

W.E.T. GmbH, Kasendorf
und
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI), Bereich Wasser-
chemie und Wassertechnologie, am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Neue Verfahrenskombination von Ultra- und Nanofiltration zur Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte bei der Schwimmbekkenwasseraufbereitung

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



von

W.E.T.: Michael Reis, Werner Sauerschell
EBI: Di Peng, Florencia Saravia, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn,
Fritz H. Frimmel



Dezember 2014

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



AZ	28707	Referat	23	Fördersumme	277.192 €
----	--------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel **Neue Verfahrenskombination von Ultra- und Nanofiltration zur Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung**

Stichworte Nanofiltration, Desinfektionsnebenprodukte, Schwimmbeckenwasseraufbereitung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
18 Monate mit kostenneutraler Verlängerung auf 24 Monate	01.10.2012	31.12.2014	I

Bewilligungsempfänger Zwischenbericht
W.E.T. Wasser. Energie. Technologie GmbH
Krumme Fohre 70
95359 Kasendorf

Tel	+49 (0)9228/ 99609-0
Fax	+49 (0)9228 / 99609-11
Projektleitung	
Michael Reis, Werner Sauerschell	
Bearbeiter	

Kooperationspartner DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut,
Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engler-Bunte-Ring 1
76131 Karlsruhe

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

In diesem Projekt wird eine neue Verfahrenskombination zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser untersucht. Die Kombination besteht aus Ultrafiltration (UF) mit Nanofiltration (NF) in einem variablen, belastungsorientierten Teilstrom verbunden mit einer Rückspülwasseraufbereitung. Ziel der Untersuchungen war einerseits die gesundheitliche Sicherheit und die Zufriedenheit der Badegäste zu erhöhen und andererseits die Effizienz des Systems bezüglich des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs zu verbessern.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Rahmen dieses Projektes wurde der Einsatz der NF für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser untersucht. Zu Beginn des Projektes wurden Vorversuche in einem ausgewählten Schwimmbad mit verschiedenen chlorbeständigen Membranen in einer Flachkanalzellen- und einer Wickelmodul-Anlage durchgeführt. Diese dienten der Auswahl von für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung geeigneter NF-Membranen, der Abschätzung der Performance der im Realmaßstab zu verwendenden Wickelmodule unter Schwimmbeckenwasserbedingungen sowie der Dimensionierung der geplanten Pilotanlage. 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 in Tages-, Wochen- und Monatsganglinien intensiv untersucht (Ist-Zustand). Dabei wurden neben den Parametern gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), Trihalogenmethane (THM) und an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) auch weitere Parameter (z.B. gebundenes Chlor, Ionen, pH-Wert und mikrobiologische Parameter) untersucht. Anschließend wurde die Kombination der UF-NF zum ersten Mal im großtechnischen Maßstab (gesamter Wasserkreislauf eines Hallenbades) realisiert und mit der Aufbereitung ohne NF verglichen. Die Anlage bestand aus UF und NF im variablen Teilstrom mit Rückspülwasseraufbereitung. Dabei standen insbesondere die Minimierung gelöster Desinfektionsnebenprodukte (DNP) und die Optimierung des Frischwasser- und Energieverbrauchs im Vordergrund der Untersuchungen.

Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen mit einer Laboranlage (Flachkanalzellen-Anlage) zeigten, dass NF-Membranen einen hohen Anteil an der DNP-Präkursoren (80 – 90 % von DOC und AOX) zurückhalten können. Mittels Massenbilanzen wurde berechnet, dass bereits durch eine Aufbereitung von 1,5 % des gesamten Wasservolumenstroms mittels NF eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität ermöglicht wird. Die Anwesenheit von freiem Chlor (< 0,6 mg/L) über längere Zeiträume (ca. 6 Monate) zeigte keine Wirkung, weder auf die Membranleistung, noch auf den Membranrückhalt. Die Membranen zeigten jedoch eine deutlich niedrigere Permeabilität im Vergleich zu den üblicherweise eingesetzten nicht-chlorbeständigen Polyamid-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 für die Elimination des vorhandenen freien Chlors. Damit kann eine gute Filtrationsleistung gewährleistet werden und aufgrund der deutlich besseren Permeabilität der Energieverbrauch verringert werden.

Die Ergebnisse der Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers mit der Kombination von NF und UF zeigten, dass die DOC-Konzentration während des drei monatigen Betriebs bei der Konzentration des Frischwassers liegt. Das Frischwasser weist jedoch bei diesem Schwimmbad relativ hohe DOC-Konzentrationen auf (ca. 3,0 mg/L). Der Eintrag der Badegäste zur Belastung des Beckenwassers war wenig erkennbar. Die AOX-Konzentration lag mit ca. 230 µg/L deutlich unter dem Wert der Aufbereitung ohne NF (ca. 328 µg/L). Die THM-Konzentration blieb im ähnlichen Konzentrationsbereich wie bei der Aufbereitung mit UF-PAC (Pulver Aktivkohle). Der Frischwasserverbrauch blieb ebenso in der gleichen Größenordnung wie bei der Aufbereitung ohne NF (ca. 22,2 m³/Tag). Die Untersuchungen wurden bisher ohne Optimierung der Filtrationsparameter durchgeführt. Dafür sind Untersuchungen in einem folgenden Antrag vorgesehen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

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

Fazit

Im Rahmen dieses Projektes wurde die erste Phase der Untersuchungen zum Einsatz der NF für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser bearbeitet. Es wurden die für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung geeigneten NF-Membranen ausgewählt und in einer großtechnischen Anlage eingesetzt. Der Zusammenhang zwischen Beckenwasserqualität und Besucheranzahl, Rohwasserqualität und Frischwasserverbrauch wurde untersucht. Dabei wurden neben den Parametern DOC, THM und AOX auch weitere Parameter (z.B. gebundenes Chlor, Ionen, pH-Wert und mikrobiologische Parameter) betrachtet. Die Ergebnisse der Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers mit der Kombination von NF und UF zeigten, dass die DOC-Konzentration während des drei monatigen Betriebs bei der Konzentration des Frischwassers liegt. Das Frischwasser weist jedoch hohe DOC-Konzentrationen auf (ca. 3,0 mg/L). Der Eintrag der Badegäste zur Belastung des Beckenwassers war wenig erkennbar. Die AOX-Konzentration lag mit ca. 230 µg/L deutlich unter dem Wert der Aufbereitung ohne NF (ca. 328 µg/L). Die THM-Konzentration blieb im ähnlichen Konzentrationsbereich wie bei der Aufbereitung mit UF-PAC (Pulver Aktivkohle). Der Frischwasserverbrauch blieb ebenso in der gleichen Größenordnung wie bei der Aufbereitung ohne NF (ca. 22,2 m³/Tag). Die Untersuchungen wurden bisher ohne Optimierung der Filtrationsparameter durchgeführt. Dafür sind Untersuchungen in einem Folgeantrag (Phase II) vorgesehen. Die derzeitigen Ergebnisse zeigen auf, dass es möglich ist ein wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von Desinfektionsnebenprodukte zu entwickeln, dass gegenüber den derzeitig eingesetzten Verfahren ökonomische und ökologische Vorteile besitzt.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen	6
Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	8
Zusammenfassung	9
1 Einleitung	10
2 Verwendete Parameter und analytische Methoden	13
2.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit	13
2.2 Organische Inhaltstoffe	13
2.3 Freies-, gesamtes- und gebundenes Chlor	13
2.4 Trihalogenmethane (THM)	14
2.5 An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	14
2.6 THM- und AOX-Bildungspotential	14
2.7 Anionen (Ionenchromatographie)	14
2.8 Kationen (ICP-OES)	15
2.9 Zyto- und Genotoxizität	15
3 Membranauswahl und Vorversuche mit Schwimmbeckenwasser	15
3.1 Vorauswahl der chlorbeständigen Membranen	15
3.2 Schwimmbeckenwasseraufbereitung im ausgewählten Hallenbad	16
3.3 Untersuchungen mit der Flachkanalzellen-Anlage und Schwimmbeckenwasser	17
3.4 Permeabilität der Membranen bei unterschiedlichem Druck	18
3.5 Rückhalt von DOC, AOX und elektrischer Leitfähigkeit	19
4 Pilotversuche mit NF-Wickelmodulen im Hallenbad	21
4.1 Wickelmodul-Anlage	21
4.2 Feedwasser-Untersuchungen mit der Wickelmodul-Anlage	22
4.3 Rückhalt von DOC und AOX	22
4.4 Rückhalt von THM	24
4.5 DNP-Bildungspotential	24
5 Auswahl des Schwimmbads für den Betrieb der großtechnischen Anlage	25
5.1 Auswahl eines geeigneten Schwimmbades	25
5.2 Wasserqualität mit der vorhandenen Aufbereitung („IST-Zustand“)	26
5.2.1 Tagesprofile von Schwimm- und Nichtschwimmerbecken	26
5.2.2 Wochen- und Monatsprofile im Schwimm- und Nichtschwimmerbecken	29
5.2.3 Anorganische und chlorspezifische Parameter	31
5.2.4 Mikrobiologische Parameter	31
5.2.5 Zyto- und Genotoxizität	32
5.2.6 DNP-Bildungspotential	33

6	Großtechnische Anlage.....	33
6.1	Planung der Anlage.....	33
6.2	NF-Anlage.....	35
6.3	Betrieb der NF-Anlage.....	36
6.3.1	Anlagenbetrieb.....	36
6.3.2	Rückhalt von DOC, AOX und THM.....	37
6.4	Überwachung der Wasserqualität.....	38
6.4.1	Besucherzahl und DOC.....	38
6.4.2	DOC, THM und AOX.....	39
6.4.3	Anorganische und chlorspezifische Parameter.....	40
6.4.4	Mikrobiologische Parameter.....	41
6.4.5	Zyto- und Genotoxizität.....	41
6.5	Ökologische Bilanzierung.....	41
6.5.1	Chemikalien.....	42
6.5.2	Wasserqualität.....	43
6.5.3	Frischwasserverbrauch.....	43
6.5.4	Energieverbrauch.....	44
6.6	Ökonomische Bilanzierung.....	44
7	Fazit.....	45
8	Veröffentlichungen.....	46
9	Danksagung.....	46
10	Literaturverzeichnis.....	47
11	Anhang.....	49

Verzeichnis von Abbildungen und Tabellen

Abbildung 1.	Schema des Aufbereitungskreislaufs.....	12
Abbildung 2.	Fließschema der Flachkanalzellen-Anlage.....	18
Abbildung 3.	Permeabilität der Membranen NTR-7470pHT, SB90 und NP030 bei Filtration von Permeat aus der UF des Schwimmbeckenwassers ($p = 8$ bar; $v_{CF} = 0,22$ m/s; Filtrationszeit: $t = 284$ h; MWCO: NTR-7470pHT: 463 Da, SB90: 180 Da, NP030: 1343 Da).....	18
Abbildung 4.	Rückhalt von DOC bei den FKZ-Versuchen mit unterschiedlichen Membranen bei (a) $p = 6$ bar, (b) $p = 8$ bar, (c) $p = 10$ bar. $v_{CF} = 0,22$ m/s.....	19
Abbildung 5.	Konzentration von AOX in Feed und Permeat bei den FKZ-Versuchen mit unterschiedlichen Membranen bei (a) $p = 6$ bar, (b) $p = 8$ bar, (c) $p = 10$ bar. $v_{CF} = 0,22$ m/s.....	20
Abbildung 6.	Rückhalt von elektrischer Leitfähigkeit DOC bei den FKZ-Versuchen mit unterschiedlichen Membranen bei $p = 10$ bar, $v_{CF} = 0,22$ m/s.....	21
Abbildung 7.	Fließschema der Pilot-Anlage für Versuche mit Wickelmodulen.....	22
Abbildung 8.	Konzentration von DOC in Feed und Permeat bei den Versuchen mit der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90) während einer Betriebszeit von 6 Monaten.	23
Abbildung 9.	Konzentration von AOX in Feed und Permeat bei den Versuchen mit der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90) während einer Betriebszeit von 6 Monaten.	23
Abbildung 10.	SEC/OCD-Chromatogramm von Feed und Permeat der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90).	24
Abbildung 11.	Bildungspotential von THM und AOX in Feed und Permeat der Pilotanlage (Probenahme am 111. Betriebstag, DOC in Feed: 2,5 mg/L, DOC in Permeat: 0,2 mg/L).	25
Abbildung 12.	Tagesprofile von Besucherzahl und DOC (a) im Schwimmbecken und (b) im Nichtschwimmerbecken.....	27
Abbildung 13.	Tagesprofil der DOC- und THM-Konzentration im Schwimmbecken.....	28
Abbildung 14.	Tagesprofil der DOC- und AOX-Konzentration im Schwimmbecken.....	28
Abbildung 15.	Tagesprofil der DOC-Konzentration sowie der Konzentration an gebundenem Chlor im Schwimmbecken.	28
Abbildung 16.	Profil von Besucherzahl und DOC im Schwimmbecken über einen Zeitraum von drei Monaten.....	29
Abbildung 17.	Monatsprofil der DOC- und THM-Konzentrationen im Schwimmbecken (Strichlinie: 20 $\mu\text{g} /\text{L}$ THM, Grenzwert für THM nach DIN 19643-1).....	30
Abbildung 18.	Monatsprofil der DOC- und AOX-Konzentrationen im Schwimmbecken.....	31
Abbildung 19.	Simulation von Einsatz der NF-Anlage mit verschiedenen Teilströmen.....	34
Abbildung 20.	Die großtechnische NF-Anlage im Hallenbad A.	36
Abbildung 21.	DOC-Konzentration im Schwimmbecken, Permeat der UF und Permeat der NF.	37
Abbildung 22.	AOX-Konzentration im Schwimmbecken, Permeat der UF und Permeat der NF.	38
Abbildung 23.	Rückhalt von THM durch der NF-Anlage (Feed: Permeat von UF nach Zugabe von Antiscalant und Natriumbisulfit).....	38
Abbildung 24.	Profil von Besucherzahl und DOC im Schwimmbecken nach Installation der NF-Anlage.	39

Abbildung 25. Zwei Monatsprofil von DOC und THM im Schwimmbeckenwasser (Strichlinie: 20 µg THM /L, Grenzwert für THM aus DIN 19643).....	40
Abbildung 26. Zwei Monatsprofil von DOC und AOX im Schwimmbeckenwasser.	40
Tabelle 1. Charakterisierung der ausgewählten chlorbeständigen Membranen (Herstellerangaben und eigene Messungen ¹⁾).	16
Tabelle 2. Technische Daten des Hallenbads.....	16
Tabelle 3. Analyse des verwendeten Feeds für die Vorversuche.....	17
Tabelle 4. Analyse des Feedwassers, Wickelmodul-Versuche.	22
Tabelle 5. THM-Konzentration in Feed und Permeat bei den Pilotversuchen mit der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90).	24
Tabelle 6. Anorganische und chlorspezifische Parameter im Schwimmbecken.	31
Tabelle 7. Mikrobiologische Wasserqualität im Beckenwasser.	32
Tabelle 8. Maximale Bildungspotentiale von THM und AOX.	33
Tabelle 9. Betriebsdaten der NF-Anlage.....	34
Tabelle 10. Anorganische und chlorspezifische Parameter im Schwimmbecken.	41
Tabelle 11. Mikrobiologische Wasserqualität im Beckenwasser nach Inbetriebnahme der NF- Anlage.....	41
Tabelle 12. Dosierung von Chemikalien (Verbrauch für 4 h/Tag Betrieb).....	43
Tabelle 13. Mittelwerte ausgewählter Parameter zum Vergleich verschiedener Möglichkeiten der Schwimmbeckenwasseraufbereitung.	43

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

AOX	An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene
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
FKZ	Flachkanalzellen-Anlage
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KBE	Koloniebildende Einheiten
L _B	Belastungseintrag durch die Badegäste
LC	Kontrolle des Flüssigkeitsstands im Tank
M	Pumpe
MWCO	Trenngrenze der Membran (<i>Molecular weight cut-off</i>)
NF	Nanofiltration
PAC	Pulver- Aktivkohle
PES	Polyethersulfon
PI	Druckanzeige
Q _{AB}	Aufbereitungsvolumenstrom
Q _{FW}	Frischwasservolumenstrom
SAK ₂₅₄	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
TI	Temperaturanzeige
UBA	Umweltbundesamt
UF	Ultrafiltration
UO	Umkehrosmose
V _{CF}	Crossflow-Geschwindigkeit
WI	Messung der Masse
y _{NF}	Teilstrom von Q _{AB} aufbereitet mit Nanofiltration

Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen war einerseits die gesundheitliche Sicherheit und die Zufriedenheit der Badegäste zu erhöhen und andererseits die Effizienz des Systems bezüglich des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs zu verbessern. Eine ungenügende Schwimmbeckenwasseraufbereitung kann sich auf die Betriebskosten von Schwimmbädern negativ auswirken und belastet zudem die Umwelt aufgrund der Abwasserbelastung mit Desinfektionsnebenprodukten (DNP), des zusätzlichen Frischwasserverbrauchs zur Einhaltung geforderter Grenzwerte und des Energieverbrauchs für das Aufheizen zugesetzten Frischwassers auf Beckenwassertemperatur.

Im Rahmen dieses Projektes wurde die erste Phase der Untersuchungen zum Einsatz der Nanofiltration (NF) für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser bearbeitet. Die ersten Untersuchungen dienten der Auswahl von für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung geeigneter NF-Membranen. 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. Dabei wurden neben den Parametern gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), Trihalogenmethane (THM) und an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) auch weitere Parameter (z.B. gebundenes Chlor, Ionen, pH-Wert und mikrobiologische Parameter) untersucht. Anschließend wurde die Kombination der Ultrafiltration (UF) und NF zum ersten Mal im großtechnischen Maßstab (gesamter Wasserkreislauf eines Hallenbades) realisiert und mit der Aufbereitung ohne NF verglichen. Dabei standen insbesondere die Minimierung gelöster DNP und die Optimierung des Frischwasser- und Energieverbrauchs im Vordergrund der Untersuchungen.

Untersuchungen mit einer Laboranlage (Flachkanalzellen-Anlage) zeigten, dass NF-Membranen einen hohen Anteil an den DNP-Präkursoren (80 – 90 % von DOC und AOX) zurückhalten können. Mittels Massenbilanzen wurde berechnet, dass bereits eine Aufbereitung von 1,5 % des gesamten Wasservolumenstroms mittels NF eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität ermöglicht. Die Anwesenheit von freiem Chlor (< 0,6 mg/L) über längere Zeiträume (ca. 6 Monate) zeigte keine Wirkung, weder auf die Membranleistung, noch auf den Membranrückhalt. Die Membranen zeigten jedoch eine deutlich niedrigere Permeabilität im Vergleich zu den oft verwendeten nicht-chlorbeständigen Polyamid-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 für die Elimination des vorhandenen freien Chlors. Damit kann eine gute Filtrationsleistung gewährleistet werden und aufgrund der deutlich besseren Permeabilität der Energieverbrauch verringert werden.

Die Ergebnisse der Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers mit der Kombination von NF und UF zeigten, dass die DOC-Konzentration während des drei monatigen Betriebs bei der Konzentration des Frischwassers liegt. Das Frischwasser weist jedoch hohe DOC-Konzentrationen auf (ca. 3,0 mg/L). Der Eintrag der Badegäste zur Belastung des Beckenwassers war wenig erkennbar. Die AOX-Konzentration lag mit ca. 230 µg/L deutlich unter dem Wert der Aufbereitung ohne NF (ca. 328 µg/L). Die THM-Konzentration blieb 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 m³/Tag). Die Untersuchungen wurden bisher ohne Optimierung der Filtrationsparameter durchgeführt. Dafür sind Untersuchungen im Fortsetzungsantrag (Phase II) vorgesehen.

1 Einleitung

Schwimmen und Baden sind beliebte Freizeitbeschäftigungen, die einen hohen gesundheitsfördernden und -vorsorgenden Stellenwert für die Bevölkerung besitzen. Aufgrund des hohen öffentlichen Interesses kommt dem Baden eine große gesundheitspolitische Bedeutung zu. Gleichzeitig bedeuten öffentliche Bäder für die Kommunen aufgrund hoher Wasser- und Energiekosten häufig eine große finanzielle Belastung. 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 durch bzw. über den Badegast ins Wasser gelangen. Das Schwimmbeckenwasser muss kontinuierlich aufbereitet und ins Becken zurückgeführt werden. Die hygienische Sicherheit der Badegäste wird bei der Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser durch den Zusatz chlorhaltiger Chemikalien (z. B. Chlorgas und Chlorbleichlaug sowie in Ausnahmefällen Chlordioxid) gewährleistet. Reaktionen des Chlors mit im Wasser befindlichen gelösten Substanzen können jedoch zu einer unerwünschten Chlorzehrung sowie zur Bildung potenziell reizender oder toxischer Desinfektionsnebenprodukte (DNP) führen [1, 2]. Die bekanntesten organischen DNP sind z. B. die Trihalogenmethane (THM).

Eine ungenügende Schwimmbeckenwasseraufbereitung kann sich auf die Betriebskosten von Schwimmbädern negativ auswirken und belastet zudem die Umwelt aufgrund der Abwasserbelastung mit DNP, des zusätzlichen Frischwasserverbrauchs zur Einhaltung geforderter Grenzwerte und des Energieverbrauchs für das Aufheizen zugesetzten Frischwassers auf Beckenwassertemperatur. Die Ergebnisse des BMBF-Forschungsverbundvorhabens „Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht“ zeigten, dass eine weitere Optimierung der Schwimmbeckenwasseraufbereitung zu einer besseren und effizienteren Reduzierung von DNP im Beckenwasserkreislauf führen kann [3].

Ziele und Verfahren der Schwimmbeckenwasseraufbereitung werden in Deutschland in der DIN 19643 geregelt [4-7]. Teil 1 beschreibt „Allgemeine Anforderungen“, beispielsweise an die Wasserqualität, das hydraulische System sowie an Planung und Konstruktion der Becken und der Technik- und Nebenräume. Die Teile 2 bis 4 behandeln mögliche Aufbereitungskombinationen, die alle auf den Verfahren Flockung, Filtration und Chlorung basieren und zusätzlich Adsorptions- oder Oxidationsstufen enthalten. Seit einigen Jahren werden durch den Einsatz der Ultrafiltration (UF) in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung als Ersatz des Sandfilters gute Ergebnisse erzielt [8]. UF-Membranen neigen in geringerem Maß zur Verkeimung und zur Speicherung von DNP-Präkursoren und bieten somit eine verbesserte hygienische Sicherheit [9]. Die Verfahrenskombination mit UF wurde in der Neuauflage der DIN 19643 im Jahr 2012 hinzugefügt.

Die UF wird in Kreislaufaufbereitung in Schwimmbädern in Deutschland und wenigen weiteren europäischen Ländern vermehrt eingesetzt. Derzeit gibt es schon mehrere erfolgreiche Anwendungen mit dieser Konfiguration [8, 10]. Von Pilotanlagen abgesehen, werden alle UF-Anlagen mit In/Out-Membranen aus Polyethersulfon (PES) betrieben. Bereits seit Ende der 1990iger Jahre wird das Spülabwasser aus der Schwimmbad-Kreislaufiltration wiederverwendet. Die Abwässer werden gesammelt, Pulver-Aktivkohle (PAC) zu dosiert, über eine UF vorgereinigt, durch eine Umkehrosmose (UO) entsalzt, wieder aufgehärtet und als Zusatzwasser zurück in den Kreislauf gegeben. Ein Großteil der betriebenen UF-Anlagen zur Kreislaufaufbereitung ist einstufig aufgebaut. Seit einigen Jahren werden auch zweistufige Anlagen installiert. Bei den zweistufigen Aufbereitungen wird das Spülabwasser der ersten, grö-

ßer dimensionierten UF-Stufe über eine zweite, kleinere UF aufbereitet und zurück in den Schwallwasserbehälter geführt. Der zweistufige Aufbau dient dazu, die benötigten Spülwassermengen zu verringern. Ein- und zweistufige Aufbereitungen wurden in die neue DIN 19643 als eigenständiger Teil 4 aufgenommen [7].

UF-Membranen können nur einen geringen Anteil der gelösten Substanzen aus dem Wasser entfernen. Für die weitere vollständigere Eliminierung von gelösten unerwünschten Verbindungen muss die UF mit einem weiteren Verfahren kombiniert werden. Verschiedene Untersuchungen beschreiben die Nanofiltration (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 Schwimmbad 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 UO Membranen. Die Entwicklung chlorbeständiger NF-Membranen lässt diese Technik seit einigen Jahren auch für die Minimierung von DNP bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung interessant erscheinen.

Im Rahmen dieses Vorhabens sollte erstmals eine neue Verfahrenskombination zur Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser untersucht werden. Die Kombination von UF mit NF in einem variablen, belastungsorientierten Teilstrom, verbunden mit einer Rückspülwasseraufbereitung (vereinfachtes Schema siehe Abbildung 1), soll einerseits die gesundheitliche Sicherheit und die Zufriedenheit der Badegäste erhöhen und andererseits die Effizienz des Systems bezüglich des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs verbessern. Die Aufbereitung mit der Verfahrenskombination sollte für ein gesamtes Schwimmbecken in großtechnischem Maßstab realisiert werden.

Durch den Einsatz dieses Verfahrens sollten folgende Ziele erreicht werden:

- a) Eine hohe Effizienz des Schwimmbeckenwasseraufbereitungssystems durch
 - die Rückführung des Rückspülwassers aus der ersten UF-Stufe in den Prozess („Reuse“; Wasserersparnis),
 - eine daraus folgende Reduzierung 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 Besucherzahlen (belastungsorientierte Aufbereitung).
- 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 Schwimmbadaufbereitungstechnik durch sehr kompakte Bauweise (relevant insbesondere bei Neubauten).

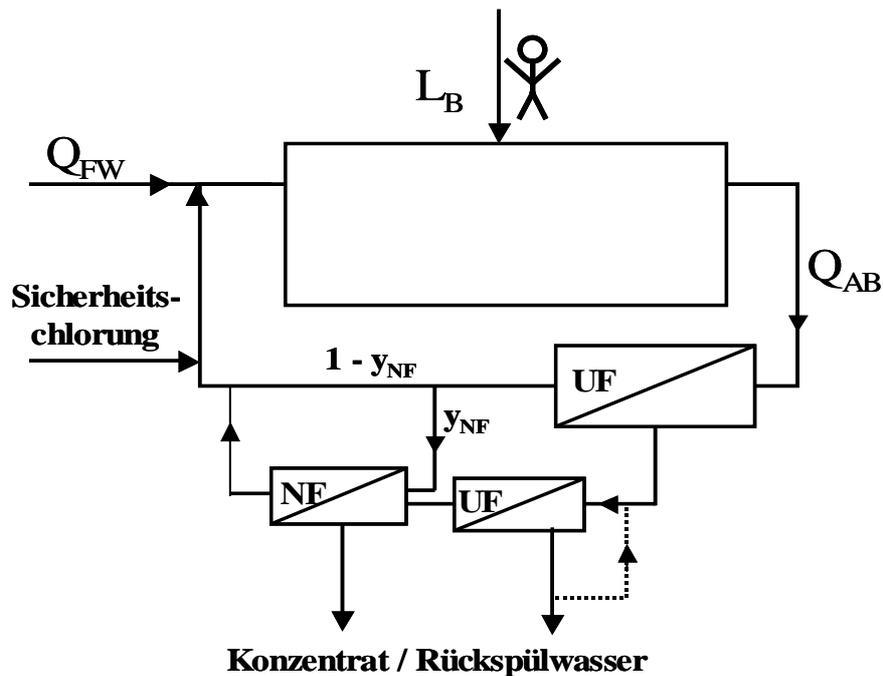


Abbildung 1. Schema des Aufbereitungskreislaufs. Q_{FW} : Frischwasservolumenstrom; Q_{AB} : Aufbereitungsvolumenstrom; y_{NF} : Teilstrom von Q_{AB} , der zusätzlich zum Rückspülwasser nanofiltriert wird; L_B : Belastungseintrag durch die Badegäste.

Zu Beginn des Projektes wurden Vorversuche mit unterschiedlichen NF-Membranen mit einer Flachkanalzellen(FKZ)-Anlage durchgeführt. Dabei sollten geeignete NF-Membranen für die Pilotversuche ausgewählt werden. Außerdem dienten die Ergebnisse der Abschätzung der Performance der im Realmaßstab zu verwendenden Wickelmodule unter Schwimmbeckenwasserbedingungen sowie der Dimensionierung der geplanten Pilotanlage. Die Expertise und bereits durchgeführte Arbeiten der Firma W.E.T. auf dem Gebiet der Schwimmbeckenwasseraufbereitung ermöglichten die Durchführung der Pilotversuche an einer bereits existierenden Anlage zur Rückspülwasseraufbereitung (bislang: UF-UO) in einem Hallenbad (Hallenbad A). Die dort eingebauten UO-Module wurden für die Vorversuche kurzzeitig durch NF-Module ersetzt. Die für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung wichtigen physikalisch-chemischen Parameter wurden in den erforderlichen zeitlichen Abständen überprüft. THM und an Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) wurden als Indikatorparameter der DNP-Bildung und ihrer Präkursoren aufgenommen und regelmäßig untersucht.

Die auf den Laborergebnissen aufbauende Dimensionierung und Pilotierung der Pilotanlage 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 dem DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut (EBI) durchgeführt. Die Pilotanlage wurde von W.E.T gebaut und im Hallenbad A installiert. Die Anlage sollte im Rahmen des Projektes mit den ausgewählten Membranen betrieben werden und dabei einen gesamten Beckenkreislauf aufbereiten.

Abschließend wurde das Potential der untersuchten Verfahrenskombination hinsichtlich einer Reduzierung des Energie- und Wasserverbrauchs in dem entsprechenden Bad anhand der über den Versuchszeitraum gesammelten Daten quantifiziert.

In dem hier vorgelegten Bericht (Förderzeitraum 18 Monate mit kostenneutraler Verlängerung auf 27 Monate) wurden die im Arbeitsplan vorgesehenen Untersuchungen durchgeführt. Wenn es als notwendig oder sinnvoll erschien, wurden zusätzliche Untersuchungen vorgenommen.

Ein Dauerbetrieb der Großanlage von einem Jahr zur Optimierung der Betriebsparameter, die Auswertung der Daten und die Berechnung des Energie- und Wasserverbrauchs (Arbeitspaket G und I, Fortsetzungsantrag) sind für den zweiten Teil des Projekts vorgesehen.

2 Verwendete Parameter und analytische Methoden

2.1 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit

Die Messung des pH-Wertes erfolgte mit unterschiedlichen Elektroden und Messgeräten der Firma WTW. Die in diesem Projekt gezeigten Werte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf eine Temperatur von 25°C.

Die elektrische Leitfähigkeit der Proben wurde mit verschiedenen Messgeräten der Firma WTW bestimmt. Die Mess-Elektroden beinhalten einen Temperatursensor. Die angegebenen Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 25°C.

2.2 Organische Inhaltstoffe

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC): Die DOC-Konzentration wurden mit zwei unterschiedlichen Messgeräten durchgeführt: TOC-Analysegerät der Firma Sievers (Modell 800); Shimadzu Total Carbon Analyzer TOC-VSCN-Gerät. Bei beiden Verfahren lag die Bestimmungsgrenze bei 0,2 mg/L.

Größenausschlusschromatographie mit online-DOC-Detektion: Zur Charakterisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe in Feed und Permeat wurden 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 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 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 – 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 Chlor gesamt und freiem Chlor gebildet.

2.4 Trihalogenmethane (THM)

Trihalogenmethane (THM) sind organische Verbindungen, die eine Indikatorfunktion für die Belastung des Schwimmbadeadewassers mit organischen DNP haben. Neben dem Hauptprodukt Chloroform liegen weitere THM-Verbindungen, z.B. Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform vor, die jedoch in deutlich niedrigeren Konzentrationen als Chloroform analysiert werden. Die THM-Konzentration wird als Summe der analysierten unterschiedlichen THM, berechnet als Chloroform, angegeben (DIN 19643-1 [4]). Der Grenzwert 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 (Vorlage des Salzes im Glasgefäß).

Die Bestimmung der THM-Konzentration erfolgte mittels Gaschromatographie mit EC-Detektion (EC: *electron capture*) mit dem *Purge and Trap*-Verfahren (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 zwischen 0,2 und 0,5 µg/L.

2.5 An Aktivkohle adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)

Der Parameter AOX zählt zu den Gruppenparametern. 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 Natriumsulfit versetzt, um das vorhandene freie Chlor zu reduzieren und so eine weitere Reaktion zu unterbinden. Es wurde jeweils ein pH-Wert < 2 eingestellt. Dazu wurden die Permeat-Proben (NF) jeweils 1:2, das Rohwasser und die Feed-Proben jeweils 1:5 mit entmineralisiertem 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 %.

2.6 THM- und AOX-Bildungspotential

Das maximale Bildungspotential (BP) von AOX und THM in Permeat und Feed (Versuche mit der Pilotanlage) 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 dosiert. Nach einer Reaktionszeit von $t = 46 \pm 2 \text{ h}$ bei Raumtemperatur ($T = 21 \pm 1 \text{ °C}$) 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.

2.7 Anionen (Ionenchromatographie)

Die Quantifizierung der Anionen erfolgte mittels Ionenchromatographie (IC) mit 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 0,5 mg/L, die Standardabweichung bei 5 % für alle untersuchten Anionen. Die Kalibrierung erfolgte jeweils zwischen 0,1 und 100 mg/L.

2.8 Kationen (ICP-OES)

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.

2.9 Zyto- und Genotoxizität

Die Zyto- und Geno-Toxizität wurde 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 mit nativen Wasserproben und ebenfalls mit aufkonzentrierten Wasserproben durchgeführt. Dafür wurden eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit MTBE (ausschreiben) (Extraktionsfaktor = 10.000:1) vorgenommen.

3 Membranauswahl und Vorversuche mit Schwimmbeckenwasser

Zunächst wurden in Vorversuchen geeignete NF-Membranen ausgewählt. Aufbauend auf dem bisherigen Kenntnisstand zu den auf dem Markt vorhandenen chlorbeständigen NF-Membranen, wurden ebenfalls verfügbare Neuentwicklungen in die Versuchsplanung miteinbezogen. Die endgültige Auswahl der geeignetsten Membranen erfolgte auf Grund von Berechnungen und Herstellerangaben sowie auf Basis der Ergebnisse der Vorversuche zur Bestimmung der Membranparameter an einer FKZ-Anlage. Als Auswahlkriterium wurden die Chlorbeständigkeit, die Permeabilität und der Rückhalt von DOC, AOX und elektrischen Leitfähigkeit herangezogen.

3.1 Vorauswahl der chlorbeständigen Membranen

Im Schwimmbeckenwasser wird kontinuierlich Chlor dosiert, um die Anforderung, entsprechend DIN 19643-1, von 0,3 mg/L freiem Chlor zu gewährleisten. Allerdings kann man im Beckenwasser oftmals auch höhere Konzentrationen, zwischen 0,3 und 0,6 mg/L freies Chlor, finden [4]. Die Beständigkeit der Membranen gegenüber Chlor stellt damit ein wichtiges Auswahlkriterium dar. Es gibt derzeit wenige gewerbliche chlorbeständige NF-Membranen auf dem Markt. In Tabelle 1 werden die chlorbeständigen Membranen, die für die Vorauswahl berücksichtigt wurden, aufgelistet. Aufgrund der schwierigen Verfügbarkeit der GE-Membran, wurde sie für die weiteren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Obwohl es keine Hersteller-Angabe der NP030-Membran gibt, ist eine gute Chlorbeständigkeit aufgrund des eingesetzten Materials (Polyethersulfon) zu erwarten.

Tabelle 1. Charakterisierung der ausgewählten chlorbeständigen Membranen (Herstellerangaben und eigene Messungen¹⁾).

Hersteller	Membran	Cl ₂ -Toleranz Ppm	Trenngrenze (MWCO) ¹⁾ Da	NaCl-Rückhalt %	Material
Trisep	SB90	1	180	85	Celluloseacetat
GE	OSMO-BEV-NF-FF	1	n.b. ³⁾	60	Celluloseacetat
	CK-Series	1	n.b. ³⁾	k. A. ²⁾	Celluloseacetat
Nitto Denko (Hydranautics)	NTR-7470pHT	10	463	k. A. ²⁾	Sulfonierte Polyethersulfon
	NP010	k. A. ²⁾	n.b. ³⁾	10	Polyethersulfon
Microdyn- Nadir	NP030	k. A. ²⁾	1343	30	Polyethersulfon

¹⁾ Die Bestimmungen der Trenngrenzen der Membranen wurden mit Modellsubstanzen in der Flachkanalzellen-Anlage durchgeführt (T = 25°C, p = 10 bar, v_{CF} = 0,22 m/s)

²⁾ k. A.: keine Angabe

³⁾ n. b.: nicht bestimmt

Drei Membranen verschiedener Hersteller und Materialien, SB90, NTR-7470pHT und NP030, wurden für die Versuche im Labormaßstab eingesetzt.

3.2 Schwimmbeckenwasseraufbereitung im ausgewählten Hallenbad

Die Versuche wurden in einem öffentlichen Hallenbad durchgeführt. Das Hallenbad besteht aus einem Mehrzweckbecken (Schwimmbecken) und einem Lehrschwimmbecken (Nichtschwimmerbecken) und hat ein gesamtes Wasservolumen von 816,8 m³. Der gesamte Volumenstrom im Aufbereitungssystem beträgt 135 m³/h. Ausführliche technische Daten der beiden Becken sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2. Technische Daten des Hallenbads.

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

Die Aufbereitung des Kreislaufwassers entspricht der in DIN 19643-4 beschriebenen Verfahrenskombinationen PAC-UF [7], die das aufbereitete und ultrafiltrierte Schwimmbeckenwasser als Feed für die FKZ-Anlage zur Verfügung stellen.

Die Aufbereitungsanlage selbst besteht aus zwei Stufen, einer Vorfiltrationsstufe zur Entfernung von Grobpartikeln größer 200 µm und der UF zur Entfernung jeglicher partikulärer Wasserinhaltsstoffe zwischen 200 – 0,02 µm. Die Vorfilterstufe dient dem Schutz der Membranhohlfaserkapillaren. Sie enthält sechs parallel betriebene Scheibenfilter. Die Ultrafiltration besteht aus insgesamt 15 Ultrafiltrations-Modulen mit einer Gesamt-Membranfläche von 750 m². Die UF-Module sind in drei Straßen angeordnet und bieten damit die Möglichkeit der 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, wird dem Rohwasser bei Bedarf eine PAC-Suspension zugegeben.

Zur besseren Entfernbarkeit von kolloiddispersen Stoffen wird vor der Anlage ein aluminium- und eisenhaltiges Flockungsmittel zu dosiert.

Dem Filtrat werden vor dem Wiedereintritt in das Becken noch Schwefelsäure, zur Regulierung des pH-Wertes, sowie Chlor, zur Beckenwasserdesinfektion, zugegeben. Diese Zugabe erfolgt automatisch und wird durch ein für jeden Beckenzulauf separates Messregelsystem kontrolliert.

Der durch die Spülverluste entstehende Frischwassernachspeisebedarf wird durch Leitungswasser wie auch durch recyceltes Spülabwasser, welches von einer Spülabwasseraufbereitungsanlage produziert wird, gedeckt.

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

3.3 Untersuchungen mit der Flachkanalzellen-Anlage und Schwimmbeckenwasser

Die Vorversuche wurden mit einer Edelstahl-FKZ-Anlage durchgeführt. Die FKZ-Anlage besteht aus 6 Flachkanalzellen (Abbildung 2) mit einer Membranfläche von jeweils 4 cm x 20 cm (0,008 m²), die parallele Untersuchungen mit verschiedenen Membranen ermöglichen. Die Flachkanalzellen wurden im Crossflow betrieben, wobei ein Spacer im Feedkanal mit einer Dicke von 22 mil (0,84 mm) ähnliche Strömungsverhältnisse, wie sie in Wickelmodulen auftreten, erzeugt. Der transmembrane Druck und die Crossflow-Geschwindigkeit ($v_{CF} = 0,22$ m/s) wurden über ein Bypassventil und zwei Konzentratventile eingestellt. Der Permeatfluss wurde gravimetrisch bestimmt. Permeat und Feed wurden regelmäßig beprobt, um den Rückhalt der NF-Membranen zu bestimmen. Die Versuche mit den ausgewählten drei Membranen wurden mit $p = 6, 8$ und 10 bar durchgeführt. Die Zusammensetzung des Feeds für die Untersuchungen mit der FKZ-Anlage ist in Tabelle 3 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zusammengestellt.

Tabelle 3. Analyse des verwendeten Feeds für die Vorversuche.

Parameter	Einheit	Mittelwert (n = 13)	Min.	Max.
Temperatur	°C	29,1	26,7	29,6
pH		7,3	7,2	7,5
el. Leitfähigkeit	µS/cm	700	683	728
DOC	mg/L	3,3	3,0	3,5
THM	µg/L	15	11	18
AOX	µg/L	398	354	464
Ca ²⁺	mg/L	112	107	116
Na ⁺	mg/L	21	19	22
Cl ⁻	mg/L	114	99	148
SO ₄ ²⁻	mg/L	190	169	253
Freies Chlor	mg/L	0,25	0,18	0,35

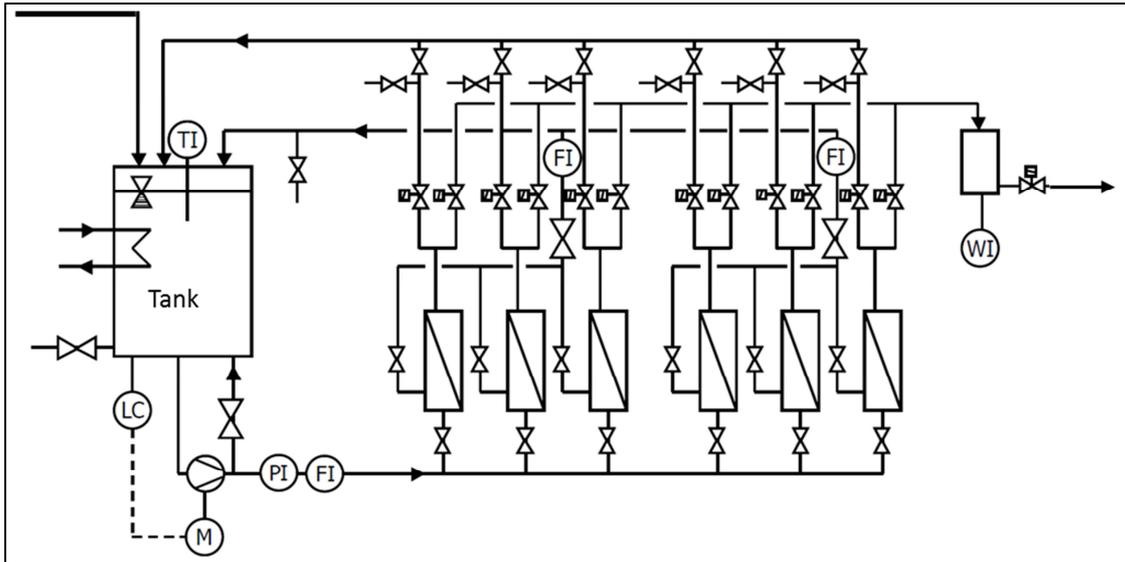


Abbildung 2. Fließschema der Flachkanalzellen-Anlage. LC: Kontrolle des Flüssigkeitsstands im Tank; M: Pumpe; TI: Temperaturanzeige; PI: Druckanzeige; FI: Flussmesser; WI: Messung

3.4 Permeabilität der Membranen bei unterschiedlichem Druck

Die Untersuchungen zeigten, dass chlorbeständige NF-Membranen eine deutlich niedrigere Permeabilität im Vergleich zur üblich eingesetzten nicht-chlorbeständigen Polyamid-NF-Membranen aufweisen. In Abbildung 3 ist beispielsweise der Verlauf der Permeabilität der drei Membranen jeweils in Doppelbestimmung bei einem Druck von $p = 8$ bar dargestellt.

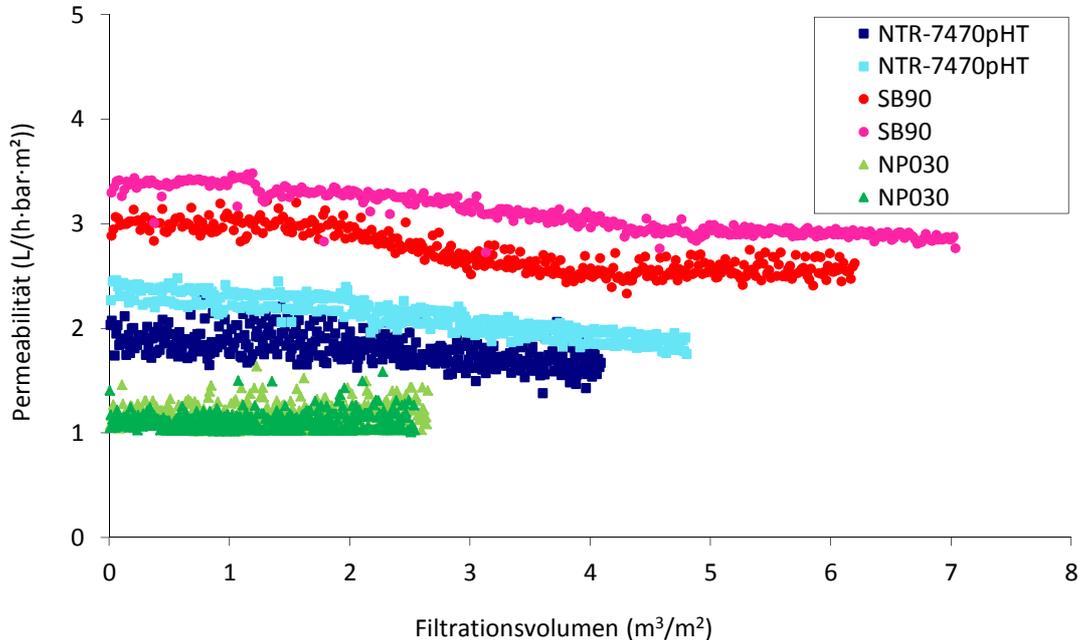


Abbildung 3. Permeabilität der Membranen NTR-7470pHT, SB90 und NP030 bei Filtration von Permeat aus der UF des Schwimmbeckenwassers ($p = 8$ bar; $v_{CF} = 0,22$ m/s; Filtrationszeit: $t = 284$ h; MWCO: NTR-7470pHT: 463 Da, SB90: 180 Da, NP030: 1343 Da).

Die Permeabilität von NP030 war deutlich niedriger im Vergleich zu den beiden anderen Membranen, obwohl NP030 eine größere Trenngrenze aufweist. Die NTR-7470pHT-Membran zeigte eine mittlere Permeabilität, aber der Wert nahm kontinuierlich ab. Dies kann ein Hinweis auf Membranfouling sein, was aber nicht im Detail untersucht wurde. Die SB90-

Membran hat die kleinste Trenngrenze, zeigte aber die höchste Permeabilität. Es ist deutlich zu sehen, dass die Trenngrenze keinen Zusammenhang mit der Permeabilität der hier untersuchten NF-Membranen aufweist. Die Permeabilität einer NF-Membran hängt vor allem vom Membranmaterial, den Membranoberflächeneigenschaften und der Herstellung ab. Die SB90-Membran hat bei gleichem transmembranen Druck einen deutlich höheren Permeatfluss. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit den Versuchen bei 6 und 10 bar erhalten.

3.5 Rückhalt von DOC, AOX und elektrischer Leitfähigkeit

Permeat und Feed wurden bei allen Versuchen regelmäßig beprobt, um den Rückhalt der NF-Membranen zu bestimmen. Die DOC-Konzentration im Feed war während des Zeitraums relativ konstant (3 bis 3,5 mg/L). Die Membranen NTR-7470pHT und SB90 wiesen einen sehr ähnlichen Rückhalt des DOC bei dem untersuchten Drücken auf (Abbildung 4). Beide hielten zwischen 80 und 90 % des DOC zurück. Lediglich am Anfang des Versuches bei 6 bar, war der DOC-Rückhalt etwas niedriger (ca. 70 %). Hingegen zeigte die NP030-Membran einen relativ niedrigen DOC-Rückhalt, was auf Grund der größeren Trenngrenze zu erwarten war. Allerdings zeigte diese Membran einen erhöhten Rückhalt im Laufe der Versuche und bei erhöhtem Druck. Bei 10 bar ergab sich ein DOC-Rückhalt von ca. 80 %.

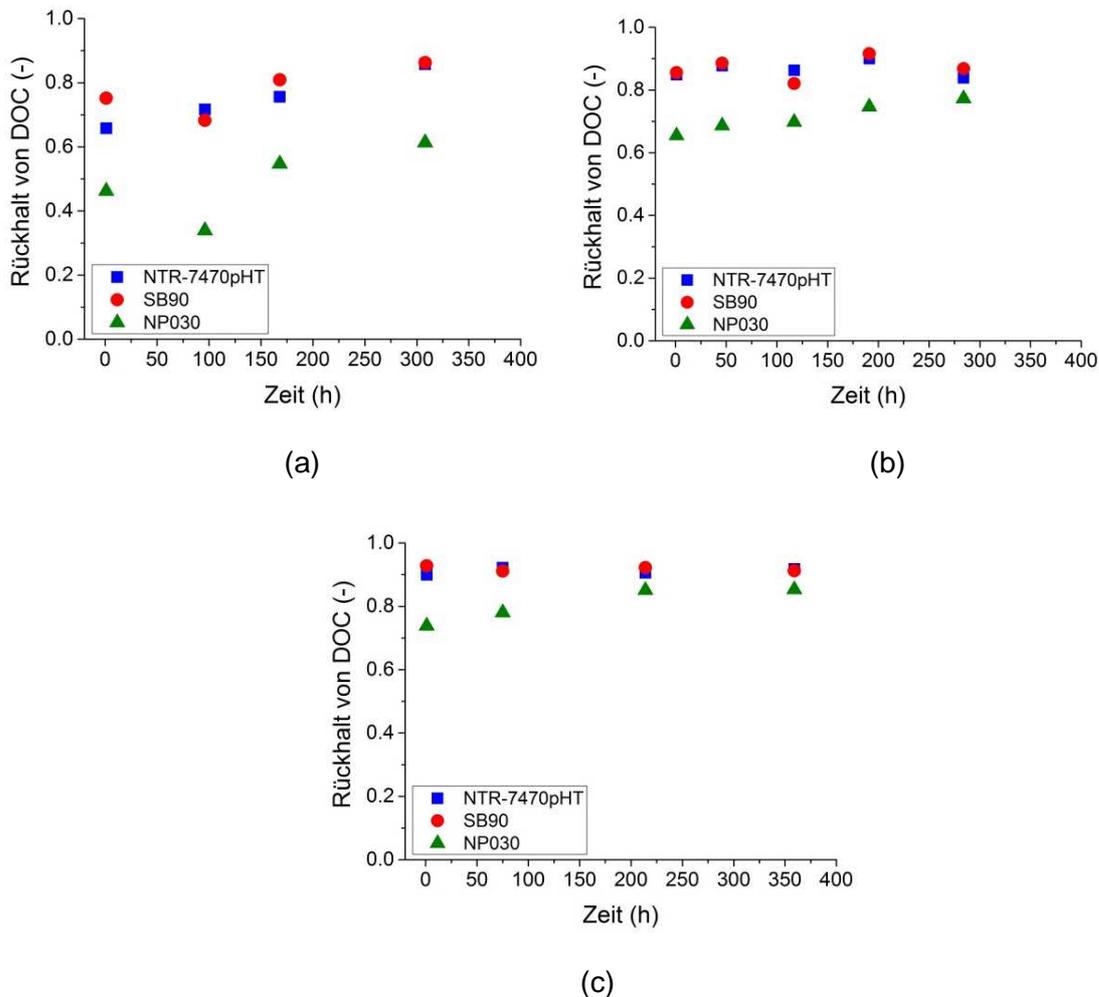


Abbildung 4. Rückhalt von DOC bei den FKZ-Versuchen mit unterschiedlichen Membranen bei (a) p = 6 bar, (b) p = 8 bar, (c) p = 10 bar. $v_{CF} = 0,22$ m/s.

Der Verlauf der AOX-Konzentration in Feed und Permeat bei verschiedenen Drücken ist in Abbildung 5 dargestellt. Die NTR-7470pHT- und SB90-Membranen zeigten einen höheren

AOX-Rückhalt (über 80 %) als die NP030-Membran. Dieser Verlauf zeigte sich auch bei den DOC-Konzentrationen. Das deutet daraufhin, dass die meisten DNP-Präkursoren durch die NF zurückgehalten werden können.

Der THM-Rückhalt wurde bei den Vorversuchen nicht bestimmt, da eine geeignete Probenahme für die flüchtigen THM nicht durchführbar war. Die Untersuchung des THM-Rückhalts konnte allerdings bei den Versuchen mit der Pilotanlage (Wickelmodule-Anlage) vorgenommen werden.

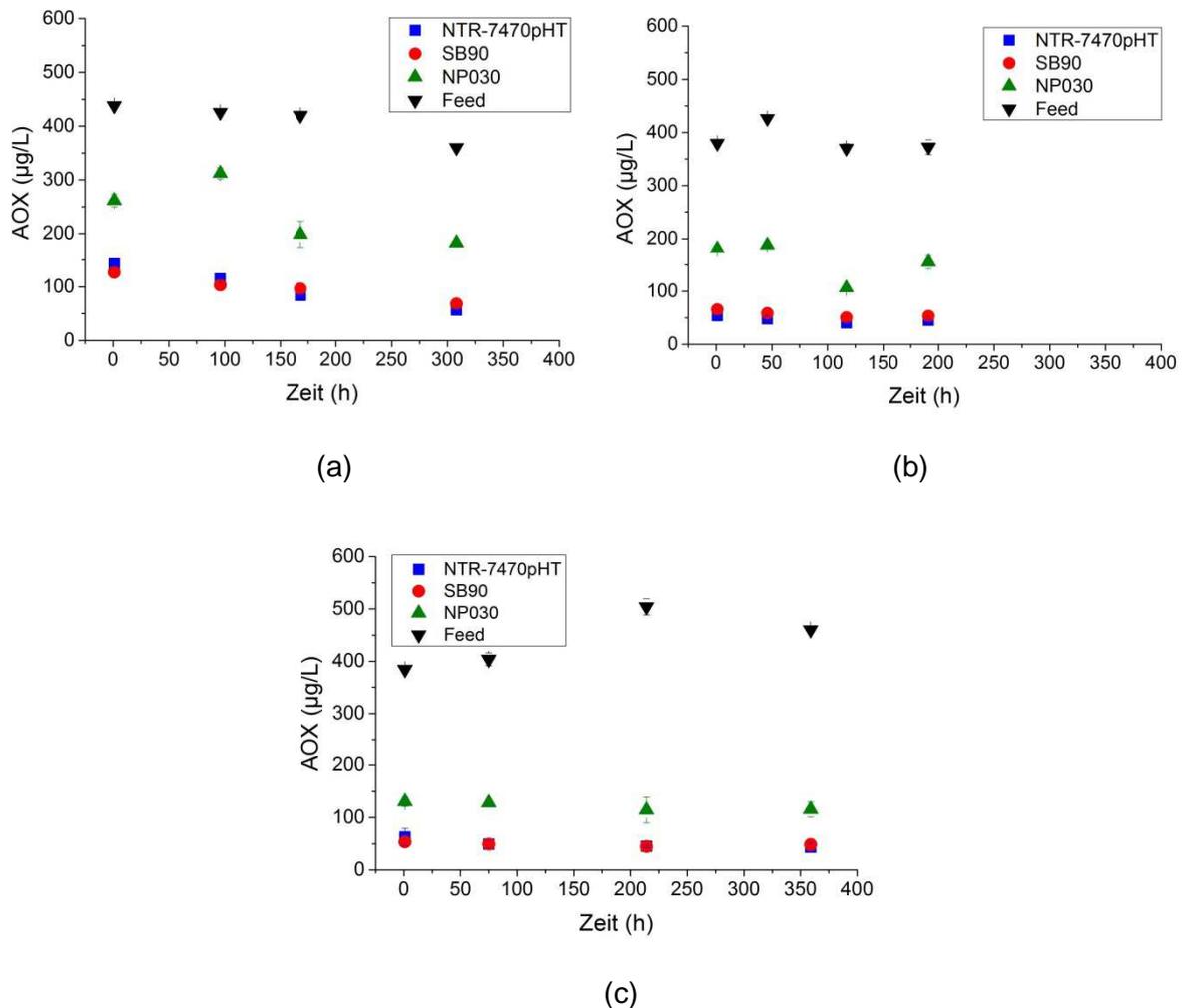


Abbildung 5. Konzentration von AOX in Feed und Permeat bei den FKZ-Versuchen mit unterschiedlichen Membranen bei (a) $p = 6$ bar, (b) $p = 8$ bar, (c) $p = 10$ bar. $v_{CF} = 0,22$ m/s.

Neben der Bestimmung der organischen Summenparameter DOC und AOX wurde ebenfalls der Rückhalt der Ionen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Das Schwimmbeckenwasser hat eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit wie das Leitungswasser vor Ort (ca. $700 \mu\text{S}/\text{cm}$). Der Rückhalt der Ionen (elektrische Leitfähigkeit) zeigte, dass die SB90-Membran mit der kleinsten Trenngrenze den höchsten Rückhalt aufwies (Abbildung 6).

Zusammenfassend kann man feststellen, dass Chlor (gemessen als freies Chlor, $0,18$ bis $0,35 \text{ mg}/\text{L}$) kaum Einfluss auf den Rückhalt und auf die Filtrationsleistung der chlorbeständigen NF-Membranen hatte. Der hohe Rückhalt der AOX-Verbindungen weist darauf hin, dass die meisten DNP-Präkursoren zurückgehalten werden können. Die SB90-Membran zeigte

die höchste Permeabilität und auch den besten Rückhalt. Deshalb wurde diese Membran für die Pilotversuche mit Wickelmodulen ausgewählt.

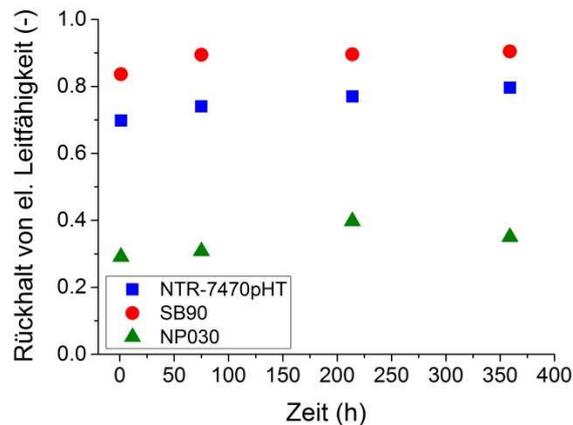


Abbildung 6. Rückhalt von elektrischer Leitfähigkeit DOC bei den FKZ-Versuchen mit unterschiedlichen Membranen bei $p = 10$ bar, $v_{CF} = 0,22$ m/s.

4 Pilotversuche mit NF-Wickelmodulen im Hallenbad

Die Pilotversuche wurden an einer vorhandenen Anlage zur Rückspülwasseraufbereitung, die bislang mit UF-UO arbeitete, durchgeführt. Die eingebauten UO-Module wurden für die Pilotversuche durch NF-Module ersetzt, um die Aufbereitungsleistung mit der Wickelmodule unter Schwimmbeckenwasserbedingungen abschätzen zu können und um eine bessere Dimensionierung für die großtechnische Anlage zur Kreislaufaufbereitung zu ermöglichen.

Um die hygienische Sicherheit der Badegäste jederzeit zu gewährleisten, erfolgte die Überprüfung der mikrobiologischen Parameter während des Untersuchungszeitraums in kürzeren zeitlichen Abständen als routinemäßig gefordert. Die Probenahme und die Durchführung der Analysen wurden durch ein zertifiziertes Labor vorgenommen.

4.1 Wickelmodul-Anlage

In Hallenbad A wird eine Anlage zur Rückspülwasseraufbereitung, die mit UO-Modulen ausgestattet ist, betrieben. Diese Anlage enthält drei 4-Zoll Module. Für die Pilot-Versuche wurden die UO-Module durch NF-Module (4040-SB90-TSF, TriSep) ersetzt. Die modifizierte Anlage besteht somit aus drei Modulen, die nacheinander in Betrieb sind (Abbildung 7). Als Zulauf für die NF dient das durch Zugabe von PAC und durch UF vorgereinigte Rückspülwasser. Die Anlage verfügt über eine Steuerung, die Konzentratrücklauf und Druck regeln kann. Die Vorbehandlung erfolgt über einen Vorfilter (Trenngrenze $5 \mu\text{m}$). Die Anlage wird abhängig von der Menge des Rückspülwassers im Intervall angeschaltet. Nach dem Umbau wurde die Anlage über einen Zeitraum von mehr als 6 Monaten mit einer Ausbeute von 75 % betrieben.

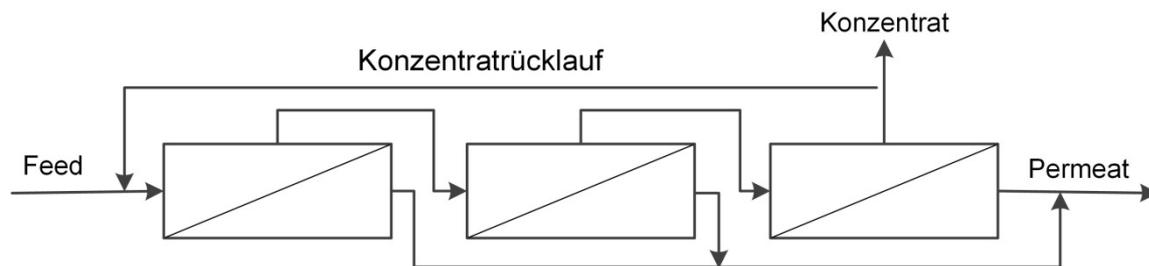


Abbildung 7. Fließschema der Pilot-Anlage für Versuche mit Wickelmodulen.

4.2 Feedwasser-Untersuchungen mit der Wickelmodul-Anlage

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Feedwasser-Zusammensetzung für die Untersuchungen mit der Wickelmodul-Anlage (Pilotversuche) sind in Tabelle 4 angegeben. Die Zusammensetzung des Wassers ist mit dem Wasser, das für die Vorversuche (FKZ-Anlage, siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) eingesetzt wurde, vergleichbar. Die DOC- und AOX-Konzentrationen waren im Feedwasser allerdings geringer. Die Chlor-Konzentration lag ebenfalls unter 0,03 mg/L. Diese niedrigen Werte sind erklärbar durch die im Rückspülwasser verbliebene Menge an PAC.

Tabelle 4. Analyse des Feedwassers, Wickelmodul-Versuche.

Parameter	Einheit	Mittelwert n = 13	Min.	Max.
Temperatur	°C	28,0	26,0	29,1
pH		7,0	6,8	7,0
el. Leitfähigkeit	µS/cm	751	723	765
DOC	mg/L	2,5	2,3	3,0
THM	µg/L	13	6	19
AOX	µg/L	223	176	269
Ca ²⁺	mg/L	107	100	113
Cl ⁻	mg/L	98	96	105
SO ₄ ²⁻	mg/L	177	156	184

4.3 Rückhalt von DOC und AOX

Um die Leistung der Wickelmodulmembranen im realen Betrieb zu untersuchen, wurden die Pilotversuche über einen Zeitraum von 6 Monaten durchgeführt. Abbildung 8 und Abbildung 9 zeigen, dass die Pilotversuche mit Wickelmodulen die Ergebnisse von den Vorversuchen mit der FKZ-Anlage bestätigen. DOC und AOX wurden während der Versuche jeweils über 80 bis 90 % zurückgehalten.

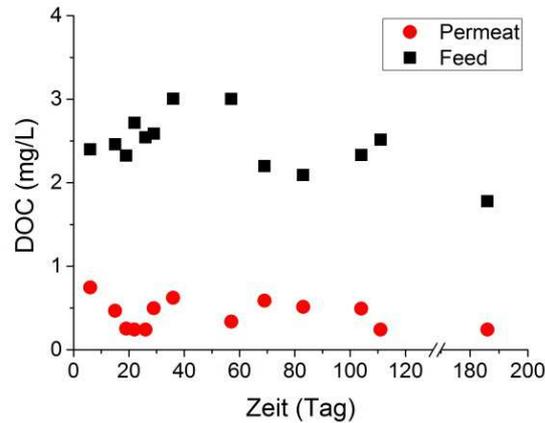


Abbildung 8. Konzentration von DOC in Feed und Permeat bei den Versuchen mit der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90) während einer Betriebszeit von 6 Monaten.

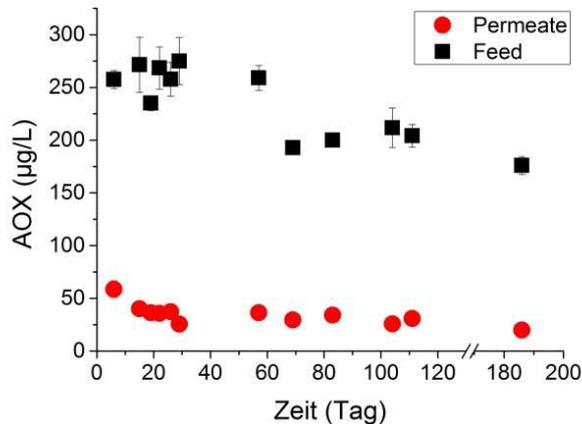


Abbildung 9. Konzentration von AOX in Feed und Permeat bei den Versuchen mit der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90) während einer Betriebszeit von 6 Monaten.

Durch die Kopplung von Größenausschlusschromatographie mit online-DOC-Detektion (SEC/OCD, *size exclusion chromatography with online organic carbon detection*) kann die Größenverteilung der organischen Substanzen in Feed und Permeat charakterisiert werden [13] (Abbildung 10). Für die Zuordnung gilt, dass größere Moleküle (*size* und/oder *weight*) kürzere Retentionszeiten aufweisen. Das Chromatogramm der Feed-Probe weist höhermolekulare Stoffe auf (Retentionszeiten $42 \text{ min} < t < 58 \text{ min}$). Da das Frischwasser des Schwimmbades relative hohe DOC-Ausgangskonzentrationen zeigt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um natürliche Huminstoffe handelt, die durch Chlor oxidativ verändert wurden. Es zeigt sich ebenfalls ein schmaler Peak ($t = 55 \text{ min}$), der niedermolekularen organischen Säuren zugeordnet werden kann. Eine weitergehende Analyse wurde derzeit jedoch noch nicht durchgeführt. Diese niedermolekulare Fraktion wurde durch die Aufbereitung nicht entfernt. Nach Glauner et al. [11] weist der niedermolekulare Anteil der DNP die stärkste Genotoxizität auf. Aus den Ergebnissen der SEC/OCD-Chromatogrammen ist die kleine Trenngrenze der verwendeten NF-Membran deutlich erkennbar. Entsprechend zeigte das Chromatogramm der Permeat-Probe sehr niedrige DOC-Signale.

Die Wasserqualität des Permeats blieb über 6 Monaten sehr konstant, was einen stabilen Betrieb der NF-Membran unter Schwimmbeckenwasserbedingungen zeigt.

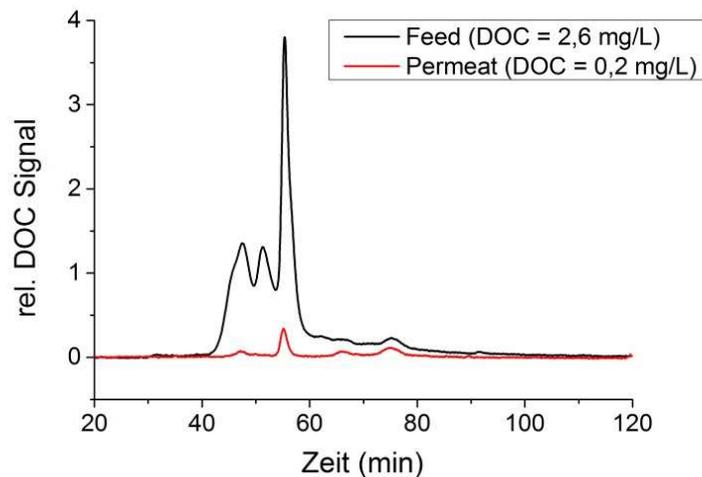


Abbildung 10. SEC/OCD-Chromatogramm von Feed und Permeat der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90).

4.4 Rückhalt von THM

Während der Pilotversuche wurde die THM-Konzentration in Feed und Permeat untersucht. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten [18] wurden THM bei diesen Untersuchungen nicht zurückgehalten. Tabelle 5 zeigt, dass die THM-Konzentrationen in Feed und Permeat nicht sehr unterschiedlich sind. Ein möglicher Grund für den niedrigen Rückhalt ist die kleine Molekülmasse von THM (Trichlormethan 119,4 g/mol) im Vergleich zur Membrantrenngrenze.

Tabelle 5. THM-Konzentration in Feed und Permeat bei den Pilotversuchen mit der Wickelmodul-Anlage (Membran SB90).

Zeit Tag	THM in Feed µg/L	THM in Permeat µg/L
6	16	14
15	19	20
19	15	14
22	6	7
26	13	12
29	12	13
36	11	10
57	16	16
69	13	12
83	9	10
186	8	6

4.5 DNP-Bildungspotential

Das maximale Bildungspotential (BP) von AOX und THM in Permeat und Feed wurde nach DVGW-Arbeitsblatt W 295 [15] bei den Versuchen mit der Pilotanlage bestimmt. Abbildung 11 zeigt die THM- und AOX-BP in der Feed- und Permeat-Probe von der Wickelmodul-Anlage.

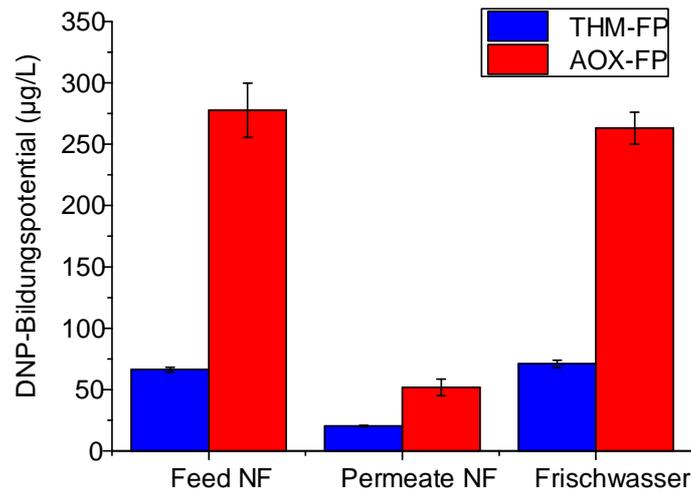


Abbildung 11. Bildungspotential von THM und AOX in Feed und Permeat der Pilotanlage (Probenahme am 111. Betriebstag, DOC in Feed: 2,5 mg/L, DOC in Permeat: 0,2 mg/L).

Es ist erkennbar, dass durch die NF-Membran 70 % des THM-BP und 80 % des AOX-BP zurückgehalten wurde (Vergleich von Tabelle 5 mit Abbildung 11). Unter Berücksichtigung des Zeitversatzes (1 bis 2 Tagen) in der THM-Bildung [19] kann erwartet werden, dass eine zeitnahe Entfernung des DOC (als DNP-Präkursor) durch das Aufbereitungsverfahren, auch die THM-Konzentration im Becken während und nach Perioden mit hohen Besucherzahlen signifikant verringert werden kann.

5 Auswahl des Schwimmbads für den Betrieb der großtechnischen Anlage

Für die Installation der Pilotanlage und für die Langzeitversuche wurde ein geeignetes Schwimmbad ausgewählt. Die Auswahl erfolgte nach folgenden Kriterien: Zahl der Schwimmbecken, Beckenvolumen, Wasserqualität und Belastung durch die Badegäste und kontinuierlicher Badebetrieb.

5.1 Auswahl eines geeigneten Schwimmbades

Entsprechend unserem Projektantrag war die Aufbereitung eines Whirlpools in einem städtischen Schwimmbad vorgesehen. Im Laufe des Projektes wurde jedoch festgestellt, dass dieses Schwimmbad für unser Vorhaben nicht geeignet war. Gründe hierfür waren:

- Voruntersuchungen zeigten, dass die Belastung des Beckenwassers zu niedrig ist (zu geringe Besucherzahl in Whirlpool).
- Die Dimension des Whirlpools ist zu klein und die Wasserumwälzrate zu hoch. Damit sind die aus den Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse nicht auf andere Schwimmbäder übertragbar.
- Auf Grund der beengten Räumlichkeiten wären Umbauarbeiten notwendig geworden. Die vorhandene Aufbereitungstechnik hätte ebenfalls umgebaut werden müssen, was zu erheblichen Kosten geführt hätte.

Es wurde daher entschieden, weitere Schwimmbäder in der Umgebung der Projektpartner in Betracht zu ziehen. Als Hauptkriterien für die Auswahl wurden Wasserqualität bzw. Belastung, Möglichkeiten von Umbaumaßnahmen, verfügbare Räumlichkeiten und derzeitiger

Aufbereitungsprozess zu Grunde gelegt. Sechs weitere Schwimmbäder wurden berücksichtigt. Dazu wurden ebenfalls Wasserproben untersucht.

Für die weiteren Untersuchungen wurde schließlich Hallenbad A ausgewählt:

- Die Größe der Becken erlaubt eine realistische Übertragung der Ergebnisse auf andere Schwimmbäder.
- Es ist bereits eine UF-Anlage vorhanden, somit war für die Untersuchungen nur der Bau einer NF-Anlage notwendig.
- Die NF-Anlage wurde größer, als ursprünglich vorgesehen, gebaut. Da keine weitere UF-Anlage notwendig war, entstanden damit auch keine Mehrkosten.
- Die Belastung des Beckenwassers schwankt in Abhängigkeit von der Rohwasserqualität, des Aufbereitungsverfahrens und der Besucherzahl.

In diesem Bad wurden bereits die Vorversuche (Pilotversuche mit Wickelmodul-Anlage) durchgeführt. Somit ergaben sich ideale Voraussetzungen für die Untersuchung des angestrebten neuen Verfahrens zur Verringerung der DNP.

Nach dieser Entscheidung wurden die für die Dimensionierung und den Bau der Anlage erforderlichen Messungen zur Bestimmung der Wasserqualität (Tages-, Wochen- und Monatsganglinien) durchgeführt. Die Aufbereitungsanlage im ausgewählten Hallenbad wurde mit einer Maximalumwälzleistung von 135 m³/h betrieben und versorgt zwei Becken, Schwimmbecken das Nichtschwimmerbecken. Ausführliche technische Daten sind bereits in „Kapitel 3.2 Schwimmbeckenwasseraufbereitung im ausgewählten Hallenbad“ beschrieben.

5.2 Wasserqualität mit der vorhandenen Aufbereitung („IST-Zustand“)

Über einen Zeitraum von 6 Monaten wurde in verschiedenen Zeitabständen die Wasserqualität hinsichtlich ausgewählter physikalisch-chemischer und mikrobiologischer Parameter untersucht. Ergänzend wurden in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt (UBA) und anderer Laboratorien weitere Parameter (Zyto- und Gentoxizität) untersucht („Ist-Zustand“). Es wurden Tages-, Wochen- und Monatsprofile erstellt, um den Zusammenhang zwischen Besucherbelastung, Aufbereitungsleistung und Wasserqualität zu erkennen. Die Aufbereitungsleistung wurde danach mit Hilfe von Massenbilanzen charakterisiert [20], um weitere Daten für die Dimensionierung der zu installierenden Anlage zu erhalten.

Die Beprobung des Schwimm- und Nichtschwimmerbecken erfolgte immer an der gleichen Stelle am Beckenrand, in 20 cm Wassertiefe. Diese Stelle wurde nach einer systematischen Beprobung an unterschiedlichen Beckenpunkten festgelegt.

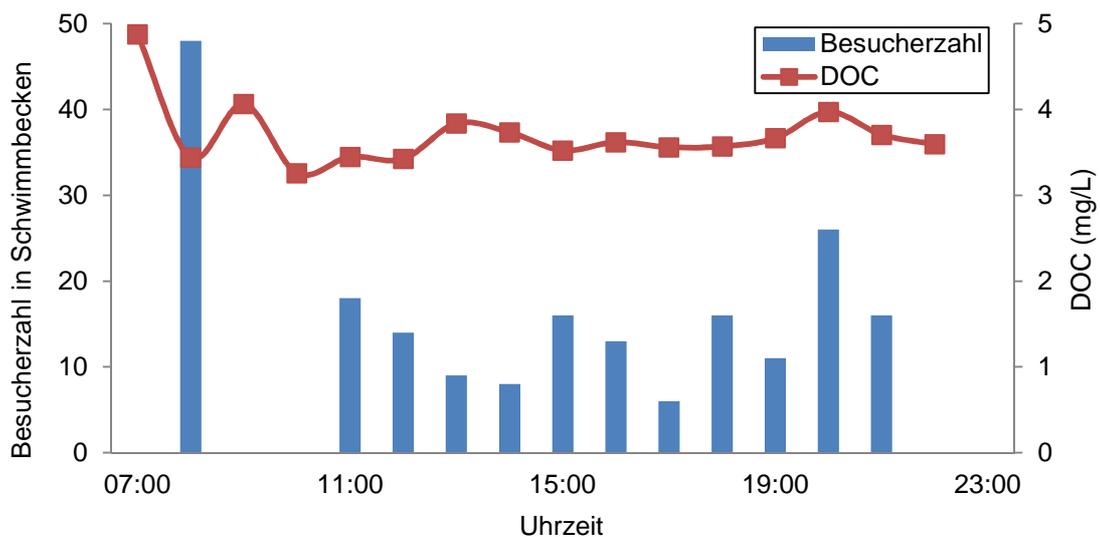
5.2.1 Tagesprofile von Schwimm- und Nichtschwimmerbecken

Sowohl im Schwimm- als auch im Nichtschwimmerbecken wurden zweimal Tagesprofile für die physikalisch-chemischen Parameter aufgenommen. Dabei wurden die Besucher stündlich gezählt und jeweils stündlich Proben genommen.

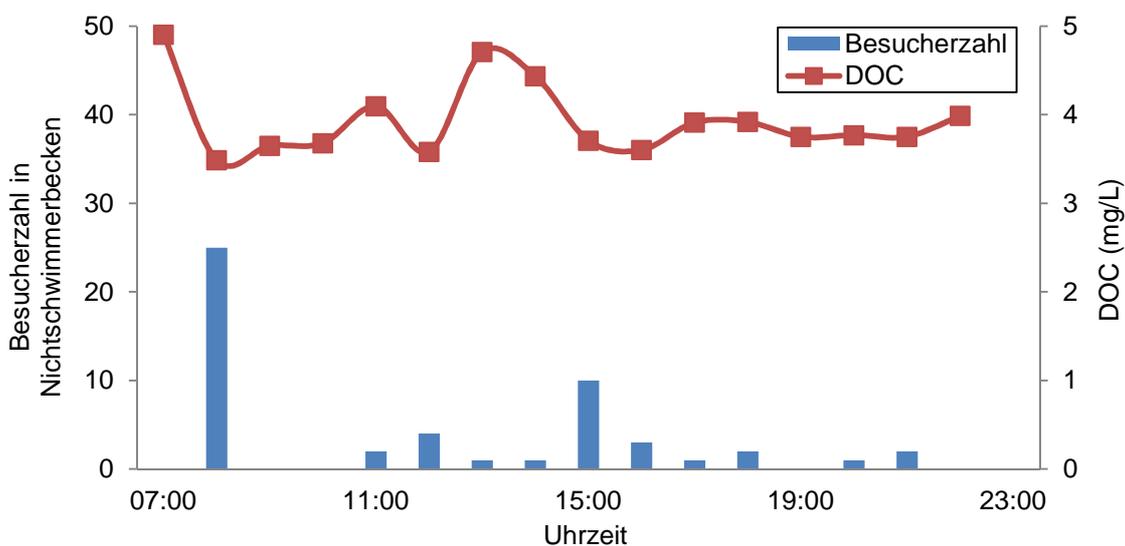
Abbildung 12 zeigt den Verlauf von Besucherzahl und DOC-Konzentration im Schwimm- und Nichtschwimmerbecken. Beide Becken hatten die gleiche DOC-Anfangskonzentration, da beide Becken den gleichen Wasserkreislauf teilen. Obwohl das Nichtschwimmerbecken im Vergleich zum Schwimmbecken viel weniger besucht wurde, war die DOC-Konzentration höher. Das kann auf das im Vergleich zu Schwimmbecken kleinere Wasservolumen des Nichtschwimmerbeckens zurückgeführt werden (siehe Tabelle 1). Durchschnittlich gab es im

Schwimmbekken 0,02 Besucher pro Stunde und m³ bzw. 0,04 Besucher pro Stunde und m³ im Nichtschwimmerbekken.

Nach Literaturangaben ergibt sich eine Korrelation von der Anzahl der Badegäste mit der DOC-Konzentration [19, 21]. Dies konnte mit diesem Tagesprofil nicht gezeigt werden. Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen den Verlauf der DOC, AOX- und THM-Konzentrationen im Verlauf des Tages. Die Konzentrationen von THM und AOX blieben konstant und zeigten eine Schwankung von maximal 20 % während des Tages. Die leichte Abnahme von THM am Vormittag kann auf die starke Aktivitäten von Schülern im Schwimmbekken zurückgeführt werden, die offensichtlich zu einem Verlust der leicht flüchtigen THMs geführt hat. Abbildung 15 zeigt den Verlauf von DOC und gebundenem Chlor, die auch keine Korrelation aufweisen.



(a)



(b)

Abbildung 12. Tagesprofile von Besucherzahl und DOC (a) im Schwimmbekken und (b) im Nichtschwimmerbekken.

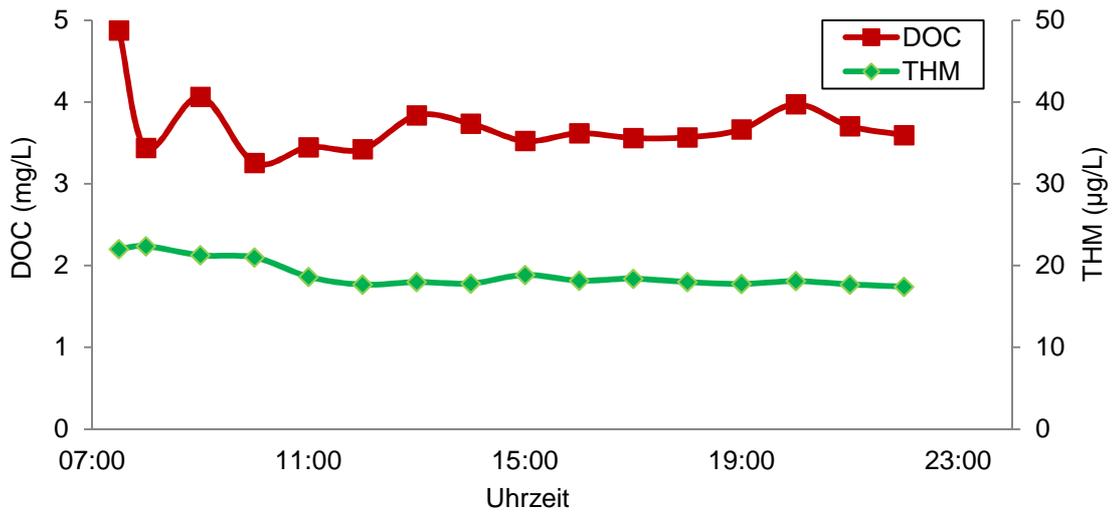


Abbildung 13. Tagesprofil der DOC- und THM-Konzentration im Schwimmbecken.

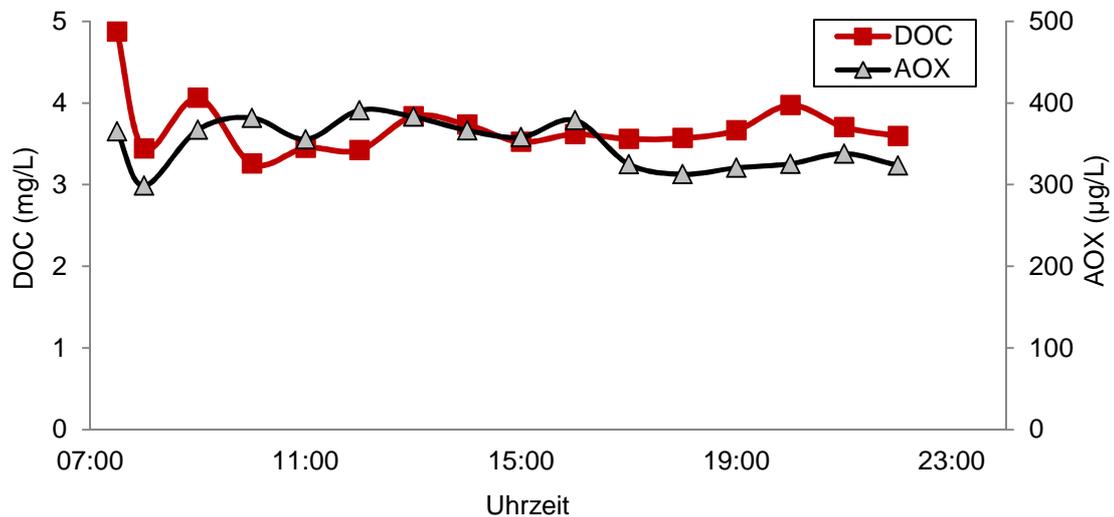


Abbildung 14. Tagesprofil der DOC- und AOX-Konzentration im Schwimmbecken.

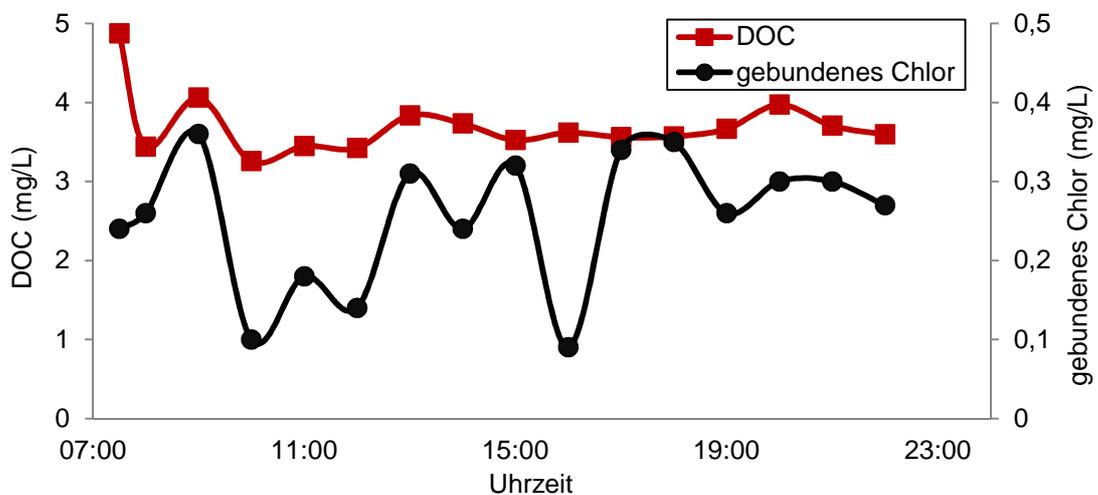


Abbildung 15. Tagesprofil der DOC-Konzentration sowie der Konzentration an gebundenem Chlor im Schwimmbecken.

Über einen Tag wurde keine Korrelation zwischen den untersuchten Parametern (DOC, AOX, THM, gebundenes Chlor, und nicht gezeigtes freies Chlor, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert) und Besucherzahl festgestellt. Die Tagesprofile scheinen somit für dieses Schwimmbad nicht geeignet zu sein, um einen Zusammenhang zwischen den untersuchten Parametern herzustellen.

5.2.2 Wochen- und Monatsprofile im Schwimm- und Nichtschwimmerbecken

5.2.2.1 Vergleich von Besucherzahl und DOC-Konzentration

Mit der Unterstützung der Badetreiber wurden Informationen über den Betrieb des Hallenbades und Angaben zu Besucherzahlen erhalten. Die Anzahl der Badegäste beträgt im Allgemeinen ca. 200 Gäste pro Tag. Am Freitag ist die Anzahl der Badegäste wegen eines Vereinsschwimmens besonders hoch (ca. 350 Gäste/Tag).

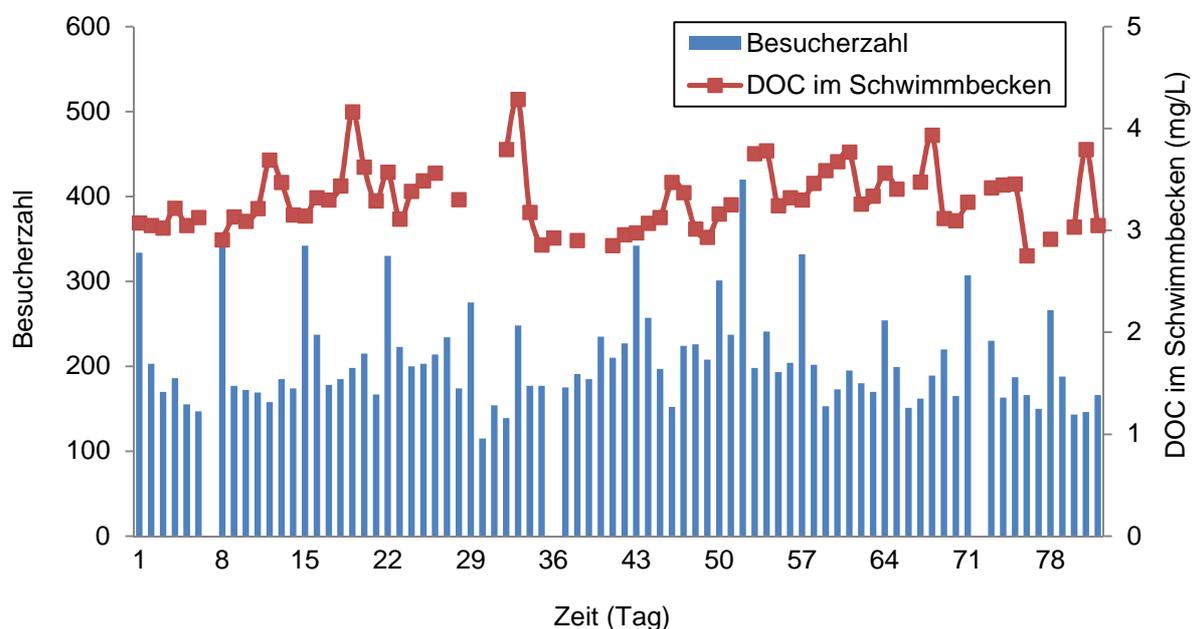


Abbildung 16. Profil von Besucherzahl und DOC im Schwimmbecken über einen Zeitraum von drei Monaten.

Abbildung 16 zeigt die Besucherzahlen des Hallenbades während der Herbstmonate des Jahres 2013 sowie die DOC-Konzentrationen im Schwimmbecken. Es ergibt sich auch über diesen langen Zeitraum keine Korrelation zwischen Besucherzahl und DOC im Beckenwasser. An Freitagen gab es trotz der großen Zahl an Badegästen keine große Änderung der DOC-Konzentration. Erhöhte DOC-Konzentrationen wurden hingegen am Montag oder Dienstag beobachtet, wenn die unmittelbaren Tagesbesucherzahlen nicht besonders hoch waren. Ein möglicher Grund für die fehlende Korrelation zwischen Besucherzahl und DOC-Konzentration wäre, dass die durch Badegäste eingetragenen Komponenten im Schwimmbeckenwasser noch von weiteren Faktoren abhängig sind. Beispiele hierfür wären: Alter, Aufenthaltsdauer im Becken, Intensität der Aktivität (Schwimmer oder nicht-Schwimmer, Leistungsschwimmer), Verwendung von Körperpflegeprodukten (z.B. Cremes, Kosmetika), Verhalten vor dem Schwimmen (Duschen), etc.. Diese Faktoren konnten allerdings mit den uns vorliegenden Möglichkeiten nicht aufgelöst werden.

Somit konnte auch hier kein direkter Zusammenhang zwischen Besucherzahl und DOC festgestellt werden.

5.2.2.2 Vergleich von Besucherzahl mit DOC, THM und AOX

THM und AOX wurden als Indikatorparameter für die Bildung von DNP regelmäßig untersucht. Die THM-Konzentrationen waren im Beckenwasser teilweise höher als der Grenzwert nach DIN 19643-1 von 20 µg/L [4]. Es wurde jedoch keine Anreicherung von THM-Verbindungen beobachtet. Dies kann aber auch durch die hohe Flüchtigkeit dieser Verbindungen erklärt werden. Eine positive Korrelation zwischen DOC und THM mit Zeitverschiebung von ca. zwei Tagen ergibt sich aus dem Monatsprofil (Abbildung 17). Das heißt, dass eine erhöhte THM-Konzentration nach ca. 2 Tage nach einer erhöhten Konzentration an DOC zu erwarten ist. Ähnliche Beobachtungen wurden von Glauner et al. [19] bei einem Wochenprofil beschrieben. Aufgrund der zeitlich versetzten, ansteigenden THM-Konzentration kann man davon ausgehen, dass die THM-Bildung nicht unmittelbar direkt aus den eingetragenen Belastungsstoffen, sondern nach einer Reihe von Reaktionszwischenstufen abläuft [22]. Aufgrund der zeitlich verzögerten THM-Bildung im Vergleich zum Eintrag an organischen Stoffen (gemessen am Parameter DOC), könnte eine unmittelbare Entfernung der Präkursoren in der Aufbereitung, die Bildung der DNP minimieren. Dabei erweist sich die Filtration mit NF-Membranen als passendes Verfahren, da hier auf Grund der kleinen Trenngrenze, die DOC-Rückhalt ca. 80 % beträgt.

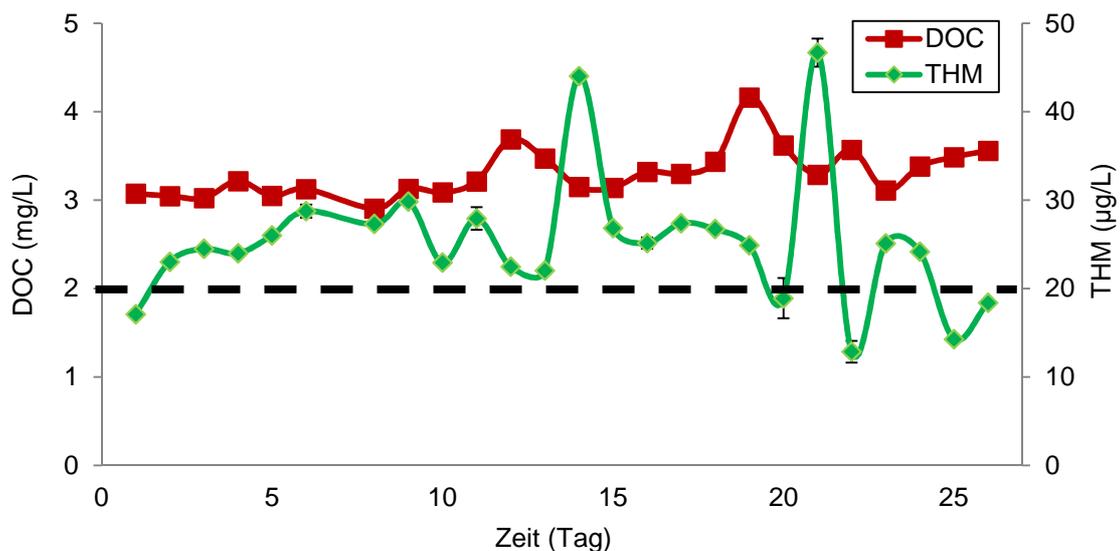


Abbildung 17. Monatsprofil der DOC- und THM-Konzentrationen im Schwimmbecken (Strichlinie: 20 µg/L THM, Grenzwert für THM nach DIN 19643-1).

Abbildung 18 zeigt, dass sich die AOX-Konzentration während des Untersuchungszeitraums akkumuliert. Daraus ergibt sich, dass die jetzige Aufbereitung die DNP-Präkursoren nur unzureichend entfernt. Am 23. Tag (s. Abbildung 18) wurden große Mengen an Frischwasser zugefügt, was zu einem Rückgang der AOX-Konzentration führte. Die DOC-Konzentration blieb jedoch weiterhin relativ unbeeinflusst, da die DOC-Konzentration des Frischwassers ebenfalls hohe Werte aufweist (2,7 bis 3,0 mg/L DOC).

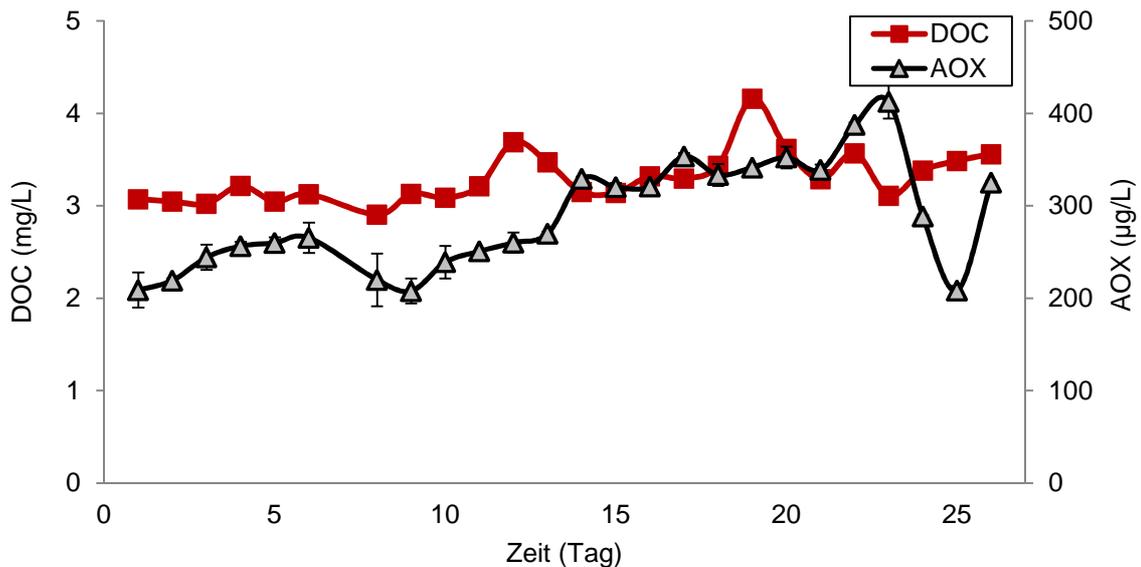


Abbildung 18. Monatsprofil der DOC- und AOX-Konzentrationen im Schwimmbecken.

5.2.3 Anorganische und chlorspezifische Parameter

Im Untersuchungszeitraum wurden ebenfalls die Hauptinhaltsstoffe (Anionen, Kationen), pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie freies und gebundenes Chlor bestimmt. Die pH-Werte lagen in beiden Becken zwischen 7,2 und 7,6. Die elektrische Leitfähigkeit war im Vergleich zu den Anfangswerten etwas angestiegen, was durch die Anreicherung von Ionen durch die Aufbereitung (Zugabe von Schwefelsäure für die Einstellung des pH-Werts) und Rückführung erklärt werden kann.

Ausgewählte Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Chlorat- und Bromat-Konzentrationen, die ebenfalls als DNP in DIN 19643-1 [4] geregelt sind, waren während des Untersuchungszeitraums im Schwimmbeckenwasser sehr gering. Gebundenes Chlor erfüllte ebenfalls die Anforderungen.

Tabelle 6. Anorganische und chlorspezifische Parameter im Schwimmbecken.

Parameter	Einheit	Mittelwert	Min.	Max.
pH (n = 82)		7,2	6,9	7,9
el. Leitfähigkeit (n = 82)	µS/cm	719	694	747
Ca ²⁺ (n = 46)	mg/L	108	103	112
Na ⁺ (n = 46)	mg/L	22	21	23
Br ⁻ (n = 46)	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1
BrO ₃ ⁻ (n = 46)	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cl ⁻ (n = 46)	mg/L	66	40	86
ClO ₃ ⁻ (n = 46)	mg/L	0,7	0,4	0,7
SO ₄ ²⁻ (n = 46)	mg/L	225	192	284
Freies Chlor (n = 82)	mg/L	0,46	0,22	0,62
Gebundenes Chlor (n = 82)	mg/L	0,12	0,02	0,26

5.2.4 Mikrobiologische Parameter

Die Anforderungen der mikrobiologischen Parameter in Schwimmbeckenwasser sind entsprechend DIN 19643 festgelegt. Die mikrobiologische Qualität des Beckenwassers wurde in

bestimmten zeitlichen Abständen routinemäßig durch ein zertifiziertes Wasserlaboratorium überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7. Mikrobiologische Wasserqualität im Beckenwasser.

Probenahme-Nr.	Probenahmestelle	Pseudomonas aeruginosa	Escherichia coli	Legionella pneumophila	Koloniezahl (KBE) bei (36 ± 1 °C)
		KBE/100 mL	KBE/100 mL	KBE/100 mL	KBE/mL
1	Schwimmbecken	0	0		< 1
	Nichtschwimmerbecken	0	0		< 1
2	Schwimmbecken	0	0	< 1, frei von einer nachweisbaren Kontamination*	< 1
	Nichtschwimmerbecken	0	0		1
3	Schwimmbecken	0	0	< 1, frei von einer nachweisbaren Kontamination*	1
	Nichtschwimmerbecken	0	0		< 1
4	Schwimmbecken	0	0	< 1, frei von einer nachweisbaren Kontamination*	< 1
	Nichtschwimmerbecken	0	0		1
Beckenwasser Max. Wert nach DIN 19643		0	0	*	100

*Bewertung bei Legionellen-Befunden richten sich nach DIN 19643-1 [4], Kapitel 14.4.

Die geforderten Werte für die untersuchten Parameter wurden entsprechend der DIN 19643 eingehalten und zeigen die effektive Desinfektion des Schwimmbeckenwassers mit der bestehenden Anlage.

5.2.5 Zyto- und Genotoxizität

Die Zyto- und Geno-Toxizität wurde in folgenden Proben untersucht: Füllwasser (frisches Leitungswasser), Schwimmbecken, Nichtschwimmerbecken, Permeat der UF (Reinwasser), UF-Rückspülabwasser der UF (Feed zur NF bei den Pilotversuchen) und Permeat der NF. Die Untersuchungen 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.

Für die Bewertung von wässrigen Proben wurde für den Ames-Test der Induktionsfaktor (IF) abgeleitet. Er wurde wie folgt errechnet. Bei einem IF ≥ 1,2 wird die Probe als gentoxisch eingestuft [16].

$$\text{Induktionsfaktor (IF)} = \frac{\text{Anzahl der Revertanten der Probe}}{\text{Anzahl der Revertanten der Negativkontrolle}} \quad (\text{positive bei IF} \geq 1,2)$$

In allen Wasserproben konnte im Ames-Test keine Gentoxizität nachgewiesen werden.

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]). Der *umu*-Test wurde vom Labor Incos Bote GmbH durchgeführt.

Die Wasserproben zeigten erwartungsgemäß keine gentoxische Wirkung weder im *umu*- noch im Ames-Test. Der *umu*-Test wurde ebenfalls mit aufkonzentrierten Wasserproben (Extraktionsfaktor = 10.000:1) durchgeführt. Es wurden Proben vom Schwimmbecken (SB), Nichtschwimmerbecken (NSB) und Permeat aus der UF extrahiert. Der Test wurde dreimal in Zeitabständen von ca. zwei Wochen durchgeführt. Bei zwei der drei Probenahmen zeigten die Extrakte der Wasserproben aus SB, NSB und aus dem Permeat der UF gentoxische und

zytotoxische Wirkung. 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.

5.2.6 DNP-Bildungspotential

Das maximale Bildungspotential (BP) von AOX und THM wurde nach DVGW-Arbeitsblatt W 295 [15] bestimmt (Details siehe Kapitel 2.6). ES wurde das THM-BP und AOX-BP von Schwimmbecken, Nichtschwimmerbecken und Permeat der UF untersucht (Probenahme am 04.12.2013, Doppelbestimmung). Die Ergebnisse und entsprechenden DOC-Konzentrationen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8. Maximale Bildungspotentiale von THM und AOX.

Probenahme- stelle	DOC (mg/L)	THM-BP (µg/L)	AOX-BP (µg/L)
Schwimmbecken	3,1	105 ± 0	429 ± 14
Nichtschwimmerbecken	3,0	103 ± 2	413 ± 6
Permeat von UF	3,8	108 ± 3	382 ± 18

Die Werte des THM- und AOX-BP zeigten in den beiden Becken und im Permeat der UF ähnliche Werte. Das bedeutet, dass durch die derzeitige Aufbereitung das THM- und AOX-Bildungspotential nicht minimieren werden kann.

6 Großtechnische Anlage

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 Anlage ermöglicht die Aufbereitung durch Kreislauf-filtration (UF) mit einer zusätzlichen volumenstrom-variablen NF sowie der Rückspülwasser-aufbereitung. Ein vereinfachteres Schema ist in Abbildung 1 dargestellt.

6.1 Planung der Anlage

Die Untersuchungen mit den chlorbeständigen Membranen zeigten, dass die Membranen auch über einen längere Zeitraum gute Rückhalteeigenschaften besitzen (DOC-Rückhalt > 80 %). Es wurde jedoch festgestellt, dass sie eine niedrigere Permeabilität im Vergleich zu nicht chlorbeständigen Membranen aufweisen. Der Einsatz chlorbeständiger Membranen wird somit den Energiebedarf der Aufbereitung erhöhen und ebenso die Frischwasserzugabe. Aus diesem Grund wurde aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen entschieden, den Einsatz von nicht-chlorbeständigen NF-Membranen (NF90, DOW Chemicals) unter Zugabe von Natriumbisulfit (um die Beschädigung der Membranen durch Chlor zu vermeiden) zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigten, dass die nicht-chlorbeständigen Membranen mindestens eine zweifach höhere Permeabilität bei ähnlichen Rückhalteeigenschaften im Vergleich zu chlorbeständigen Membranen aufweisen.

Da die Trenngrenze der NF90-Membran (ca. 90 Da) bekanntlich niedriger als die Trenngrenze der SB90 (ca. 180 Da) ist, wurde die Aufbereitung hinsichtlich der Entwicklung der DOC-Konzentration im Schwimmbeckenwasser mit den vorhandenen Rückhaltergebnisse der SB90-Membran simuliert (s. Abbildung 19). Darauf folgend sind die Ergebnisse der Simulation als „konservativ“ zu betrachten.

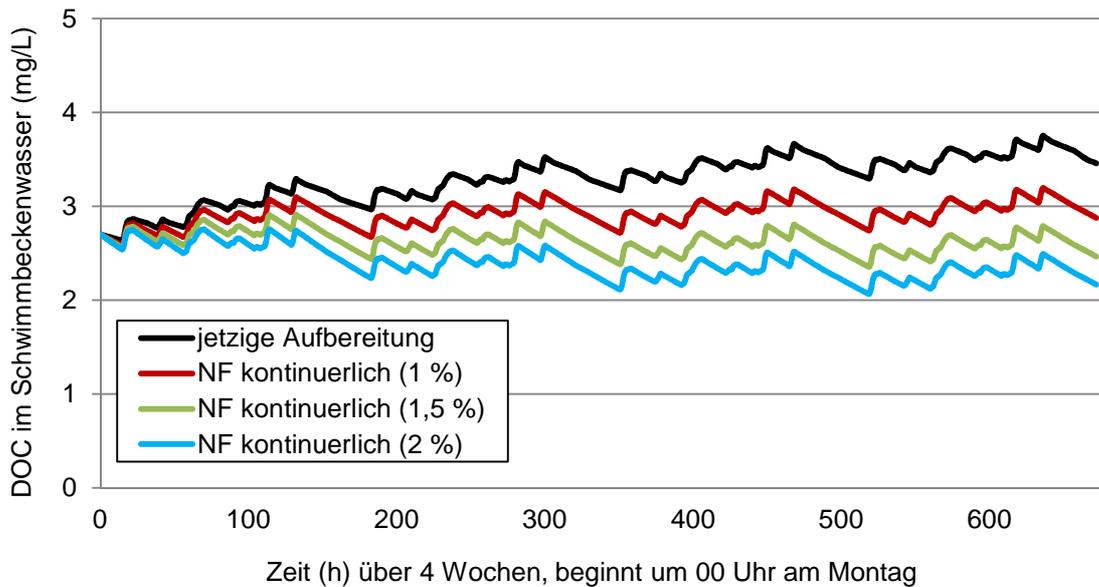


Abbildung 19 Simulation von Einsatz der NF-Anlage mit verschiedenen Teilströmen.

Für die Simulation wurde der Parameter DOC als DNP-Präkursoren aufgenommen. Die Simulation von DOC ist basiert auf einer Massenbilanz. Der Eintrag von DOC durch die Besucher und durch das Füllwasser, der Aufbereitungsprozess und die Kinetik der Reaktionen mit Chlor werden bei der Berechnung berücksichtigt [20, 23]. Die Daten des Füllwasserverbrauchs und der Besucherzahl wurden vom Schwimmbadbetreiber zur Verfügung gestellt. Die Simulation zeigte, dass bereits die Aufbereitung von 1 % des gesamten Wasserkreislaufs mittels NF die Wasserqualität im Becker deutlich verbessern kann. Wenn mehr als 1 % des Wasserkreislaufs mittels NF aufbereitet würde, würde die DOC-Konzentration im Becken niedriger als die im Füllwasser (Leitungswasser) werden. Die DOC-Konzentration des Leitungswassers im untersuchten Hallenbad ist hoch (2,6 bis 3,1 mg/L) und damit bewirkt die Zugabe von Füllwasser die Erhöhung der DOC-Konzentration im Becken.

Die NF-Anlage sollte entsprechend der bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen im Hallenbad und der durch eine Simulationsberechnung festgestellten anzunehmend ausreichenden Aufbereitungsleistung hinsichtlich der Stoffentfernung ausgelegt werden. Dazu sollte eine Permeat-Minimalleistung von 1,35 m³/h, entsprechend 1 % von 135 m³/h (die maximale Aufbereitungsleistung der Schwimmbadkreislaufanlage) für einen Dauerbetrieb (24 h/Tag) ermöglicht werden. Die UF-Anlage war in dem für die Untersuchungen von NF-UF Kombination ausgewählten Schwimmbad bereits vorhanden und sollte nicht modifiziert werden.

Die Anlage wurde so ausgelegt, dass die Permeatleistungen zwischen 1,0 und 2,5 m³/h gefahren werden können. Dies entspricht einem Anteil an der Kreislaufumwälzleistung von 0,75 bis 1,85 %. Die Anlage kann mit einer Ausbeute von 75 bis 80 % betrieben werden, woraus sich ein Zulaufstrom (Feed) von maximal 3,13 bis 3,33 m³/h ergibt.

Tabelle 9. Betriebsdaten der NF-Anlage.

Parameter	Zulaufstrom (Feed) m ³ /h	Permeatleistung m ³ /h	Ausbeute %
Werte	3,13 ... 3,33	1,0 ... 2,5	75 ... 80

6.2 NF-Anlage

Die Pilotanlage ist in die große Schwimmbadkreislaufanlage eingebunden, indem ihr Rohwasserzulauf (= Feed) direkt aus dem unbehandelten Filtrat der Kreislaufanlage stammt und ihr Reinwasser (= Permeat) noch vor der Zugabe von Säure und Chlor wieder zurück in den Filtratstrom abgegeben wird.

Das Herzstück der NF-Anlage besteht aus fünf, mit jeweils zwei 4-Zoll-Membranelementen des Typs NF90-4040, von Dow Chemicals bestückten Druckrohren welche konzentratgestuft angeordnet sind und betrieben werden (Abbildung 20). Hierbei wird der Rohwasserzulauf über eine Hochdruckpumpe auf drei parallel angeordnete Druckrohrmodule verteilt und das Konzentrat dieser auf die zweite Stufe, bestehend aus zwei parallelen Druckrohrmodulen, geleitet. Zur Vermeidung von hydraulischen und chemischen Ungleichgewichten in den beiden Anlagenstufen ist eine hohe Überströmgeschwindigkeit auf den Membranflächen nötig. Diese erreicht man dadurch, dass ein Teil des Konzentrates vor die Hochdruckpumpe geführt und mit verhältnismäßig hoher Geschwindigkeit zirkuliert wird.

Da die verwendeten Membranen nicht chlorbeständig sind, muss vor der Anlage ein Reduktionsmittel, hier Natriumbisulfit, zugegeben werden. Dies geschieht unmittelbar vor einem statischen Mischer der gleichzeitig als Reaktionsstrecke wirkt. Nach diesem Mischer wird das Redoxpotential gemessen, welches als Maß für den Chlorgehalt von der Anlagensteuerung ständig überwacht und als Alarmsignal ausgewertet wird und im Falle einer membrangefährlichen Grenzwertüberschreitung den Anlagenstopp auslöst.

Weitere Chemikaliendosierungen sind die Antiscalant-Dosierung in das Rohwasser zur Vermeidung von Ausfällungen aufgrund von Löslichkeitsüberschreitungen sowie die Natriumbicarbonat-Zugabe ins Permeat, um die Pufferkapazität, die durch die Aufbereitung vermindert wird, wieder herzustellen.

Zusätzlich zur elektronisch erfassbaren Redoxpotential-Messung ist die Anlage mit zwei Leitfähigkeitsmessungen ausgestattet. Damit wird die elektrische Leitfähigkeit im unbehandelten Rohwasser und im Permeat gemessen. Dies erlaubt die Beurteilung über den Zustand der Nanofiltrationsmembranen hinsichtlich Ionenrückhalt bzw. Chlorschädigung. Mittels eines automatischen Durchflußmessers in der Permeatleitung kann die tatsächlich zurückgeführte Permeatmenge überwacht werden. Auf die online-Messung von freiem Chlor und Gesamtchlor wurde wegen der hohen Investitionskosten und des relativ hohen Wartungsaufwandes vorerst verzichtet.

Über eine funkttelefonische Fernwartungsverbindung kann auf die Steuerung der Anlage von außen zugegriffen werden.



Abbildung 20. Die großtechnische NF-Anlage im Hallenbad A.

6.3 Betrieb der NF-Anlage

Während der Schließung des Schwimmbades (Sommerpause und Revisionsphase) wurde die Anlage im Schwimmbad installiert. Die Messungen der Wasserqualität und Betreuung der NF-Anlage wurden am 18.09.2014 begonnen.

6.3.1 Anlagenbetrieb

Nach Installation der Anlage erfolgte am 18.09.2014 vor der Wiederöffnung des Hallenbades die Inbetriebnahme des Aufbereitungssystems und verschiedener Messsysteme, die (teilweise on-line) eine regelmäßige Überprüfung der Aufbereitungsleistung ermöglichen.

Die Anlage wurde mit folgenden Einstellwerten betrieben:

- Rohwasserzulauf: 3,13 m³/h
- Permeatablauf: 2,5 m³/h
- Konzentratrücklauf: 2 m³/h
- Konzentratablauf: 0,63m³/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 betrieben werden. Das Wasser des fünffach aufkonzentrierten Konzentratablaufs wird über den vorhandenen Abwassersumpf in den Kanal geleitet.

Die NF-Anlage sollte täglich zeitlich begrenzt in Abhängigkeit der vermuteten Belastung betrieben werden. Dazu wurden für jeden Wochentag in der Steuerung bis zu fünf Zeitfenster eingerichtet. Bei der Anwendung von Membranen werden Antiscalant (Genesys RC), Natriumbisulfit und Natriumbikarbonat dosiert. Die Konzentrationen nach der Dosierung im Wasser sind jeweils 3,5 mg/L, 7 mg/L und 59 mg/L. Die Berechnung der Chemikalien ist im Kapitel 6.5.1 beschrieben.

Aufgrund der Simulations-Ergebnisse wurden die Betriebszeiten der NF-Anlage mit durchschnittlich vier Stunden pro Tag eingestellt. Das entspricht einem Anteil an der Kreislaufumwälzleistung von ca. 0,3 % (24 h Betrieb entspricht 1,85 % von dem gesamten Kreislauf). Es

wurde dabei angestrebt, dass die DOC-Konzentration im Beckenwasser nicht niedriger als die Konzentration im Leitungswasser (Frischwasser) wird.

Im ersten Untersuchungszeitraum (18.09. bis 21.10.2014) wurde die Dosierung von PAC beibehalten, um eine sichere Wasserqualität zu gewährleisten. Das heißt, dass das Schwimmbad mit der Verfahrenskombination von UF+PAC+NF aufbereitet wurde. Nach einem Monat Betriebszeit wurde die Dosierung von PAC eingestellt.

6.3.2 Rückhalt von DOC, AOX und THM

Unmittelbar nach der Inbetriebnahme der Anlage wurden Proben für die Bestimmung von DOC, SAK₂₅₄, AOX, THM, freies und gebundenes Chlor in regelmäßigen Zeitabständen (i.d.R. einmal am Tag) genommen. Einmal in der Woche wurden zusätzliche Bestimmungen der Kationen und Anionen vorgenommen.

Die Summenparameter DOC und AOX im Schwimmbecken, im Permeat der UF und im Permeat der NF sind in der Abbildung 21 und Abbildung 22 dargestellt. Man erkennt, dass die Aufbereitung mit UF weder DOC noch AOX eliminiert. Im Vergleich dazu kann die NF-Anlage, wie erwartet, während des zwei monatigen Betriebs durchschnittlich 84 % des DOC und ca. 94 % des AOX zurückhalten. Die Wasserqualität des Permeats blieb in diesen zwei Monaten konstant.

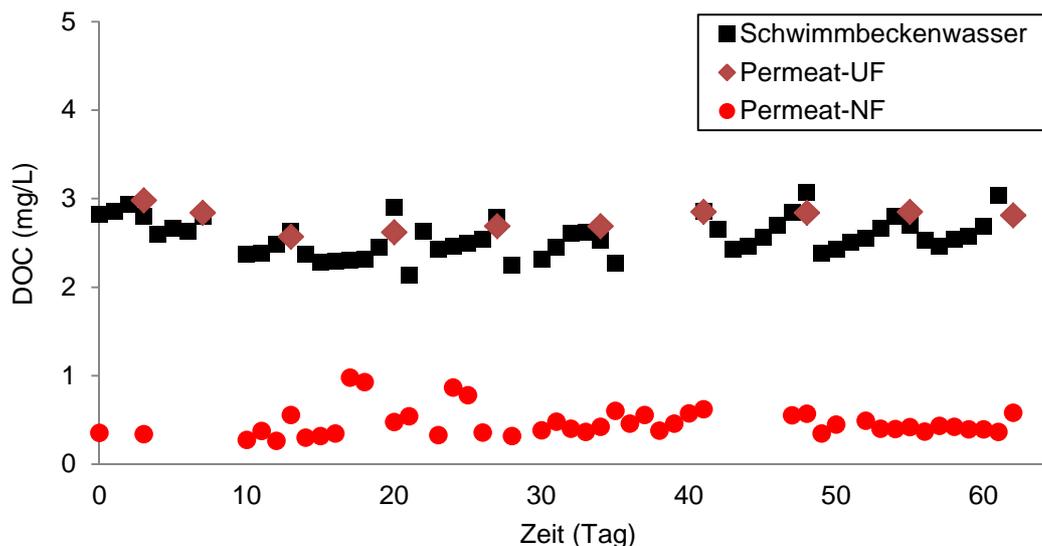


Abbildung 21. DOC-Konzentration im Schwimmbecken, Permeat der UF und Permeat der NF.

Die Ergebnisse der Pilotversuche mit der Membran SB90 ergaben, dass die Membran kein THM zurückhalten kann (Tabelle 5). Der Betrieb der großtechnischen Anlage mit der Membran NF90 zeigte dagegen, dass 40 bis 50 % der vorhandenen THM zurückgehalten werden (Abbildung 23). Die Membran NF90 besitzt eine kleinere Trenngrenze als die Membran SB90 und hält deswegen kleinerer Wasserinhaltsstoffe zurück. Der Anstieg des Rückhalts bis zum 20. Tag kann möglicherweise auf die Adsorption von THM auf der Membranoberfläche zurückgeführt werden. Nach 30 Tage ist der Rückhalt relativ konstant geblieben.

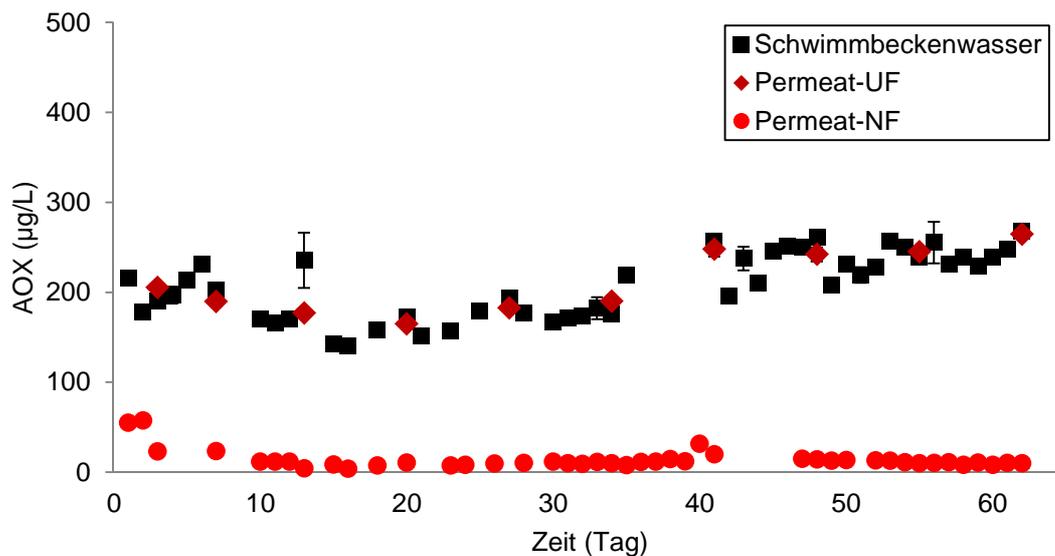


Abbildung 22. AOX-Konzentration im Schwimmbecken, Permeat der UF und Permeat der NF.

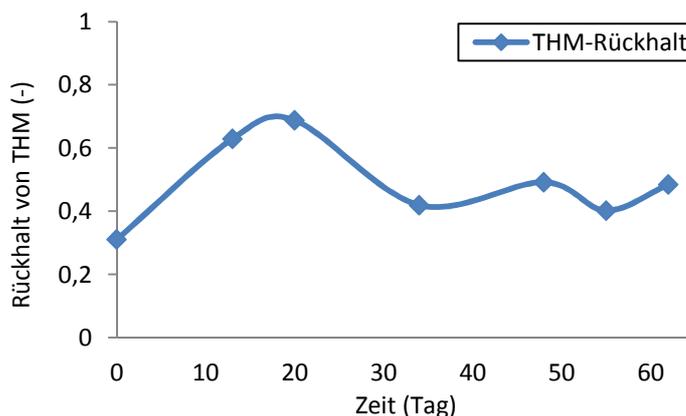


Abbildung 23. Rückhalt von THM durch der NF-Anlage (Feed: Permeat von UF nach Zugabe von Antiscalant und Natriumbisulfit).

6.4 Überwachung der Wasserqualität

Die Verfolgung der Wasserqualität im Beckenwasserkreislauf wurde entsprechend den Untersuchungen zum „Ist-Zustand“ im Jahr 2013 vorgenommen. Für die Parameter DOC, AOX, THM, freies und gebundenes Chlor erfolgte die Bestimmung im gesamten Versuchszeitraum in unterschiedlichen Auflösungen. 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, um die hygienische Sicherheit der Badegäste zu gewährleisten.

6.4.1 Besucherzahl und DOC

Die Daten von Besucherzahl und die DOC-Konzentrationen im Schwimmbecken im Zeitraum von September bis Dezember in Jahr 2014 sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Besucherzahl ist mit denen der vorangegangenen Jahr vergleichbar. Wie auch im Jahr 2013 beobachtet wurde, korreliert die DOC-Konzentration nicht mit der Besucherzahl. Am Freitag war we-

gen des Vereinsschwimmens die Besucherzahl wieder höher, als an den anderen Tagen. Dies konnte jedoch nicht mit dem Anstieg in der DOC-Konzentration verfolgt werden. Im Untersuchungszeitraum 2014 lag die DOC-Konzentration im Mittel bei 2,6 mg/L und damit unter dem Wert des Leitungswassers (3,0 mg/L DOC) und unter der Konzentration im Schwimmbecken im Jahr 2013 (3,3 mg/L DOC). Allerdings ist die DOC-Konzentration in Leitungswasser im Jahr 2014 durchschnittlich höher als im Jahr 2013. Die effektive NF-Aufbereitung minimiert die Fluktuation der Wasserbelastung.

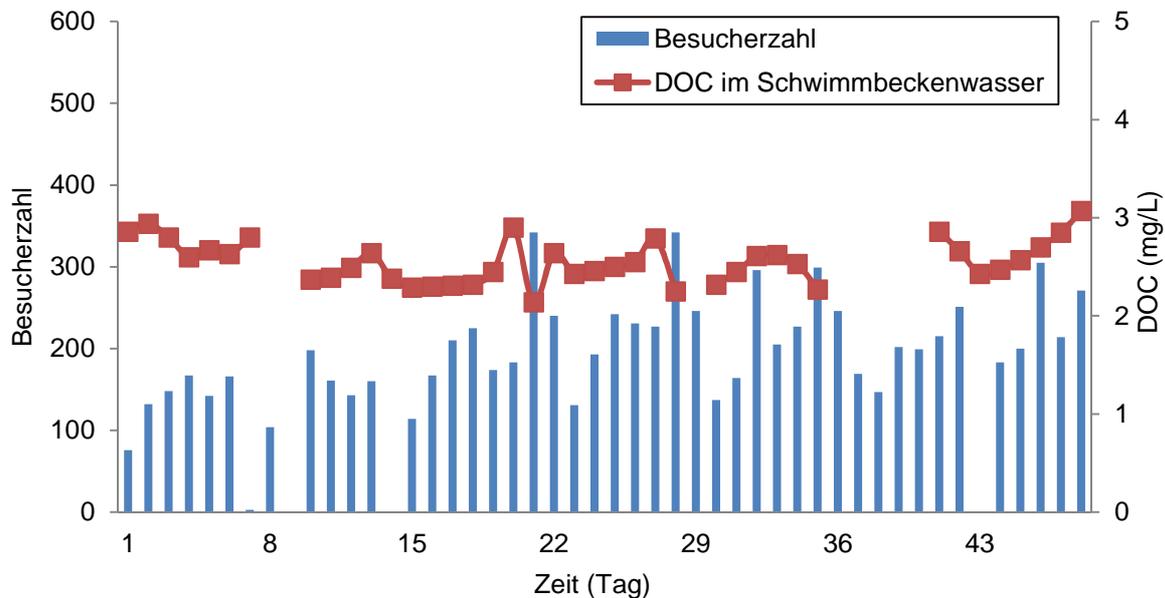


Abbildung 24. Profil von Besucherzahl und DOC im Schwimmbecken nach Installation der NF-Anlage.

6.4.2 DOC, THM und AOX

Die THM-Konzentrationen zeigten große Schwankungen über den ganzen Überwachungszeitraum. Nach Betriebstag 32 wurde die PAC-Dosierung ausgeschaltet, die Schwankungen der THM-Konzentration waren auch weiterhin vorhanden.

Da die Ergebnisse der Aufbereitung nicht nur von der Leistung der NF-Anlage abhängig sind, ist für die realitätsnahe Evaluierung des THM-Rückhalts ein Langzeitbetrieb (über mind. ein Jahr) der Anlage mit Beobachtung der Leistungsparameter der Membranen erforderlich.

Nach der Einstellung der PAC-Dosierung wurde eine geringe Zunahme der AOX-Konzentration im Beckenwasser beobachtet. Die AOX-Konzentrationen blieben während der letzten 20 Tagen jedoch beinahe konstant bei ca. 230 µg/L. Sie liegen damit deutlich niedriger (Differenz ca. 100 µg/L; 30 %) als bei der Aufbereitung mit UF+PAC.

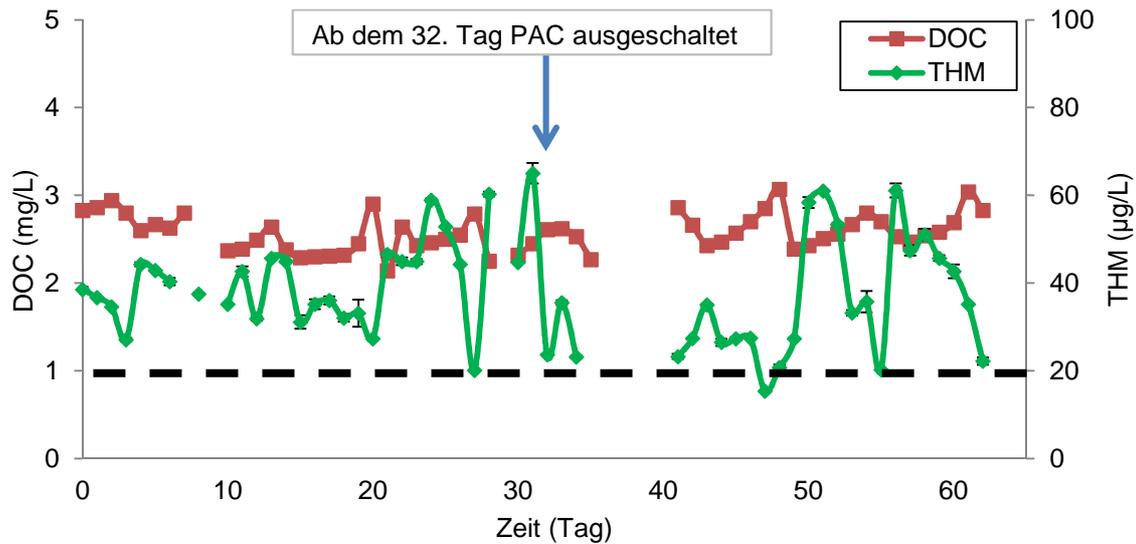


Abbildung 25. Zwei Monatsprofil von DOC und THM im Schwimmbeckenwasser (Strichlinie: 20 µg THM /L, Grenzwert für THM aus DIN 19643).

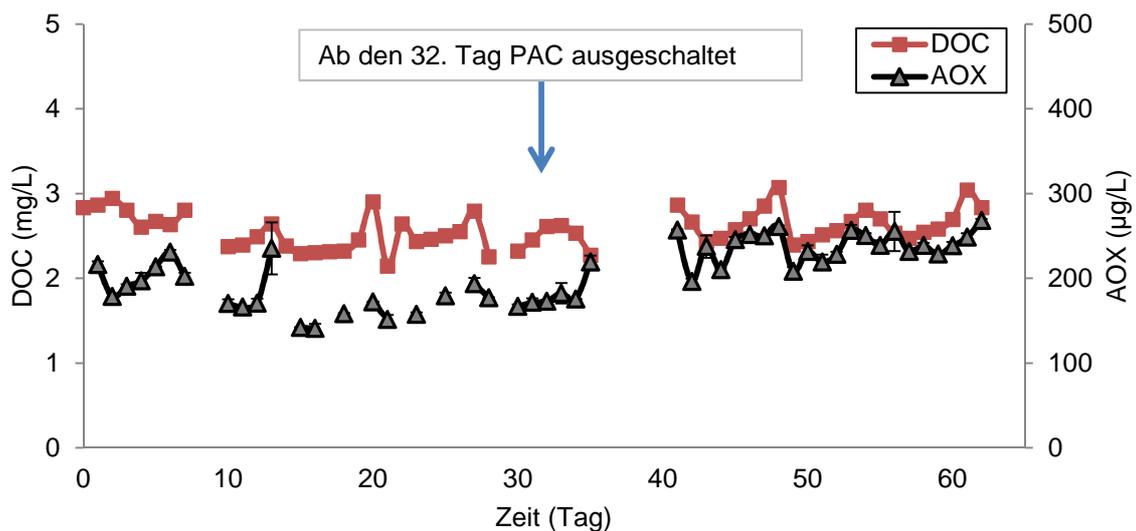


Abbildung 26. Zwei Monatsprofil von DOC und AOX im Schwimmbeckenwasser.

6.4.3 Anorganische und chlorspezifische Parameter

Im Untersuchungszeitraum wurden ebenfalls die Hauptinhaltsstoffe (Anionen, Kationen), pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie freies und gebundenes Chlor bestimmt. Ausgewählte Parameter sind in der Tabelle 10 aufgeführt. Die Chlorat-Konzentration war weiterhin sehr niedrig. Die Bromat-Konzentration lag unter der Bestimmungsgrenze des Verfahrens. Gebundenes Chlor erfüllte ebenfalls die Anforderung der Beckenwasserverordnung nach DIN 19643-1 [4].

Der Einsatz der NF-Membranen hatte wenig Einfluss auf den Konzentrationen von einwertigen Ionen und auf die Konzentration von gebundenem Chlor. Die elektrische Leitfähigkeit wurde etwas verringert (Abnahme von ca. 700 auf ca. 600 µS/cm). Da NF-Membranen vor allem zweitwertige Ionen zurückhalten, wurde eine geringfügige Abnahme der Konzentration

nen von Calcium und Sulfat im Vergleich zur Aufbereitung ohne NF festgestellt (s. Tabelle 6, Bestandaufnahme 2013).

Tabelle 10. Anorganische und chlorspezifische Parameter im Schwimmbecken.

Parameter	Einheit	Mittelwert (n = 62)	Min.	Max.
pH		6,9	6,3	7,6
el. Leitfähigkeit	µS/cm	634	608	707
Ca ²⁺	mg/L	96	83	113
Na ⁺	mg/L	21	19	23
Br ⁻	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1
BrO ₃ ⁻	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cl ⁻	mg/L	49	38	60
ClO ₃ ⁻	mg/L	0,4	0,3	0,7
SO ₄ ²⁻	mg/L	208	178	232
Freies Chlor	mg/L	0,48	0,33	0,64
Gebundenes Chlor	mg/L	0,11	0,03	0,23

6.4.4 Mikrobiologische Parameter

Bis zur Fertigstellung des Berichtes wurden zwei Probenahmen für die mikrobiologische Parameter durchgeführt (s. Tabelle 11). Alle Parameter erfüllen die Anforderung von der DIN 19643-1 [4].

Tabelle 11. Mikrobiologische Wasserqualität im Beckenwasser nach Inbetriebnahme der NF-Anlage.

Probe- nahme- Nr.	Probenahme- stelle	Pseudomonas	Escherichia	Legionella	Koloniezahl (KBE) bei (36 ± 1 °C) KBE/mL
		aeruginosa	coli	pneumophila	
		KBE/100 mL	KBE/100 mL	KBE/100 mL	
1	Schwimmbecken	0	0	<1, frei von	0
	Nichtschwimmerbecken	0	0	einer nach-	0
2	Schwimmbecken	0	0	weis-baren	0
	Nichtschwimmerbecken	0	0	Kontamination*	19
Beckenwasser mx. Wert nach DIN 19643		0	0	*	100

*Bewertung bei Legionellen-Befunden richten sich nach DIN 19643-1 [4], Kapitel 14.4.

6.4.5 Zyto- und Genotoxizität

Der *umu*-Test wurde bisher nur einmalig durchgeführt.

Die nativen Wasserproben zeigten erwartungsgemäß wieder keine gentoxische Wirkung im *umu*-Test. Die konzentrierten Proben (Extraktionsfaktor = 10.000:1, s. Kapitel 2.9) des Schwimm- und Nichtschwimmerbecken zeigten zwar noch eine gentoxische Wirkung und parallel auch eine zytotoxische Wirkung, die Werte lagen jedoch etwas niedriger als bei der Aufbereitung ohne NF. Die Extrakte von Permeat der UF, von Permeat der NF und von Konzentrat der NF zeigten keine gentoxische oder zytotoxische Wirkung.

6.5 Ökologische Bilanzierung

Da die NF-Anlage erst seit insgesamt 9 Wochen in Betrieb ist (4 Wochen mit UF+NF+PAC und danach 5 Wochen mit UF+NF ohne PAC), kann die vollständige Leistungsfähigkeit des

Verfahrens noch nicht evaluiert werden. In Phase II des Projektes (Fortsetzungsantrag) soll über einen Zeitraum von ca. 1 Jahr die Anlage betrieben bzw. die Betriebsparameter optimiert werden, um belastbare Daten für die Abschätzung des Energie-, Wasser- und Chemikalienverbrauchs zu erhalten.

6.5.1 Chemikalien

Für die Entfernung von DNP (besonders THM und gebundenes Chlor) wird bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung PAC zudosiert. Im untersuchten Hallenbad werden durchschnittlich 3,24 kg/Tag PAC verwendet. Durch den Einsatz der NF-Anlage im Teilstrom kann die Zugabe von PAC eingespart werden.

Weiterhin wirkt sich die Zugabe von PAC auf den Chlorverbrauch in der Schwimmbeckenwasseraufbereitung aus. Nach der Zugabe von PAC kann man annehmen, dass keine oder eine sehr niedrige Restkonzentration von freiem Chlor vorhanden ist und nach der UF-Filtration entsprechend viel Chlor zu dosiert werden muss. Bei der Aufbereitung mit den eingesetzten nicht-chlorbeständigen NF-Membranen muss für den Teilstrom das vorhandene Chlor eliminiert werden. Da der NF-Teilstrom nur 0,3 % des gesamten Aufbereitungsstroms beträgt, kann im Gesamten die Zugabe von Cl_2 verringert werden.

Die verwendete NF-Membrane ist nicht chlorbeständig. Um die Beschädigung der Membrane zu vermeiden, wurde Natriumbisulfit im Feed zugegeben (s. Kapitel 6.2 NF-Anlage). Die zudosierten Konzentrationen sind in Tabelle 12 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 reduzieren. Möglichkeiten sind beispielsweise die pH-Wert Senkung, um das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts zu verschieben, oder der Einsatz von Antiscalants, welche Kristallbildung und Kristallwachstum beeinflussen. In dieser Arbeit wurde der Antiscalant RPI-3000A der Firma Ropur verwendet. Der Antiscalant besteht aus Organophosphaten und niedermolekularen Polymeren. Tabelle 12 zeigt die eingesetzten Konzentrationen und den jährlichen Verbrauch der verwendeten Antiscalant-Chemikalie.

Im Permeat der NF-Membrane wird NaHCO_3 (s. Kapitel 6.2 NF-Anlage) dosiert. Tabelle 12 gibt eine Übersicht der Konzentrationen und des Verbrauchs von NaHCO_3 beim Betrieb der NF-Anlage.

Tabelle 12. Dosierung von Chemikalien (Verbrauch für 4 h/Tag Betrieb).

Chemikalien	Gezielte Konzentration mg/L	Dosierung g/h	Verbrauch pro Jahr kg
Antiscalants (RPI-3000A)	3,5	10,9	16
Natriumbisulfit	7	21,9	32
Natriumbicarbonat	59	147,9	216

6.5.2 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 für das Schwimmbad; DOC = 2,6 - 3,1 mg/L) gesteuert.

Die verwendete NF-Membran ist in der Lage, die DOC-Konzentration zu mehr als 80 % zurück zu halten, und damit die Präkursoren der DNP zu verringern. Die Teilaufbereitung mit NF (ohne PAC-Zugabe) kann als erfolgreich betrachtet werden. Nachdem die Zugabe von PAC eingestellt wurde, nahm die AOX-Konzentration zwar leicht zu, aber die weiteren Parameter blieben unbeeinflusst. Im Vergleich zur Aufbereitung mit UF+PAC ist eine Reduzierung der AOX-Konzentration von etwa einem Drittel zu beobachten (von 328 µg/L zu 232 µg/L). Dies war auch bei der DOC-Konzentration, die ebenfalls durch die NF-Teilstromaufbereitung, verringert wird, zu verzeichnen. Insgesamt kann eine Verringerung der organischen Konzentrationen, bedingt durch den Eintrag der Badegäste, festgestellt werden. Weiterhin wurde eine geringfügige Abnahme des gebundenen Chlors gemessen. Die THM-Konzentrationen zeigen weiterhin eine große Streuung und eine Zunahme von ca. 4 µg/L durch den Einsatz der NF-Anlage (s. Tabelle 13).

Da die Betriebsparameter der Anlage noch optimiert werden müssen, scheint der Einsatz von NF-Membranen im Teilstrom auf der Basis der vorhandenen Ergebnisse sehr erfolgversprechend zu sein. Es ist eine deutliche Verbesserung der Wasserqualität im Vergleich zur bestehenden Schwimmbeckenwasseraufbereitung zu beobachten.

Tabelle 13. Mittelwerte ausgewählter Parameter zum Vergleich verschiedener Möglichkeiten der Schwimmbeckenwasseraufbereitung.

Parameter	DOC mg/L	AOX µg/L	THM µg/L	gebundenes Chlor mg/L	Frischwasser-Verbrauch m ³ /Tag
UF+PAC (10 – 12.2013, n = 82)	3,3	328	26	0,12	22,2
UF+PAC+NF (09 – 10.2014, n = 25)	2,5	166	39	0,11	22,2
UF+NF (10 – 12.2014, n = 37)	2,6	232	30	0,11	22,2

6.5.3 Frischwasserverbrauch

Der Frischwasserverbrauch blieb für die untersuchten Verfahren unverändert. Sowohl bei der Beckenwasseraufbereitung mit UF+PAC, als auch bei der Aufbereitung mit UF+NF, lag der Frischwasserverbrauch bei ca. 22 m³/Tag.

Durch eine Optimierung der Betriebsbedingungen und damit der Ausbeute, könnte der Wasserverbrauch bei gleichbleibenden Belastungswerten wahrscheinlich noch weiter verringert werden. Da das aufbereitete Rückspülwasser wärmer ist als das Füllwasser aus der Leitung,

lassen sich für den Badbetreiber pro m³ Wasser etwa 1,00 bis 1,50 Euro an Heizkosten sparen. Mit der Senkung des Energieverbrauchs ist eine entsprechende Reduktion der emittierten CO₂-Menge verbunden.

6.5.4 Energieverbrauch

Beim Vergleich des Energieverbrauches hat der Einsatz von NF-Membranen im Teilstrom keine deutlichen Vorteile, da der Jahresenergiebedarf (s. 6.6 Ökonomische Bilanzierung) mit 1946 kWh (350 d/a) ähnlich dem Energie-Verbrauch der UF +PAC Anlage (inkl. Wärme für Frischwasser Temperierung, PAC-Pumpen, usw.) beträgt.

6.6 Ökonomische Bilanzierung

Derzeit ist die Nanofiltration nur 4 von 24 Stunden pro Tag in Betrieb und die Werte für das gebundene Chlor werden sicher eingehalten. Bei zukünftigen Einsätzen der Nanofiltration können die Aufbereitungsleistung und damit die Investitionskosten wesentlich verringert werden. Weitere Optimierungen werden zeigen, ob die Anlagengröße und Ausstattung soweit reduziert werden kann, dass das neue Verfahren bei den Investitionskosten mit den bisherigen Systemen zum Abbau von gebundenem Chlor, wie PAC oder UV-Bestrahlung vergleichbar wird.

Bei einer Zugabe von 1 g Pulverkohle pro m³/h ergibt sich bei durchgehender Dosierung ein Verbrauch von 3,24 kg Pulverkohle pro Tag (1.134 kg/a). Bei einem Preis von 6,78 €/kg resultieren daraus Kosten von 7.688,52 € pro Jahr. Bei der Nanofiltration fallen Kosten für Antiscalant, Bisulfit und Bicarbonat in Höhe von knapp 1000 € pro Jahr an. Bei der PAC Dosieranlage muss die Suspension durch ein Rührwerk permanent in Mischung gehalten werden. Das Rührwerk wurde mit einer Leistung von 0,25 kW und 24 h/d angesetzt, die Hochdruckpumpe der Nanofiltration wurde mit von 1,56 kW und 4 h/d berücksichtigt. Beim Stromverbrauch der beiden Systeme ergeben sich nur geringe Unterschiede, Nanofiltration 1946 kW/a, Rührwerk PAC 2100 kW/a.

Der Arbeitsaufwand mit Überwachen und Auffüllen der Dosieranlagen dürfte bei beiden Systemen vergleichbar sein. 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. Beim Wasserverbrauch gab es bei beiden Systemen keinen nennenswerten Unterschied.

7 Fazit

Im Rahmen dieses Projektes wurde die erste Phase der Untersuchungen zum Einsatz der NF für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser bearbeitet. Es wurden die für die Schwimmbeckenwasseraufbereitung geeigneten NF-Membranen ausgewählt und in einer großtechnischen Anlage eingesetzt. Der Zusammenhang zwischen Beckenwasserqualität und Besucheranzahl, Rohwasserqualität und Frischwasserverbrauch wurde untersucht. Dabei wurden neben den Parametern DOC, THM und AOX auch weitere Parameter (z.B. gebundenes Chlor, Ionen, pH-Wert und mikrobiologische Parameter) betrachtet. Durch das intensive Monitoring der Wasserqualität wurde die Leistung der Beckenwasseraufbereitung mit und ohne Nanofiltration detailliert dokumentiert.

Es wurde keine Korrelation zwischen Besucherzahl und DOC im Beckenwasser festgestellt. Ein möglicher Grund für die fehlende Korrelation zwischen Besucherzahl und DOC-Konzentration wäre, dass die durch Badegäste eingetragenen Komponenten im Schwimmbeckenwasser noch von weiteren Faktoren abhängig sind. Eine positive Korrelation zwischen DOC und THM mit Zeitverschiebung von ca. zwei Tagen ergab sich aus dem Monatsprofil. Aufgrund der zeitlich verzögerten THM-Bildung im Vergleich zum Eintrag an organischen Stoffen (gemessen am Parameter DOC), könnte eine unmittelbare Entfernung der Präkursoren in der Aufbereitung, die Bildung der DNP minimieren. Dabei erweist sich die Nanofiltration als passendes Verfahren, da hier auf Grund der kleinen Trenngrenze, der DOC-Rückhalt ca. 80 % beträgt.

Die Ergebnisse der Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers mit der Kombination von NF und UF zeigten, dass die DOC-Konzentration während des drei monatigen Betriebs bei der Konzentration des Frischwassers liegt. Das Frischwasser weist jedoch hohe DOC-Konzentrationen auf (ca. 3,0 mg/L). Der Eintrag der Badegäste zur Belastung des Beckenwassers war wenig erkennbar. Die AOX-Konzentration lag mit ca. 230 µg/L deutlich unter dem Wert der Aufbereitung ohne NF (ca. 328 µg/L). Die THM-Konzentration blieb im ähnlichen Konzentrationsbereich wie bei der Aufbereitung mit UF-PAC (Pulver Aktivkohle). Der Frischwasserverbrauch blieb ebenso in der gleichen Größenordnung wie bei der Aufbereitung ohne NF (ca. 22,2 m³/Tag). Die Untersuchungen wurden bisher ohne Optimierung der Filtrationsparameter durchgeführt. Dafür sind Untersuchungen in einem Folgeantrag (Phase II) vorgesehen.

Die derzeitigen Ergebnisse zeigen auf, dass es möglich ist ein wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von Desinfektionsnebenprodukten zu entwickeln, dass gegenüber den derzeit eingesetzten Verfahren ökonomische und ökologische Vorteile besitzt. Ein weiterer, derzeit einzigartiger Vorteil wäre die Reduzierung von Chlorat und Bromat im Beckenwasserkreislauf.

Bei positiven Untersuchungsergebnissen wird das Verfahren von Seiten der Firma W.E.T. weiter optimiert und bis zur Marktreife weiterentwickelt.

8 Veröffentlichungen

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

PENG, D., SARAVIA, F., ABBT-BRAUN, G. und HORN, H.: Application of Nanofiltration in Swimming Pool Water Treatment. Vortrag, 10th International Congress on Membranes and Membrane Progresses (ICOM2014), Juli 20-25, Suzhou, China, 2014.

PENG, D., SARAVIA, F., ABBT-BRAUN, G. und HORN, H.: Application of Nanofiltration in Swimming Pool Water Treatment to Minimize the Disinfection By-products. Poster, DBP 2014: Disinfection By-products in Drinking Water, Oktober 27-29, Mülheim an der Ruhr, Germany, 2014.

PENG, D., SARAVIA, F., WEST, D., ABBT-BRAUN, G. und HORN, H.: Analysis of Chlorine-Resistance of Nanofiltration Membranes. Poster, 15th Aachener Membran Kolloquium, November 12-13, Aachen, Germany, 2014.

Papers, Poster und Abstracts sind im Anhang beigefügt.

9 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 Daniel West, Manuel Hohm und Guillermo Cuesta haben im Rahmen von Studien- und Masterarbeiten zur erfolgreichen Durchführung des Projektes beigetragen. Ebenso danken wir den Technikern aus dem Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie für die zahlreichen Messungen und weitere Unterstützung: Axel Heidt, Elly Karle, Rafael Peschke, Ulrich Reichert, Reinhard Sembritzki und Matthias Weber.

10 Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] T. GLAUNER, C. ZWIENER, F.H. FRIMMEL, Minimierung von Desinfektionsnebenprodukten unter Berücksichtigung chemischer Aspekte und neuer Aufbereitungstechnologien, in: P.d.B.u.d.B.f.W.u.E.P.E. Forschungszentrum Karlsruhe (Ed.), Abschlussbericht des Forschungsvorhabens Sicherheit von Schwimm- und Badebeckenwasser aus gesundheitlicher und aufbereitungstechnischer Sicht, Karlsruhe, 2006, pp. 39-77.
- [4] DIN, DIN 19643-1 - Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [5] DIN, DIN 19643-2 - Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 2: Verfahrenskombinationen mit Festbett- und Anschwemmfiltern, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [6] DIN, DIN 19643-3 - Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 3: Verfahrenskombinationen mit Ozonung, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [7] DIN, DIN 19643-4 - Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 4: Verfahrenskombinationen mit Ultrafiltration, in: N.W.N.i.D.D.I.f.N. e.V. (Ed.), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2012.
- [8] E. BARBOT, P. MOULIN: Swimming Pool Water Treatment by Ultrafiltration–Adsorption Process. In: *Journal of Membrane Science* 314 (2008), S. 50-57.
- [9] F.H. FRIMMEL, T. GLAUNER, C. ZWIENER, A.B. Archiv des Badewesens 2004, pp. 586-593.
- [10] 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.
- [11] T. GLAUNER, P. WALDMANN, F.H. FRIMMEL, C. ZWIENER: Swimming Pool Water - Fractionation and genotoxicological Characterization of Organic Constituents. In: *Water Res* 39 (2005), S. 4494-4502.
- [12] K. KIMURA, G. AMY, J.E. DREWES, T. HEBERER, T.-U. KIM, Y. WATANABE: Rejection of organic Micropollutants (Disinfection By-Products, Endocrine Disrupting Compounds, and Pharmaceutically Active Compounds) by NF/RO membranes. In: *Journal of Membrane Science* 227 (2003), S. 113-121.
- [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 - Ermittlung von Trihalogenmethanbildungspotentialen von Trink-, Schwimmbecken- und Badebeckenwässern, 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] N. ATES, L. YILMAZ, M. KITIS, U. YETIS: Removal of Disinfection By-Product Precursors by UF and NF Membranes in low-SUVA Waters. In: *Journal of Membrane Science* 328 (2009), S. 104-112.
- [19] T. GLAUNER, F.H. FRIMMEL, C. ZWIENER: Schwimmbadwasser – wie gut muss es sein und was kann man technisch tun. In: *GWF-Wasser/Abwasser* 145 (2004), S. 706-713
- [20] A.M. KLÜPFEL, T. GLAUNER, C. ZWIENER, F.H. FRIMMEL: Nanofiltration for enhanced Removal of Disinfection By-Product (DBP) Precursors in Swimming Pool Water–Retention and Water Quality Estimation. In: *Water Science & Technology* 63 (2011), S. 1716-1725.
- [21] H. CHU, M.J. NIEUWENHUIJSEN: Distribution and Determinants of Trihalomethane Concentrations in Indoor Swimming Pools. In: *Occupational and Environmental Medicine* 59 (2002), S. 243-247.
- [22] T. GLAUNER, C. ZWIENER, F.H. FRIMMEL, The Role of Natural Organic Matter as Precursor of Disinfection Byproducts in Swimming Pool Water, in: F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun (Eds.), *Humic Substances - Linking Structure to Functions. Proceedings of the 13th Meeting of the International Humic Substances Society, July 30 to August 4, 2006. Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.*, 2006, pp. 1065-1068.
- [23] T. GLAUNER: Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser - Bildung und Nachweis von Desinfektionsnebenprodukten und ihre Minimierung mit Membran- und Oxidationsverfahren. In: *Veröffentlichungen des Lehrstuhls für Wasserchemie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Institutes für Technologie* 47 (2007).
- [24] D. HASSON, A. DRAK, R. SEMIAT: Inception of CaSO₄ 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.

11 Anhang

A 1 Veröffentlichung im Rahmen des Vorhabens

PENG, D., SARAVIA, F., ABBT-BRAUN, G. und HORN, H.: Application of Nanofiltration in Swimming Pool Water Treatment. Vortrag, 10th International Congress on Membranes and Membrane Progresses (ICOM2014), Juli 20-25, Suzhou, China, 2014.

A 2 Veröffentlichung im Rahmen des Vorhabens

PENG, D., SARAVIA, F., ABBT-BRAUN, G. und HORN, H.: Application of Nanofiltration in Swimming Pool Water Treatment to Minimize the Disinfection By-products. Poster, DBP 2014: Disinfection By-products in Drinking Water, Oktober 27-29, Mülheim an der Ruhr, Germany, 2014.

A 3 Veröffentlichung im Rahmen des Vorhabens

PENG, D., SARAVIA, F., WEST, D., ABBT-BRAUN, G. und HORN, H.: Analysis of Chlorine-Resistance of Nanofiltration Membranes. Poster, 15th Aachener Membran Kolloquium, November 12-13, Aachen, Germany, 2014.

A1

Application of Nanofiltration in Swimming Pool Water Treatment

Di Peng, Florencia Saravia, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn

*Chair for Water Chemistry and Water Technology, Engler-Bunte-Institute, Karlsruhe
Institute of Technology, Engler-Bunte-Ring 1, 76137 Karlsruhe, Germany*

Swimming pools have a great recreational value for the sportive and recreational life all over the world. To ensure adequate water quality, pool water is treated and recirculated over large periods of time. Additionally disinfection is a necessary step to assure the safety and health of swimming pool visitors. Chlorine, the most common disinfectant in swimming pools, reacts with the organic matters in swimming pool water and produce disinfection by-products (DBPs), such as organically bound halogen adsorbable on activated carbon (AOX) or trihalomethanes (THM). Disinfection by-products in swimming pool have been linked to human health effects, including asthma (Bernard et al. 2003) and bladder cancer (Villanueva et al. 2007). The organic matters in pools comprise natural organic matter from filling water, contaminants brought by the swimmers and from the pool water maintenance. A non-adequate pool water treatment can adversely affect the water quality as the contaminants which cannot be removed by the treatment will accumulate.

In this work two main swimming pool issues were investigated: a) the water quality in correlation with the number of visitors and water treatment process and b) the use of Nanofiltration (NF) for the rejection of DBPs and their precursors at relatively low operating pressure.

Sampling of pool water showed a time delay between the increase of DOC (Dissolved Organic Carbon) and THM- and AOX-formation. Similar results were observed also in outdoor swimming pools by Glauner et al. (2004). But unlike the results from Chu and Nieuwenhuijsen (2002) and Glauner et al. (2004) the number of visitor did not correlate with the DOC development.

On-site experiments in a public swimming pool with three commercial NF membranes (chlorine-tolerance ≥ 1 ppm) in flat-sheet modules showed stable rejection performance during approx. 6 weeks operation. Two of them indicated high removal rates of DOC and AOX ($> 80\%$), and 70% rejection of THM-FP (THM-formation potential) and 80% of AOX-FP (AOX-formation potential), by this indicating that most of the precursors should also be removed by NF. In contrast to some previous research (Ates et al. 2009, Klüpfel et al. 2011), no THM rejection was observed even for the membrane with the lowest molecular weight cut-off (200 Da). Fouling characteristics were also analysed after operation. Analysis of substances in the fouling layers showed that the decline of permeability was mainly due to organic accumulation on the membrane surface, which indicates that organic fouling is prone to form under the circumstance of swimming pool water.

Based on extensive flat-sheet module experiments, SB90 (Trisep) was selected for investigations with pilot scale spiral wound modules. The results of the pilot plant experiments confirmed the rejection performance of the flat-sheet-modules and showed stable permeability for at least 4 months.

The results achieved with the pilot scale NF module allowed for the calculation of the possible minimization of DBP- and the precursor-formation, if a branch current is treated accordingly. Such an efficient treatment system leads to a reduction of fresh water and energy consumption.

References

- Ates, N., Yilmaz, L., Kitis, M. and Yetis, U. (2009) Removal of disinfection by-product precursors by UF and NF membranes in low-SUVA waters. *Journal of Membrane Science* 328(1–2), 104-112.
- Bernard, A., Carbonnelle, S., Michel, O., Higuete, S., de Burbure, C., Buchet, J.-P., Hermans, C., Dumont, X. and Doyle, I. (2003) Lung hyperpermeability and asthma prevalence in schoolchildren: unexpected associations with the attendance at indoor chlorinated swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine* 60(6), 385-394.
- Chu, H. and Nieuwenhuijsen, M.J. (2002) Distribution and determinants of trihalomethane concentrations in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine* 59(4), 243-247.
- Glauner, T., Frimmel, F.H. and Zwiener, C. (2004) Schwimmbadwasser – wie gut muss es sein und was kann man technisch tun. *GWF-Wasser/Abwasser* 145(10), 706-713
- Klöpffel, A.M., Glauner, T., Zwiener, C. and Frimmel, F.H. (2011) Nanofiltration for enhanced removal of disinfection by-product (DBP) precursors in swimming pool water – retention and water quality estimation. *Water Science & Technology* 63(8), 1716.
- Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., Marcos, R., Rothman, N., Real, F.X., Dosemeci, M. and Kogevinas, M. (2007) Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. *Am J Epidemiol* 165(Copyright (C) 2013 U.S. National Library of Medicine.), 148-156.

A2



Application of Nanofiltration in Swimming Pool Water Treatment to Minimize the Disinfection By-products

Di Peng, Florencia Saravia, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn
 Contact: di.peng@kit.edu

Funded by: DBU
 Project partner: W.E.T. GmbH

Motivation

Disinfection by-products (DBP) such as trihalomethanes (THM) in public swimming pools gain in importance in the past decades due to the fact that DBP could affect pool visitors' health. A non-adequate pool water treatment can adversely affect the water quality as the contaminants and which cannot be removed by the treatment will accumulate. Nanofiltration (NF) is an attractive alternative to conventional pool water treatment based on the effective elimination of dissolved organic substances and thus disinfection by-products precursors. This work addresses two questions concerning DBP in swimming pool water:

the water quality in correlation with the number of visitors and water treatment process

the use of NF for the minimization of DBP and their precursors at relatively low operating pressure

Nanofiltration for DBP removal

Based on experiments with three chlorine resistant NF-membranes in flat-sheet modules, SB90 (Trisep) was selected for investigations with pilot-scale spiral wound modules (Figure 3).

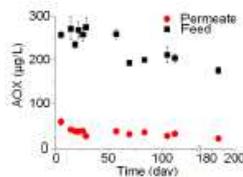
Membrane	MWCO*	Chlorine-Resistance	Material
SB90	183 Da	1 ppm	Cellulose Acetate

MWCO*: measured at 25°C, 10 bar, $V_{cr} = 0.22$ m/s

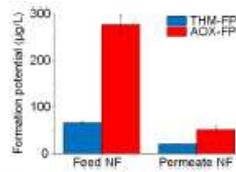
All experiments were carried out on-site in a public swimming pool. The results of the pilot-scale experiments confirmed the rejection rates of the flat-sheet-modules and showed stable performance for at least 6 months (Figure 4).



Figure 3: Spiral wound modules for pilot-scale experiments (SB90)



Figures 4 & 5: Concentration of AOX, THM-FP and AOX-FP (taken at 111 h of operation, determined at 20 mg/L of chlorine, 20 ± 2°C, 46 h) in permeate and feed of pilot-scale experiments (Feed: UF-filtered backwash water, 10 bar)



- Bench-scale results confirmed: high rejection rates of DOC and AOX (> 80 %)
- No removal of THM
- 70% rejection of THM-formation potential (THM-FP)
- 80% rejection of AOX-formation potential (AOX-FP)

Conclusions

High rejection rates of DOC and AOX indicate most of the precursors should be removed by Nanofiltration. It implies the possibility to minimize the DBP formation by quickly removal of the organic matter (and thus the DBPs-precursors) from the pool water and allows the calculation of the possible minimization of DBP- and the precursor-formation, if a branch current of the pool water treatment mainstream is treated with NF-membranes. Such an efficient treatment system leads to a reduction of fresh water and energy consumption.

Acknowledgements

The authors thank the German Federal Environmental Foundation (DBU) for the financial support (Az: 28707-23), the W.E.T. GmbH for the collaboration, and Axel Heidt, Ely Karle, Rafael Peschke, Ulrich Reichert, Reinhard Sembritzki and Matthias Weber for the analytical work.

Disinfection by-products in swimming pool water

Understanding the behavior of DBP-formation in pool water is complex due to the irregular new input of contaminants and the recirculation of swimming pool water over long periods of time (Figures 1 & 2).

• No direct correlation between number of visitors and DOC

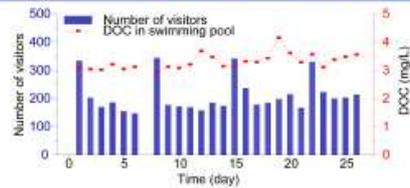


Figure 1: A month-profile of number of visitors and dissolved organic carbon (DOC) in a public swimming pool

• Positive correlations between DOC and THM- and AOX-formation with a 2 days delay

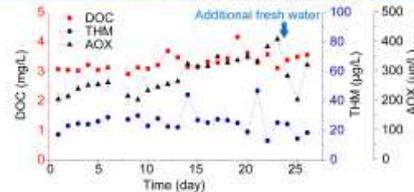


Figure 2: A month-profile of DOC, THM and AOX (organic halogens adsorbable on activated carbon) in a public swimming pool

APPLICATION OF CHLORINE-RESISTANT NANOFILTRATION MEMBRANE IN SWIMMING POOL WATER TREATMENT TO MINIMIZE THE DISINFECTION BY-PRODUCTS

D. Peng, F. Saravia, G. Abbt-Braun, H. Horn

Chair of Water Chemistry and Water Technology, Engler-Bunte-Institute, Karlsruhe Institute of Technology, Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe, Germany. E-mail: di.peng@kit.edu

1 INTRODUCTION

Swimming pools have a great recreational value all over the world. To guarantee the health of swimming pool visitors, disinfection is a necessary step. Chlorine, the most common disinfectant in swimming pools, reacts with the organic matters in swimming pool water and produce undesirable and potentially harmful disinfection by-products (DBPs), such as trihalomethanes (THM). Disinfection by-products in swimming pool have been linked to human health effects such as bladder cancer.¹ Understanding the behavior of DBP-formation in pool water is complex due to the irregular new input of contaminants and the recirculation of swimming pool water over long periods of time.² A non-adequate pool water treatment can adversely affect the water quality as the contaminants which cannot be removed by the treatment will accumulate.^{3,4}

Nanofiltration (NF) is an attractive alternative to conventional pool water treatment based on the effective elimination of dissolved organic substances and thus disinfection by-products precursors. The work to be presented addresses the application potential of nanofiltration for swimming pool water treatment concerning the minimization of DBPs and their precursors at relatively low operating pressure.

2 MATERIAL AND METHODS

In order to understand the formation and possible correlation of DBP, water samples were collected in a public swimming pool in short time intervals. Dissolved organic carbon (DOC), organically bound halogen adsorbable on activated carbon (AOX) and THM were analysed and the number of visitors were together evaluated. Here DOC was taken as a surrogate for the precursors of DBP.

Due to the fact that the bather and contaminant load, chlorine dosage, DBP concentration and fresh filling water can vary considerably both over short and longer time scales, swimming pool water cannot be easily simulated in the lab. Therefore, on-site experiments in this public swimming pool with a laboratory-scale cross-flow membrane set-up were carried out. The plant has six flat-sheet modules and each module enables a membrane area of 0.008 m² (4 * 20 cm). Three commercial chlorine-resistant NF

membranes (Table 1) were parallel tested in duplicates. Although no data was provided, NP030 was expected to be chlorine resistant due to the membrane material polyethersulfone. All filtration experiments were conducted the cross-flow velocity (V_{CF}) of 0.22 m/s.

Table 1 *NF membrane properties (manufacturer's instructions)*

<i>Membrane</i>	<i>Manufacturer</i>	<i>Material</i>	<i>Chlorine-resistance</i> (ppm)	<i>MWCO^a</i> (Da)
SB90	Trisep	Cellulose acetate	1	183
NTR-7470pHT	Nitto-Denko	Sulfonated polyethersulfone	10	463
NP030	Microdyn-Nadir	Polyethersulfone	n.d. ^b	1343

^aMolecular weight cut-off (MWCO) was determined at 25°C, 10 bar, $V_{CF} = 0.22$ m/s.

^bn.d.: no data provided by the manufacturer

The NF-set-up operated with UF pre-treated water (Combination of flocculation, adsorption on powdered activated carbon and ultrafiltration. This combination is a standardized treatment process for swimming pool water included in the German DIN 19643 (2012). During the experiments DOC, AOX and THM were determined both in feed and permeate.

3 RESULTS AND DISCUSSION

Intensive sampling of pool water showed a time delay of about 2 days between the increase of DOC and formation of AOX (organically bound halogen adsorbable on activated carbon), which indicates the possibility to minimize the DBP formation by quickly remove the organic matters (and thus the DBPs-precursors) from the pool water. Similar results were observed also in outdoor swimming pools.⁵ But unlike some previous research,^{5, 6} the number of visitor did not correlate with the DOC development. This indicates that introduction of anthropogenic pollutants into swimming pool water as well as the DBP formation cannot be predicted simply from the number of visitor.

The characteristics of the feed water to the NF-set-up are shown in Table 2. All three applied membranes showed stable rejection performance during the experiments at the transmembrane pressure of 6, 8, and 10 bar for totally approx. 6 weeks. NTR-7470pHT and SB90 indicated high removal rates of DOC and AOX (> 80%). Figures 1 and 2 present the results of DOC- and AOX-rejection at 10 bar. NP030 showed a slight increase in the rejection performance, probably because membrane fouling improved the size-exclusion effect during the filtration process. In contrast to some previous research,^{7,8} no THM rejection was observed even for the tightest membrane with the lowest molecular weight cut-off (SB90, ca. 200 Da). A possible reason is the small molecular weight of chloroform, which consists most of the THM (> 90%) in the swimming pool water.

Table 2 *Feed water properties for the NF experiment at 10 bar ($n \geq 4$)*

<i>Temperature</i> (°C)	<i>pH</i>	<i>DOC</i> (mg/L)	<i>AOX</i> (µg/L)	<i>THM</i> (µg/L)
28.9 ± 0.4	7.2 – 7.4	3.2 ± 0.1	387 ± 27	16 ± 2

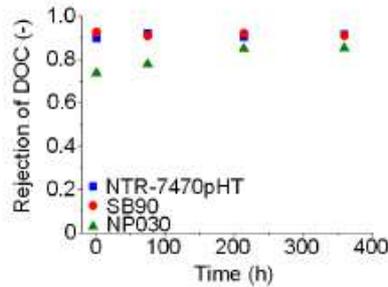


Figure 1 Rejection performance of DOC in flat-sheet modules experiments (Feed: UF-filtrated pool water, 10 bar, $V_{CF} = 0.22$ m/s)

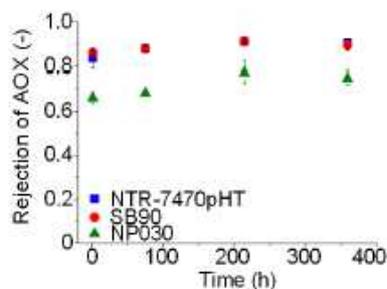


Figure 2 Rejection performance of AOX in flat-sheet modules experiments (Feed: UF-filtrated pool water, 10 bar, $V_{CF} = 0.22$ m/s)

In further filtration experiments with the selected NF-membranes a 70% rejection of THM-FP (THM-formation potential) and 80% of AOX-FP (AOX-formation potential) was observed, by this again indicating that most of the precursors should also be removed by NF. Based on extensive flat-sheet module experiments, SB90 (Trisep) was selected for investigations with pilot scale spiral wound modules. The results of the pilot plant experiments confirmed the rejection performance of the flat-sheet-modules and showed stable permeability for at least 4 months.

4 CONCLUSION

High rejection rates of DOC and AOX indicate that most of the precursors are removed by nanofiltration. It implies the possibility to minimize the DBP formation by quick removal of the dissolved organic matters (and thus the DBPs-precursors) from the pool water. The results achieved with the pilot scale NF module allowed the calculation of the possible minimization of DBP- and the precursor-formation, if a branch current is treated with NF-membranes. Such an efficient treatment system not only provides a better pool water quality but also leads to a reduction of fresh water and energy consumption.

Acknowledgements

The authors thank the German Federal Environmental Foundation (DBU) for the financial support (Az: 28707-23), the W.E.T. GmbH for the collaboration, Hydranautics© and

Microdyn-Nadir© for providing membrane samples used in this study, and A. Heidt, U. Reichert, and M. Weber for the analytical work.

References

1. C. M. Villanueva, K. P. Cantor, J. O. Grimalt, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon, R. Garcia-Closas, C. Serra, A. Carrato, G. Castano-Vinyals, R. Marcos, N. Rothman, F. X. Real, M. Dosemeci and M. Kogevinas, *Am J Epidemiol*, 2007, **165**, 148-156.
2. S. Chowdhury, K. Alhooshani and T. Karanfil, *Water Res.*, 2014, **53**, 68-109.
3. C. Zwiener, S. D. Richardson, D. M. De Marini, T. Grummt, T. Glauner and F. H. Frimmel, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 363-372.
4. S. Müller and W. Uhl, in *Fourth International Conference Swimming Pool and Spa*, Porto, Portugal, Editon edn., 2011.
5. T. Glauner, F. H. Frimmel and C. Zwiener, *GWF-Wasser/Abwasser* 2004, **145**, 706-713
6. H. Chu and M. J. Nieuwenhuijsen, *Occupational and Environmental Medicine*, 2002, **59**, 243-247.
7. N. Ates, L. Yilmaz, M. Kitis and U. Yetis, *Journal of Membrane Science*, 2009, **328**, 104-112.
8. A. M. Klüpfel, T. Glauner, C. Zwiener and F. H. Frimmel, *Water Science & Technology*, 2011, **63**, 1716.

A3

Analyzing the Chlorine-Resistance of Nanofiltration Membranes

Di Peng, Florencia Saravia, Daniel West, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn
 Contact: di.peng@kit.edu

Funded by: DBU

Motivation and Aim

Nanofiltration (NF) has been used commercially since more than 20 years. Industrial applications for NF membranes have been limited due to the fact that traditional polymeric NF membrane materials are damaged by aggressive solvents, harsh operating conditions or chemical cleaning with oxidizing agent (e.g. chlorine). The application of polymeric NF-membranes for treatment of waters containing high free chlorine such as swimming pool water and wastewater from hospitals is therefore limited. Extensive work has been carried out to improve the chlorine-resistance of membranes. The aim of this study is to compare different methods for analyzing the chlorine-resistance of commercial NF membranes and to develop a reliable and "close to reality" method.

Material and Methods

Membranes were tested with three different methods (Table 1) with the same

$$\text{"total exposure to chlorine (ppm}\cdot\text{h)"}$$

$$= \text{chlorine concentration (ppm)} \cdot \text{exposure time (h)}.$$

"Total exposure to chlorine" is a common approach often used to assess the chlorine-resistance of membranes in a short time.

Table 1: Three different methods for testing the chlorine-resistance of membranes

Methods	Free chlorine ppm	Time h	Total exposure ppm · h
1 filtration	2	300	600
2 soaking	2	300	
3 soaking	40	15	

T = 22 ± 1 °C, pH = 7. Filtration tests were at 6 bar.

Permeability decline, salt and organic matter rejection were measured intermittently to follow the membrane performance. Three chlorine-resistant and one traditional nanofiltration membranes (Table 2) were analyzed.



Figure 1: Stirred cell for filtration tests

Table 2: Properties of tested NF-membranes (manufacturer's information)

Membrane	Chlorine-Resistance (ppm)	Material
NTR-7470pHT	10	Sulfon. Polyethersulfone
SB90	1	Cellulose Acetate
NP030	No data	Polyethersulfone
NF90	< 0.1	Polyamide

Acknowledgements

The authors thank the German Federal Environmental Foundation (DBU) and DVGW Research Center for the financial support (Az: 28707-23), and Matthias Weber for the analytical work.

Results and Discussion

As expected, the permeability of chlorine-resistant NF membranes were not clearly affected by chlorine during the experiments. The most apparent difference between soaking and filtration was revealed by NF90 (Figure 2).

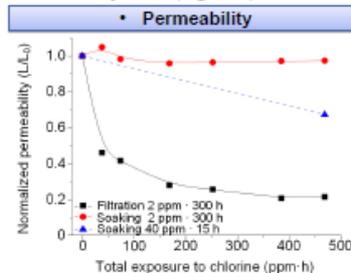


Figure 2: Membrane permeability (NF90) under three test conditions

The distinct change of permeability in experiments with the same "total exposure to chlorine" revealed that simple accelerated ageing by higher concentration and shorter time is not adequate. Filtration experiments (thus close to reality) showed a clear permeability decline, probably due to the diffusion of chlorine through the membrane. The permeability decline of polyamide membrane in contact with chlorine can be explained by the "tightening up effect" caused by an increasing crosslinking of polyamide chains" [1]

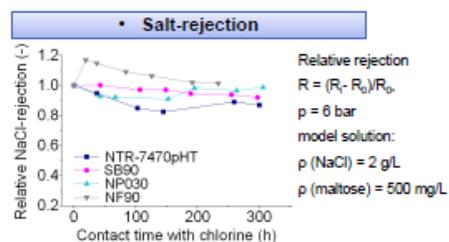


Figure 3: Effect of chlorine on rejection (Filtration, 2 ppm chlorine)

All the chlorine-resistant NF membranes showed no or minor (< 20%) decline of salt-rejection. The slight increase of NF90 at the beginning can be also explained by the "tightening up effect".

Conclusions

The common applied method for chlorine-resistance evaluation of membranes by soaking is not reliable to analyze NF membrane performance upon exposure to free-chlorine. It's probably due to the free-chlorine diffusion through the membrane structure and by this cause membrane damage. This can be clearly observed in the evaluation of membranes with low chlorine resistance: soaking methods (with high and low free-chlorine concentrations) underestimate the effect of chlorine.

Analyzing the chlorine-resistance of Nanofiltration membranes

Di Peng, Florencia Saravia, Daniel West, Gudrun Abbt-Braun, Harald Horn

Chair for Water Chemistry and Water Technology, Engler-Bunte-Institute, Karlsruhe Institute of Technology, Engler-Bunte-Ring 1, 76137 Karlsruhe, Germany

Nanofiltration (NF) has been used commercially since more than 20 years. Industrial applications for NF membranes have been limited due to the fact that traditional polymeric NF membrane materials are damaged by aggressive solvents, harsh operating conditions or chemical cleaning with oxidizing agent (e.g. chlorine). The application of polymeric NF membranes for treatment of waters containing high free-chlorine such as swimming pool water and wastewater from hospitals is therefore limited.

The aim of this study is to develop a reliable and "close to reality" method to analyze the chlorine-resistance of commercial NF membranes. Experiments were carried out using four membranes: three chlorine-resistant (SB90, Trisep, cellulose acetate; NTR-7470pHT, Nitto-Denko, PES; NP030, Microdyn-Nadir, PES) and one with a chlorine resistance < 0.1 ppm (NF90, DOW, polyamide). The chlorine-resistance of the membrane was tested with three different methods: 1) filtration (approx. 300 h) in stirred cells with 2 ppm free-chlorine-containing solution; 2) soaking in 2 ppm free-chlorine-containing solution for approx. 300 h; and 3) soaking in 40 ppm free-chlorine-containing solution for a short time ("accelerated") with the same "total exposure to chlorine (ppm·h)" (chlorine concentration (ppm) · exposure time (h)). Permeability decline, salt and organic rejection and SEM (scanning electron microscopy) were used to analyze the membrane performance and possible damage.

As expected, all the chlorine-resistant NF membranes showed almost no decline of organic- or salt- rejection during the experiments. However an influence of free-chlorine on permeability was observed. For SB90 and NP030 filtration and soaking experiments with 2 ppm chlorine solution showed a similar trend: permeability stays nearly constant, whereas the membranes after accelerated soaking presented an obvious increase of permeability due to membrane damage. For NTR-7470pHT no effect of chlorine on permeability was observed in filtration experiments, while after soaking the permeability increased, independent of the free-chlorine concentration in the solution.

The most apparent difference between soaking and filtration was revealed by NF90. The permeability of NF90 during filtration experiments decreased quickly and strongly (80%) with the exposure time, while for soaking experiments with 2 ppm free-chlorine the permeability stayed constant. Moreover the permeability of NF90 in the accelerated soaking declined only 33%.

It can be concluded that the common applied method for chlorine-resistance evaluation of membranes by soaking is not reliable to analyze NF membrane performance upon

exposure to free-chlorine. It's probably due to the free-chlorine diffusion through the membrane structure and consequent membrane damage. This can be clearly observed in the evaluation of membranes with low chlorine resistance: soaking methods (with high and low free- chlorine concentrations) underestimate the effect of chlorine.