierten Metallen in der Trinkwasserinstallation chemisch beachtet werden? Was hat das mit Korrosion zu tun? Und warum trägt eine Deckschicht zur langen Nutzungsdauer bei. Herr Dr. Scholzen?](#)

WIE ENTWICKELT SICH WOHNEN?

Der Pestel-Wohnmonitor liefert Antworten. Gezielt und exklusiv für Ihre Region