



1

Freies Chlor und Desinfektionsnebenprodukte DNP

Die Filtration und Chlorung sind die wichtigsten Prozesse bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser. Sie ermöglichen eine Kreislaufführung des Beckenwassers und damit die Schonung der Ressource Trinkwasser.

Der erste Schritt der Desinfektion ist die Filtration mit einer Keimzahlreduzierung von 2 log-Stufen für die Sand / MS – Filtration und einer Keimzahlreduzierung von 3 - 4 log – Stufen bei der Nanofiltration bzw. Ultrafiltration

Durch die Chlorung werden die Badegäste vor der Ansteckung mit wasserbürtigen Krankheiten geschützt.

Eine gut funktionierende Flockung und Filtration sorgt für eine effektive Nutzung des Wirkstoffs freies Chlor.

Gesundheitsbeeinträchtigungen beruhen auf der Einwirkung von Viren und pathogenen Keimen sowie Nebenprodukten aus der Oxidation und Desinfektion mit Hypochloriten.

Chlorhaltige Nebenprodukte reichern sich im Beckenwasser durch Chlorabbau, ungenügender Hygiene der Badegäste und Fehler in der Betriebsführung an.

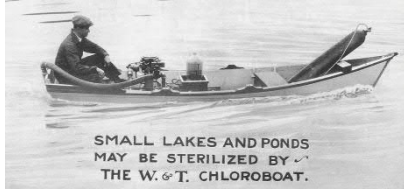
Das gewählte Chlorprodukt hat keinen Einfluß auf die Bildung von THM und geb. Chlor Cl-N

Alle handelsfähigen Hypochloritlösungen und die Insitu – Elektrolyse bringen einen gewissen Anteil an Chlorat ins Beckenwasser

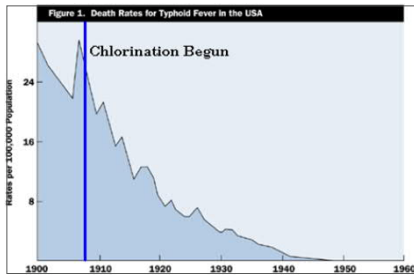
Durch die Freisetzung der Nebenprodukte, besonders in die Hallenbadluft ergibt sich eine permanente Exposition für das Aufsichtspersonal mit Cl-N und THM.

4

Steigerung der Lebenserwartung durch Wasseraufbereitung und Chlorung



Wirkung der Nebenprodukte der Chlorung ist abzuwägen gegenüber der Ansteckungsgefahr mit bakteriellen und viralen Infektionen.



Bildnachweis: IUVA Peggy Geimer (2007)



Wer nicht schwimmen kann, der kann ertrinken !

5

Nebenprodukte aus der Chlorung

| Stoffgruppe | Obere Grenze (mg/l) | Geltungsbereich |
|--------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Gebundenes Chlor | 0,2 | Badewasser |
| Trihalogenmethane | 0,02 | Badewasser |
| Trihalogenmethane | 0,05 !!! | Trinkwasser beim Verbraucher |
| Chlorat (und Chlorit) | 30 | Badewasser |
| Bromat | 2,0 | Badewasser |
| Bromat | 0,01 !!! | Trinkwasser |
| AOX | 0,2 | Abwasser |
| Aluminium | 0,05 | Badewasser |
| Aluminium | 0,2 !!! | Trinkwasser |

6

Gebundenes Chlor – Chloramine Cl-N

| | | |
|--------------------------|--|---|
| Hauptsächliche Produkte: | Mono- und Dichloramin (wirken auch desinfizierend) | |
| Ausgangsstoffe: | Harnstoff / Ammonium und freies Chlor | |
| Eintrag ins Wasser: | Vom Menschen über die Haut, Eintrag von Urin | |
| Produkte: | Monochloramin Dichloramin Trichloramin | NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 |
| Wirkung: | Augen- und Schleimhautreizung, unangenehmer Geruch, Reizung der oberen Atemwege | |
| Minimierung: | Duschen mit Seife vor dem Betreten der Becken Aufsuchen der Toiletten bei Verspüren von Harndrang Ausreichende Frischwasserzugabe Moderne Aufbereitungstechnologien: Adsorption, UV-Bestrahlung, Oxidation, NF, RO | |

Eigenschaften von gebundenem Chlor

Monochloramin NH_2Cl , Dichloramin NHCl_2 , Trichloramin NCl_3

- Hoher Dampfdruck p $p_{\text{NCl}_3} > p_{\text{NHCl}_2} > p_{\text{NH}_2\text{Cl}}$
- Geringe Wasserlöslichkeit L $L_{\text{NCl}_3} < L_{\text{NHCl}_2} < L_{\text{NH}_2\text{Cl}}$
- Alle Spezies empfindlich gegenüber Sonnenlicht und UV-Bestrahlung

Bildung von Mono- und Dichloramin



(3) nur möglich bei pH < 4.0 - u. a. /Stottmeister, Voigt AB 2006/

9

Bildung von Trichloramin bei 6,5 < pH < 7,5

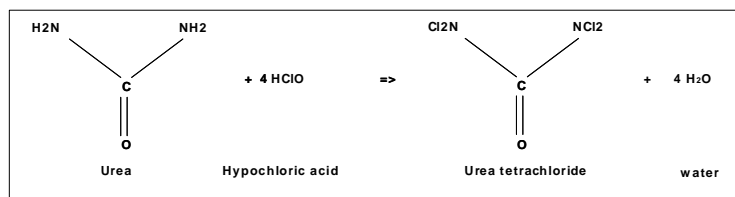
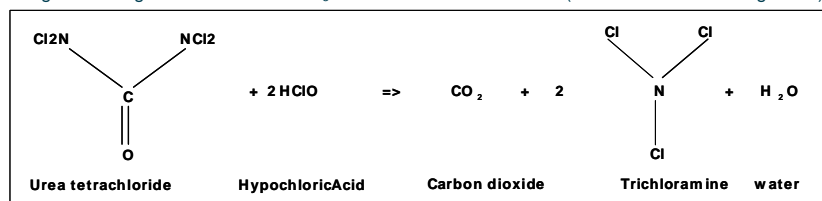


Fig. 6: Bildung von Trichloramin NCl_3 aus Harnstoff als Precursor (Ref.: Stottmeister / Voigt 2006)



Trichloramin NCl_3 entsteht durch Chlorierung von Harnstoff bei hohem Chlorüberschuss

Ref: Stottmeister, Voigt: Trichloramine in the air of indoor swimming pools

10

Trihalogenmethane THM

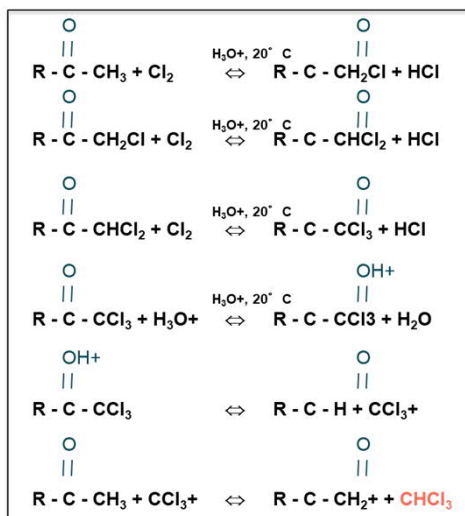
| | | |
|--------------------------|---|----------------------------|
| Hauptsächliche Produkte: | dreifach chlorierte und bromierte Methanverbindungen | |
| Ausgangsstoffe: | TOC / THM-BP und freies Chlor | |
| Eintrag ins Wasser: | bei der Reaktion der Inhaltsstoffe des Füllwassers mit Chlor | |
| Produkte: | Trichlormethan | CHCl_3 , |
| | Dichlorbrommethan | CHCl_2Br , |
| | Dibromchlormethan | CHClBr_2 , |
| | Tribrommethan | CHBr_3 |
| Wirkung: | Augen- und Schleimhautreizung, unangenehmer Geruch, Reizung der oberen Atemwege, Verdacht auf krebserregende Wirkung, Blase, Niere, Leber | |
| Minimierung: | Duschen mit Seife vor dem Betreten der Becken Aufsuchen der Toiletten bei Verspüren von Harndrang Ausreichende Frischwasserzugabe Moderne Aufbereitungstechnologien: Adsorption, Oxidation, NF, RO | |



©2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 11

11

Entstehung von THM (aus TOC/NOM des Frisch- / Füllwassers) mit freiem Chlor



Huminstoffe + Chlor = THM !!!

THM-Entstehung ist bei Chlorung von Badewasser nahezu unvermeidlich.

THM – Vorläufersubstanzen stammen zum grossen Teil aus Füllwasser mit hohem TOC => 2 ... 3 mg/l.

Durch Verwendung von Füllwasser mit geringem TOC (geringes THM-Bildungspotential) kann die THM-Entstehung begrenzt werden.

Bei der adsorptiven Aufbereitung werden hauptsächlich die THM – Precursoren und nicht die THM selber entfernt.

Zielführend ist daher die Vorbehandlung des Füllwassers durch Oxidation mit ClO_2 oder die Entfernung der Vorläuferstoffe durch Adsorption an Aktivkohle.



©2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 12

12

Entfernung von gebundenem Chlor Cl-N und THM

Natürliche Prozesse

- Entweichen über die Wasseroberfläche
- Frischwasseraustausch

Gezielte Eliminierung

- Adsorption an Braunkohlenkoks (Hydroantrasit H®) ?
- Adsorption an Steinkohlenkoks (Hydroantrasit N®), bzw. an granulierten Aktivkohle
- Adsorption an Pulveraktivkohle
- Oxidation durch Hochchlorung bei Cl-N
- Abbau durch UV-Bestrahlung bei Cl-N
- Oxidation mit Ozon (gefolgt von AK – Filtern)
- Abtrennung durch Nanofiltration und Umkehrosmose

Füllwasservorbehandlung zur Entfernung der THM - Precursoren



© 2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 13

13

Entfernung von gebundenem Chlor und THM

Natürlicher Austrag durch Entweichen über die Wasseroberfläche

- Mono- und Dichloramin haben eine relativ gute Wasserlöslichkeit
- Prozess der Ausgasung ist nicht steuerbar
- Reicht im Hallenbad allein nicht aus (direktes Sonnenlicht zum photochemischen Abbau fehlt)
- Anreicherung in HB Luft und HB Wasser ist unvermeidbar
- Nebeneffekt der Ausgasung: Abtrennung der THM



© 2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 14

14

Entfernung von gebundenem Chlor und THM

Frischwasseraustausch

- Verlust an Wärmeenergie
- Prozess verbraucht die Ressource Trinkwasser
- Verringert die Wirtschaftlichkeit des Badebetriebes
- + Unbelastetes Nachfüllwasser sorgt für beste Wasserqualität
- + Frischwasseraustausch reduziert alle DNP im Beckenwasser
- + Badegäste werden mit Frischwasser und nicht mit einem rezirkulierten Wasser versorgt.

Entfernung von gebundenem Chlor durch Hochchlorung

Gebundenes Chlor (NH_2Cl bzw. NHCl_2) kann durch überstöchiometrische Chlordosierung nach (1) abgebaut werden:



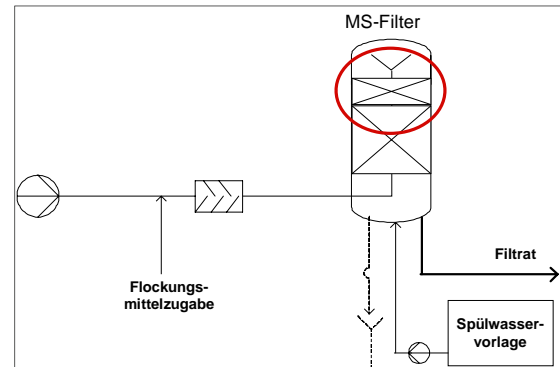
Der Abbau von gebundenem Chlor erfordert Chlorgehalte im Bereich von mehreren mg/l Chlor, jenseits der für die Beckenwasserdesinfektion im Badebetrieb zulässigen Chlorkonzentrationen.

- + Ohne weitere Anlagentechnik einsetzbar
- + Ist effektiv
- + Mehrverbrauch an Chlor wird kompensiert durch den Verzicht auf Aktivkohle etc.
- Kann den THM-Gehalt bei ungenügender Ausgasung erhöhen
- Erhöht den Chlorverbrauch
- Prozess ist nur in den besucherfreien Zeiten einsetzbar
- Keine gesteuerte / geregelte Eliminierung von Cl-N

Entfernung von gebundenem Chlor und THM - Vorteile

Adsorption an Koks / Aktivkohle als Auflage für Mehrschichtfilter

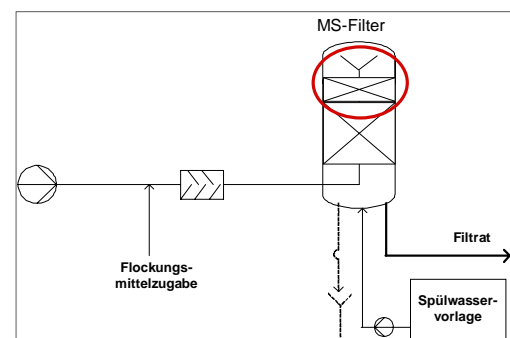
- + Funktionierende Adsorption von gebundenem Chlor
- + Geringer technologischer Aufwand
- + Reduziert den Frischwasserbedarf
- + Erhalt der Wärmeenergie
- + Kein Eintrag von Chemie
- + Adsorption von gebundenem Chlor und THM in einer Stufe



Entfernung von gebundenem Chlor und THM - Limitierungen

Adsorption an Koks / Aktivkohle als Auflage für Mehrschichtfilter

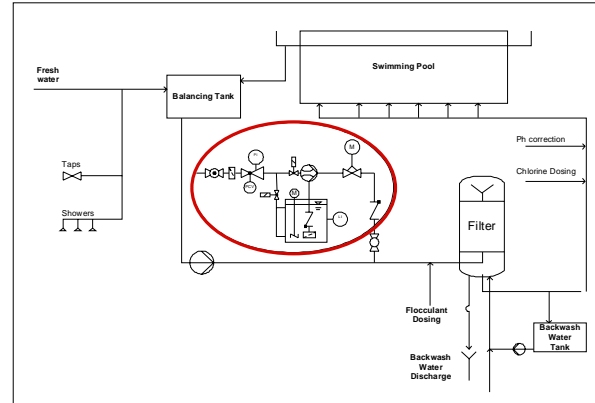
- Desorption von Einzelstoffen bei konkurrierender Adsorption
- Erschöpfung der Adsorptionskapazität wird nicht angezeigt, wird nur durch Analytik erkannt
- Starke Chlorzehrung am Adsorbentmaterial
- Material als Auflage auf Filterkies wird durch Partikel und Haare verschmutzt
- Verschmutztes Material verkeimt und führt zur Keimabgabe in das Filtrat
- Koksauflage begrenzt Filterspülgeschwindigkeit und behindert ausreichende Auflockerung des Filterbetts
- Material kann nur mit intensiver Luft-/Wasserspülung ausreichend gereinigt werden.



Entfernung von gebundenem Chlor und THM

Adsorption an Pulveraktivkohle (Zugabe 0,5 ... 2,0 g/m³)

- + Funktionierende Adsorption von gebundenem Chlor und von THM
- + Filter kann als Einschichtfilter ausgeführt werden
- + Partikel im Filterbett sorgen für regelmäßige Filterspülung und Frischwassernachspeisung
- + Nach jeder Filterspülung wird neues Material mit max. Adsorptionskapazität bereitgestellt
- + keine Desorptionsvorgänge
- + Partikel unterstützen Flockenbildung
- + Erhalt der Wärmeenergie
- + kein Eintrag von Chemie
- + Erhöhung der Spülfrequenz
- Chlorzehrung am Kohlematerial
- Handhabung der Kohle wird als unangenehm empfunden
- Belastung des Spülabwassers mit zusätzlicher Feststofffracht

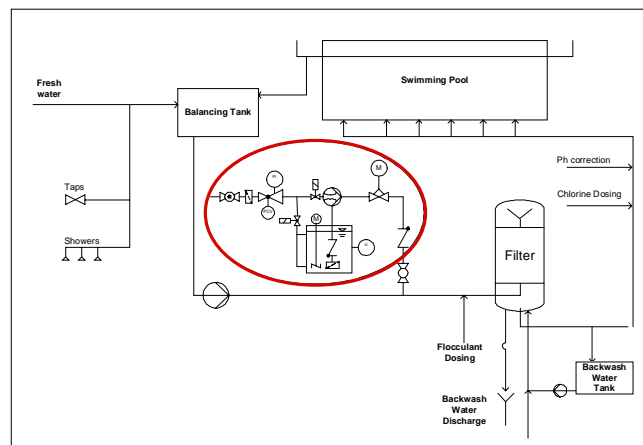


19

Entfernung von gebundenem Chlor und THM

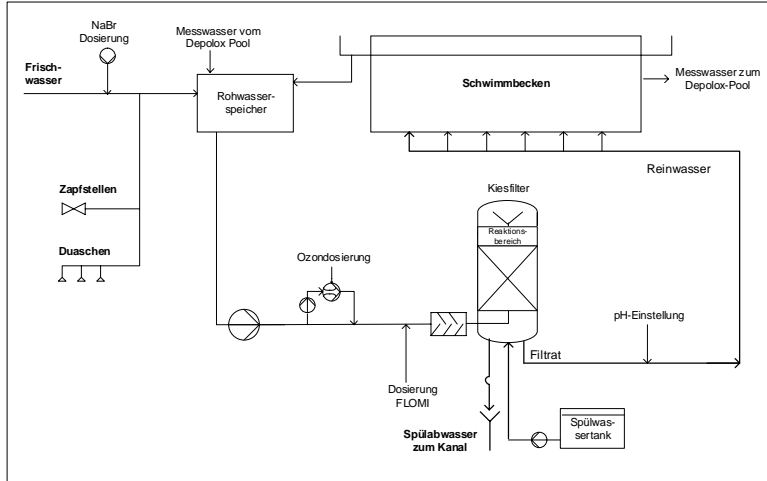
Adsorption an Pulveraktivkohle (Zugabe 0,5 ... 2,0 g/m³)

- Chlorzehrung am Kohlematerial
- Handhabung der Kohle wird als unangenehm empfunden
- Belastung des Spülabwassers mit zusätzlicher Feststofffracht



20

THM und CI-N beim Brom- / Ozon-Verfahren DIN 19643-5



THM und CI-N werden mit Ozon oxidativ abgebaut !

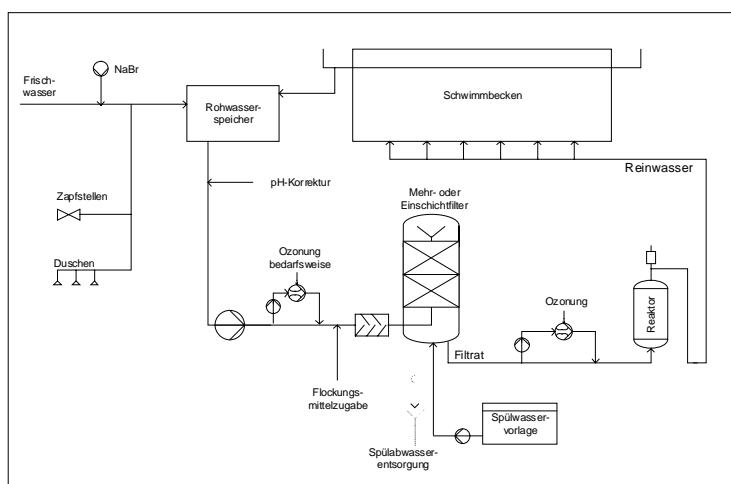
Filtration nur über Kies zur Vermeidung vorzeitiger Ozonzehrung !

Regelung Ozon im Beckenwasser mit zusätzlichem Störglied Filterschicht sehr komplex ?

pH-Kontrolle sehr wichtig zur Begrenzung des toxischen Bromat !

Anwendung bisher nur in Therapiebecken !

THM und CI-N beim Brom- / Ozon-Verfahren DIN 19643-5



Alternativvorschlag als Einspruch gegen DIN 19643 - 5:

Ozongung und Bildung freies Brom erst im Filtrat !

Weniger Bildung bromierter DNP !

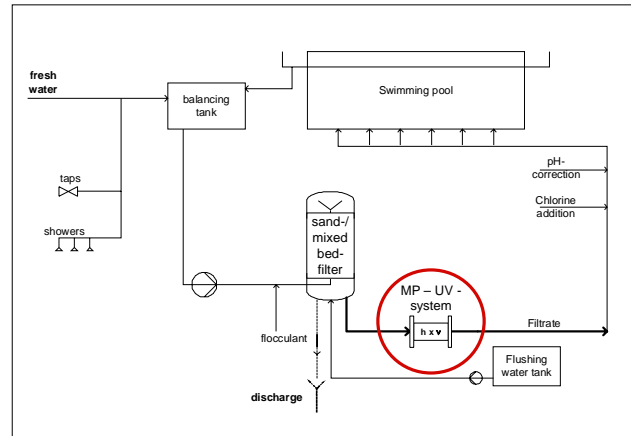
Adsorptive Schicht im Filter kann DNP abbauen ohne Ozon oder Brom zu zehren !

Wer kennt diese technische Ausführung ?

Entfernung von gebundenem Chlor

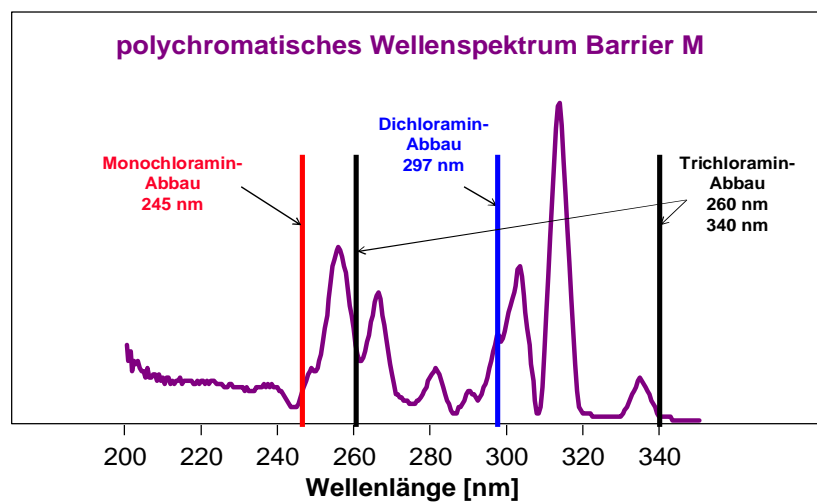
UV-Bestrahlung (DIN 19643: $I_{\min} = 600 \text{ J/m}^2$, Mitteldruckstrahler mit geringem Platzbedarf)

- + Effektiver Abbau von gebundenem Chlor
- + Inaktiviert Keime im Filtrat
- + Reduziert den Frischwasserbedarf
- + Erhalt der Wärmeenergie
- + Geringer Betreuungsaufwand
- + kein Eintrag von Chemie
- + freies Chlor geht nur teilweise verloren
- Strahler sind regelmäßig zu ersetzen
- Keine Wirkung auf THM



23

Wirksame Wellenspektren für den Chloraminabbau

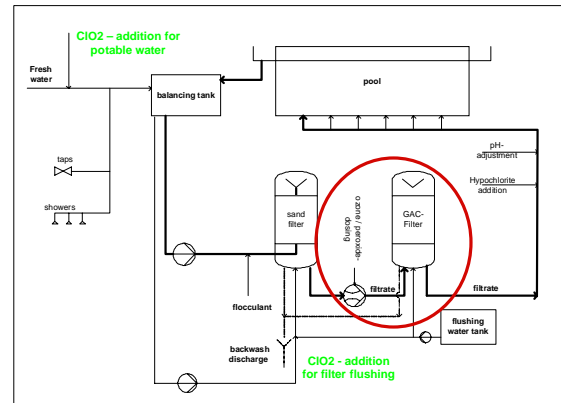


24

Entfernung von Cl-N und THM mit OZON / AK

Eliminierung über das Ozon-/Aktivkohleverfahren gem. DIN 19643-3

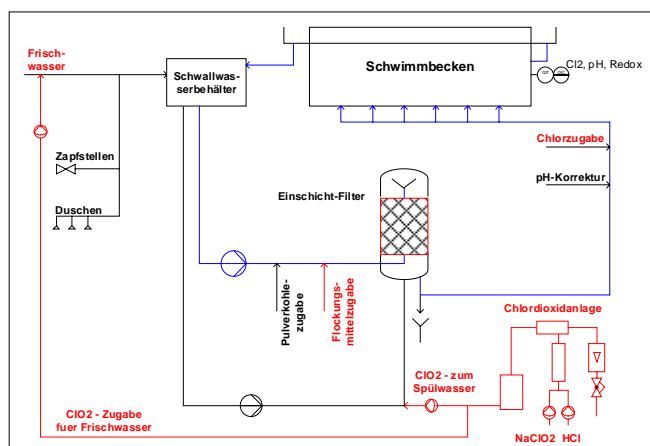
- + Effektive Entfernung von gebundenem Chlor und THM
- + 1. Filterstufe kann als Einschichtfilter ausgeführt werden
- + Erhalt der Wärmeenergie
- + Kein Eintrag von Chemie
- + DNP werden in zweitem Filter ohne Feststoffbelastung entfernt
- Chlorzehrung durch Ozon
 1. im Filtrat des Kiesfilters
 2. durch Überschuss Ozon nach Aktivkohlefilter
- Aufwändige Anlagentechnik
- Aktivkohlefilter kann bei vollständiger Zehrung des Ozons Keime anreichern
- Ozon wirkt entchlarend



© 2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 26

26

Reduzierung der THM – Precursoren (NOM) durch Oxidation des Füllwassers



+ Chlordioxid oxidiert die NOM*) und reduziert das THM-Bildungspotential.

+ Chlordioxid greift Keime aus dem Füllwasser effektiv an.

+ Chlordioxid kann keine THM bilden.

+ Chlordioxid kann für die Filterhygienisierung sehr vorteilhaft eingesetzt werden.

+ In der Praxis vielfach eingesetzt.

*) NOM = natürliche organische Stoffe im Füllwasser

© 2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 27

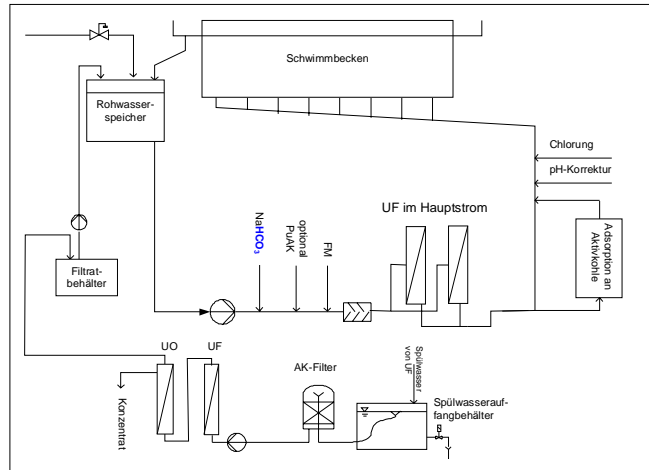
27

Reduzierung von Cl-N bei Ultrafiltration nach DIN 19643-4

UF beinhaltet **keine** integrierte Adsorption, daher **separate Adsorption** im Teilstrom an GAK.

Maßnahmen gegen Verkeimung des AK-Filters notwendig.

Pulverkohle im Kreislauf ungünstig wegen kurzer Filtrationsperioden. Dadurch schlechte Ausnutzung der Pulverkohle.



Zusammenfassung

Alle Desinfektionsverfahren im Schwimmbeckenwasser nutzen Hypochlorige Säure HClO als Desinfektionsmittel.

Die organischen DNP sind gebundenes Chlor und THM.

Die anorganischen DNP sind Chlorat und Bromat.

Die Bildung von DNP wird minimiert durch

- sparsamen Umgang mit Chlor (zB CEDOX® - Regelung)
- Verwendung von gutem Füllwasser (geringes THM-BP)
- gute Hygiene der Badegäste
- ausreichender Wasseraustausch
- Technische Maßnahmen zur Minimierung der DNP soweit erforderlich

Die geeigneten technischen Maßnahmen richten sich nach Art der Beckenwasseraufbereitung (zB Pulverkohleeinsatz ist bei UF – Anlagen ungünstig).

Zusammenfassung

| Einsatzstoff | Chlor | Chlor | OSEC | Bleichlauge | CHC |
|------------------------|-----------------|---------------------------|---|---|---|
| Chem. Formel | Cl ₂ | Cl ₂ | NaClO | NaClO | Ca(ClO) ₂ |
| pH-Korrektur | pH+ mit NaOH | pH+ mit CaCO ₃ | pH- mit H ₂ SO ₄ | pH- mit H ₂ SO ₄ | pH- nur mit HCl möglich |
| Aufbau Säurekapazität | - | + | - | - | - |
| Zehrung Säurekapazität | + | - | + | + | + |
| Aufbau Kalkhärte | - | + | - | - | nur Ca |
| Zehrung durch Flockung | + | + | + | + | + |
| Reststoffe | - | - | - | - | CaOH und CaCO ₃ Schlamm |
| Zerfallsprodukte | Chlorid Cl- | Chlorid Cl- | Chlorid Cl- Chlorat ClO ₃ - | Chlorid Cl- Chlorat ClO ₃ - | Chlorid Cl- Chlorat ClO ₃ - |
| Nebenprodukte | THM geb. Chlor | THM geb. Chlor | THM geb. Chlor | THM geb. Chlor | THM geb. Chlor |

50

Zusammenfassung

| Eigenschaften und Nebenproduktbildung bei verschiedenen Desinfektionsmitteln | | | | |
|--|--------------------|------------------|-------------------|--------------------------|
| | Chlor, Hypochlorit | Chlordioxid | Ozon | UV (240 < λ < 290 nm) |
| Standardpotential | 1,36 bzw. 1,49 V | 0,95 bzw. 1,15 V | 2,07 V | nicht anwendbar |
| Wirtschaftlichkeit | ++ | + | - | +/- |
| zul. Dosiermenge | 1,2 | 0,4 | 10 | 400 J/m ² |
| max. Restgehalt nach Abschluß Aufbereitung | 0,1 - 0,3 | 0,05 - 0,2 | 0,1 | n.a. |
| Wirkung gegen Biofilme | +/- | + | + | - |
| Depoteffekt | + | + | - | - |
| Einsatz im Trinkwasser | + | + | nur zur Oxidation | + |
| Einsatz im Bad | + | - | nur zur Oxidation | nur zum Abbau von Cl-N |

51

Zusammenfassung

| Inhaltsstoff | Reaktionsprodukt / Effekt | | | |
|--|---|-------------------------------|--|---|
| | Chlor, Hypochlorit | Chlordioxid | Ozon | UV (240 λ <math>< 290\text{ nm}</math>) |
| KBE Keime | weniger KBE, THM, AOX | weniger KBE, Chlorit | weniger KBE | weniger KBE |
| TOC gesamter org. Kohlenstoff | THM, AOX | TOC oxidiert, Chlorit | TOC oxidiert | Erhöhung der Reaktivität |
| Phenole | Chlorphenole | oxidierte Phenole, Chlorit | oxidierte Phenole | keine Reaktion |
| Ammonium NH₄⁺ | Cl-N, NH ₄ Cl _y (x+y = 3) | Keine Reaktion | Nitratbildung im alkalischen Milieu | keine Reaktion |
| Eisen Fe²⁺ | Fe ³⁺ | Fe ³⁺ , Chlorit | Fe ³⁺ | keine Reaktion |
| Mangan Mn²⁺ | Mn ⁴⁺ | Mn ⁴⁺ , Chlorit | Mn ⁴⁺ | keine Reaktion |
| Hypochlorit ClO- | Chlorat | Chlordioxid, Chlorat | Chlorat | Abbau zu Sauerstoff und Chlorid |
| OH- bzw. hoher pH | Hypochlorit, Chlorat | Chlorit, Chlorat | keine Reaktion | keine Reaktion |
| Bromid Br-, Iodid I- | Bromat, Iodat | keine Reaktion | Bromat, Iodat bromierte und iodierte THM | keine Reaktion |
| Nitrat NO₃⁻ | keine Reaktion | keine Reaktion | keine Reaktion | Nitrit in Anwesenheit von TOC, DOC |

52

Entscheidungshilfe für Verfahrensauswahl

| Eignungsmatrix / Entscheidungshilfe für Entfernung DNP aus Beckenwasser | | | | | | |
|---|----------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|----------------|---|
| Elimierungsverfahren | Entfernung THM | Entfernung Cl-N | Apparatetechnik | Wasserverbrauch | Energieeinsatz | Kommentar |
| Frischwasseraustausch | + | + | nein | hoch | hoch | funktioniert immer |
| Hochchlorung | - | + | nein | mittel | niedrig | THM-Gehalte beachten |
| Adsorption an Koksauflage | + | + | gering | nach Norm | niedrig | Spülgeschwindigkeit und Luft-/Wasser-spülung beachten |
| Adsorption an AK | + | + | zweite Filterstufe | nach Norm | mittel | Apparativer Aufwand, aber DNP - Entf. nach Partikelabtrennung |
| Stuttgarter Verfahren AK mit Ozon | + | + | zweite Filterstufe und Ozonanlage | nach Norm | hoch | Apparativer und Energieaufwand |
| Ozon-Brom-Verfahren | + | + | Ozonanlage und Bromiddosiersystem | nach Norm | hoch | Bromatgrenzwert beachten und pH exakt messen |

53

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Evoqua Water Technologies GmbH
Auf der Weide 10
89312 Günzburg

Dipl.-Ing. Georg Csontos
Tel.: +49 (0) 8221 904-216
Fax: +49 (0) 8221 904-203
E-Mail: georg.csontos@evoqua.com
Homepage: www.evoqua.de



©2020 EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC | 54

54



THANK YOU

55