

W.E.T. GmbH, Kasendorf  
und

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI), Wasserchemie  
und Wassertechnologie, am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

## **Neue Verfahrenskombination von Ultra- und Nanofiltration zur Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (Phase II)**

Bericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 28707-23 (Phase II)  
von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

von

W.E.T.: Michael Reis, Werner Sauerschell

EBI: Di Peng, Florencia Saravia, Gudrun Abbt-Braun, Harald  
Horn, und Mitarbeiter



August 2017



**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>28707/02</b>	Referat	<b>23</b>	Fördersumme	<b>128.289 €</b>
----	-----------------	---------	-----------	-------------	------------------

**Antragstitel** **Neue Verfahrenskombination von Ultra- und Nanofiltration zur Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung (2. Phase)**

**Stichworte** Energie, Wasser, Schwimmbeckenwasseraufbereitung, Desinfektionsnebenprodukte, Membranverfahren

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>21 Monate</b>	<b>01.09.2015</b>	<b>31.05.2017</b>	<b>II</b>

Zwischenberichte

<b>Bewilligungsempfänger</b>	W. E T. Krumme Fohre 70 95359 Kasendorf	Tel +49 (0)9228/ 99609-20 Fax
		Projektleitung Michael Reis Werner Sauerschell
		Bearbeiter

**Kooperationspartner** DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut,  
Wasserchemie und Wassertechnologie  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Engler-Bunte-Ring 9a  
76131 Karlsruhe

### ***Zielsetzung und Anlass des Vorhabens***

Im Rahmen des Vorgängerprojektes (Phase I) wurde eine neue Verfahrenskombination, Ultrafiltration (UF) mit Nanofiltration (NF), in einem Teilstrom mit einer Rückspülwasseraufbereitung für ein gesamtes Schwimmbecken in großtechnischem Maßstab realisiert. Die Ergebnisse von Phase I zeigen, dass es möglich ist, ein wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von Desinfektionsnebenprodukten (DNP) zu entwickeln, dass gegenüber den derzeit eingesetzten Verfahren Vorteile besitzt. Ziel der Projektphase II ist es die Verfahrenskombination dahingehend zu optimieren, dass einerseits die gesundheitliche Sicherheit und die Zufriedenheit der Badegäste erhöht und andererseits die Effizienz des Systems weiter verbessert werden kann.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Zu Beginn wurden verschiedene Betriebsparameter für die in Phase I ausgewählten Membranen optimiert. Dazu zählten vor allem Betriebszeit, Zusatz von Antiscalants vor der NF und die Anwendung von Chemikalien (Biozide) für die Standhaltung der Filtrationsleistung der Membranen. Dabei wurden die Realisierbarkeit eines belastungsorientierten Betriebs (variabler NF-Teilstrom) und daraus resultierende mögliche Einsparungen hinsichtlich Energie- und Wasserverbrauch berücksichtigt. Die Anlage wurde während zwei Öffnungsperioden (Sept. 2015/Mai 2016 und Sept. 2016/Mai 2017) betrieben, um belastbare Ergebnisse zum Einfluss der Optimierungsmaßnahmen beim NF-Teilstromverfahren zu erzielen. Die Auswirkungen auf die Beckenwasserqualität und den Wasser- und Energieaufwand sowie die Entwicklung von Membranfouling und -rückhalt wurden über diesen Zeitraum intensiv untersucht. Während des gesamten Versuchszeitraums wurden sowohl die mikrobiologische Wasserqualität als auch relevante physikalisch-chemische Parameter regelmäßig überprüft. Ein Vergleich des Wasser- und Energieverbrauchs des optimierten Betriebs des UF-NF-Verfahrens mit dem Betriebszustand ohne das Kombinationsverfahren (Phase I) wurde ebenfalls durchgeführt.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Der Einfluss der NF-Aufbereitung auf die Beckenwasserqualität wurde durch die Bestimmung der Beckenwasserqualität ohne und mit NF-Betrieb bestimmt. Im Vergleich zur ursprünglichen Aufbereitung mit Pulveraktivkohle (PAC)-UF wurde die PAC-Zugabe durch die NF-Einheit ersetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass die DOC- und AOX-Konzentrationen im Zeitraum 2014 bis 2015 durch den NF-Betrieb mit 4 h/Tag (0,3 % des Hauptstroms) schon deutlich verringert werden konnten (DOC um 18 % und AOX um 30 %). Der Frischwasserverbrauch stieg jedoch dabei geringfügig von 22,2 auf 22,7 m<sup>3</sup>/Tag an. In den Zeiträumen 2015/16 und 2016/17 mit einem NF-Betrieb von 8 h/Tag (0,62 % des Hauptstroms) konnte die THM-Konzentration im Schwimmbeckenwasser weiter verringert werden (2016/17 THM-Konzentration (Mittelwert) 19 µg/L). Die AOX-Konzentration blieb dabei 312 µg/L. Es ist zu beachten, dass der Frischwasserverbrauch währenddessen auf 17,4 bis 18,1 m<sup>3</sup>/Tag gesenkt wurde, was zu einer geringeren Reduktion von DOC und AOX durch Verdünnung gegenüber dem Jahr 2013 führte. Die Wasserqualität war jedoch trotzdem durch die hohe Leistung der NF-Aufbereitung stabil geblieben. Das gebundene Chlor sowie andere regulierte DNP, wie Chlorit und Chlorat, waren vor und während des Einsatzes der UF-NF Kombination unter den Richtwerten der DIN 19643.

Die Werte für das maximale THM- und AOX-Bildungspotential (THM-BP und AOX-BP) zeigten, dass im Vergleich zur ursprünglichen Aufbereitungstechnik (PAC + UF), die den DOC nur sehr gering entfernen konnten, die anthropogenen Einträge der Besucher das THM-BP/DOC nicht signifikant beeinflussen, während das AOX-BP/DOC im Vergleich zum Frischwasser verdoppelt wurde. Dies zeigt, dass in einem Schwimmbad, in dem das lokale Frischwasser eine hohe DOC-Konzentration aufweist, natürliche organische Substanz (NOM) im Frischwasser die Hauptquelle der THM-Präkursoren darstellen. Durch die NF-Aufbereitung wurden sowohl THM-BP/DOC als auch AOX-BP/DOC effektiv reduziert, was eine deutliche Verringerung der DNP-Bildung durch eine Aufbereitung mittels NF zeigt.

Damit der Einsatz der NF-Anlage zur Verbesserung der Wasserqualität beiträgt, ist ein ausreichend großer Permeatvolumenstrom notwendig. Jedoch kam es während der Filtrationsverlauf zu einer Abnahme der Permeabilität und des Permeatflusses. Dies war auf die zunehmende Verblockung (Fouling) der Membran zurückzuführen. Um die Zusammensetzung der Deckschichten zu untersuchen wurden mehrere Wickelmodule und Vorfilter aufgeschnitten („autopsiert“) und die Deckschichten analysiert. Die Zusammensetzung der Foulingschicht im NF-Modul besteht zu ca. 90 % aus organischen Komponenten. REM-Aufnahmen und ATR-FTIR-Messungen bestätigten, dass die Foulingschicht durch Biofouling gebildet wurde. Weiterhin wurden in der Foulingschicht des autopsierten NF-Moduls und im Vorfilter eine Anreicherung des Antiscalants festgestellt worden, welches für den großen Anteil an organischen Bestandteilen verantwortlich ist. Der anorganische Anteil in der Foulingschicht setzt sich zu großen Teilen aus Aluminium und Eisen zusammen. Um die Bildung von Biofilm zu minimieren wurde eine wöchentliche Bi-zid-Spülung der NF-Anlage durchgeführt und die Dosierung der Antiscalant reduziert. Damit konnten die Abnahme der Permeabilität der NF-Anlage verlangsamt werden.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Neben der Berichterstattung an die DBU wurden die Ergebnisse des Projektes auf Fachtagungen präsentiert. Die Kurzfassungen liegen als Extended Abstract Beiträge in den Tagungsbänden vor. Manuskripte wurden in Fachjournalen veröffentlicht. Dem Hallenbadbetreiber wurden die Ergebnisse präsentiert und die Daten zur Verfügung gestellt. Weitere Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen sind in Vorbereitung. Beispiele von Peer-Review Papers sind:

Peng, D., Saravia, F., Abbt-Braun, G., Horn, H., 2016. Occurrence and simulation of trihalomethanes in swimming pool water: A simple prediction method based on DOC and mass balance. *Water Research*, 88, 634-642.

Peng, D., Saravia, F., Bock, K., Pelikan, M., Abbt-Braun, G., Horn, H. The rejection of trihalomethanes by nanofiltration membranes: influences of adsorption and NOM fouling. Akzeptiert in *Desalination and Water Treatment*.

## **Fazit**

Durch den Einsatz der NF in einem Teilstrom von 0,62 % des Hauptstroms der Schwimmbeckenwasseraufbereitung konnten die DNP weitgehend verringert werden. Die THM-Konzentrationen lagen im Vergleich zur ursprünglichen Aufbereitung (UF-PAC) durchschnittlich unter dem Richtwert von 20 µg/L. Zudem wurde eine verbesserte Wasserqualität bei gleichbleibenden Belastungswerten mit einem deutlich geringeren Frischwasserverbrauch erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, ein wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von DNP zu entwickeln, das gegenüber dem ursprünglichen eingesetzten Verfahren ökonomische und ökologische Vorteile besitzt. Das neue Aufbereitungsverfahren, welches im Rahmen dieses Forschungsprojektes untersucht wurde, bietet im Vergleich zu gängigen Methoden der Schwimmbeckenwasseraufbereitung wie z.B. Aktivkohle in verschiedener Hinsicht das Potenzial, die Umwelt zu entlasten.

# Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt .....	i
Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen.....	v
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen.....	vii
Zusammenfassung .....	viii
1 Einleitung.....	1
1.1 Darstellung der Arbeitsschritte der Phase II (anhand der Arbeitspakete) .....	4
2 Material und Methoden .....	7
2.1 Schwimmbeckenwasseraufbereitung im ausgewählten Hallenbad.....	7
2.2 NF-Anlage .....	8
2.3 Analytische Methoden.....	10
2.3.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit .....	10
2.3.2 Organische Inhaltsstoffe .....	10
2.3.3 Freies-, gesamtes- und gebundenes Chlor .....	10
2.3.4 Anionen .....	10
2.3.5 Kationen .....	11
2.3.6 Trihalogenmethane.....	11
2.3.7 An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen.....	11
2.3.8 THM- und AOX-Bildungspotential .....	11
2.3.9 Zyto- und Genotoxizität.....	12
2.4 Autopsie der gefaulten Membranen und des Vorfilters.....	12
2.4.1 Durchführung der Membranautopsie.....	12
2.4.2 Parameter zur Charakterisierung des Membranfoulings .....	13
3 Überwachung der Beckenwasserqualität .....	14
3.1 Wasserqualität.....	15
3.2 Vergleich der Wasserqualität während der verschiedenen Aufbereitungsverfahren .....	16
3.3 DNP-Bildungspotential.....	19
3.4 Elektrische Leitfähigkeit .....	20
3.5 Mikrobiologische Parameter.....	21
3.6 Zyto- und Genotoxizität.....	22
4 Betriebsparameter der NF-Membrananlage.....	22

4.1	Permeabilität.....	22
4.2	Druckverlust.....	25
5	Fouling während des Membranbetriebs .....	27
5.1	Optische Analyse.....	27
5.2	Trockenmasse und organische Trockenmasse.....	29
5.3	REM und EDX .....	30
5.4	LC-OCD.....	31
5.5	Zusammensetzung der Foulingschicht.....	33
5.6	ATR-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR).....	35
6	Ökologische Bilanzierung.....	37
6.1	Chemikalien .....	37
6.2	Wasserqualität .....	38
6.3	Frischwasserverbrauch.....	39
6.4	Energieverbrauch .....	39
7	Ökonomische Bilanzierung .....	40
8	Fazit.....	41
9	Literaturverzeichnis.....	42
10	Veröffentlichungen .....	44
11	Danksagung.....	45

# Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1. Schema des Aufbereitungskreislaufs.....	3
Abbildung 2. Die großtechnische NF-Anlage im Hallenbad A.....	8
Abbildung 3. Schematischer Aufbau der NF-Anlage. ....	9
Abbildung 4. Membranmodul in Flussrichtung (links) und Filterkerze des Vorfilters (rechts). ....	12
Abbildung 5. DOC und THM im Schwimmbeckenwasser bei der ursprünglichen Aufbereitung PAC + UF im Jahr 2013 (Rote Strichlinie: 2,7 mg/L DOC, durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser. Grüne Strichlinie: 20 µg/L THM, Richtwert für THM aus DIN 19643).....	17
Abbildung 6. DOC und THM im Schwimmbeckenwasser bei der Aufbereitung UF + NF (0,62 % des Hauptaufbereitungsstroms) im Zeitraum 2015 bis 2016 (Rote Strichlinie: 2,9 mg/L DOC, durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser. Grüne Strichlinie: 20 µg/L THM, Richtwert für THM aus DIN 19643).....	17
Abbildung 7. DOC und THM im Schwimmbeckenwasser bei der Aufbereitung UF + NF (0,62 % des Hauptaufbereitungsstroms) im Zeitraum 2016 bis 2017 (Rote Strichlinie: 2,9 mg/L DOC, durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser. Grüne Strichlinie: 20 µg/L THM, Richtwert für THM aus DIN 19643).....	18
Abbildung 8. Leitfähigkeit des Feeds und des Permeats der NF-Anlage im Zeitraum 2016 bis 2017. ....	20
Abbildung 9. Der Permeatfluss und die Permeabilität über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2015 bis 2016.....	23
Abbildung 10. Der Permeatfluss und die Permeabilität über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2016 bis 2017.....	24
Abbildung 11. Druckverlust des Vorfilters und der NF-Anlage über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2015 bis 2016.....	26
Abbildung 12. Druckverlust des Vorfilters und der NF-Anlage über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2016 bis 2017.....	26
Abbildung 13. Zulauf (links) und Ablauf des NF-Moduls (rechts).....	28
Abbildung 14. Frontbereich des NF-Moduls 1.....	28
Abbildung 15. Oberfläche des Vorfilters.....	29
Abbildung 16. Frontbereich des NF-Moduls 1.....	30
Abbildung 18. Bakterien im Frontbereich des NF-Moduls 1.....	31
Abbildung 19. Biofilm auf der Oberfläche des Vorfilters.....	31
Abbildung 19. DOC-Chromatogramme von rückgelöster Foulingschicht, Wasser aus dem Vorfilter (VF) und Antiscalant.....	32
Abbildung 20. UV(254 nm)-Chromatogramme von rückgelöster Foulingschicht, Wasser aus dem Vorfilter und Antiscalant.....	33

Abbildung 21. Spezifische Masse ausgewählter Elemente bzw. von Phosphat in der Foulingschicht des NF-Moduls im Verhältnis zur Konzentration der Elemente bzw. von Phosphat im Zulauf zur NF-Anlage.....	34
Abbildung 22. Spezifische Masse ausgewählter Elemente bzw. von Phosphat im Vorfilter im Verhältnis zur Konzentration der Elemente bzw. von Phosphat im Zulauf zur NF-Anlage. ....	35
Abbildung 23. ATR-FTIR-Messung der gefaulten NF90-Membran von Modul 1 und einer neuen NF90-Membran.....	36
Tabelle 1. Zeitplan der Phase II mit Fortschreibung der Verlängerung .....	6
Tabelle 2. Technische Daten des Hallenbads. ....	7
Tabelle 3. Analyse des Frischwassers und Feedwassers .....	15
Tabelle 4. Zusammenfassung der durchschnittlichen Beckenwasserqualität bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen. ....	19
Tabelle 5. Das Verhältnis der maximalen THM- und AOX-Bildungspotentiale zu DOC. ....	19
Tabelle 6. Mikrobiologische Wasserqualität im Beckenwasser in der Saison 2015/16 und in 2016/17. ....	21
Tabelle 7: Trockenmasse und organische Trockenmasse der Deckschichten in NF-Modul 1.....	29
Tabelle 8: Zusammensetzung des Antiscalants (nach ICP-OES-Analyse). ....	35
Tabelle 9. Dosierung von Chemikalien (Verbrauch für 8 h/Tag Betrieb entspricht 0,62 % Teilstrom Aufbereitung). ....	38
Tabelle 10. Mittelwerte ausgewählter Parameter bei unterschiedlichen Verfahren zur Schwimmbeckenwasseraufbereitung. ....	39

# Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

AOX	An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen
DNP	Desinfektionsnebenprodukte
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff ( <i>Dissolved Organic Carbon</i> )
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
EBI	Engler-Bunte-Institut
FI	Flussmesser
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KBE	Koloniebildende Einheiten
MWCO	Trenngrenze der Membran ( <i>Molecular weight cut-off</i> )
NF	Nanofiltration
NOM	Natürliche organische Substanz ( <i>Natural Organic Matter</i> )
PAC	Pulver- Aktivkohle
PES	Polyethersulfon
SAK <sub>254</sub>	Spektraler Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm
SEC/OCD	Größenausschlusschromatographie mit online-Detektion von organischem Kohlenstoff ( <i>Size Exclusion Chromatography with online Organic Carbon Detection</i> )
THM	Trihalogenmethane
UBA	Umweltbundesamt
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosiose

# Zusammenfassung

Hauptziel des Projektes „Neue Verfahrenskombination von Ultra- und Nanofiltration (UF, NF) zur Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung“ war die Entwicklung des UF-NF Verfahrens bei gleichzeitiger Erhöhung der gesundheitlichen Sicherheit und der Zufriedenheit der Badegäste. Das neue UF-NF Verfahren sollte dabei zur Verbesserung des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs im Schwimmbadbetrieb beitragen. Eine ungenügende Schwimmbeckenwasseraufbereitung kann sich auf die Betriebskosten negativ auswirken und belastet zudem die Umwelt aufgrund der Abwasserbelastung mit Desinfektionsnebenprodukten (DNP), zusätzlichem Frischwasserverbrauch zur Einhaltung geforderter Grenzwerte und durch den gesteigerten Energieverbrauch, der für die Erhöhung der zugesetzten Frischwassertemperatur auf die Beckenwassertemperatur benötigt wird.

Im Rahmen dieses Projektes wurde zunächst die erste Phase der Untersuchungen zum Einsatz der NF für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser ohne Optimierung bearbeitet. Im Fortsetzungsantrag (Phase II) wurde die weitere Verbesserung der Wasserqualität und die Optimierung des Betriebs untersucht.

Zur Evaluierung der Trenn- und Filtrationsleistung der UF-NF Kombination wurden neben der Ermittlung der Permeabilität und des Rückhaltes von Trihalogenmethanen (THM), an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX) und gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) auch ein Vergleich zwischen der derzeitigen Membranleistung und der Leistung der vorherigen Betriebsjahre durchgeführt. Im Verlauf des Betriebes der NF-Anlage wurden die Konzentrationen der Ionen und der DNP im Schwimmbecken gemessen und diese, unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflussfaktoren (z.B. Besucherzahl, DOC, Frischwasserzufuhr) bewertet. Zusätzlich wurde die Auswirkungen der Zusatzchemikalien „Antiscalant“ und „Biozid“ betrachtet.

Durch die NF-Anlage konnte eine erhebliche Verbesserung der Wasserqualität erreicht werden. Im letzten betrachteten Betriebsjahr (2016 bis 2017) konnte der gesetzlich vorgeschriebene Richtwert für THM im Schwimmbecken eingehalten werden, obwohl die Frischwasserzufuhr (FW) in diesem Zeitraum stark abgesenkt wurde und die Anzahl der Badegäste zunahm. Des Weiteren ließen sich mit der UF-NF-Teilstromaufbereitung die Kosten der Schwimmbeckenwasseraufbereitung durch einen geringeren Wasser- und Energieverbrauch deutlich senken.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass eine Kombination aus UF und NF mit Teilstromaufbereitung besser für die Aufbereitung vom Schwimmbeckenwasser und die Beseitigung der DNP geeignet ist, als die etablierten Aufbereitungsmethoden.

# 1 Einleitung

Schwimmen und Baden sind beliebte Freizeitbeschäftigungen, die einen hohen gesundheitsfördernden und -vorsorgenden Stellenwert für die Bevölkerung besitzen. In Deutschland ist die Anzahl der Menschen, die oft in ihrer Freizeit schwimmen, in den Jahren 2012 bis 2015 deutlich angestiegen. Im Jahr 2015 lag die Anzahl bei rund 6,5 Millionen [1]. Aufgrund des hohen öffentlichen Interesses kommt dem Baden eine große gesundheitspolitische Bedeutung zu. Gleichzeitig stellen öffentliche Bäder für die Kommunen, aufgrund hoher Wasser- und Energiekosten, häufig eine große finanzielle Belastung dar.

Im Badewasser sind zum einen natürliche Stoffe wie Huminstoffe, deren Gehalt von der Konzentration im Frischwasser abhängig ist, und zum anderen Stoffe wie Schweiß, Urin, Hautschuppen, Mikroorganismen, Kosmetika usw. enthalten, die über den Badegast ins Wasser gelangen. Um die hygienische Sicherheit der Badegäste zu gewährleisten, wird das Schwimmbeckenwasser typischerweise kontinuierlich aufbereitet und nach der Aufbereitung in das Becken zurückgeführt. Bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser ist Chlor ein verbreitetes Desinfektionsmittel. Aufgrund seiner Depotwirkung besteht eine kontinuierliche Verringerung der Pathogene im Beckenwasser, da immer ein Restgehalt an aktivem freiem Chlor zur Verfügung steht. Die üblich verwendeten chlorhaltigen Chemikalien sind z. B. Chlorgas und Chlorbleichlauge sowie in Ausnahmefällen Chlordioxid.

Reaktionen des Chlors mit im Wasser befindlichen gelösten Substanzen können jedoch zu einer unerwünschten Chlorzehrung sowie zur Bildung von unerwünschten, potenziell reizenden oder gesundheitlich bedenklichen Desinfektionsnebenprodukten (DNP) führen [2, 3]. Die bekanntesten organischen DNP in gechlortem Wasser sind z. B. die Trihalogenmethane (THM). Eine nicht optimale Schwimmbeckenwasseraufbereitung kann sich auf die Wasserqualität negativ auswirken, da die Verunreinigungen und die entstandene DNP, die nicht durch die Aufbereitung entfernt werden können, akkumulieren [4, 5]. Dies wirkt sich auch negativ auf die Betriebskosten von Schwimmbädern aus, durch den zusätzlichen Frischwasserverbrauch zur Einhaltung geforderter Grenzwerte und durch den Energieverbrauch für das Aufheizen des zugesetzten Frischwassers auf Beckenwassertemperatur. Zudem muss beachtet werden, dass DNP zu einer zusätzlichen Abwasserbelastung führen, Nanofiltrationsmembranen (NF) sind aufgrund der effektiven Elimination der gelösten organischen Substanzen und teilweise der DNP und deren Präkursoren eine attraktive Alternative zur konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung. Eine effiziente Schwimmbeckenwasseraufbereitung sollte ebenso den Frischwasser- und Energieverbrauch minimieren.

Ziele und Verfahren der Schwimmbeckenwasseraufbereitung werden in Deutschland in der DIN 19643 geregelt [6-9]. Die Verfahrenskombination mit der Ultrafiltration (UF) wurde in der Neuauflage der DIN 19643 im Jahr 2012 als eigenständiger Teil 4 hinzugefügt [9]. UF-Membranen neigen in geringerem Maß zur Verkeimung und zur Speicherung von DNP-Präkursoren und bieten somit eine verbesserte hygienische Sicherheit [10]. Jedoch können

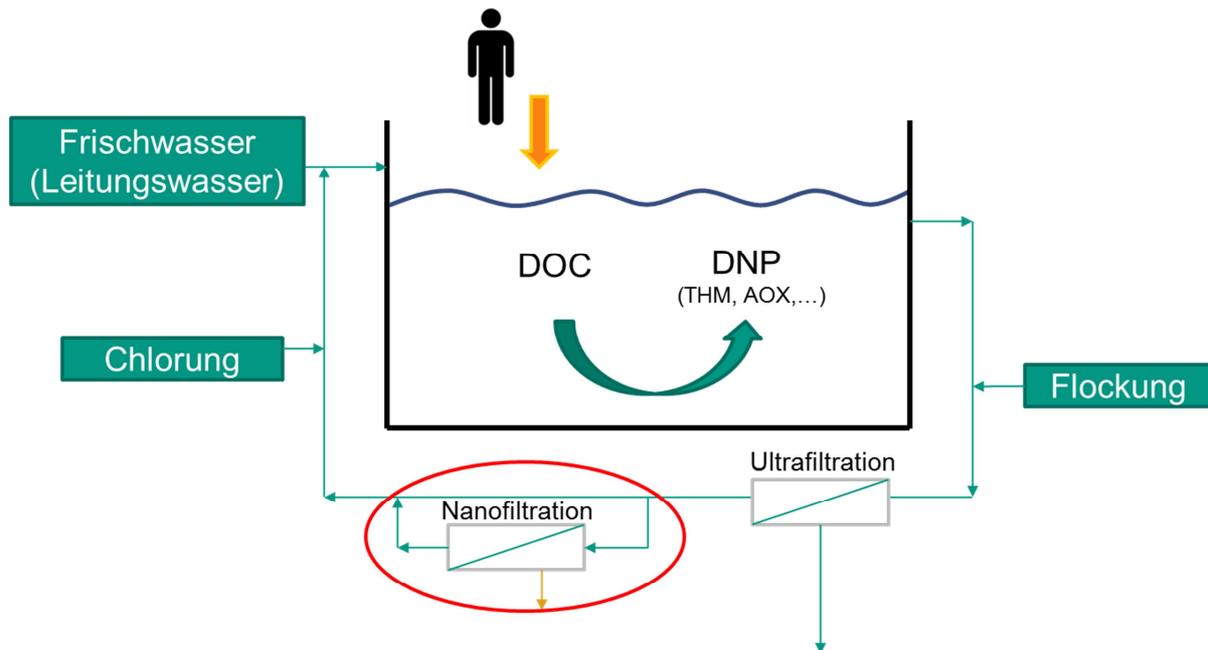
UF-Membranen nur einen geringen Anteil der gelösten Substanzen aus dem Wasser entfernen. Für die weitere verbesserte Eliminierung von gelösten unerwünschten Verbindungen muss die UF daher mit einem weiteren Verfahren kombiniert werden.

Verschiedene Untersuchungen beschreiben die NF als geeignetes Verfahren zur Entfernung gelöster DNP bzw. ihrer Präkursoren in der Wasseraufbereitung [11, 12]. Nach Glauner et al. [11] sollte die Membran allerdings eine möglichst geringe Trenngrenze aufweisen, da sich insbesondere niedermolekulare Fraktionen der Belastungstoffe im Schwimmbeckenwasser als toxikologisch bedenklich erwiesen. NF verbindet die Vorteile eines hohen Rückhaltevermögens gelöster organischer Substanzen mit einem relativ geringen Entsalzungsgrad und einer vergleichsweise niedrigen benötigten transmembranen Druckdifferenz im Vergleich zu Umkehrosiose-Membranen (UO).

Im Rahmen der Phase I des Projektes wurde erstmals diese neue Verfahrenskombination UF-NF zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser untersucht. Die Aufbereitung mit der Verfahrenskombination wurde für ein gesamtes Schwimmbecken in großtechnischem Maßstab realisiert. Basierend auf den Arbeiten in der Projektphase I sollte in der Phase II des Projektes die UF-NF Verfahrenskombination zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser optimiert werden. Die Kombination von UF mit NF in einem variablen, belastungsorientierten Teilstrom, verbunden mit einer Rückspülwasseraufbereitung (vereinfachtes Schema siehe Abbildung 1), sollte einerseits die gesundheitliche Sicherheit und die Zufriedenheit der Badegäste erhöhen und andererseits die Effizienz des Systems bezüglich des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs verbessern.

Durch den Einsatz des UF-NF Verfahrens sollten folgende Ziele erreicht werden:

- a) Eine hohe Effizienz des Schwimmbeckenwasser-Aufbereitungssystems durch
  - die Rückführung des Rückspülwassers aus der ersten UF-Stufe in den Prozess („Reuse“; Wasserersparnis),
  - eine daraus resultierende Verringerung der Heizenergie, die für die Erwärmung des Frischwassers auf Schwimmbeckentemperatur benötigt wird,
  - den Einsatz von NF anstelle der deutlich energieintensiveren UO in der Spülwasseraufbereitung aus der UF-Anlage,
  - die Kopplung des Betriebs der NF-Anlage an die Belastung im Schwimmbecken (belastungsorientierte Aufbereitung durch z.B. Kopplung mit der Anzahl der Badegäste).
- b) Die Einsparung von Wasser- und Energiekosten für die Badebetreiber (Rückspülwasseraufbereitung und belastungsorientierter Anlagenbetrieb).
- c) Eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität im Vergleich zur konventionellen Schwimmbeckenwasseraufbereitung (geringes Verkeimungspotential; hohe Eliminationsleistung auch für polare Substanzen, die an Aktivkohle schlecht adsorbieren; belastungsorientierter Anlagenbetrieb).
- d) Die Entwicklung einer Schwimmbeckenwasser-Aufbereitungstechnik durch eine sehr kompakte Bauweise (relevant insbesondere bei Neubauten).



**Abbildung 1. Schema des Aufbereitungskreislaufs.**

Das ursprünglich vorgelegte Arbeitsprogramm wurde auf Wunsch des Projektträgers in zwei Phasen, Phase I und Phase II, mit jeweils 18 Monaten Laufzeit, aufgeteilt. Die erste Phase bestand aus einem Förderzeitraum von 18 Monate mit einer kostenneutralen Verlängerung von 9 Monaten.

In der ersten Phase des Projektes wurden die für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung geeigneten NF-Membranen ausgewählt und in einer großtechnischen Anlage eingesetzt. Die NF-Membranen sollten zum einen weitgehend chlorbeständig sein und zum anderen gute Rückhalteigenschaften bzw. eine gute Permeabilität aufweisen. Parallel dazu wurde der Zusammenhang zwischen Beckenwasserqualität und Besucheranzahl, Rohwasserqualität und Frischwasserverbrauch in einem ausgewählten Hallenbad intensiv untersucht. Neben den Parametern gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), THM und AOX (an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen) wurden auch weitere Parameter (z.B. gebundenes Chlor, Ionen, pH-Wert und mikrobiologische Parameter) untersucht. Anschließend wurde die Kombination der UF und NF zum ersten Mal im großtechnischen Maßstab (gesamter Wasserkreislauf eines Hallenbades) realisiert und mit der Aufbereitung ohne NF verglichen.

Untersuchungen mit einer Laboranlage (Flachkanalzellen-Anlage) zeigten, dass NF-Membranen einen hohen Anteil an den DNP-Präkursoren (80 bis 90 % von DOC und AOX) zurückhalten können. Mittels Massenbilanzen wurde berechnet, dass bereits eine Aufbereitung von 1,3 % des gesamten Wasservolumenstroms mittels NF eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität ermöglichte. Die Anwesenheit von freiem Chlor (< 0,6 mg/L) über längere Zeiträume (ca. 6 Monate) hatten keine negative Auswirkung, weder auf die Membranleistung, noch auf den Membranrückhalt. Die Membranen zeigten jedoch eine deutlich niedrigere Permeabilität im Vergleich zu den oft verwendeten nicht-chlorbeständigen Poly-

amid-NF-Membranen. Somit ist der Einsatz von den derzeit verfügbaren chlorbeständigen Membranen wirtschaftlich nicht optimal. Daher wurde für die Großanlage im Hallenbad eine nicht-chlorbeständige NF-Membran ausgewählt mit gleichzeitiger Zudosierung von Natriumbisulfit vor der NF-Aufbereitungsstufe für die Elimination des vorhandenen freien Chlors. Damit konnte eine gute Filtrationsleistung gewährleistet und aufgrund der deutlich besseren Permeabilität der Energieverbrauch verringert werden.

Die Ergebnisse der Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers mit der Kombination von NF und UF zeigten, in der ersten Projektphase, dass die DOC-Konzentration während des dreimonatigen Betriebs im Bereich der Konzentration des Frischwassers lag. Das Frischwasser des untersuchten Hallenbades weist allerdings mit ca. 3,0 mg/L hohe DOC-Konzentrationen auf. Der Eintrag von DOC über die Badegäste war gering. Die AOX-Konzentrationen lagen mit ca. 230 µg/L deutlich unter dem Wert der Aufbereitung ohne NF (ca. 328 µg/L). Die THM-Konzentrationen blieben im ähnlichen Konzentrationsbereich wie bei der Aufbereitung mit UF mit Pulverkohle-Dosierung (PAC). Der Frischwasserverbrauch blieb ebenso in der gleichen Größenordnung wie bei der Aufbereitung ohne NF (ca. 22,2 m<sup>3</sup>/Tag).

Die Untersuchungen wurden in der Projektphase I ohne Optimierung der Filtrationsparameter durchgeführt. Dafür waren Untersuchungen im Fortsetzungsantrag (Phase II) vorgesehen. In Phase II des Projektes sollte die Anlage für einen langem Zeitraum (Badesaison) mit einer Optimierung der Betriebsparameter betrieben werden, um belastbare Daten für die Abschätzung des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs zu erhalten.

Nach Beendigung der DBU-Förderungsphase I am 31.12.2014, wurde die NF-Anlage weiterbetrieben. Die allgemeinen Prozessparameter (z.B. Permeatvolumenstrom, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit in Feed und Permeat) wurden weiterhin überwacht und ca. zwei bis drei Mal pro Monat Probennahmen durchgeführt und ausgewählte Parameter (DOC und THM) bestimmt. Damit konnte gewährleistet werden, dass mit der Optimierung der Anlage, bei einer positiven Entscheidung für Phase II, unmittelbar begonnen werden konnte.

### **1.1 Darstellung der Arbeitsschritte der Phase II (anhand der Arbeitspakete)**

In dem hier vorgelegten Bericht (Förderzeitraum 21 Monate, 09.2015 bis 05.2017) wurden die im Arbeitsplan vorgesehenen Untersuchungen durchgeführt: Dauerbetrieb der Großanlage zur Optimierung der Betriebsparameter, Auswertung der Daten und Berechnung des Energie- und Wasserverbrauchs.

Das geplante Arbeitsprogramm in Phase II lässt sich in folgende Schritte gliedern:

F) Optimierung der Betriebsparameter bzgl. Wasser- und Energieverbrauch für die in Phase I ausgewählten Membranen (EBI und W.E.T.).

Die Optimierung des Betriebs und der Vergleich der NF-Membranen erfolgten unter Berücksichtigung folgender Punkte:

- a. Entwicklung der Membranintegrität im Langzeitbetrieb unter realen Schwimmbadbedingungen.

- b. Optimierung verschiedener Betriebsparameter (z. B. transmembrane Druckdifferenz, Ausbeute, Zusatz von Antiscalants vor der NF) und Untersuchung der Auswirkungen auf den Wasser- und Energieaufwand, die Entwicklung von Membranfouling und den Rückhalt verschiedener Parameter über einen Zeitraum von jeweils 3 Monaten.
- c. Untersuchung der unter Punkt H) genannten Parameter (EBI und weitere Laboratorien).
- d. Beurteilung der NF-Membranen und Auswahl einer Membran für die folgenden Versuche.

Weitergehende Optimierung des Betriebs mit der ausgewählten NF-Membran, insbesondere unter Berücksichtigung folgender Punkte:

- e. Realisierbarkeit eines belastungsorientierten Betriebs (variabler NF-Teilstrom) und daraus resultierende mögliche Einsparungen hinsichtlich Energie- und Wasserverbrauch.
- f. entsprechend Punkt c.

Alle Versuche wurden in Absprache mit dem Schwimmbadbetreiber durchgeführt, der regelmäßig über die Ergebnisse unterrichtet wurde.

G) Dauerbetrieb der Anlage mit der ausgewählten Membran (W.E.T. und EBI)  
Über einen Zeitraum von ca. 1 Jahr wurde die Anlage mit der ausgewählten Membran betrieben, um belastbare Daten für die Abschätzung des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs zu erhalten.

Die Überwachung der Anlage im Dauerbetrieb erfolgte unter Berücksichtigung folgender Punkte:

- a. Variation des Belastungseintrags über das gesamte Jahr,
  - b. Entwicklung der Membranperformance und Abschätzung erforderlicher Membranreinigungsintervalle in Abhängigkeit der Wasserbelastung,
  - c. Entwicklung der Beckenwasserqualität in Abhängigkeit des Belastungseintrags durch Untersuchung der unter Punkt H) genannten Parameter (EBI und weitere Laboratorien).
- H) Überwachung der physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Wasserqualität, Untersuchung toxikologischer Parameter (EBI, Umweltbundesamt (UBA), Betreiber des ausgewählten Schwimmbads; Durchführung mikrobiologischer Analysen durch ein zertifiziertes Labor; Überwachung durch das Gesundheitsamt).

Die Entwicklung der Konzentrationen verschiedener DNP und ihrer Präkursoren im Beckenwasserkreislauf wurde unter besonderer Beachtung der niedermolekularen Fraktionen untersucht. Für verschiedene Parameter (z. B. DOC, AOX, THM, etc.) erfolgte die Aufnahme von Belastungsprofilen (Woche, Monat, gesamter Versuchszeitraum). Zusätzlich wurden durch ein externes Labor mikrobiologische Untersuchungen sowohl von Beckenwasser als auch von Zulauf und Permeat der NF-Anlage durchgeführt.

Der Badbetreiber lieferte Daten zu Besucherzahlen, Wasser- und Energieverbrauch, die in die in I) erläuterten Rechnungen und Vergleiche einfließen.

- I) Auswertung der Daten, Berechnung des Energie- und Wasserverbrauchs, Kostenrechnung, Vergleich mit anderen Schwimmbeckenaufbereitungssystemen, Berichterstattung (EBI und W.E.T.).

Die Aufbereitungsleistung des untersuchten Systems wurde auf Basis der gesammelten Daten mit Hilfe von Massenbilanzen charakterisiert. Ein Vergleich des Wasser- und Energieverbrauchs mit dem „Ist-Zustand“ (Arbeitspaket C der Phase I) und weiteren Daten aus der Literatur ermöglichen eine abschließende Bewertung des Potenzials der untersuchten Technologie für die Anwendung in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung.

- J) Veröffentlichung der Ergebnisse.

Neben der Berichterstattung an die DBU wurden Ergebnisse im Form von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften sowie bei Fachtagungen und Konferenzen präsentiert. Dadurch wurden die erzielten Ergebnisse einem breiten Fachpublikum zugänglich gemacht.

**Tabelle 1. Zeitplan der Phase II mit Fortschreibung der Verlängerung.**

Arbeitspaket		2015			2016						2017							
		01.09.–31.12.			01.01.–31.12.						01.01.–31.05.							
		18 Monate, Projektphase II											Verlängerung					
F	Optimierung der Betriebsparameter bzgl. Wasser- und Energieverbrauch																	
G	Dauerbetrieb der Anlage																	
H	Überwachung der physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Wasserqualität, Untersuchung toxikologischer Parameter																	
I	Auswertung der Daten, Berechnung des Energie- und Wasserverbrauchs, Kostenrechnung																	

## 2 Material und Methoden

Die auf den Laborergebnissen aufbauende Dimensionierung und Pilotierung der NF-Anlage zur Kreislaufwasseraufbereitung, bestehend aus UF- und NF-Membranen im variablen Teilstrom mit Rückspülwasseraufbereitung (Abbildung 1), wurde von der Firma W.E.T. in Zusammenarbeit mit der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) durchgeführt. Die Anlage wurde von W.E.T. gebaut und im Hallenbad A installiert. Die Anlage sollte im Rahmen des Projektes einen gesamten Beckenkreislauf mit den ausgewählten Membranen aufbereiten.

Die für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung wichtigen physikalisch-chemischen Parameter wurden in ausgewählten zeitlichen Abständen überprüft. THM und AOX wurden als Indikatorparameter für die DNP-Bildung und ihrer Präkursoren regelmäßig untersucht.

Das Potential der untersuchten Verfahrenskombination hinsichtlich einer Verringerung des Energie- und Wasserverbrauchs im ausgewählten Schwimmbad wurde anhand der über den Versuchszeitraum gesammelten Daten quantifiziert.

### 2.1 Schwimmbeckenwasseraufbereitung im ausgewählten Hallenbad

Die Versuche wurden in einem öffentlichen Hallenbad A durchgeführt. Das Hallenbad besitzt ein Mehrzweckbecken (Schwimmbecken) und ein Lehrschwimmbecken (Nichtschwimmerbecken) und hat ein gesamtes Wasservolumen von 816,8 m<sup>3</sup>. Der gesamte Volumenstrom im Aufbereitungssystem beträgt 135 m<sup>3</sup>/h. Ausführliche technische Daten der beiden Becken sind in Tabelle 2 dargestellt.

**Tabelle 2. Technische Daten des Hallenbads.**

<b>Becken</b>	<b>Wasserfläche</b> m <sup>2</sup>	<b>Wasservolumen</b> m <sup>3</sup>	<b>Umwälzvolumenstrom</b> m <sup>3</sup> /h
<b>Schwimmbecken</b>	312	741	95
<b>Nichtschwimmerbecken</b>	100	76	40

Die bisherige Aufbereitung des Kreislaufwassers entspricht der in DIN 19643-4 beschriebenen Verfahrenskombinationen PAC + UF [9]. Die Aufbereitungsanlage selbst besteht aus zwei Stufen, einer Vorfiltrationsstufe zur Entfernung von Grobpartikeln größer 200 µm und der UF zur Entfernung partikulärer Wasserinhaltsstoffe zwischen 200 und 0,02 µm. Die UF-Einheit besteht aus insgesamt 15 UF-Modulen mit einer Gesamt-Membranfläche von 750 m<sup>2</sup>. Die UF-Module sind in drei Straßen angeordnet und bieten damit die Möglichkeit einer internen Membranspülung bei der immer zwei Anlagenstraßen das Spülwasser für die dritte liefern. Zur Desinfektion bzw. zur Reinigungsunterstützung kann dem Spülwasser Chlor in Form von Chlorgas zugegeben werden. Die nur wenige Minuten dauernden Rückspülungen

von Vorfilter und UF erfolgen mehrmals am Tag. Während einer Spülung wird nicht umgewälzt. Da die UF als reiner Partikelfilter nicht in der Lage ist gelöste Stoffe wie THM, AOX oder Chloramine zu entfernen, wurde dem Rohwasser bei Bedarf eine PAC-Suspension zugegeben. Zur besseren Entfernbarkeit von kolloiddispersen Stoffen wird vor der Anlage ein Flockungsmittel (Aluminium-Salz) zu dosiert. Der durch die Spülverluste entstehende Frischwasserbedarf wird durch Leitungswasser wie auch durch recyceltes Spülabwasser, welches von einer Spülabwasseraufbereitungsanlage produziert wird, gedeckt.

Da das Hallenbad nur zwischen September und Mai geöffnet hat, wird die Anlage in der Sommersaison außer Betrieb genommen und die Membranen der UF-Anlage konserviert.

## 2.2 NF-Anlage

Die Planung und eine ausführlichere Beschreibung der NF-Anlage wurden im Abschlussbericht der Phase I dargestellt.



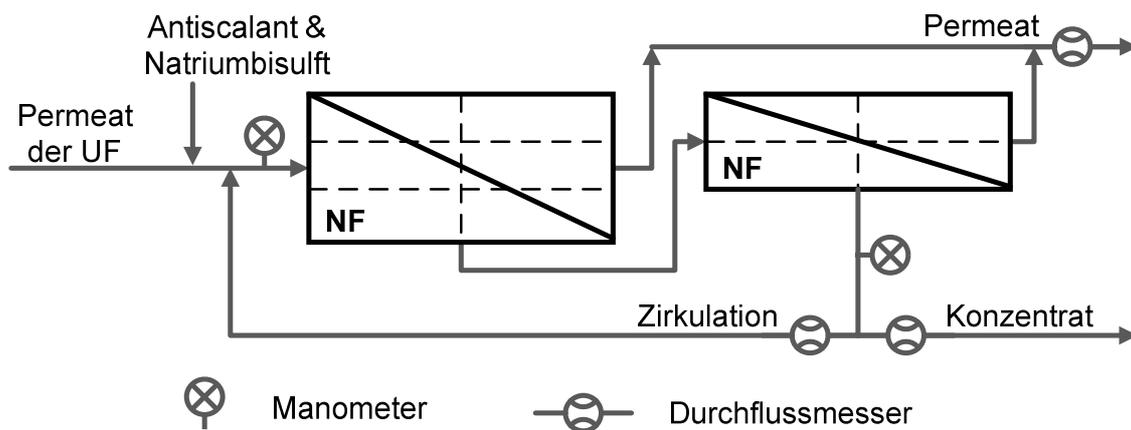
**Abbildung 2. Die großtechnische NF-Anlage im Hallenbad A.**

Das Herzstück der NF-Anlage besteht aus fünf, mit jeweils zwei 4-Zoll-Membranelementen des Typs NF90-4040 (Dow Chemicals) bestückten Druckrohren, welche konzentratgestuft angeordnet sind (Abbildung 2). Die NF-Membran NF90 (DOW Chemicals) wurde unter Zugabe von Natriumbisulfit, um die Beschädigung der Membranen durch Chlor zu vermeiden, betrieben. Weitere Chemikaliengaben waren eine Antiscalant-Dosierung in das Rohwasser zur Vermeidung von Ausfällungen aufgrund von Löslichkeitsüberschreitungen, sowie eine Natriumbikarbonat-Zugabe in den Permeatstrom der NF-Anlage, um die Pufferkapazität, die durch die Aufbereitung vermindert wird, wiederherzustellen. Vor den NF-Membranen wird ein Vorfilter, um grobe Membranverblockungen zu verhindern, verwendet. Der Vorfilter ist eine Filterkerze aus Polypropylen (5 µm).

Die Anlage wurde so ausgelegt, dass die Permeatvolumenstrom mit ca. 2,5 m<sup>3</sup>/h gefahren werden kann. Dies entspricht einem Anteil an der Kreislaufumwälzleistung von 0,75 bis 1,85 %, in Abhängigkeit von der Betriebszeit an einem Tag. Die NF-Anlage ist in die große

Schwimmbad-Kreislaufanlage eingebunden. Der Zulauf der NF entspricht dem Ablauf (= Feed zur NF) der UF-Anlage. Das Permeat der NF-Anlage wird noch vor der Zugabe von Säure und Chlor wieder zurück in den Filtratstrom abgegeben (Abbildung 1).

Ein vereinfachtes Schema der NF-Anlage ist in Abbildung 3 dargestellt. Zwischen UF und Vorfilter wird dem Wasser Natriumbisulfit ( $\text{NaHSO}_3$ ) und Antiscalant über eine Pumpe zugefügt. Bei dem Antiscalant handelt es sich um ein chemisches Mittel, das hauptsächlich aus Polyphosphaten, Phosphonaten und Polyacrylsäure besteht und im Wasser vorhandene Salze wie  $\text{CaSO}_4$  oder  $\text{CaCO}_3$  stabilisieren soll, damit diese nicht auf der Membranoberfläche ausfallen.



**Abbildung 3. Schematischer Aufbau der NF-Anlage.**

Die Anlage wurde mit folgenden Einstellwerten betrieben:

- Rohwasserzulauf: 3,13 m<sup>3</sup>/h
- Permeatablauf: 2,5 m<sup>3</sup>/h
- Konzentratrücklauf: 2 m<sup>3</sup>/h
- Konzentratablauf: 0,63 m<sup>3</sup>/h

Aufgrund der sehr guten Filtratqualität der Kreislauf-UF kann die NF-Anlage mit einer Ausbeute von 80 % und einen Feed-Druck von ca. 5 bar bei neuen NF-Membranen betrieben werden. Das Wasser des fünffach aufkonzentrierten Konzentratablaufs wird über den vorhandenen Abwassersumpf ins Abwasser geleitet.

Die NF-Anlage sollte täglich zeitlich begrenzt in Abhängigkeit der vermuteten Belastung betrieben werden. Bei den Untersuchungen wurde jedoch der NF-Aufbereitungsanteil mehrmals angepasst, um ein Optimum für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung zu erreichen.

## 2.3 Analytische Methoden

### 2.3.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit

Die Messung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einem WTW Multiparameter-Messgerät MultiLab P4 mit der Elektroden TetraCon®325 bzw. SenTix 41. Die Kalibrierung wurde wöchentlich durchgeführt.

### 2.3.2 Organische Inhaltsstoffe

**Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC):** Die DOC-Bestimmung wurde mit zwei unterschiedlichen Messgeräten durchgeführt: TOC-Analysegerät der Firma Sievers (Modell 820); Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-VSCN-Gerät. Der kalibrierte Messbereich lag jeweils bei 0,05 - 5 mg/L bzw. 0,2 - 50 mg/L.

**Größenausschlusschromatographie mit online-DOC-Detektion (LC-OCD):** Die Charakterisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe in Feed und Permeat wurde mittels Größenausschlusschromatographie mit online-OC-Detektion (SEC/OCD, Size Exclusion Chromatography with Organic Carbon Detection) durchgeführt. Das Verfahren bestimmt die Größenverteilung der organischen Substanzen. Die Trennung wurde mit einer Fractogel® TSK HW-50 S-Säule (Grom) ausgeführt. Die Substanzklassen werden primär nach ihrer Molekülgröße getrennt: je größer die Moleküle desto schneller erfolgt die Elution. Dieses Trennprinzip wird durch Sekundäreffekte wie hydrophobe und elektrostatische Wechselwirkungen überlagert [13].

### 2.3.3 Freies-, gesamtes- und gebundenes Chlor

Die Bestimmung von freiem und gebundenem Chlor wurde mit einem Chlor-Küvettest der Firma Spectroquant® (Test Nr.100597) für den Messbereich 0,03 bis 6,00 mg/L durchgeführt. Die Bestimmungsgrenze lag bei 0,03 mg/L. Bei diesem Test wird die Probe mit Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD) gemischt, wodurch sich die Probe bei Anwesenheit von freiem Chlor rotviolett verfärbt. Die Quantifizierung des freien Chlors erfolgt photometrisch. Für die Bestimmung des gesamten Chlors werden nach Zugabe von Dipropyl-p-phenylendiamin (DPD) zusätzlich 2 Tropfen Kaliumiodid zugegeben. Es findet eine Redoxreaktion mit dem gebundenen Chlor statt und Iodid wird oxidiert. Da dieses ebenfalls rotviolett ist, lässt sich das gesamte Chlor photometrisch bestimmen. Das gebundene Chlor wird indirekt durch Differenzberechnung zwischen gesamtes Chlor und freiem Chlor gebildet.

### 2.3.4 Anionen

Die Quantifizierung der Anionen erfolgte mittels Ionenchromatographie (IC) mit elektrischer Leitfähigkeitsdetektion (Ionenchromatographie-System DX 500 (Dionex); Anionenaustauschersäule: Dionex AS9-HC 250/4, 250 mm x 4 mm; Vorsäule: Dionex AS9-HC 250/4,0, 250 mm x 4 mm; Eluent: verdünnte Natronlauge). Die Bestimmungsgrenze des Messverfahrens lag bei 0,2 mg/L, die Standardabweichung bei 5 % für alle untersuchten Anionen. Die Kalibrierung erfolgte jeweils zwischen 0,2 und 100 mg/L.

### 2.3.5 Kationen

Zur Analyse der Kationen wurde ein ICP-OES (Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma)-Gerät der Firma Varian (Vista-PRO CCD) verwendet. Die Bestimmungsgrenzen für die untersuchten Kationen lagen zwischen 5 und 20 µg/L.

### 2.3.6 Trihalogenmethane

Trihalogenmethane (THM) sind organische Verbindungen, die eine Indikatorfunktion für die Belastung des Schwimmbeckenwassers mit organischen DNP haben. Neben dem Hauptprodukt Chloroform liegen weitere THM-Verbindungen, z.B. Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform vor, die jedoch i.d.R. in deutlich niedrigeren Konzentrationen als Chloroform in Schwimmbeckenwasser vorhanden sind. Die THM-Konzentration wird als Summe der analysierten unterschiedlichen THM, berechnet als Chloroform, angegeben (DIN 19643-1 [6]). Der Richtwert für Hallenbäder liegt bei 20 µg/L. Für die Probenahme wurden die verwendeten Glasgefäße luftblasenfrei befüllt und mit einem Teflonseptum verschlossen. Das vorhandene freie Chlor wurde durch Natriumthiosulfat reduziert (DIN 19643-1 [6]).

Die Bestimmung der THM-Konzentration erfolgte mittels Gaschromatographie mit EC-Detektion (EC: electron capture) (Firma Agilent HP 6890 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA); Säule: DB-5MS (Agilent) 30 m x 0,25 mm, stationäre Phase: Phenylmethylsilikon 5 %: 95 %, Filmdicke 0,25 µm). Zur Kalibrierung wurden Chloroform, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform (Aldrich) eingesetzt. Die Nachweisgrenze für die THMs lag bei 0,4 µg/L für Chloroform, 0,2 µg/L für Bromdichlormethan, 0,5 µg/L für Dibromchlormethan und 0,7 µg/L für Bromoform.

### 2.3.7 An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogenverbindungen

Der Parameter AOX zählt zu den Summenparametern. Er erfasst in Ergänzung zu den THM-Verbindungen einen Großteil der weiteren DNP, die aufgrund der Vielzahl verschiedener Verbindungen nicht vollständig als Einzelsubstanzen erfasst werden können [9]. Die Bestimmung der AOX-Konzentration erfolgte mit dem TOX Analyzer Euroglas ECS 1200 (Thermo Electron GmbH) nach EN ISO 9562 (2005) [14].

Die Proben wurden unmittelbar nach der Probenentnahme mit Natriumthiosulfat versetzt, um das vorhandene freie Chlor zu reduzieren und so eine weitere Reaktion zu unterbinden. Der für die Anreicherung notwendige pH-Wert soll dabei kleiner oder gleich 2 sein. Dafür wurden die Permeat-Proben (NF) jeweils 1:2 (v:v), das Rohwasser und die Feed-Proben jeweils 1:5 (v:v) mit demineralisiertem Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Vor der Adsorption an 50 mg Aktivkohle erfolgt die Zugabe von 5 mL Nitrat-Stammlösung ( $c(\text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ mol/L}$ ;  $c(\text{HNO}_3) = 0,02 \text{ mol/L}$ ). Der Messbereich lag zwischen 50 und 150 µg/L. Die Abweichung der Messungen lag zwischen 0,3 und 5 %.

### 2.3.8 THM- und AOX-Bildungspotential

Das maximale Bildungspotential (BP) von AOX und THM wurde nach dem DVGW-Arbeitsblatt W 295 [15] bestimmt. Die Probenahme erfolgte ohne Zugabe von Chemikalien in chlorzehrungsfreien Gefäßen. Die Proben wurden in braune Steilbrustflaschen gefüllt und

jeweils 20 mg/L freies Chlor zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von  $t = 46 \pm 2$  h bei Raumtemperatur ( $T = 21 \pm 1$  °C) wurde die Chlorungsreaktion durch Zugabe einer überstöchiometrischen Menge an Natriumthiosulfat gestoppt. Die Quantifizierung der THM und AOX wurde anschließend durchgeführt. Es erfolgte jeweils eine Doppelstimmung.

### 2.3.9 Zyto- und Genotoxizität

Die Untersuchungen der Zyto- und Geno-Toxizität wurden von einem zertifizierten Laboratorium durchgeführt.

Der Ames-Test ist ein Testverfahren, um (chemische) Mutagene zu identifizieren und die Genotoxizität zu prüfen. Der Ames-Test wurde entsprechend DIN 38415-4 (1999) [16] durchgeführt.

Der umu-Test ist ein bakterielles Testverfahren, mit dem die gentoxische Wirkung von chemischen Substanzen und komplexen Stoffgemischen erfasst werden kann (DIN 38415-3, 1999; [17]). Das Testverfahren gilt für die Überwachungspraxis als geeignetes Instrumentarium, um kostengünstig und schnell, Aussagen über das gentoxische Potential von Proben treffen zu können [17]. Der *umu*-Test wurde vom Labor Incos Bote GmbH durchgeführt.

Der umu-Test wurde sowohl mit unveränderten als auch mit aufkonzentrierten Wasserproben durchgeführt. Dafür wurde eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Methyl-tert-butylether (Extraktionsfaktor = 10.000:1) vorgenommen.

## 2.4 Autopsie der gefaulten Membranen und des Vorfilters

### 2.4.1 Durchführung der Membranautopsie

Zur Durchführung der Membranautopsie und der Charakterisierung der Foulingschicht wurden die Membranmodule in Flussrichtung in drei nahezu gleich lange Bereiche (Front, Mitte und Ende) unterteilt (Abbildung 4).

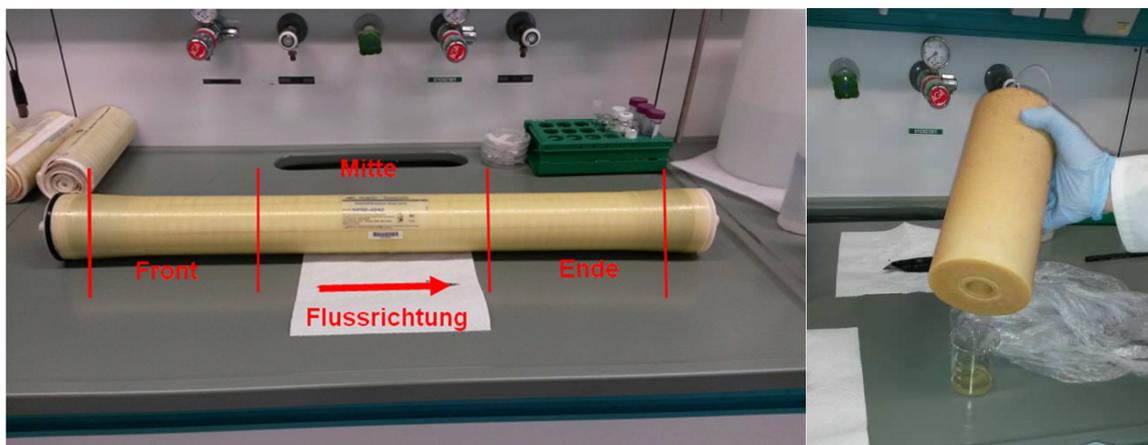


Abbildung 4. Membranmodul in Flussrichtung (links) und Filterkerze des Vorfilters (rechts).

Um das Modul öffnen zu können, wurde die Zu- und Ablauf-Kappen an beiden Enden des Moduls mit einer Säge durchtrennt. Nach dem Öffnen des Moduls konnte die gefaulte Memb-

ran aufgerollt werden und es wurden aus allen Modulbereichen Membranstücke und Stücke des Abstandhalters für den Zulaufstrom (Feed-Spacer) und den Permeatstrom (Permeat-Spacer) ausgeschnitten, um ergänzende Untersuchungen durchzuführen. Auf die einzelnen Analyseverfahren wird im Folgenden noch näher eingegangen. Die Deckschichten an der Membranoberfläche wurden mit Hilfe eines Teflonschiebers mechanisch entfernt und analysiert.

Für die Autopsie des Vorfilters wurde zuerst das Wasser, das sich noch in der Filterkerze befand (Abbildung 4), für weitere Untersuchungen gesammelt. Anschließend wurde der Filter, der aus mehreren Lagen besteht, mit einem Messer geöffnet und kleine Stücke aus einer der äußeren Lagen herausgeschnitten.

## **2.4.2 Parameter zur Charakterisierung des Membranfoulings**

### **Trockenmasse, organische Trockenmasse und Glührückstand**

Zur Bestimmung der Trockenmasse wurde eine  $0,015 \text{ m}^2$  große Fläche der Foulingschicht von der Membranoberfläche abgekratzt. Die feuchte Foulingschicht wurde im Keramiktiegel über Nacht bei  $110 \text{ °C}$  im Trockenschrank getrocknet. Der Gewichtsverlust wurde gravimetrisch bestimmt. Die getrocknete Foulingschicht wurde anschließend zur Bestimmung des Glührückstandes bei  $550 \text{ °C}$  (Laborofen, Firma Nabertherm) über eine Zeitdauer von 4 Stunden behandelt. Der Glühverlust wurde gravimetrisch bestimmt. Durch Differenzbildung errechnet sich die organische Trockenmasse.

### **Oberflächeneigenschaften**

Getrocknete Membranstücke mit Foulingschicht, Feed-Spacer und Vorfilter wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop LEO, Typ Gemini 1530 der Firma Zeiss, untersucht, um nähere Erkenntnisse über die Oberflächenstruktur der Foulingschicht zu erhalten. Die Messungen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Vor der Messung wurden die Proben gefriergetrocknet, vakuumstabilisiert und mit Platin bedampft. Zusätzlich wurde mit demselben Gerät eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt, die darüber Aufschluss geben sollte, welche Elemente in der Foulingschicht vorzufinden sind.

### **Chemische Zusammensetzung der Foulingschicht**

Mit der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) können Foulingschichten auf den Membranoberflächen auf ihre chemische Struktur (funktionelle Gruppen) untersucht werden. In dieser Arbeit erfolgten die FTIR Messungen nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion (ATR, attenuated total reflection). Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um einen VERTEX 70 der Firma Bruker Optik. Getrocknete Membranproben mit und ohne Foulingschicht wurden auf einen Diamond-Kristall gepresst, um den Infrarotstrahl zu reflektieren und dadurch das Signal zu verstärken. Die Detektion erfolgte mit einem Deuterierten Triglycinsulfat (DTGS) Detektor. Gemessen wurde bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  zwischen  $600$  bis  $4000 \text{ cm}^{-1}$  mit 64 Scans.

### **Hydrophobizität mittels Kontaktwinkelmessung**

Zur Messung des Kontaktwinkels wurde mit Hilfe einer Spritze ein Tropfen Milli-Q Wasser mit einem Volumen von 0,7  $\mu\text{L}$  auf die getrocknete Membran mit Deckschicht gegeben. Die Messung wurde mit einem optischen Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 der Firma Dataphysics GmbH durchgeführt. Um das Verhalten des Wassertropfens auf der Membranoberfläche genau festhalten zu können, wurde mit einer in das Messgerät integrierten Kamera ein Video aufgezeichnet. Anschließend konnte mit der zugehörigen Auswertesoftware eine Tangente an den tiefsten Punkt des Tropfens angelegt und der Winkel zwischen Membranoberfläche und Tangente bestimmt werden. Für die drei Modulbereiche (Front, Mitte, Ende) eines jeden Moduls wurden ungefähr 20 Messungen an unterschiedlichen Stellen auf der Membranoberfläche durchgeführt, um so Ungenauigkeiten aufgrund von Inhomogenitäten oder Rauigkeiten auszugleichen [12].

### **Kationen:**

Die Bestimmung von Al, Ca, Fe, K, Mg, gesamt P, gesamt S und Si in den Deckschicht- und Vorfilterproben erfolgte mit ICP-OES (s. 2.3.5 ICP-OES). Die Deckschichten aus den Membranmodulen und den Vorfiltern wurden in 30 mL 0,01 M  $\text{HNO}_3$  für eine Zeitdauer von ca. 7 Tage gelöst. Ergänzend wurden getrocknete Deckschichten aus den Membranmodulen in Königswasser gelöst und durch Mikrowellenaufschluss vorbehandelt und anschließend mittels ICP-OES analysiert.

### **Organische Inhaltstoffe**

- **Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC):**

Die Messung der DOC-Konzentration in den Deckschichtproben erfolgte mit einem TOC-Analyzer TOC- $V_{\text{CSN}}$  der Firma Shimadzu Scientific Instruments (s. 2.3.2 Organische Inhaltstoffe). Die Deckschichten und die Spacer-Proben wurden für eine Zeitdauer von 7 Tagen in 30 mL 0,01 M NaOH gelöst. Der Vorfilter wurde mit 20 mL 0,01 M NaOH für 5 Tagen behandelt. Das gesammelte Wasser aus dem Vorfilter wurde vor der DOC-Messung mit einem 0,45  $\mu\text{m}$  PS(Polysulfon)-Spritzenfilter filtriert.

- **LC-OCD (Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion):**

Für die LC-OCD-Messung wurde Wasser aus dem Vorfilter und eine Antiscalant-Probe vor der Analyse filtriert (0,45  $\mu\text{m}$ ). Weiterhin wurde eine Deckschicht-Probe aus dem Membranmodul in 0,01 M NaOH für ca. 5 Tage behandelt. Anschließend wurde der pH-Wert der Probe mit Hilfe eines Phosphatpuffers auf 4,6 eingestellt. Weitere methodische Einzelheiten sind bereits in Kapitel 2.3.2. Organische Inhaltstoffe beschrieben.

## **3 Überwachung der Beckenwasserqualität**

Im Rahmen dieses Projektes wurde erstmals eine NF-Anlage im großtechnischen Maßstab in Verfahrenskombination mit UF für Schwimmbeckenwasseraufbereitung aufgebaut. Die

Planung, der Bau und die Installation der NF-Anlage ermöglichen die Aufbereitung durch Kreislauffiltration (UF) mit einer zusätzlichen volumenstromvariablen NF. Ein vereinfachtes Schema ist in Abbildung 1 dargestellt.

Im September 2015 wurden neue Membranmodule in die Anlage eingebaut. Unmittelbar nach der Inbetriebnahme der Anlage wurden Proben für die Bestimmung von DOC, AOX, THM, freies und gebundenes Chlor in regelmäßigen Zeitabständen (i.d.R. einmal am Tag) genommen. Die NF-Anlage hielt, wie in der Phase I schon festgestellt wurde, während des Betriebs durchschnittlich ca. 80 bis 90 % des DOC, 30 bis 50 % der THM und 90 bis 97 % des AOX zurück.

Die Wasserqualität im Beckenwasserkreislauf wurde entsprechend den Untersuchungen zum „Ist-Zustand“ im Jahr 2013 vorgenommen. Die Parameter DOC, AOX, THM, freies und gebundenes Chlor wurden im gesamten Versuchszeitraum in unterschiedlichen Zeitabständen bestimmt. Zusätzlich wurden vereinzelt mit dem *umu*-Test die Zyto- und Gentoxizität des Beckenwassers bestimmt. Außerdem wurde während des gesamten Versuchszeitraums eine regelmäßige Überprüfung der mikrobiologischen Wasserqualität durch ein zertifiziertes Labor durchgeführt.

### 3.1 Wasserqualität

Im Untersuchungszeitraum wurden ebenfalls die Hauptinhaltsstoffe (Anionen, Kationen), pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie freies und gebundenes Chlor bestimmt. Ausgewählte Parameter sind in der Tabelle 3 angegeben. Die gemessenen Parameter erfüllen die Anforderung der Beckenwasserverordnung nach DIN 19643-1 [4].

**Tabelle 3. Analyse des Frischwassers und Feedwassers**

Parameter	Einheit	Frischwasser n <sub>1</sub> = 6, n <sub>2</sub> = 30			Beckenwasser n <sub>1</sub> = 15, n <sub>2</sub> = 188			Zulauf NF-Anlage n <sub>1</sub> = 7, n <sub>2</sub> = 30		
		Mittelwert	Min.	Max.	Mittelwert	Min.	Max.	Mittelwert	Min	Max
pH		7,3	6,0	7,5	6,9	6,7	7,5	7,1	6,9	7,4
el. Leit.	µS/cm	763	733	789	530	464	737	531	468	722
DOC	mg/L	2,8	2,4	3,4	2,6	1,4	5,2	2,7	2,4	4,4
THM	µg/L	< 0,4	< 0,4	< 0,4	19	10	25	17	10	23
AOX	µg/L	12	5	23	312	198	435	286	166	437
Al	µg/L	< 5	< 5	< 5	17	8	31	20	11	32
Ca	mg/L	125	116	143	80	63	143	75	62	105
Mg	mg/L	15	14	16	9	8	14	10	8	13
Na	mg/L	20	16	22	18	16	20	17	16	20
Cl <sup>-</sup>	mg/L	34	90	38	57	39	75	61	41	75
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	139	128	143	190	92	277	168	92	259

n<sub>1</sub> gilt für die Parameter: Kationen, Anionen, AOX; n<sub>2</sub> gilt für die Parameter: AOX, THM, DOC, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im Schwimmbeckenwasser und im NF-Zulauf im Vergleich zum Frischwasser ist dadurch zu erklären, dass im gesamten Wasserkreislauf der Anlage die Konzentration an Ionen im Wasser mit der Zeit zunimmt. Zum einen bringen die Badegäste verschiedene Substanzen mit ins Beckenwasser und zum anderen kommt es durch die Zugabe von Chemikalien (pH-Wert Einstellung, Chlordosierung zur Desinfektion, Zugabe von Aluminiumsalzen für die Flockung) zur Erhöhung der Ionenkonzentration. Da NF-Membranen vor allem zweitwertige Ionen zurückhalten, wurde eine Abnahme der Konzentrationen von Calcium und Sulfat im Vergleich zum Frischwasser festgestellt. Im Vergleich dazu hatte der Einsatz der NF-Membranen wenig Einfluss auf die Konzentrationen von einwertigen Ionen.

Besonders für das Hallenbad A ist die erhöhte DOC-Konzentration im Frischwasser zu beachten. Da DOC als eine wichtige Quelle von DNP-Präkursoren gilt, ist eine Verringerung der DOC-Konzentration im Schwimmbeckenwasser von besonderer Bedeutung. Bedingt durch die NF-Aufbereitung lag die DOC-Konzentration im Beckenwasser und im NF-Zulauf, trotz Einträge durch die Badegäste, weitgehend im Konzentrationsbereich des Frischwassers.

### **3.2 Vergleich der Wasserqualität während der verschiedenen Aufbereitungsverfahren**

Der Einfluss der NF-Aufbereitung auf die Beckenwasserqualität wurde durch die Bestimmung der Beckenwasserqualität ohne und mit NF-Betrieb bestimmt. Abbildung 5 zeigt die DOC- und THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser, die mit der bisherigen Aufbereitung PAC + UF, „Ist-Zustand“ im Jahr 2013, erreicht werden (siehe auch Bericht Phase I). Die DOC-Konzentrationen waren während der Untersuchung höher als die durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser (Leitungswasser). Die THM-Konzentrationen waren meistens höher als der Grenzwert für THM entsprechend der DIN 19643. Das bedeutet, dass die Einträge von Besuchern und die entstandenen DNP nicht effizient durch die bestehende Aufbereitung entfernt werden können. In der Projektphase I wurde der Einsatz der NF mit 4 h/Tag (entsprechend 0,3 % des Hauptaufbereitungsstroms) und mit 6 h/Tag untersucht. Dabei wurde auf den Einsatz von PAC verzichtet. Es zeigte sich, dass bereits eine 0,3 prozentige Aufbereitung des Hauptstroms die Konzentration der DNP reduziert. Allerdings lagen die THM-Konzentrationen noch über den Richtwert von 20 µg/L. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die NF-Aufbereitung im Rahmen der Phase II weiter optimiert.

Die DOC- und THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser bei der Aufbereitung UF + NF (0,62 % des Hauptaufbereitungsstrom, entspricht ca. 8 h/Tag) zu Beginn der Öffnungsaison in den Jahren 2015 bis 2016 und 2016 bis 2017 sind in den Abbildung 6 und 7 dargestellt. Im Vergleich zum „Ist-Zustand“ im Jahr 2013 wurden die DOC- und THM-Konzentrationen im Schwimmbeckenwasser deutlich verringert. Im Zeitraum 2015/16 lagen die DOC-Konzentrationen im gleichen Bereich wie die DOC-Konzentration im Frischwasser und die THM-Konzentrationen nahe dem Richtwert. Im Zeitraum 2016/17 wurden durchschnittlich THM-Werte unter dem Richtwert von 20 µg/L erreicht. Maximalwerte von DOC

und THM, bedingt durch einen starken Eintrag der Badegäste, konnten durch die NF-Aufbereitung deutlich verringert werden.

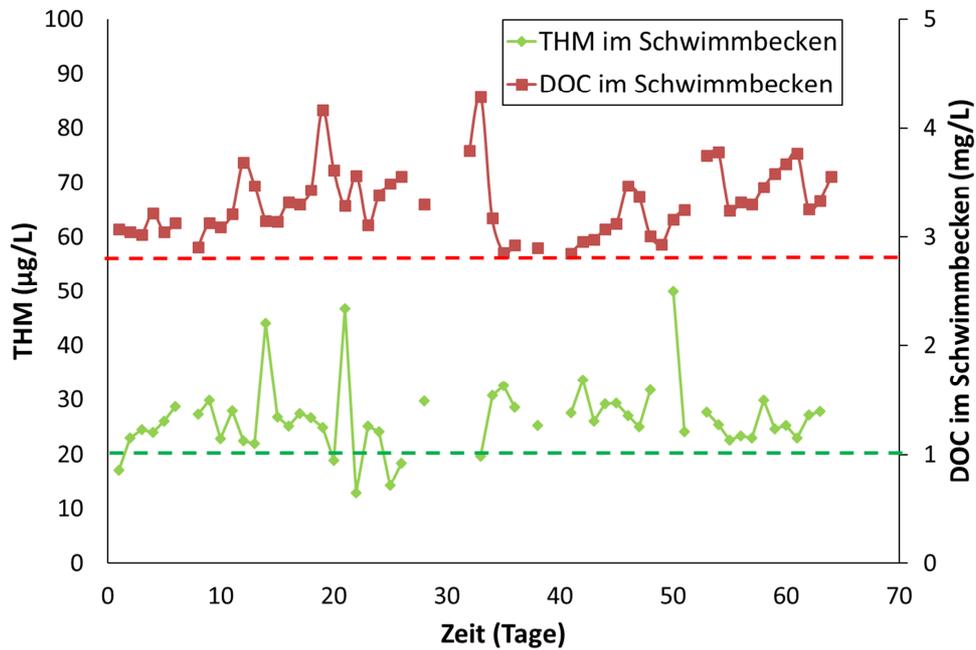


Abbildung 5. DOC und THM im Schwimmbeckenwasser bei der ursprünglichen Aufbereitung PAC + UF im Jahr 2013 (Rote Strichlinie: 2,7 mg/L DOC, durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser. Grüne Strichlinie: 20 µg/L THM, Richtwert für THM aus DIN 19643)

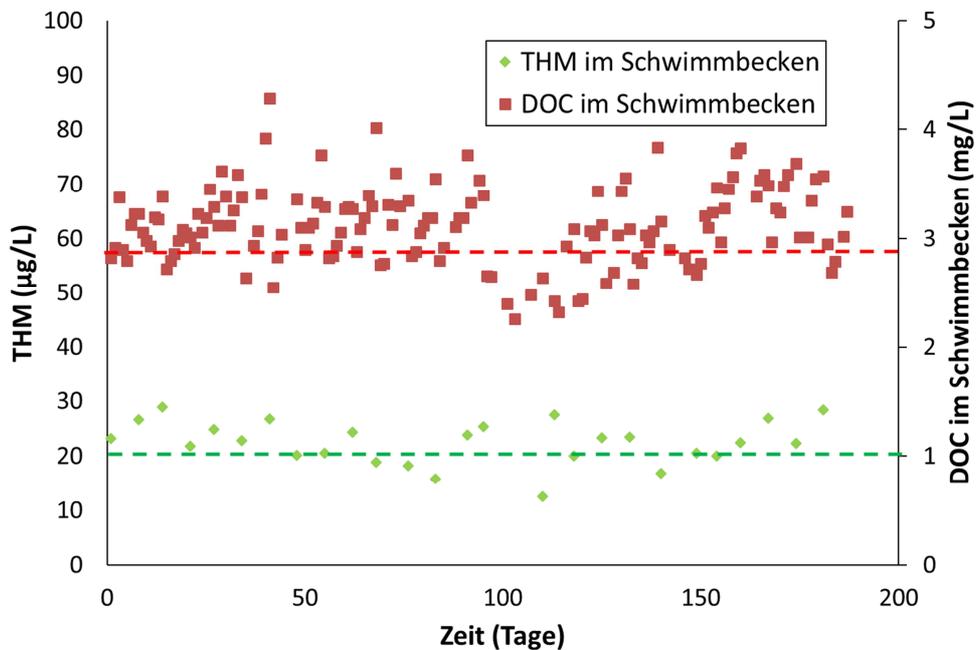
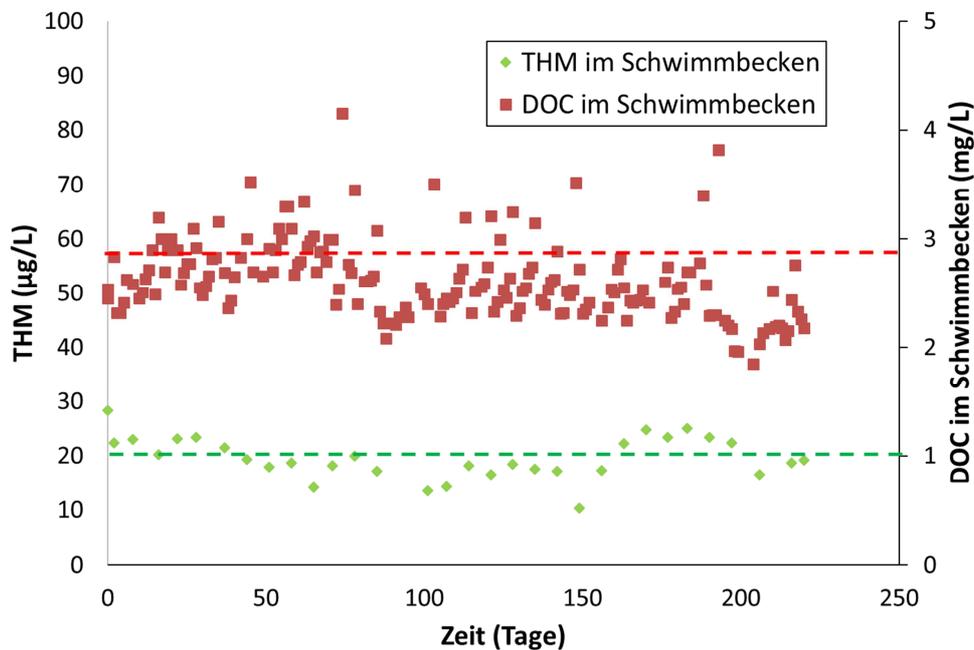


Abbildung 6. DOC und THM im Schwimmbeckenwasser bei der Aufbereitung UF + NF (0,62 % des Hauptaufbereitungsstroms) im Zeitraum 2015 bis 2016 (Rote Strichlinie: 2,9 mg/L DOC,

durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser. Grüne Strichlinie: 20 µg/L THM, Richtwert für THM aus DIN 19643).



**Abbildung 7. DOC und THM im Schwimmbeckenwasser bei der Aufbereitung UF + NF (0,62 % des Hauptaufbereitungsstroms) im Zeitraum 2016 bis 2017 (Rote Strichlinie: 2,9 mg/L DOC, durchschnittliche DOC-Konzentration im Frischwasser. Grüne Strichlinie: 20 µg/L THM, Richtwert für THM aus DIN 19643).**

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der relevanten Wasserqualitätsparameter und des Frischwasserverbrauchs während verschiedener Betriebsjahre mit unterschiedlichen Aufbereitungsprozessen zusammengefasst. Im Vergleich zur ursprünglichen Aufbereitung mit PAC + UF wurde die PAC-Zugabe durch die NF ersetzt. Es zeigte sich, dass die DOC- und AOX-Konzentrationen im Zeitraum 2014 bis 2015 durch den NF-Betrieb mit 4 h/Tag (0,3 % des Hauptstroms) schon deutlich verringert werden konnten (DOC um 18 % und AOX um 30 %). Der Frischwasserverbrauch stieg jedoch dabei geringfügig von 22,2 auf 22,7 m<sup>3</sup>/Tag an, da die Verbesserung der Wasserqualität den Frischwasseraustausch verringerte. In den Zeiträumen 2015/16 und 2016/17 mit einem NF-Betrieb von 8 h/Tag (0,62 % des Hauptstroms) konnte die THM-Konzentration im Schwimmbeckenwasser weiter verringert werden. Es ist zu beachten, dass der Frischwasserverbrauch währenddessen auf 17,4 bis 18,1 m<sup>3</sup>/Tag gesenkt wurde, was zu einer geringeren Reduktion von DOC und AOX durch Verdünnung gegenüber dem Jahr 2013 führte. Die Wasserqualität war jedoch trotzdem durch die hohe Leistung der NF-Aufbereitung stabil geblieben. Es muss außerdem bedacht werden, dass sich eine geringere Frischwasserzugabe positiv auf die Konzentration von THM auswirkt. Die THM-Bildungspotential des Frischwassers ist höher als das THM-Bildungspotential des aufbereiteten Schwimmbeckenwassers (s. 3.2 DNP-Bildungspotential). Eine Abnahme der Frischwasserzufuhr führt daher zu einer Verringerung des THM-Bildungspotentials im Beckenwasser.

Das gebundene Chlor sowie andere regulierte DNP, wie Chlorit und Chlorat, waren vor und während des Einsatzes der UF-NF Kombination unter den Richtwerten der DIN 19643 [7].

**Tabelle 4. Zusammenfassung der durchschnittlichen Beckenwasserqualität bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen.**

Aufbereitung	Besucher- zahl	DOC im FW*	DOC	AOX	THM	Geb. Chlor	FW*- Verbrauch
	Personen/Tag	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	m <sup>3</sup> /Tag
<b>Original: PAC + UF</b> <b>(2013, <math>n_1 = 82</math>, <math>n_2 = 14</math>)</b>	215	2,7	3,3	325	26	0,12	22,2
<b>UF + NF (0,2-0,3 %)</b> <b>(2014/15, <math>n_1 = 164</math>, <math>n_2 = 26</math>)</b>	196	3,0	2,6	238	22	0,11	22,7
<b>UF + NF (0,62 %)</b> <b>(2015/16, <math>n_1 = 90</math>, <math>n_2 = 21</math>)</b>	205	2,9	3,1	283	21	0,12	17,4
<b>UF + NF (0,62 %)</b> <b>(2016/17, <math>n_1 = 189</math>, <math>n_2 = 33</math>)</b>	234	2,8	2,6	312	19	0,11	18,1

FW: Frischwasser;  $n_1$  gilt für die Parameter: Besucherzahl, DOC, gebundenes Chlor und Frischwasserverbrauch;  $n_2$  gilt für die Parameter: THM und AOX.

### 3.3 DNP-Bildungspotential

Das maximale Bildungspotential (BP) von THM und AOX (THM-BP und AOX-BP) wurde nach DVGW-Arbeitsblatt W 295 [15] bestimmt (Details siehe Kapitel 2.3.8). Hierzu wurde das THM-BP und AOX-BP des Schwimmbeckenwassers in den unterschiedlichen Zeiträumen bei verschiedenem Aufbereitungsanteilen der NF untersucht (Tabelle 5).

**Tabelle 5. Das Verhältnis der maximalen THM- und AOX-Bildungspotentiale zu DOC.**

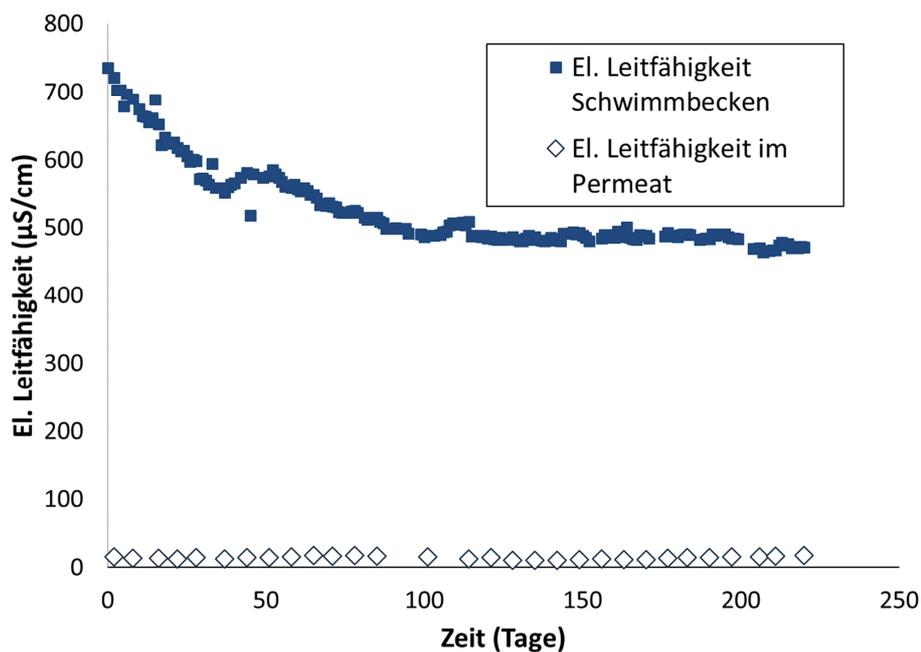
	THM- BP/DOC µg/mg DOC	AOX- BP/DOC µg/mg DOC
<b>Frischwasser (<math>n = 6</math>)</b>	31 ± 4	81 ± 11
<b>Schwimmbeckenwasser aufbereitet mit PAC+UF (<math>n = 3</math>)</b>	34 ± 1	174 ± 48
<b>Schwimmbeckenwasser aufbereitet mit UF + NF (0,2-0,3 %) (<math>n = 5</math>)</b>	22 ± 2	112 ± 2
<b>Schwimmbeckenwasser aufbereitet mit UF + NF (0,62 %) (<math>n = 16</math>)</b>	19 ± 3	109 ± 9
<b>Schwimmbeckenwasser aufbereitet mit UF + NF (0,62 %) (<math>n = 8</math>)</b>	19 ± 2	107 ± 6

Werte entsprechen dem Mittelwert ± Standardabweichung.

Das Verhältnis von THM-BP und AOX-BP zu DOC im Frischwasser und im Schwimmbeckenwasser bei unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren wird in Tabelle 5 verglichen. Mit der ursprünglichen Aufbereitungstechnik PAC + UF, die den DOC nur sehr gering entfernen konnte, beeinflussten die anthropogenen Einträge der Besucher das THM-BP/DOC nicht signifikant, während das AOX-BP/DOC im Vergleich zum Frischwasser verdoppelt wurde. Dies zeigt, dass in einem Schwimmbad, in dem das lokale Frischwasser eine hohe DOC-Konzentration aufweist, natürliche organische Substanz (NOM) im Frischwasser die Hauptquelle der THM-Präkursoren ist. Der anthropogene Eintrag, bedingt durch die Badegäste,

kann allerdings ebenfalls viele unterschiedliche DNP bilden. Bond et al. [18] untersuchten neun NOM-Surrogate und deren Entfernung durch Koagulation, MIEX-Anionenaustausch und NF. Es zeigte sich, dass die Verbindungen, die hohe DNP-Mengen bilden, nicht selektiv zu entfernen waren. Obwohl die THM-Konzentration der einzige regulierte Parameter für organische DNP im Schwimmbeckenwasser ist, ist die Bestimmung der THM nicht in der Lage, die gesamte DNP-Konzentration abzubilden. Durch die NF-Aufbereitung wurden sowohl THM-BP/DOC als auch AOX-BP/DOC effektiv reduziert, was eine deutliche Verringerung der DNP-Bildung durch Aufbereitung mittels NF zeigt.

### 3.4 Elektrische Leitfähigkeit



**Abbildung 8. Leitfähigkeit des Feeds und des Permeats der NF-Anlage im Zeitraum 2016 bis 2017.**

Im Beckenwasser ist die elektrische Leitfähigkeit höher als im Frischwasser. Zum einen bringen die Badegäste verschiedene Substanzen mit ins Schwimmbeckenwasser und zum anderen kommt es durch die Zugabe von Chemikalien im Aufbereitungsprozess (pH-Wert Einstellung, Desinfektion, Flockung) zu einer Erhöhung der Ionen-Konzentration.

Die in der NF-Anlage verwendete Membran (NF90) ist in der Lage einen Großteil der im Wasser vorhandenen Ionen zurückzuhalten. Im gesamten Wasserkreislauf stellt sich nach einiger Zeit eine relativ konstante Ionen-Konzentrationen ein, was auch durch den annähernd konstanten Wert der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt werden konnte (Abbildung 8). Anfangs nimmt die elektrische Leitfähigkeit, bedingt durch die NF-Aufbereitung und des hohen Volumenanteils des Frischwassers im Schwimmbecken stark ab. Ab dem 29. Betriebstag sinkt die elektrische Leitfähigkeit langsamer, da sich der Eintrag des Frischwassers verringert. Durch einen Ausfall der NF-Anlage zwischen dem 39. und 43. Betriebstag stieg die elektrische Leitfähigkeit kurzzeitig wieder an. Nach der Wiederinbetriebnahme der NF-

Anlage nahm der Wert jedoch wieder ab. Mit zunehmender Betriebsdauer verringerte sich der Gradient zunehmend. Ab dem 100. Betriebstag nahm die elektrische Leitfähigkeit einen nahezu konstanten Wert von ca. 480  $\mu\text{S}/\text{cm}$  an.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit, sowohl im Permeat als auch im Beckenwasser, ermöglicht somit eine schnelle und kostengünstige Evaluierung der Membranperformance.

### 3.5 Mikrobiologische Parameter

Während der unterschiedlichen Betriebsphasen wurden monatlich die mikrobiologischen Parameter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 6. Mikrobiologische Wasserqualität im Beckenwasser in der Saison 2015/16 und in 2016/17.**

Probe- nahme- Datum	Probenahme- stelle	<i>Pseudomonas</i>	<i>Escherichia</i>	Legionella	Koloniezahl
		<i>aeruginosa</i>	<i>coli</i>	spec.	(KBE) bei (36 $\pm$ 1 °C)
		KBE/100 mL	KBE/100 mL	KBE/100 mL	KBE/mL
11.11.2015	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
08.12.2015	SB	0	0		0
	NSB	0	0		1
13.01.2016	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
17.02.2016	SB	0	0	Nicht beur- teilbar wegen Begleitflora	0
	NSB	0	0		0
17.03.2016	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
22.03.2016	SB	0	0		0
	NSB	0	0		7
26.04.2016	SB	0	0		1
	NSB	0	0		0
15.11.2016	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
14.12.2016	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
18.01.2017	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
22.02.2017	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0
21.03.2017	SB	0	0		0
	NSB	0	0		0

---

Beckenwasser max. Wert nach DIN 19643	0	0	*	100
--	---	---	---	-----

---

\*Bewertung bei Legionellen-Befunden richten sich nach DIN 19643-1 [6], Kapitel 14.4.. SB: Schwimmbecken, NSB: Nichtschwimmerbecken

Alle Parameter des Beckenwassers erfüllten die Anforderung der DIN 19643-1 [6]. Dies zeigten auch die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen der UF-Filtrat-Proben (Anforderungen DIN 19643-1 [6]). Im Permeat der NF-Anlage wurden gelegentlich eine erhöhte Anzahl an *Pseudomonas aeruginosa*, Begleitflora und Koloniezahl (KBE) bei ( $36 \pm 1$  °C) gefunden. Nach mehreren Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass die Ursache für die widersprüchlichen Ergebnisse durch die Probenahme bedingt war, da die Probenahme an der NF-Anlage an einem nicht abflammbaren und damit nicht sterilisierbaren Hahn erfolgte.

### 3.6 Zyto- und Genotoxizität

Die Zyto- und Geno-Toxizität wurde in folgenden Proben untersucht: Füllwasser (Frischwasser, entspricht dem Leitungswasser), Schwimmbeckenwasser, Nichtschwimmerbeckenwasser, Permeat der UF- (Reinwasser) und Permeat der NF-Anlage.

Der *umu*-Test wurde dreimal in der Saison 2015/16 und zweimal in der Saison 2016/17 durchgeführt. Die nativen Wasserproben zeigten alle erwartungsgemäß keine genotoxische oder zytotoxische Wirkung im *umu*-Test. Der *umu*-Test wurde ebenfalls mit aufkonzentrierten Wasserproben (Extraktionsfaktor = 10.000:1) durchgeführt. Bei dem höchsten Testansatz (5000 µL/Testansatz) zeigten die Extrakte der Wasserproben genotoxische und zytotoxische Wirkung, die aber mit der Betriebszeit der Aufbereitung abnahm. Die genotoxische und zytotoxische Wirkung wurde nur bei konzentrierten Proben (10.000:1) festgestellt, damit wäre jedoch keine potentielle Gefährdung für die Badegäste zu erwarten.

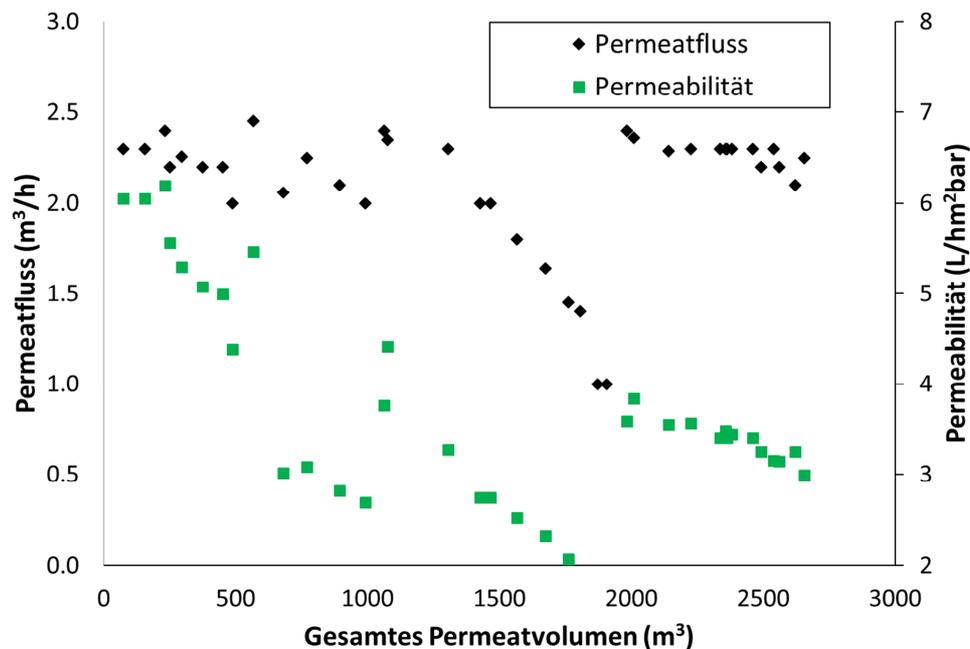
## 4 Betriebsparameter der NF-Membrananlage

### 4.1 Permeabilität

Abbildung 9 zeigt die Permeabilität und den Permeatfluss über dem gesamten filtrierten Volumen. Zu Beginn des Betriebes blieben die Permeabilität (6,2 L/h/bar/m<sup>3</sup> bis 5,8 L/h/bar/m<sup>3</sup>) und der Permeatfluss (2,2 m<sup>3</sup> bis 2,4 m<sup>3</sup>) relativ konstant. Jedoch kam es nach einem filtrierten Volumen von 250,2 m<sup>3</sup> zu einer konstanten Abnahme der Permeabilität und des Permeatflusses. Dies war auf die zunehmende Verblockung (Fouling) der Membran zurückzuführen.

Damit der Einsatz der NF-Anlage zur Verbesserung der Wasserqualität beiträgt, ist ein ausreichend großer Permeatvolumenstrom notwendig. Da es sich bei der NF um ein druckgetriebenes Membranverfahren handelt und der Permeatfluss von der transmembranen Druckdif-

ferenz abhängig ist, kann durch die Erhöhung des Zulaufdrucks dem Sinken des Permeatflusses entgegengewirkt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Höhe des angelegten Druckes technische Grenzen hat. Um den starken Abfall des Permeatflusses zu verhindern, wurde ab einem filtrierten Volumen von 566,9 m<sup>3</sup> bis zu einem filtrierten Volumen von 1063,6 m<sup>3</sup>, kontinuierlich der Druck nachgeregelt. Ab einem filtrierten Volumen von 1063,6 m<sup>3</sup> war eine Reinigung nicht mehr zu vermeiden, da der maximale Druck von 10 bar nicht mehr ausreichte, um den Permeatfluss auf dem gewünschten Stand zu halten.



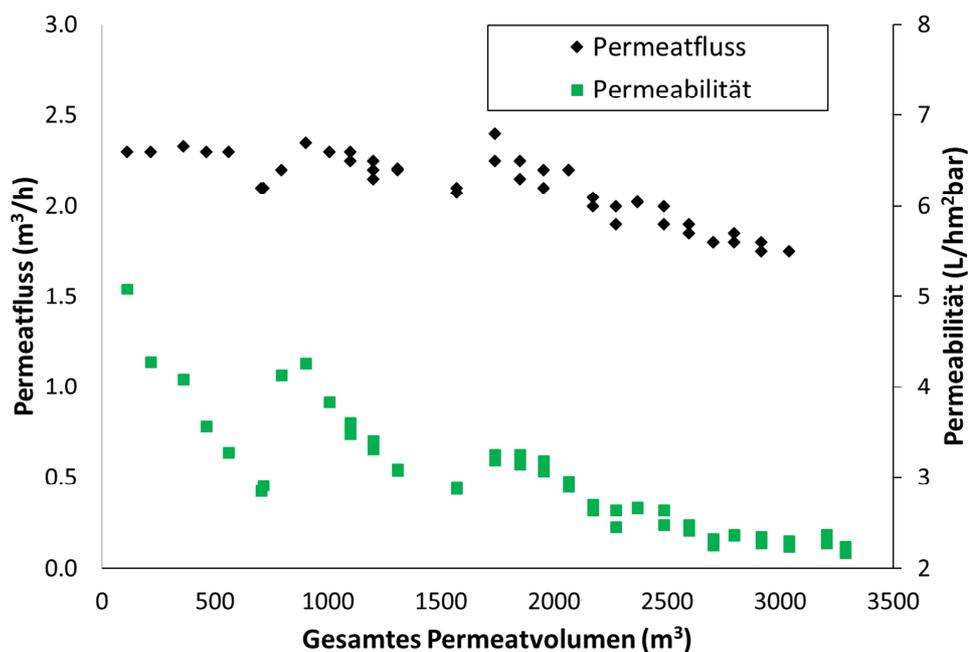
**Abbildung 9. Der Permeatfluss und die Permeabilität über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2015 bis 2016.**

Nach der Reinigung konnte die Permeabilität von 2,4 L/h/bar/m<sup>3</sup> auf 4 L/h/bar/m<sup>3</sup> erhöht werden. Danach sank die Permeabilität wieder mit der gleichen Geschwindigkeit wie zu Beginn der Inbetriebnahme. Bis zu einem filtrierten Volumen von 1304,4 m<sup>3</sup> konnte der Permeatfluss nach der Reinigung auf der gewünschten Höhe gehalten werden, dann wurde jedoch das Maximum des anzulegenden Drucks erreicht und der Permeatfluss sank zunehmend (Minimum 1m<sup>3</sup>/h). Dadurch sank auch das gefilterte Gesamtvolumen.

Da die Membranverblockung durch Biofilmbildung bedingt war (siehe 5. Fouling bei dem Membranbetrieb), wurde nach einem filtrierten Volumen von 1871,4 m<sup>3</sup> die Anlage wöchentlich mit einer Biozid-Lösung behandelt, wodurch die Permeabilität und der Permeatfluss nahezu konstant gehalten werden konnten. Dies bestätigte die Vermutung, dass es sich bei einem Teil der Deckschicht um biologisches Fouling handeln muss. Die Biozid-Behandlung wirkt dem Wachstum des Biofilms entgegen und verringert somit die Verblockung der Membran. Da jedoch das Wasser rezirkuliert wird und somit sich der Biofilm immer wieder von neuem auf der Membranoberfläche absetzen kann, kann das biologische Fouling nicht vollständig beseitigt werden.

Bei einem filtrierten Volumen von 1906,9 m<sup>3</sup> erfolgte eine erneute Reinigung der NF-Anlage, damit konnte die Permeabilität von 1,6 L/h/bar/m<sup>3</sup> auf 3,5 L/h/bar/m<sup>3</sup> erhöht werden. Ein Permeatfluss von 2,3 m<sup>3</sup>/h konnte bei gleichzeitiger Erniedrigung des Druckes wieder erreicht werden. Aufgrund der wöchentlichen Biozid-Spülung blieb die Permeabilität und der Permeatfluss im weiteren Verlauf nahezu konstant.

Abbildung 10 zeigt den Permeatfluss und die Permeabilität über dem gesamten filtrierten Volumen in der Saison 2016/17. Der Permeatfluss konnte im betrachteten Zeitraum relativ konstant gehalten werden (1,8 m<sup>3</sup>/h bis 2,3 m<sup>3</sup>/h). Dies spiegelt sich auch deutlich in der Wasserqualität wieder. Bei einem gefiltrierten Volumen von 704,8 m<sup>3</sup> wurde der kleinste Permeatfluss erzielt, da durch die zunehmende Verblockung der Membran der maximale Zulaufdruck von 9,7 bar nicht ausreichend war, um einen höheren Fluss zu erzielen. Dieser Abfall ist jedoch gering, verglichen mit den vorherigen Jahren. Der gewünschte Fluss von 2,2 m<sup>3</sup>/h konnte durch chemische Reinigung bei einem filtrierten Volumen von 713,3 m<sup>3</sup> wieder eingestellt werden.



**Abbildung 10. Der Permeatfluss und die Permeabilität über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2016 bis 2017.**

Die Permeabilität nimmt ab der Inbetriebnahme, aufgrund der zunehmenden Verblockung der Membran, nahezu konstant ab. Um dieser stetigen Abnahme entgegenzuwirken, wurde ab einem filtrierten Volumen von 462,8 m<sup>3</sup> die NF-Anlage wöchentlich mit Biozid gespült. Danach sank die Permeabilität zwar langsamer, sie blieb jedoch, nicht wie nach Beginn der wöchentlichen Biozidspülungen im Vorjahr, konstant. Es wird vermutet, dass dies durch die Module bedingt war, die in der Saison 2016/17 nicht erneuert wurden. Eine wöchentliche Biozid-Spülung reichte nicht aus, um den bereits vorhandenen Biofilm zu entfernen.

Nach der chemischen Reinigung war die Permeabilität erheblich höher (von 2,9 L/h/bar/m<sup>3</sup> auf 4,0 L/h/bar/m<sup>3</sup>). Bei einem filtrierten Volumen von 704,8 m<sup>3</sup> wurde neben der wöchentlichen Biozid-Spülung auch ein Antiscalant eingesetzt. Das Antiscalant wurde vorab mit demineralisiertem Wasser im Verhältnis von 1:5 verdünnt, da vermutet wurde, dass das Antiscalant aufgrund seiner hohen Viskosität sich nicht schnell genug nach dem Einspritzvorgang mit dem Wasser vermischt und somit zur Verblockung der Membran beiträgt. Die weiteren Beobachtungen zeigten, dass die Permeabilität durch die zusätzliche Verdünnung des Antiscalants langsamer abfällt.

Ab einem Permeatvolumen von ca. 2200 m<sup>3</sup> wurde die Anzahl der Filtrationsstunden erhöht, um den 0,62 prozentigen Anteil des gesamten Aufbereitungsstroms aufrecht zu halten.

Die getesteten Maßnahmen zur Minimierung der Permeabilitätabnahme zeigten einen mäßigen Erfolg. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Reinigung von Membranen, die Biofouling aufweisen, sehr schwierig ist und der Erfolg von zusätzlichen Maßnahmen stark beeinflusst wird.

## **4.2 Druckverlust**

Der Druckverlust in der Membrananlage (sowohl im Vorfilter als auch in den NF-Modulen) ist ein wichtiger Indikator, der die Verblockung der Membranmodule aufzeigen kann. In Abbildung 11 sind die Druckverluste sowohl im Vorfilter als auch in den NF-Membranen über dem gesamten Permeatvolumen aufgetragen. Man kann dabei deutlich die Erhöhung des Druckverlustes erkennen. Bei ca. 2000 m<sup>3</sup> Permeatvolumen konnte durch Reinigung der NF-Anlage und durch den Wechsel der Vorfilter der Druckverlust verringert werden. Danach kam es wieder zu einer zunehmenden Verblockung der Membran. Durch eine wöchentliche Biozid-Spülung ab einem Permeatvolumen von ca. 2000 m<sup>3</sup> konnte der Druckverlust weitgehend konstant gehalten werden.

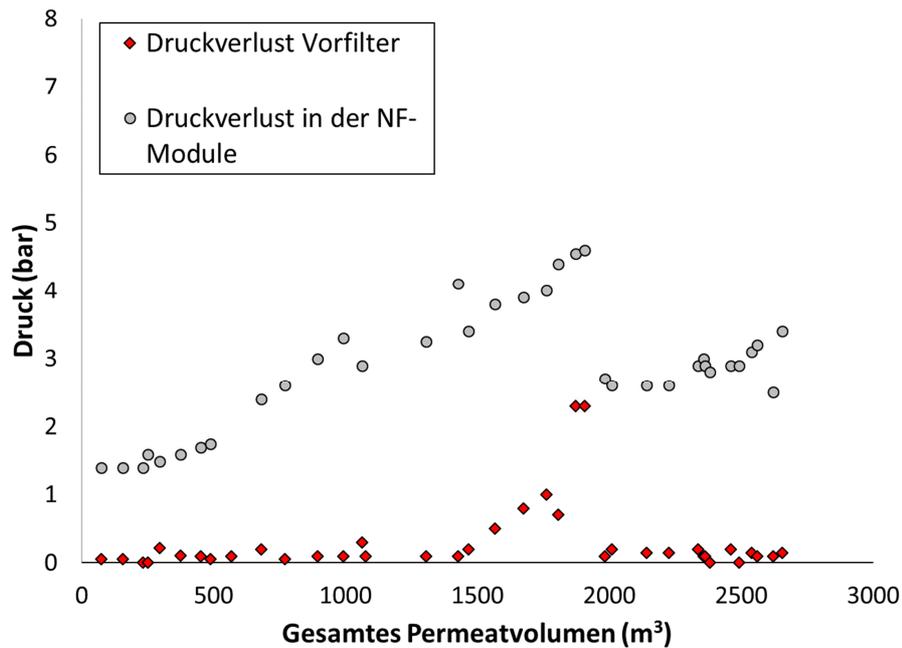


Abbildung 11. Druckverlust des Vorfilters und der NF-Anlage über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2015 bis 2016.

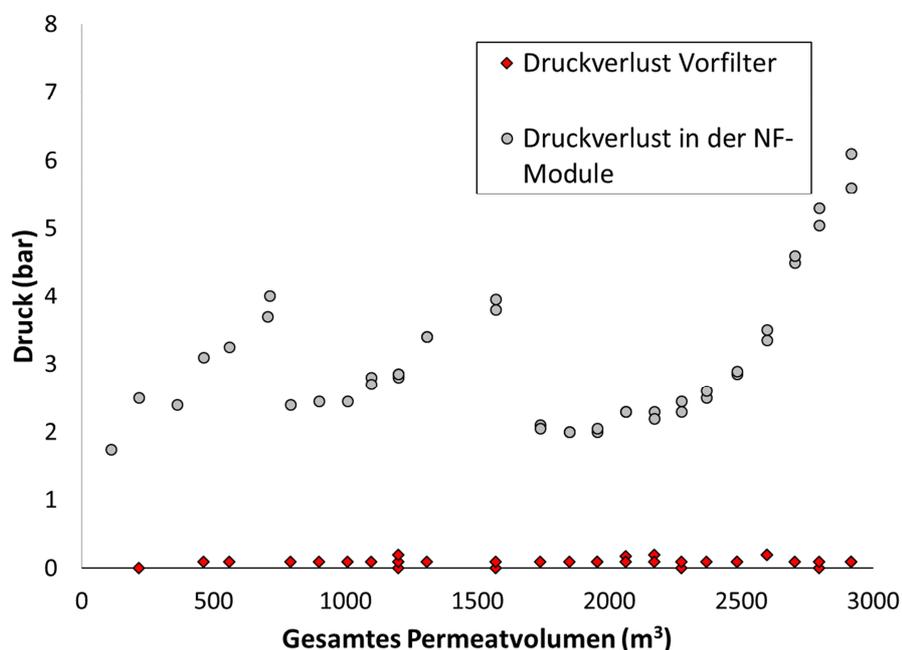


Abbildung 12. Druckverlust des Vorfilters und der NF-Anlage über das gesamte filtrierte Permeatvolumen im Zeitraum 2016 bis 2017.

In Abbildung 12 sind die Druckverluste sowohl in den NF-Membranen als auch im Vorfilter dargestellt. Durch die zunehmende Verblockung (vor allem Verblockung des Feed-Spacers) der Membranmodule war ein steigender Druckverlust zu beobachten. Ab einem filtrierte Volumen von 713 m<sup>3</sup> und von 1450 m<sup>3</sup> war eine chemische Reinigung erforderlich, da der

maximale Zulaufdruck von 10 bar erreicht wurde. Außerdem war der Druckverlust in den NF-Membranen sehr hoch. Durch die chemische Reinigung und den Wechsel des Vorfilters sank die Druckdifferenz im Vorfilter auf 0,1 bar und der Feeddruck auf 7,0 bar. Der Druckverlust erreichte dabei den Anfangswert.

Der Vergleich des Druckverlustes zwischen der Saison 2015/16 und der Saison 2016/17 zeigt, dass die Membranen im Zeitraum 2016/17 schneller verblockten. Dabei muss berücksichtigt werden, dass in diesem Zeitraum bereits verwendete, gereinigte Membranmodule eingesetzt wurden. Die Module hatten möglicherweise bereits Biofilm-Spuren, die das Wachstum von neuem Biofilm und damit die Verblockung der Membranen begünstigen konnten.

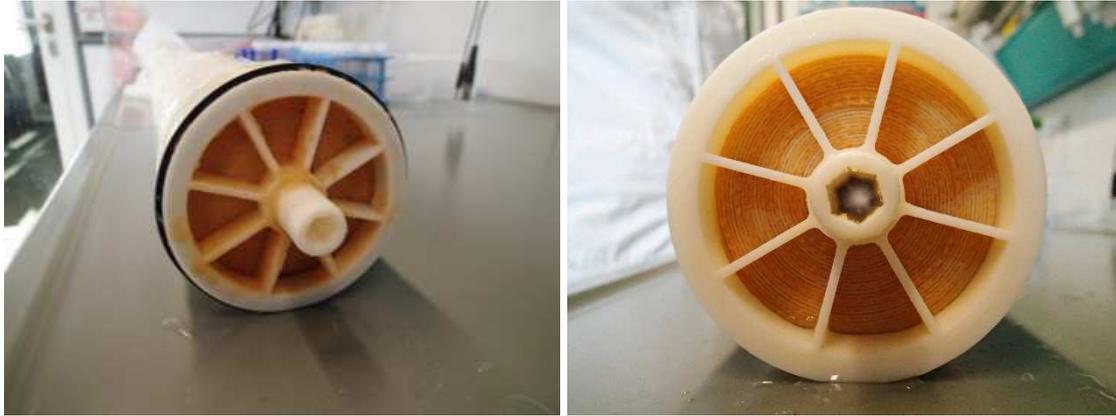
## **5 Fouling während des Membranbetriebs**

Ein zentrales Problem bei der Anwendung von Membranen in der Praxis ist das Fouling. Dabei führt die Adsorption von gelösten Substanzen sowie die Anlagerung von Partikeln und die Ausbildung von Biofilmen auf der Membranoberfläche zu Deckschichten. Durch diese Vorgänge werden die Filtrationseigenschaften (z.B. Trenngrenze, Permeabilität) erheblich beeinflusst. Um das Fouling möglichst gering zu halten oder ganz zu vermeiden, ist die Kenntnis über die Vorgänge, die zur Bildung der Deckschichten führen und das Wissen über die Zusammensetzung der Deckschichten von grundlegender Bedeutung.

Während des Betriebes der NF-Anlage kam es zur starken Foulingbildung in den Membranmodulen und im Vorfilter. Um die Zusammensetzung der Deckschichten zu untersuchen wurden mehrere Wickelmodule und Vorfilter aufgeschnitten („autopsiert“) und die Deckschichten analysiert.

### **5.1 Optische Analyse**

Die optische Analyse der NF-Module zeigte durchgehend ein ähnliches Bild. Abbildung 13 zeigt den Zu- und Ablauf eines NF-Modul nach 6 Monaten Betriebsdauer (NF-Modul 1). Im Auslauf des Moduls waren die Ablagerungen weniger ausgeprägt und hatten eine hellere Farbe, als im Bereich des Zulaufs.



**Abbildung 13. Zulauf (links) und Ablauf des NF-Moduls (rechts).**

Die inneren Foulingschichten des NF-Moduls zeigten in allen Bereichen (Front, Mitte, Ende) schwarze runde Punkte (Abbildung 14). Rein optisch waren keine Unterschiede in der Menge der Foulingschicht zwischen den einzelnen Bereichen der Module (Front, Mitte, Ende) zu erkennen. Jedoch war die Dicke der Foulingschicht in den einzelnen Lagen der Wickelmodule unterschiedlich. Eine Lage war sehr stark gefoult und die darauffolgende weniger stark. Dies ist durch verschiedene Überströmungsgeschwindigkeiten im Modul und durch die Modulkonstruktion zu erklären.

Bei der Untersuchung der Module fiel außerdem auf, dass in den Feed-Spacern teilweise ein starkes Fouling zu beobachten war. Jedoch war dies sehr ungleichmäßig ausgeprägt, was wiederum durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeit und auch durch die Gitterstruktur des Feed-Spacers erklärbar ist.



**Abbildung 14. Frontbereich des NF-Moduls 1.**

Eine optische Analyse wurde ebenfalls an einem Vorfilter, der den Membranmodulen der NF-Anlage vorgeschaltet war, durchgeführt. Der Vorfilter wurde zeitgleich mit dem NF-Modul 1 aus der Anlage ausgebaut und war ebenfalls 6 Monate in Betrieb. Die Filterkerze hatte eine gelbe Färbung mit schwarzen Punkten, ähnlich wie die Foulingschicht im NF-Modul, was

stark auf biologisches Fouling hindeutet und ergänzend durch REM-Untersuchungen bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 5.3 folgend).



Abbildung 15. Oberfläche des Vorfilters.

## 5.2 Trockenmasse und organische Trockenmasse

Um eine genauere Aussage über die Menge und Zusammensetzung (anorganisch oder organisch) der Foulingschicht machen zu können, wurden die Trockenmasse und der Anteil der organischen Trockenmasse (berechnet aus dem Glühverlust) von NF-Modul 1 bestimmt. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse für die einzelnen Modulbereiche (Front, Mitte, Ende). Die gewogene Masse an Foulingschicht wurde dabei auf die Fläche an abgekratzter Membran bezogen. Bei der Autopsie des Moduls wurde zur Bestimmung der Trockenmasse jeweils eine Fläche von 0,015 m<sup>2</sup> Membranfläche abgekratzt.

Tabelle 7: Trockenmasse und organische Trockenmasse der Deckschichten in NF-Modul 1.

Probe	Trockenmasse g/m <sup>2</sup>	Std. Abw. g/m <sup>2</sup>	% org. Tro- ckenmasse/ Trockenmasse	Std. Abw. g/m <sup>2</sup>
Front	7	± 2	91	± 3
Mittel	9	± 3	89	± 2
Ende	9	± 2	92	± 3

Für das NF-Modul 1 (Tabelle 7) zeigte sich, dass die Trockenmasse in Fließrichtung (Front zu Ablauf) des Moduls, gering zunimmt. Durch die großen Abweichungen kann dieser Trend allerdings nicht eindeutig bestätigt werden.

Die Zusammensetzung der Foulingschicht im NF-Modul besteht zu ca. 90 % aus organischen Komponenten. Da die Zusammensetzung der Foulingschicht größtenteils organisch ist und wahrscheinlich durch Biofouling gebildet wurde, konnte daher mit der Biozid-Spülung eine effektive Wirkung erzielt werden (s. 4. Betriebsparameter der NF-Anlage).

### 5.3 REM und EDX

Mit Hilfe einer optischen Analyse der Foulingschicht, der Trockenmasse-Bestimmung und der Kontaktwinkel-Messung lassen sich erste Aussagen zur Menge und Zusammensetzung der Foulingschicht machen. Jedoch liefern diese Methoden keinerlei Information darüber, aus welchen Elementen die Foulingschicht besteht, welche Substanzen das organische Fouling verursachen oder ob biologisches Fouling eine Rolle spielt. Die Untersuchung der gefaulten Membranen mittels REM sollten Aufschluss über die Oberflächenstruktur der Foulingschicht geben und durch EDX konnten weitere Erkenntnisse zur elementaren Zusammensetzung gewonnen werden.

Abbildung 16 zeigt einen Ausschnitt der Foulingschicht des NF-Moduls1 im Frontbereich bei einer Vergrößerung von 1:10.000. Zu erkennen ist eine große Anhäufung von Partikeln. Es handelt sich dabei um die Ausfällung von Calciumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) an der Membranoberfläche, was auch als Scaling bezeichnet wird. Dies lässt sich entsprechend aus der EDX-Analyse an diesem Membranausschnitt schließen. Die Elemente Calcium, Schwefel und Sauerstoff weisen die intensivsten Signale auf. Auffällig waren ebenso in allen drei Modulbereichen die hohen Signale für Aluminium, was auf anorganisches Fouling in der Foulingschicht hindeutet. Aluminium wird in Form von Aluminiumsulfat als Flockungsmittel zur Vorbehandlung des Schwimmbeckenwassers eingesetzt, bevor dieses in die NF-Anlage gelangt.

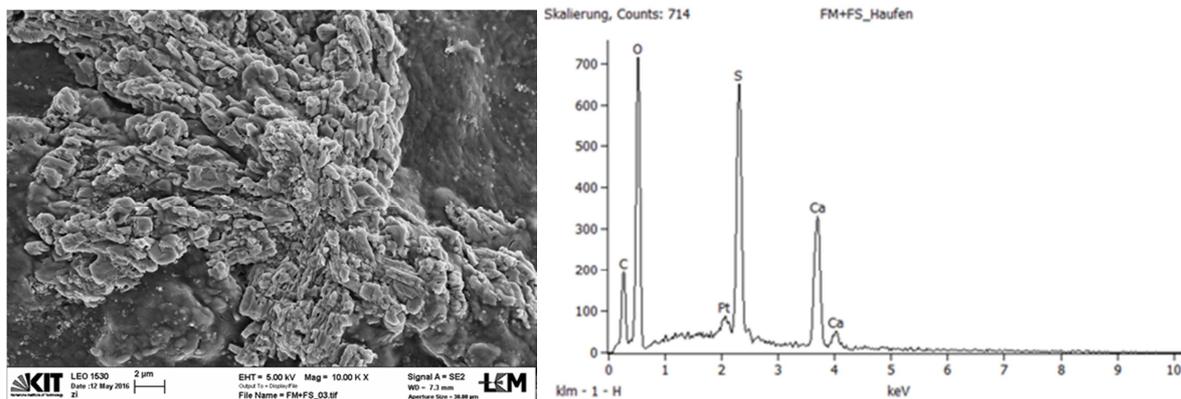
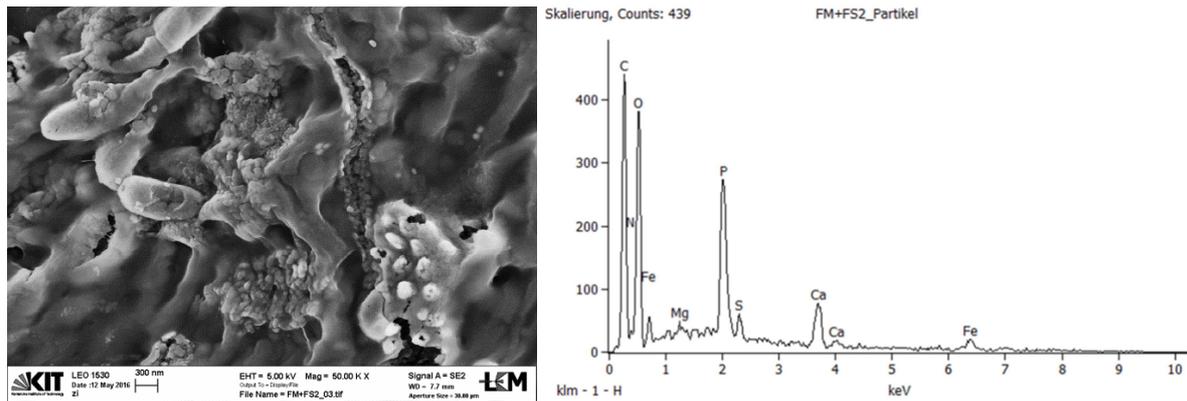


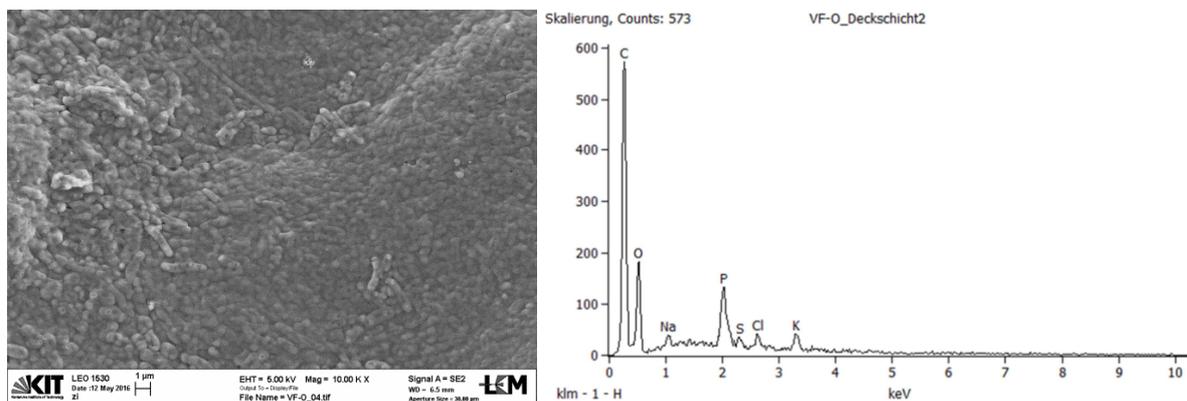
Abbildung 16. Frontbereich des NF-Moduls 1.

Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt im Bereich der schwarzen runden Punkte, die bei der optischen Analyse des NF-Moduls 1 erkennbar waren (Vergrößerung 1:50.000). Hier sind ca. 1 µm lange, stäbchenförmige Bakterien deutlich an der Oberfläche der gefaulten Membran zu erkennen. Die dazugehörige EDX-Analyse zeigt intensive Signale der Elemente Phosphor, Kohlenstoff und Sauerstoff und einen weniger intensiven Peak für Stickstoff. Die genannten Elemente sind Hauptbestandteile in der atomaren Zusammensetzung von Bakterien. Somit bestätigte die EDX-Analyse das Vorliegen von Biofouling, was ebenfalls bei der optischen Bewertung der Foulingschichten mittels REM und bei der optischen Analyse erkennbar war.



**Abbildung 17. Bakterien im Frontbereich des NF-Moduls 1.**

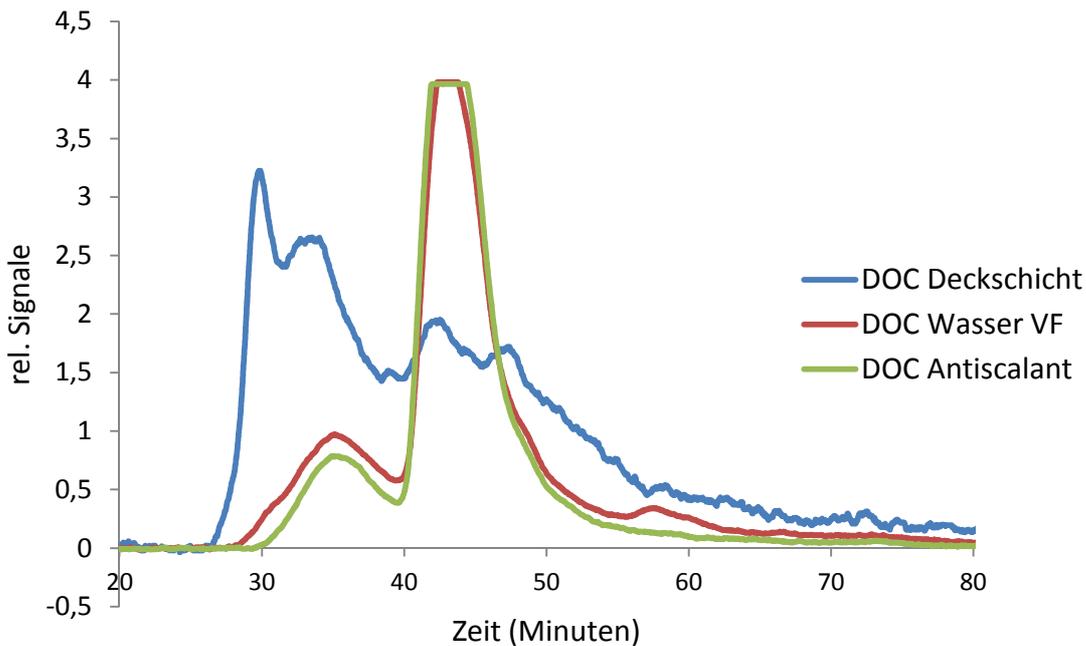
Abbildung 18 zeigt die Oberfläche des Vorfilters bei einer Vergrößerung von 1:10.000. Bei der optischen Analyse waren an dieser Stelle schwarze Verfärbungen zu sehen und wie auf der dazugehörigen REM-Aufnahme sehr deutlich zu erkennen ist, handelt es sich um einen Biofilm.



**Abbildung 18. Biofilm auf der Oberfläche des Vorfilters.**

## 5.4 LC-OCD

Zur weitergehenden Charakterisierung der organischen Zusammensetzung der Fouling-schichten des NF-Moduls und des Vorfilters wurden LC-OCD Untersuchungen des Wassers aus dem Vorfilter (VF-Wasser), der rückgelösten Foulingschicht des NF-Moduls und des eingesetzten Antiscalant-Mittels durchgeführt.

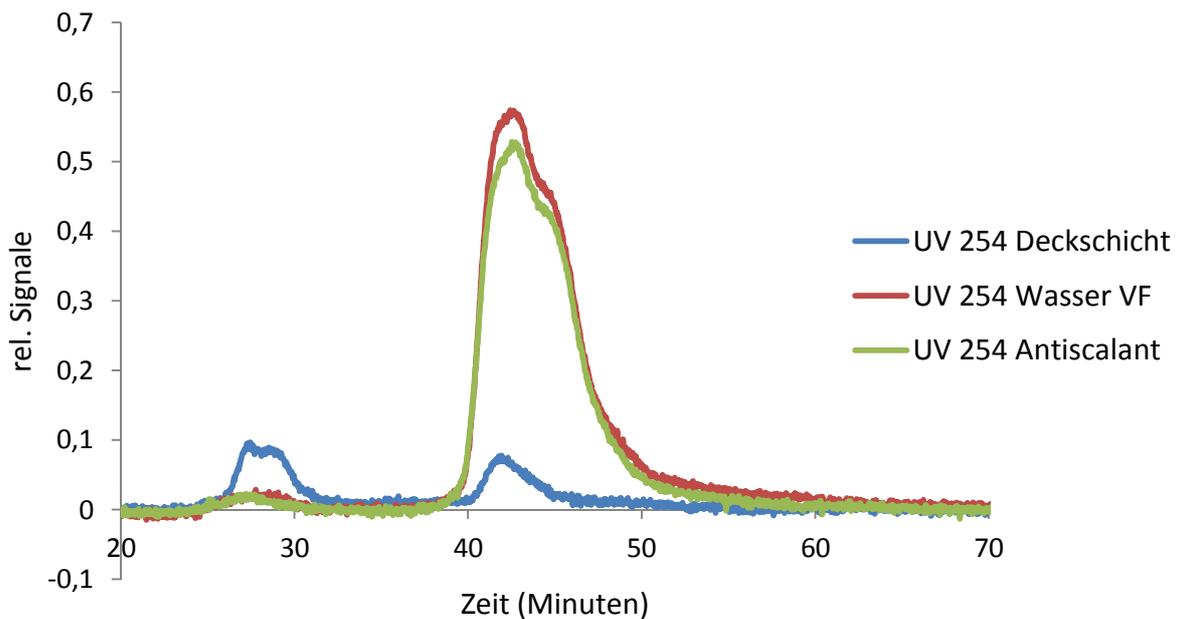


**Abbildung 19. DOC-Chromatogramme von rückgelöster Foulingschicht, Wasser aus dem Vorfilter (VF) und Antiscalant.**

Abbildung 19 zeigt die DOC-Chromatogramme der drei untersuchten Proben. In Abbildung 20 sind die ebenfalls erfassten UV(254 nm)-Chromatogramme dargestellt.

Die DOC-Chromatogramme (Abbildung 19) des Antiscalants und des VF-Wassers sind nahezu identisch und weisen zwei Peaks auf. Der erste Peak liegt im sehr hochmolekularen Bereich bei einer Elutionszeit von 35 Minuten, während der zweite Peak bei höheren Retentionszeiten, zwischen 42 und 44 Minuten (entsprechend einer geringeren relativen molaren Masse), liegt. Für den zweiten Peak konnte das Maximum nicht eindeutig bestimmt werden, da die DOC-Konzentration in den Proben zu hoch war und es deshalb zu einem Overflow kam. Der nahezu identische Verlauf zeigt, dass in der Probe des Vorfilters Antiscalant vorhanden ist. Dies kann ebenfalls durch die UV(254 nm)-Chromatogramme (Abbildung 20) bestätigt werden. Die UV(254 nm)-Spur des Antiscalants und des VF-Wassers verlaufen, wie die DOC-Spur, parallel. Es ist ein sehr stark ausgeprägter Peak bei einer Elutionszeit von 42 Minuten zu erkennen.

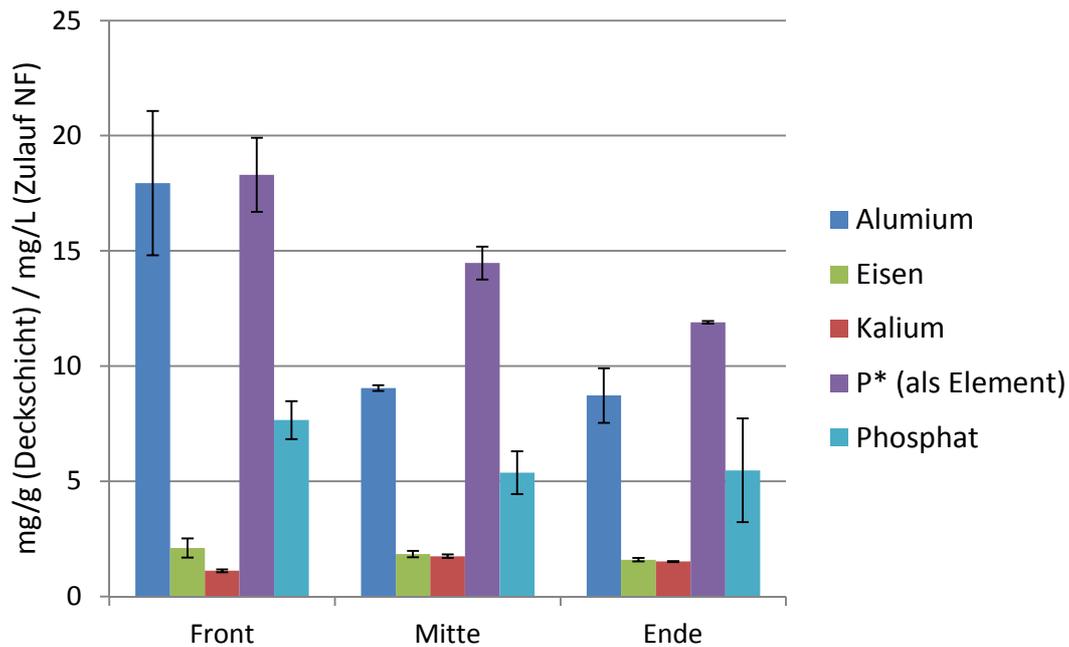
Für die Probe der Foulingschicht sind mehrere Peaks zu erkennen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Chromatogramme wurden die Werte für die Probe der Foulingschicht mit dem Faktor 4 multipliziert. Die Fraktion, die nach ca. 34 Minuten eluiert (DOC-Chromatogramm), kann organischen Substanzen zugeordnet werden, die keine UV-Absorption bei 254 nm aufweisen (Abbildung 21). Dabei kann es sich beispielsweise um Polysaccharide handeln, da die Deckschicht, wie die vorangehenden Untersuchungen zeigten, größtenteils durch Biofouling charakterisiert werden kann. Die breite Fraktion, die nach 43 Minuten eluiert (DOC-Chromatogramm), besteht möglicherweise aus Huminstoffen, die bereits im Frischwasser enthalten sind [19]. Das UV(254 nm) Chromatogramm der Foulingschicht weist ebenfalls zwei Hauptfraktionen auf (< 30 min: anorganische Kolloide; 40 bis 45 min: Huminstoffe [13]).



**Abbildung 20. UV(254 nm)-Chromatogramme von rückgelöster Foulingschicht, Wasser aus dem Vorfilter und Antiscalant.**

## 5.5 Zusammensetzung der Foulingschicht

Die Bestimmung der Kationen in der Deckschicht erfolgte durch ICP-OES, Anionen wurden mittels Ionenchromatographie (IC) bestimmt. Es wurden die folgenden Proben analysiert: Membran mit Foulingschicht, Foulingschicht, Membran nach der Entfernung der Foulingschicht, Feed-Spacer, Permeat-Spacer und Vorfilter. Die Konzentrationen wurden auf die abgekratzte Membranfläche normiert. Die daraus berechnete spezifische Masse der Elemente bzw. der Anionen ( $\text{mg Element (bzw. Anion)}/\text{m}^2 \text{ Membranfläche}$ ) wurde anschließend durch den entsprechenden Wert an Trockenmasse pro  $\text{m}^2 \text{ Membranfläche}$  ( $\text{g Trockenmasse}/\text{m}^2 \text{ Membranfläche}$ ) dividiert. Entsprechend erhält man die Masse der Elemente bzw. der Anionen in der Foulingschicht bezogen auf die gesamte Masse der Foulingschicht in der untersuchten Modulfläche (Front, Mitte, Ende; z.B.  $\text{mg Phosphor}^*/\text{g Trockenmasse}$ , s. Abbildung 21). Um zu beurteilen, wie stark sich welche Ionen in der Foulingschicht angereichert haben, musste die berechnete spezifische Masse der Elemente bzw. der Anionen mit den Konzentrationen im Zulauf zur NF-Anlage (Tabelle 3 NF-Zulauf, Abschnitt 3.1 Wasserqualität) verglichen werden. Dazu wurde die spezifische Masse der Elemente bzw. der Anionen ins Verhältnis zu ihrer Konzentration im Zulauf gesetzt. Da aus dem berechneten Verhältnis noch keine Aussage darüber getroffen werden konnte, wie stark sich die einzelnen Ionen in der Foulingschicht angereichert haben, war ein geeigneter Vergleichswert erforderlich. Als Vergleichswert für die Ionen in der Foulingschicht eignen sich Natrium ( $\text{Na}^+$ ) und Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ), da beide Ionen sehr gut in Wasser löslich sind und somit keine schwerlöslichen Ablagerungen auf der Membranoberfläche bilden. In der Foulingschicht wurden somit Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Phosphor und Silicium und die Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  analysiert.

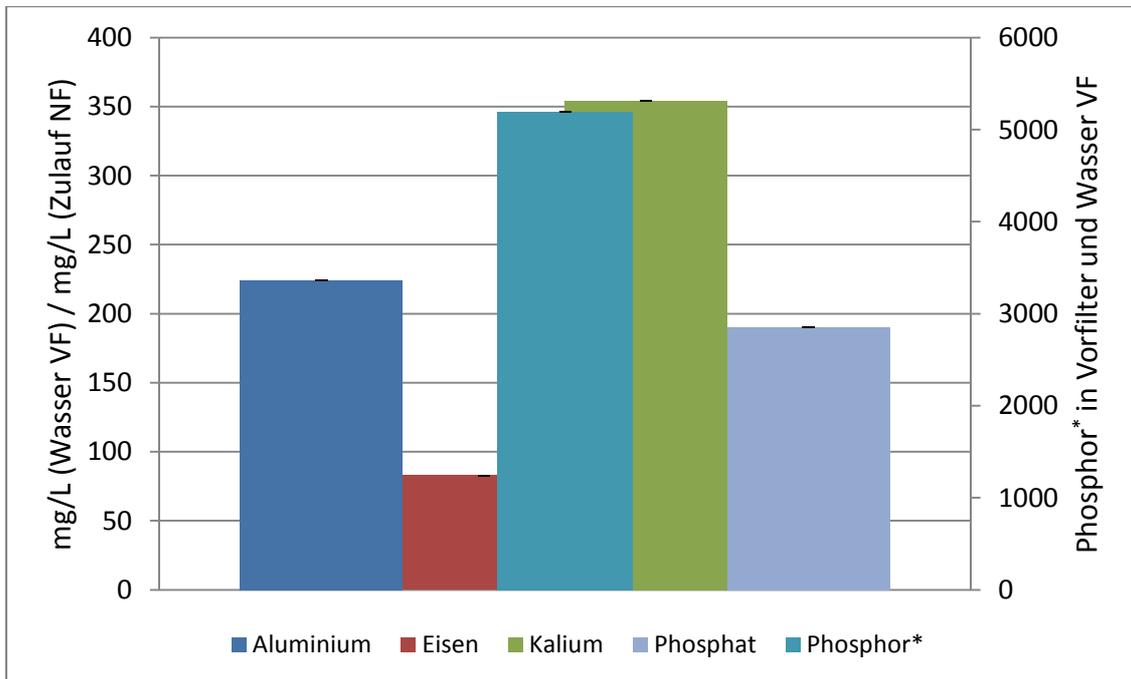


**Abbildung 21. Spezifische Masse ausgewählter Elemente bzw. von Phosphat in der Fouling-schicht des NF-Moduls im Verhältnis zur Konzentration der Elemente bzw. von Phosphat im Zulauf zur NF-Anlage.**

In Abbildung 21 sind ausgewählte Elemente bzw. Anionen aufgeführt, die sich am stärksten in der Foulingsschicht des NF-Moduls angereichert haben. Die berechneten Vergleichswerte für Natrium und für Chlorid liegen bei 0,05 und 0,03. Besonders auffallend sind daher die Werte für Aluminium und Gesamt-Phosphor. Die hohe Anreicherung von Aluminium deckt sich mit den Erkenntnissen aus der EDX-Analyse. Weiterhin ist zu sehen, dass sich die Konzentrationen von Aluminium und Phosphor in Flussrichtung des Moduls verringerten. Für Aluminium kann die Abnahme dadurch erklärt werden, dass ein Teil der Aluminium-Ionen im Front Bereich als Al-Flocken ausgefällt wird.

Da die Werte von Gesamt-Phosphor deutlich über den Phosphat-Konzentrationen lagen, war zu vermuten, dass neben Phosphat weitere P-Spezies vorlagen. Die getrocknete Foulingsschicht ergab nach Mikrowellen-Aufschluss und ICP-OES-Analyse eine spezifische Masse von  $147 \text{ mg P/m}^2$  Modulfläche. Die Werte für Gesamt-Phosphor und Phosphat im Vorfilter (Abbildung 22. Spezifische Masse ausgewählter Elemente bzw. von Phosphat im Vorfilter im Verhältnis zur Konzentration der Elemente bzw. von Phosphat im Zulauf zur NF-Anlage. ) decken sich mit den Ergebnissen der getrockneten Foulingsschicht. Auch hier war die Konzentration von Gesamt-Phosphor in der Probe des Vorfilters deutlich höher als die entsprechende Phosphat-Konzentration. Da allein durch Biofouling keine Anreicherung an Phosphor in solchem Ausmaß möglich war, war einzig das in der Anlage verwendete Antiscalant die Ursache für die erhöhten Gesamt-Phosphor-Konzentration. Entsprechend der Angaben des Antiscalant-Herstellers (Datenblatt ROPUR Antiscalants) handelt es sich um eine Lösung aus organischen Phosphonaten und Polyacrylaten. Das bedeutet, dass der Anteil an Phosphor, der nicht im Phosphat gebunden ist, aus den Phosphonaten des Antiscalant stammen muss. Die Anreicherung des Phosphats in der Foulingsschicht kann dadurch erklärt werden,

dass es Bakterienstämme gibt, die bestimmte Phosphonate mit einer Kohlenstoff-Phosphor-Einfachbindung zu Phosphat abbauen können, indem sie diese Bindung enzymatisch spalten [20, 21]. Weiterhin könnten sich Antiscalant in der Foulingschicht ablagern.



**Abbildung 22. Spezifische Masse ausgewählter Elemente bzw. von Phosphat im Vorfilter im Verhältnis zur Konzentration der Elemente bzw. von Phosphat im Zulauf zur NF-Anlage.**

**Tabelle 8: Zusammensetzung des Antiscalants (nach ICP-OES-Analyse).**

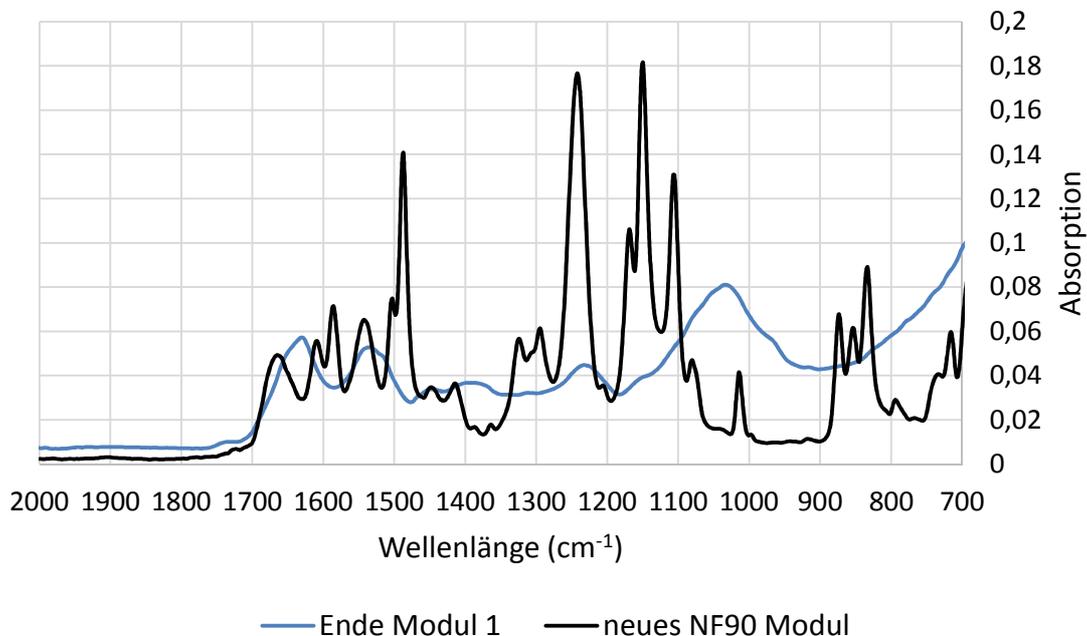
Parameter	Einheit	
K	g/L	37,4
Na	g/L	18,1
P (als Element)	g/L	49,1

Die Ergebnisse der ICP-OES und IC-Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der LC-OCD Analyse. In der Foulingschicht des autopsierten NF-Moduls und im Vorfilter reichert sich Antiscalant an, welches für den großen Anteil an organischen Bestandteilen verantwortlich ist. Der anorganische Anteil in der Foulingschicht setzt sich zu großen Teilen aus Aluminium und Eisen zusammen.

## 5.6 ATR-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Mittels ATR-Infrarot-Fourier-Spektroskopie gelingt eine weitere qualitative Charakterisierung der organischen und teilweise anorganischen Bestandteile in der Foulingschicht. Dazu wurden die getrocknete Foulingschichten aus Front, Mitte und Ende des NF-Moduls mit einer neuen NF90 Membran verglichen (Abbildung 23).

Im Frequenz-Bereich von  $1625,9\text{ cm}^{-1}$  und  $1530\text{ cm}^{-1}$  sind Abweichungen zur neuen Membran zu erkennen. In diesem Bereich absorbieren Amide I ( $1625,9\text{ cm}^{-1}$ ) und Amide II ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ) [20], entsprechend der funktionellen Gruppen von C=O, C-N, und N-H Bindungen (Peptidbindungen). Dies ist ein Hinweis auf das Vorliegen von Proteinen in der Foulingschicht [21]. Im Wellenzahlbereich von  $1350\text{ cm}^{-1}$  erkennt man insbesondere C-H, C-O und O-H Schwingungen, die nur bei der Probe der Foulingschicht zu beobachten sind [20]. Der Bereich um  $1234\text{ cm}^{-1}$  kann P=O Schwingungen [22] und der Bereich zwischen  $1100$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  C-O Schwingungen in Polysacchariden zugeordnet werden. Bei den Proteinen und Polysacchariden könnte es sich um Stoffwechselprodukte von Bakterien in der Foulingschicht handeln. Außerdem wäre ein Eintrag dieser Biomoleküle durch Badegäste ins Schwimmbeckenwasser möglich. Die P=O Schwingungen sind durch die Anwesenheit von Phosphonaten im Antiscalant und aus Phosphat erklärbar. Die C-H, C-O und O-H Schwingungen könnten durch die funktionellen Gruppen der Phosphonat- und Polyacrylat-Verbindungen im Antiscalant bedingt sein.



**Abbildung 23. ATR-FTIR-Messung der gefaulten NF90-Membran von Modul 1 und einer neuen NF90-Membran.**

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Foulingschicht im NF-Modul und im Vorfilter größtenteils durch organisches Fouling und insbesondere durch biologisches Fouling gebildet wurde. Durch die Zugabe des Antiscalants zur Verhinderung der Ausfällung von Salzkristallen auf der Membranoberfläche wurden der NF-Anlage große Mengen an Phosphonaten und Polyacrylaten zugeführt, die als Nährstoffquelle für Bakterien in der Foulingschicht dienen und biologisch abbaubar sind [23]. Dadurch wurde das Wachstum von Biofilm auf der Membranoberfläche und im Vorfilter begünstigt, was eine Zunahme der Foulingschicht zur Folge hatte und durch das kontinuierliche Sinken der Permeabilität zu erkennen war. Mit dem Beginn der Biozid-Behandlung der NF-Anlage konnte das Wachstum der Bakterien verringert werden. Der anorganische Anteil an der Foulingschicht lag nur bei ca. 10 % und wur-

de hauptsächlich durch die Metalle Aluminium und Eisen verursacht, und auch durch Salzkristalle wie  $\text{CaSO}_4$  als Scalingprodukt.

## 6 Ökologische Bilanzierung

Im Rahmen des Projektes (Phase I und Phase II) war die NF-Anlage im Verlauf von 3 Saisonszeiten in Betrieb. Dabei wurden verschiedenen Verfahren (UF+NF+PAC und UF+NF) und NF-Teilaufbereitung Prozente getestet.

### 6.1 Chemikalien

Ein typisches Verfahren für die Entfernung von DNP (besonders THM und gebundenes Chlor) bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung stellt die Zugabe von PAC (pulverförmige Aktivkohle) dar. Im untersuchten Hallenbad wurden vor dem Einsatz des UF-NF Kombinationsverfahrens durchschnittlich 3,24 kg/Tag PAC verwendet. Durch den Einsatz der NF-Anlage im Teilstrom konnte die Zugabe von PAC eingespart werden.

Die Anwendung von PAC beeinflusst ebenso den Chlorbedarf in der Wasseraufbereitung. Nach der Zugabe von PAC kann man annehmen, dass kaum freies Chlor vorhanden ist und nach der UF-Filtration entsprechend viel Chlor zu dosiert werden muss.

In der Anlage wurden aufgrund einer besseren Membranleistung (Rückhalt und Permeabilität) nicht-chlorbeständigen NF-Membranen verwendet. Um eine Beschädigung der NF-Membranen durch freies Chlor zu vermeiden, muss im Teilstrom der NF-Anlage überschüssiges Restchlor reduziert werden.

Die Eliminierung des freien Chlors im NF-Zulaufstrom wurde mit Hilfe von Natriumbisulfit realisiert. Die zugegebenen Natriumbisulfit-Konzentrationen sind in Tabelle 9 dargestellt.

Ein zentrales Problem bei der Membranfiltration ist die Foulingbildung. Bei der Wasseraufbereitung mittels NF-Membranen führen hohe Calcium-, Carbonat- und Sulfat-Konzentrationen in Zusammenhang mit hohen Ausbeuten zu einem erhöhten Risiko von Salzausfällungen (Scaling) auf der Membranoberfläche und einem damit verbundenen, möglicherweise irreversiblen, Rückgang der Membranleistung [24-26]. Scaling lässt sich mit unterschiedlichen Methoden vermeiden oder verringern. In dieser Arbeit wurden verschiedene Antiscalants getestet (RPI-3000A und RPI-4900 der Firma Roppur und Genesys RC der Firma Genesys). Der Antiscalants bestehen aus Phosphonaten und Polyacrylaten. Die Zugabe von Antiscalant verstärkte aufgrund der hohen Viskosität und ihrer biologischen Abbaubarkeit vermutlich die zunehmende Verblockung der Membran. Nach der Verdünnung des Antiscalings von 1:5 mit entmineralisiertem Wasser schien die Permeabilität der NF-Anlage langsamer zu sinken, was diese These bekräftigt. Tabelle 9 zeigt die eingesetzten Konzentrationen und den jährlichen Verbrauch der verwendeten Antiscalant-Chemikalie.

Um die Bildung von Biofilm zu minimieren wurde eine wöchentliche Biozid-Spülung der NF-Anlage durchgeführt. Damit konnten die Abnahme der Permeabilität der NF-Anlage verlangsamt werden. Das verwendete Biozid besteht, nach Angaben der Hersteller aus 2,2-Dibrom-3-nitrilpropionamid (DBNPA). Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Membran durch die Biozid-Spülung lässt vermuten, dass es sich bei der Verblockung der Membran größtenteils um biologisches Fouling handelt. Für den zukünftigen Betrieb der NF-Anlage sollten weitere Antiscalant getestet werden und gegebenenfalls die Dosierung an Antiscalant verringert werden. Damit könnte eventuell auf eine wöchentliche Behandlung mit Biozid verzichtet werden.

Im Permeat der NF-Membrane wird  $\text{NaHCO}_3$  dosiert. Tabelle 9 gibt eine Übersicht der Konzentrationen und des Verbrauchs von  $\text{NaHCO}_3$  beim Betrieb der NF-Anlage.

**Tabelle 9. Dosierung von Chemikalien (Verbrauch für 8 h/Tag Betrieb entspricht 0,62 % Teilstrom Aufbereitung).**

Chemikalien	Gezielte Konz. mg/L	Dosierung	Verbrauch pro Jahr kg
Antiscalant (Genesys RC)	3,0	9,4 g/h	27
Natriumbisulfit	7	43,8 g/h	64
Biozide (Mem-30, Genesys)	300	0,102 L/w	5,3
Natriumbicarbonat	59	148 g/h	425

L/w= Liter pro Woche

## 6.2 Wasserqualität

Im untersuchten Hallenbad wird die Bildung von DNP nicht nur durch die Belastung von Badegästen, sondern auch durch die hohen DOC-Konzentration im Leitungswasser (Frischwasser; DOC = 2,6 bis 3,1 mg/L) beeinflusst.

Die verwendete NF-Membran zeigt einen DOC- und AOX-Rückhalt von mehr als 80 %. Der Rückhalt von THM liegt bei 40 %. Die erhöhte Entfernung von DOC führt zu einer Verringerung der DNP-Bildung.

Die Teilaufbereitung mit NF war sehr erfolgreich. Im Vergleich zur ursprünglichen Aufbereitung (UF + PAC) ist eine geringfügige Verringerung der AOX-Konzentration zu beobachten (von 328  $\mu\text{g/L}$  zu 312  $\mu\text{g/L}$ ) bei einer gleichzeitigen Abnahme des Frischwasserverbrauchs von ca. 20 % (von 22,2  $\text{m}^3/\text{Tag}$  zu 18,1  $\text{m}^3/\text{Tag}$ ) und einer Zunahme der Anzahl von Badegästen (von 215 zu 234 Personen/Tag). Weiterhin wurde eine geringfügige Abnahme des gebundenen Chlors gemessen. Die THM-Konzentrationen zeigen eine Abnahme von ca. 7  $\mu\text{g/L}$  durch den Einsatz der NF-Anlage (s. Tabelle 10) und damit liegt die durchschnittliche THM-Konzentration unterhalb des Richtwertes der DIN 19643.

**Tabelle 10. Mittelwerte ausgewählter Parameter bei unterschiedlichen Verfahren zur Schwimmbeckenwasseraufbereitung.**

Aufbereitung	Besucherzahl Personen/Tag	DOC im LW		AOX µg/L	THM µg/L	Geb. Chlor mg/L	Frischwasser- verbrauch m <sup>3</sup> /Tag
		DOC mg/L	DOC mg/L				
<b>Original: PAC + UF (2013, <math>n_1 = 82</math>, <math>n_2 = 14</math>)</b>	215	2,7	3,3	325	26	0,12	22,2
<b>UF + NF (0,62 %) (2016 -2017, <math>n_1 = 189</math>, <math>n_2 = 33</math>)</b>	234	2,8	2,6	312	19	0,11	18,1

$n_1$  gilt für die Parameter: Besucherzahl, DOC, gebundenes Chlor und Frischwasserverbrauch.  $n_2$  gilt für die Parameter: THM und AOX.

### 6.3 Frischwasserverbrauch

Durch eine Optimierung der Betriebsbedingungen und die gute Wasserqualität, konnte der Wasserverbrauch bei gleichbleibenden Belastungswerten verringert werden. Der Frischwasserverbrauch wurde im Vergleich zum ursprünglichen Verfahren (PAC + UF) um ca. 20 % gesenkt obwohl die Anzahl der durchschnittlichen Besucher um 9 % zugenommen hat. Der Wasserverbrauch lag während der Saison 2016/17 bei ca. 18 m<sup>3</sup>/Tag.

Da das aufbereitete Rückspülwasser wärmer ist als das Füllwasser aus der Leitung, lassen sich für den Badbetreiber pro m<sup>3</sup> Wasser etwa 1,00 bis 1,50 Euro an Heizkosten sparen. Mit der Senkung des Energieverbrauchs ist eine entsprechende Reduktion der emittierten CO<sub>2</sub>-Menge verbunden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Nanofiltration bis ca. 60 % Chlorat zurückhält. In der Neufassung der DIN 19643 von 2012 wurde mit einer Übergangszeit von 5 Jahren ein Oberer Wert für die Summe von Chlorit und Chlorat festgesetzt. Mit den derzeitigen Aufbereitungs-technologien lässt sich dieser Wert nur durch Verdünnung einhalten. Zukünftig können diese Stoffe durch Nanofiltration reduziert werden und es kann der Einsatz von Frischwasser zur Verdünnung vermindert werden.

### 6.4 Energieverbrauch

Beim Vergleich des Energieverbrauches alleine hätte der Einsatz von NF-Membranen im Teilstrom keine Vorteile, da der Jahresenergiebedarf (s. 7 Ökonomische Bilanzierung) mit 3347 kWh (350 d/a) über dem Energie-Verbrauch der PAC + UF Anlage (inkl. Wärme für Frischwasser Temperierung, PAC-Pumpen, usw.) von 2100 kWh liegt.

## 7 Ökonomische Bilanzierung

Um zur Erreichung des Grenzwertes von 20 µg/L THM zu gewährleisten, war mit der vorliegenden Pilotanlage am Ende ein Achtstunden-Betrieb nötig. Für den angestrebten optimaleren Dauerbetrieb wäre eine kleinere Anlage mit einer Leistung von 0,8 m<sup>3</sup>/h erforderlich. Der direkte Kostenvergleich zwischen beiden Verfahren bezüglich Kohleverbrauch und Stromenergie einerseits und dem Chemikalien- und Energieeinsatz andererseits ergibt eine jährliche finanzielle Belastung von 5.166 € für die Nanofiltration gegenüber den deutlich höheren Ausgaben von 9.788 € für die Pulveraktivkohledosierung. Für die Abschätzung des Kohleverbrauches kann in dem vorliegenden Schwimmbad ein Wert von 1 g PAC/m<sup>3</sup> angenommen werden. Aus anderen Bädern ist die Zugabe von bis zu 3 g Pulverkohle pro m<sup>3</sup>/h bekannt. In solchen Bädern ist das Einsparpotential der Nanofiltration noch wesentlich größer.

Beim Vergleich der entstehenden Wasserkosten der beiden Verfahren (PAC + UF und UF + NF) müssen bei der PAC + UF das Treib- oder Verdünnungs- sowie das Spülwasser berücksichtigt werden. Dieses liegt im Projektfall bei rund 840 m<sup>3</sup>/a. Bei der UF + NF fällt Abwasser in Form des Konzentrates an. Bei einer Ausbeute von 80% fallen bei dem Betrieb der NF-Anlage höhere Mengen an Konzentrat an. Dass im vorliegenden Projektfall die Wasserverbräuche für den UF + NF Betrieb jedoch insgesamt niedriger ausfielen als beim PAC + UF Betrieb, liegt aus unserer Sicht daran, dass die Membranspülung der UF-Kreislaufanlage nach dem Wegfall der PAC-Dosierung aufgrund der geringeren Feststofffracht entsprechend optimiert werden konnte und dass der Schwimmbadbetreiber Frischwasser zum Einhalten der Richtwerte bei PAC + UF zugesetzt hatte.

Die Kosten für Arbeitsaufwand mit Überwachen und Auffüllen der Dosieranlagen sowie für Wartung und Ersatzteile können bei beiden Systemen als ähnlich angesehen werden. Beim Chlorverbrauch für die Beckenwasser-Chlorung ergeben sich Vorteile für die Nanofiltration, da nur ein Teilstrom entchlort wird und nicht der komplette Aufbereitungsvolumenstrom wie bei der PAC-Dosierung.

## 8 Fazit

Im Rahmen der Projektphase II wurden die Untersuchungen zum Einsatz der NF in einer großtechnischen Anlage für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser, basierend auf den Ergebnissen der Phase I, fortgeführt. Das Hauptziel war die Beckenwasserqualität zu verbessern. Neben den Parametern DOC, THM und AOX wurden ergänzend weitere Parameter (z.B. gebundenes Chlor, Ionen, pH-Wert und mikrobiologische Parameter) untersucht. Durch das intensive Monitoring der Wasserqualität wurde die Leistung der Beckenwasseraufbereitung bei verschiedenen Betriebsbedingungen der Nanofiltration detailliert dokumentiert. Besucheranzahl, Rohwasserqualität und Frischwasserverbrauch wurden dabei ebenfalls berücksichtigt.

Durch den Einsatz der NF in einem Teilstrom von 0,62 % des Hauptstroms der Schwimmbeckenwasseraufbereitung konnten die DNP weitgehend verringert werden. Die THM-Konzentration lag im Vergleich zur bisherigen Ausbreitung (PAC + UF) durchschnittlich unter dem Richtwert von 20 µg/L. Zudem wurde eine verbesserte Wasserqualität bei gleichbleibenden Belastungswerten mit einem deutlich geringeren Frischwasserverbrauch erreicht. Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, ein wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von DNP zu entwickeln, das gegenüber dem ursprünglichen eingesetzten Verfahren ökonomische und ökologische Vorteile besitzt. Das neue Aufbereitungsverfahren, welches im Rahmen dieses Forschungsprojektes untersucht wurde, bietet im Vergleich zu gängigen Methoden der Schwimmbeckenwasseraufbereitung wie z.B. Aktivkohle in verschiedener Hinsicht das Potenzial, die Umwelt zu entlasten.

Organisches Fouling, insbesondere Biofouling, konnte während des Betriebs der NF-Anlage nicht vermieden werden. Allerdings konnten gezielte Maßnahmen durch wöchentliche Biozid-Behandlung und optimierte Dosierung des Antiscalants die Foulingbildung verlangsamen und eine längere Lebensdauer der Membranmodule bzw. längere Filtrationszeiten ohne Unterbrechungen durch Reinigung ermöglichen.

Mit den positiven Untersuchungsergebnissen wird das Verfahren von Seiten der Firma W.E.T. weiter optimiert. Es liegen bereits Bestellungen für weitere Anlagen mit dem NF-Teilstromverfahren vor.

Die Aufgabe für die Zukunft wird die Ermittlung von Kennzahlen sein, um für verschiedene Beckenarten mit unterschiedlichen Belastungen, Beckengrößen und Frischwasser-Qualitäten, die richtige Größe der Nanofiltration zuverlässig vorhersagen zu können.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] IFD-ALLENSBACH: Anzahl der Personen in Deutschland, die in der Freizeit Schwimmen gehen, nach Häufigkeit von 2012 bis 2015 (in Millionen). URL <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/171151/umfrage/haeufigkeit-von-schwimmen-in-der-freizeit/>. - Aktualisierungsdatum: 17.05.2016. <mailto:Author> Address| - Publisher|.
- [2] J. LI, E.R. BLATCHLEY: Volatile Disinfection Byproduct Formation Resulting from Chlorination of Organic-Nitrogen Precursors in Swimming Pools. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), S. 6732-6739.
- [3] S.D. RICHARDSON, D.M. DEMARINI, M. KOGEVINAS, P. FERNANDEZ, E. MARCO, C. LOURENCETTI, C. BALLESTÉ, D. HEEDERIK, K. MELIEFSTE, A.B. MCKAGUE, R. MARCOS, L. FONT-RIBERA, J.O. GRIMALT, C.M. VILLANUEVA: What's in the Pool? A Comprehensive Identification of Disinfection By-products and Assessment of Mutagenicity of Chlorinated and Brominated Swimming Pool Water. In: *Environmental Health Perspectives* 118 (2010), S. 1523-1530.
- [4] C. ZWIENER, S.D. RICHARDSON, D.M. DE MARINI, T. GRUMMT, T. GLAUNER, F.H. FRIMMEL: Drowning in disinfection byproducts? Assessing swimming pool water. In: *Environmental Science & Technology* 41 (2007), S. 363-372.
- [5] S. MÜLLER, W. UHL, Effects of high bathing loads on pool water treated by coagulation-ultrafiltration, Fourth International Conference Swimming Pool and Spa, Porto, Portugal, 2011.
- [6] DIN, DIN 19643-1 - Treatment of water of swimming pools and baths – Part 1: General requirements, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [7] DIN, DIN 19643-2 - Treatment of water of swimming pools and baths – Part 2: Combinations of process with fixed bed filters and precoat filters, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [8] DIN, DIN 19643-3 - Treatment of water of swimming pools and baths – Part 3: Combinations of process with ozonation, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [9] DIN, DIN 19643-4 - Treatment of water of swimming pools and baths – Part 4: Combinations of process with ultrafiltration, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [10] F.H. FRIMMEL, T. GLAUNER, C. ZWIENER, A.B. Archiv des Badewesens 2004, pp. 586-593.
- [11] T. GLAUNER, P. WALDMANN, F.H. FRIMMEL, C. ZWIENER: Swimming pool water--fractionation and genotoxicological characterization of organic constituents. In: *Water research* 39 (2005), S. 4494-4502.
- [12] A. KLÜPFEL: Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser – Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten. In: *Veröffentlichungen des Lehrstuhles für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Institutes für Technologie* 56 (2012).
- [13] S.A. HUBER, F.H. FRIMMEL: Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC/OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. In: *Vom Wasser* 86 (1996), S. 277-290.
- [14] DIN, DIN EN ISO 9562 - Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) (ISO 9562:2004); German version EN ISO 9562:2004, Beuth Verlag GmbH, 2005, p. 32.
- [15] DVGW, Arbeitsblatt W 295 - Deatermination of potentials of THM-formation of drinking water, water of swimming pools and baths, in: D.D.V.d.G.-u.W. e.V. (Ed.), Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser GmbH, Bonn, 1997.
- [16] DIN, DIN 38415-4 - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 4: Bestimmung des erbgutverändernden Potentials mit dem Salmonella-Mikrosomen-Test (Ames Test) (T 4), in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1999.

- [17] DIN, DIN 38415-3 - Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 3: Bestimmung des erbgutverändernden Potentials von Wasser mit dem umu-Test (T 3), in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1996.
- [18] T. BOND, E.H. GOSLAN, S.A. PARSONS, B. JEFFERSON: Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX® and nanofiltration. In: *Water research* 44 (2010), S. 1645-1653.
- [19] S.A. HUBER, A. BALZ, M. ABERT, W. PRONK: Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). In: *Water research* 45 (2011), S. 879-885.
- [20] A. SWEITY, T.R. ZERE, I. DAVID, S. BASON, Y. OREN, Z. RONEN, M. HERZBERG: Side effects of antiscalants on biofouling of reverse osmosis membranes in brackish water desalination. In: *Journal of Membrane Science* 481 (2015), S. 172-187.
- [21] S.J. PARIKH, J. CHOROVER: ATR-FTIR Spectroscopy Reveals Bond Formation During Bacterial Adhesion to Iron Oxide. In: *Langmuir* 22 (2006), S. 8492-8500.
- [22] M.M. NGUYEN, M. AL-ABDUL-WAHID, K.R. FONTENOT, E.E. GRAVES, S. CHANG, B.D. CONDON, C.C. GRIMM, G.A. LORIGAN: Understanding the mechanism of action of triazine-phosphonate derivatives as flame retardants for cotton fabrics. . In: *Molecules* 20 (2015), S. 11236-11256.
- [23] B. NOWACK: Environmental chemistry of phosphonates. In: *Water research* 37 (2003), S. 2533-2546.
- [24] D. HASSON, A. DRAK, R. SEMIAT: Inception of CaSO<sub>4</sub> scaling on RO membranes at various water recovery levels. In: *Desalination* 139 (2001), S. 73-81.
- [25] R.W. LEE, J. GLATER, Y. COHEN, C. MARTIN, K. KOVAC, M.N. MILOBAR, D.W. BARTEL: Low-pressure RO membrane desalination of agricultural drainage water. In: *Desalination* 155 (2003), S. 109-120.
- [26] A. RAHARDIANTO, W.-Y. SHIH, R.-W. LEE, Y. COHEN: Diagnostic characterization of gypsum scale formation and control in RO membrane desalination of brackish water. In: *Journal of Membrane Science* 279 (2006), S. 655-668.

## 10 Veröffentlichungen

Die bisherigen Ergebnisse wurden auf Fachtagungen präsentiert. Die Kurzfassungen liegen als Extended Abstract Beiträge in den Tagungsbänden vor. Manuskripte wurden in Fachjournalen veröffentlicht. Dem Hallenbadbetreiber wurden die Ergebnisse präsentiert und die Daten zur Verfügung gestellt. Weitere Veröffentlichungen in referierten Fachjournalen sind in Vorbereitung.

### Dissertation

- Peng, D., 2016. Disinfection by-products and the application potential of nanofiltration in swimming pool water treatment, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

### Konferenzbeitrag

- Peng, D., Saravia, F., Pelikan, M., Abbt-Braun, G., Horn, H., 2015. Rejection of disinfection by-products by clean and fouled nanofiltration membranes. Poster, Euromembrane 2015, September 06-10, Aachen, Germany.

### Konferenz-Proceedings

- Thompson, K.C., Gillespie, S. and Goslan, E.H. (2015) Disinfection By-products in Drinking Water, Royal Society of Chemistry. Chapter 21: Peng, D., Saravia, F., Abbt-Braun, G., Horn, H. Application of nanofiltration in swimming pool water Treatment to minimize the disinfection by-products.

### Peer-reviewed Journals

- Peng, D., Saravia, F., Abbt-Braun, G., Horn, H., 2016. Occurrence and simulation of trihalomethanes in swimming pool water: A simple prediction method based on DOC and mass balance. *Water Research*, 88, 634-642.
- Peng, D., Saravia, F., Bock, K., Pelikan, M., Abbt-Braun, G., Horn, H. The rejection of trihalomethanes by nanofiltration membranes: influences of adsorption and NOM fouling. Akzeptiert in *Desalination and Water Treatment*.
- Peng, D., Saravia, F., Cuesta, G., Högel, F., Abbt-Braun, G., Sauerschell, W., Reis, M., Horn, H. Application of nanofiltration to minimize the DBP formation in pool water: a full-scale case study. In Vorbereitung.

## Weitere Publikationen

- Saravia, F., Peng., Di, Abbt-Braun, G., Sauerschell, W., Reis, M., Horn, H., 2017. Einsatz der Nanofiltration zur Entfernung von Desinfektionsnebenprodukten. *Archiv des Badewesens*, 03, 181-187.
- Stephan Parsch, 2016. Nie wieder Chlorgestank. *Rheinlandpfalz am Sonntag*, 18.

## 11 Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des vom Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) geförderten Forschungsprojektes "Neue Verfahrenskombination von Ultra- und Nanofiltration zur Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung" angefertigt. Wir danken Dr. Tamara Grummt (UBA) für die Durchführung von Ames-Test und Dr. Petra Waldmann (Incos Bote GmbH) für die Durchführung der *umu*-Tests. Die Studierenden Marcel Pelikan, Kristina Bock, Adelmo Filho, Marcos Klimunda, Jonas Schuster, Carolin Salathé und Franziska Högel haben im Rahmen von Bachelor- und Praktikumsarbeiten zur erfolgreichen Durchführung des Projektes beigetragen. Ebenso danken wir den studentischen wissenschaftlichen Hilfskräften für die Hilfestellung, den Technikern aus dem Teilinstitut Wasserchemie und Wassertechnologie und weiteren wissenschaftliche Mitarbeiter für die zahlreichen Messungen und weitere Unterstützung. Weiterhin bedanken wir uns den Mitarbeitern des Schwimmbades und der Gemeinde, die tatkräftig unsere Arbeit „vor Ort“ unterstützt haben.