



evoqua

WATER TECHNOLOGIES

**DAS GEFAHRENPOTENTIAL
DER IM SCHWIMMBAD
EINGESETZTEN
DESINFEKTIONSMITTEL**

Referent: Jürgen Vollbrecht,
Manuskript: Georg Csontos

1. Einführung und Zielsetzungen

Grundbedingungen für eine effektive Desinfektion

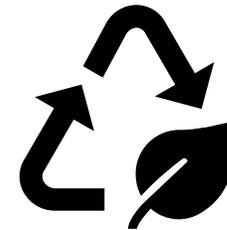
- Produkte zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser sind unverzichtbarer Bestandteil für die Gesundheit der Badegäste.
- Das **InfSchG § 37** liefert die rechtliche Basis für die Schwimmbeckenwasserdesinfektion
- Die Ausführungsdetails zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser sind in **DIN 19643-2012** beschrieben (derzeit in Überarbeitung)
- Eine effektive Desinfektion gelingt nur bei geeigneter Voraufbereitung / **Filtration**
- Die Vielfalt an Chlorungsverfahren ermöglicht die optimale Auswahl angepasst an den jeweiligen Anwendungsfall



	DIN 19643-1	DIN
ICS 13.060.30		Ersatz für DIN 19643-1:1997-04
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen		
Treatment of water of swimming pools and baths – Part 1: General requirements		
Traitement de l'eau des bassins des piscines et des bains – Partie 1: Conditions générales		

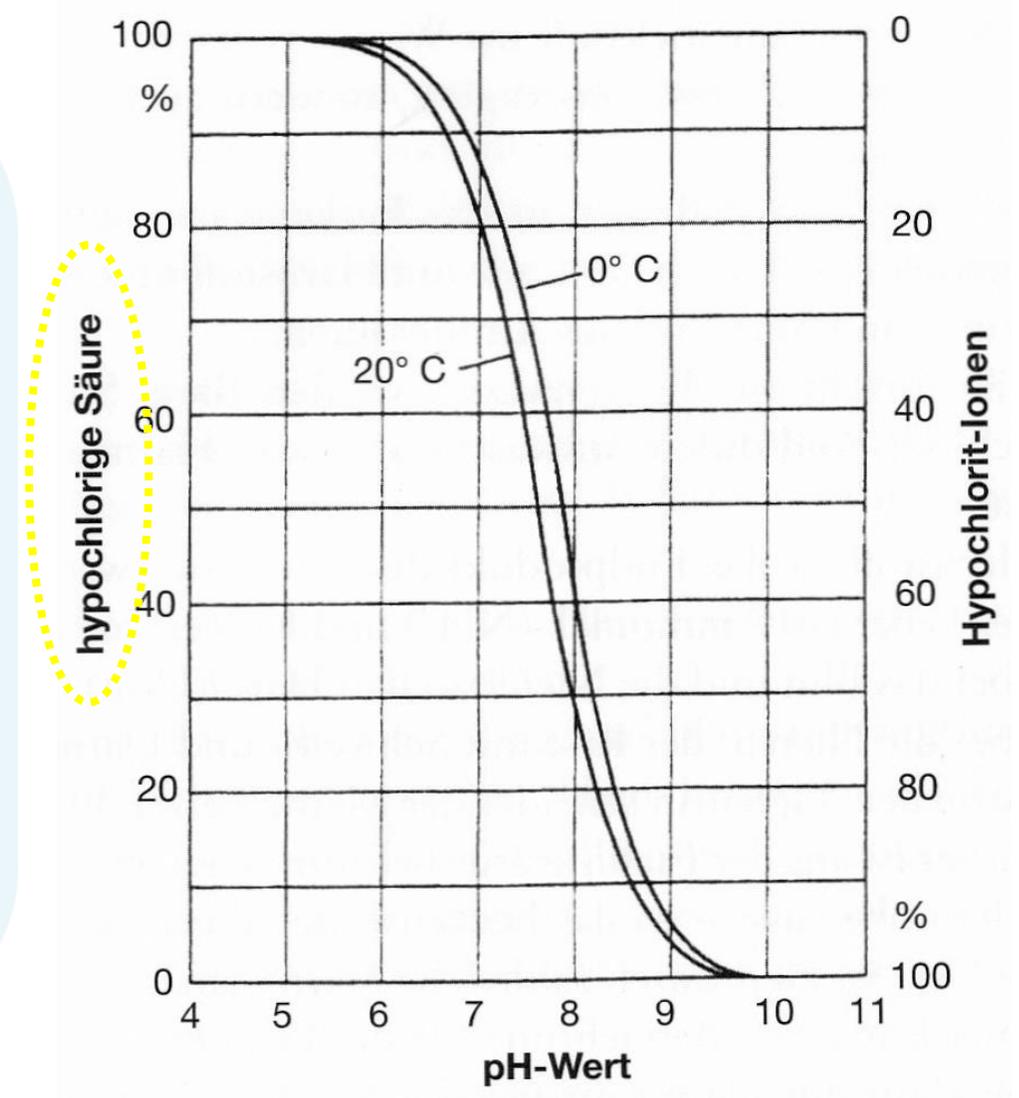
Auswahlkriterien für Chlorungschemikalien

- Füllwasserqualität (pH-Wert, Säurekapazität, TOC-Gehalt)
- Sicherheit und Arbeitsschutz (Umgang & Handling und Lagerung)
- Wirtschaftlichkeit (Anschaffung, Betrieb, Preis)
- Nachhaltigkeit (CO₂-Footprint / Umweltauswirkung)
- Platzbedarf/Aufstellungsort



Grundlagen zur Chlorung von Wasser

- Desinfektionswirksam ist bei allen Chlorungsmitteln die Hypochlorige Säure **HOCl**
- Chlor dissoziiert im Wasser zu **HOCl** und OCl^-
- **pH-Abhängigkeit:** Je niedriger der pH, umso besser wirkt Chlor.
- **Temperatur-Abhängigkeit:**
Je höher die Temperatur, umso schneller wirkt Chlor.
Je niedriger die Temperatur, umso höher ist der Anteil an HOCl.
- Beispiel: pH 8 u. 20°C nur 35% als HOCl!
- Je geringer der Gehalt an Störstoffen (TOC, NH_4^+ , Partikel), umso effektiver wirkt Chlor gegen Mikroorganismen.

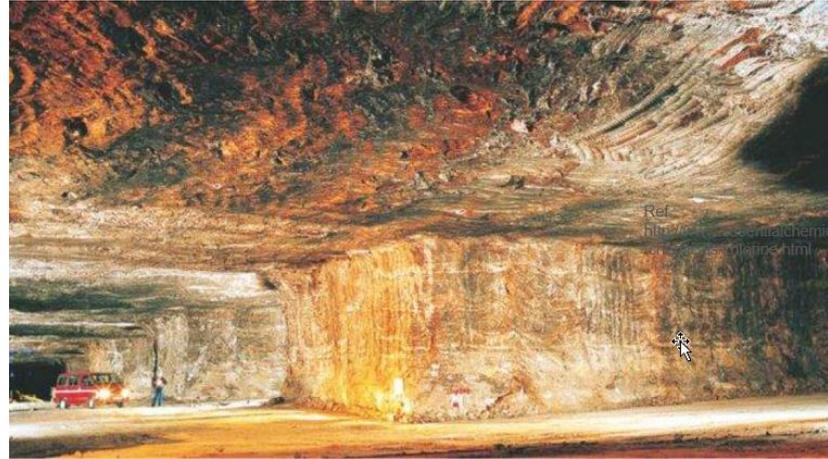


Quelle: Roeske, Schwimm- und Badebeckenwasser

2. Ausgangsstoffe und Produkte der Chlorungsverfahren im Schwimmbad

NaCl - Grundstoff aller Chlorprodukte

Gewinnung aus Steinsalz und Verdampfung von Meerwasser



Ref.:
<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/chlorine.html>

Steinsalzlagerstätten - Bergbau
bzw.
Gewinnung durch Auslaugung der
Sole



Rohsole Natriumchlorid
bzw. Steinsalz NaCl



Eindampfung von Meerwasser

Reinigung durch RO, Lösen -
Filtration - Eindampfen

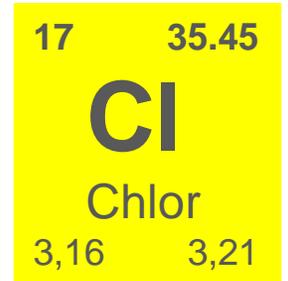
Reinsalz

Verpackung / Transport

Chlorprodukte

Chlorprodukte zum Einsatz bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung nach DIN 19643 - 2012

	Konzentration Chlor Gebinde [%]	Konzentration Chlor Dosierstelle [g/l]	pH
Chlorgas Cl ₂	100% (vor Injektor)	0,5 - 3 g/l	1
Natriumhypochlorit-Lösung (handelsüblich, CBL)	12-14%	120 - 170 g/l	12
Calciumhypochlorit	<70%	4 - 30 g/l	11
Natriumhypochlorit-Lösung (elektrolytisch)	0,2 - 2,5%	6 - 30 g/l	10



* keine Trichlorisocyanursäure und Natriumdichlorisocyanurat-Dihydrat, nicht DIN 19432 gelistet

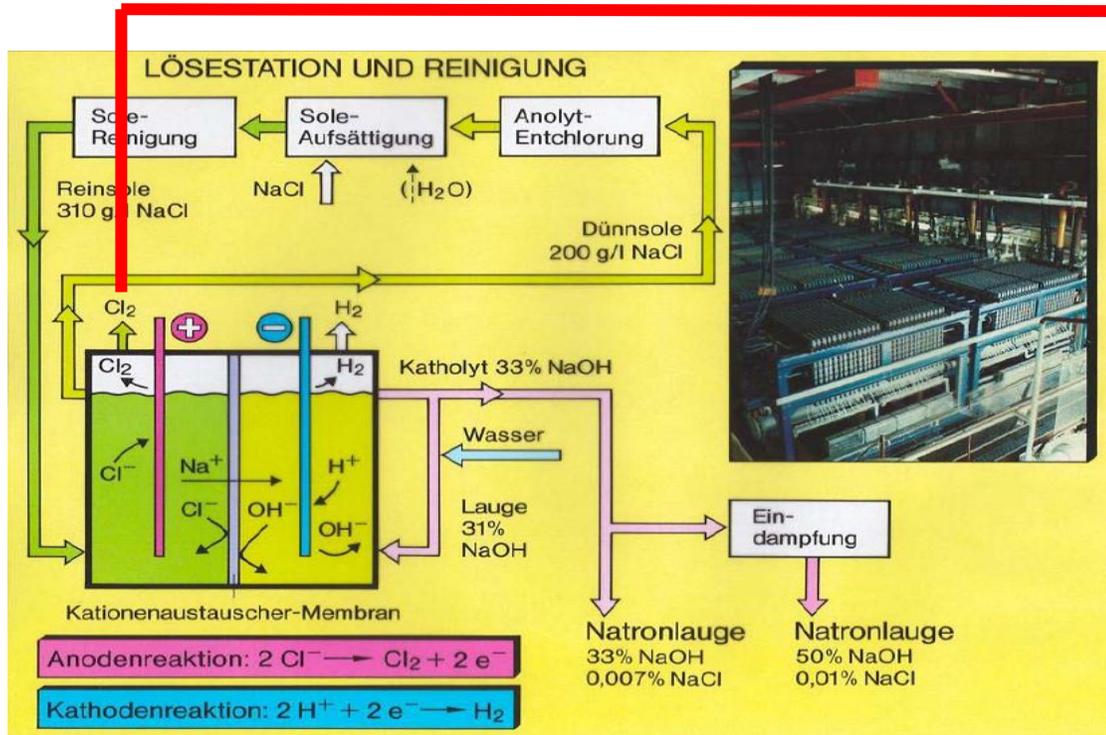
3. Chlorgasherstellung

Grundprozess zur Chlorgewinnung

Herstellung als elementarer Einsatzstoff durch Elektrolyse von gereinigter Sole

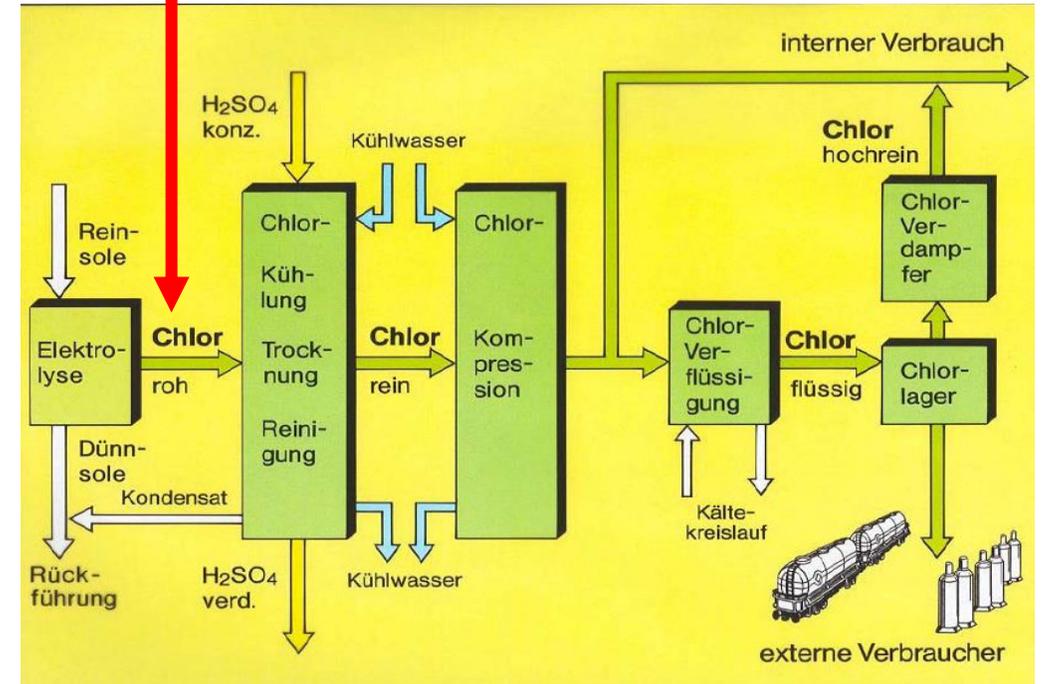
Chlorgas ist Grundstoff für die Herstellung aller Bleichlaugen und Chlorgranulate

Produktions- und Lieferkette für das Desinfektionsmittel Chlorgas



Solereinigung dient der Abtrennung von Ionen, die die Membrane blockieren können:

- Fe, Mn
- Ca, Mg



Durch die Trocknung mit konz. Schwefelsäure / Oleum wird die erforderliche Reinheit des Chlors nach DIN EN 937 gewährleistet: $c_{\text{H}_2\text{O}} \leq 20 \text{ mg/kg}$

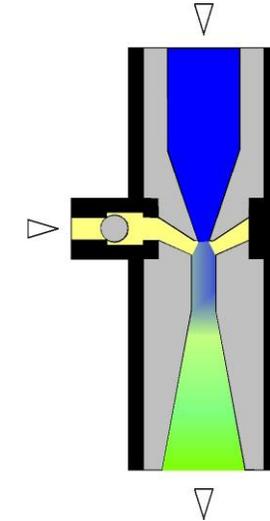
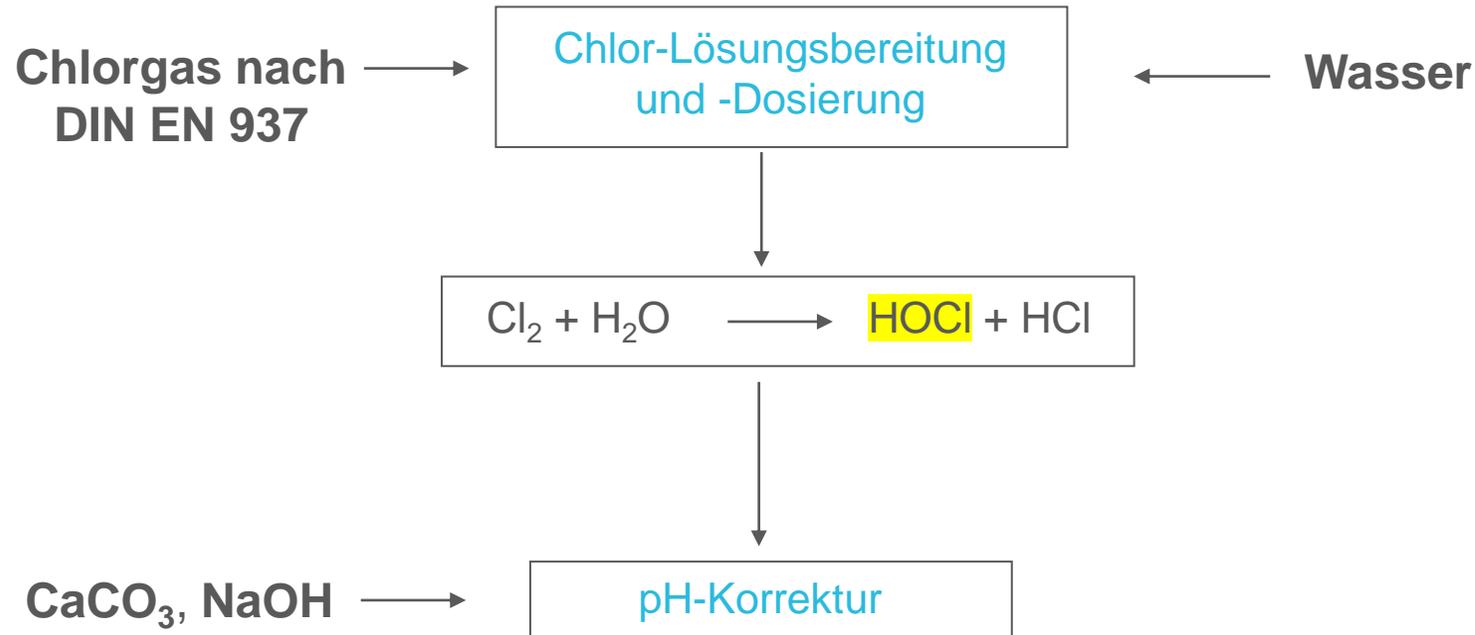
Ref.: Daniel Brühl und Andreas Bucker (2008): Chlor-Alkali-Elektrolyse, Vortragsmanuskript, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Fachhochschule Münster (www.fh-muenster.de/fb1)

Gefährdungen und Risiken der Chlorgasherstellung

- Sicherer Prozess der Herstellung in der EU incl. D, abgesichert durch
 - umfangreiches Regelwerk (z. B. BGR CI M020 Chlor, Eurochlor GEST)
 - hoher Qualitätsstandard (DIN EN 937, DIN 19606)
- Mehrere Produktionsstandorte in D gestatten kurze Transportwege
- Stahldruckbehälter für Chlorgas gestatten sicheren Transport
- importierte Chlorprodukte aus Schwellenländern teilweise (Amalgam- und Diaphragmaverfahren) - Verunreinigungen durch Quecksilber und Asbest verbunden sein (siehe EN 937).

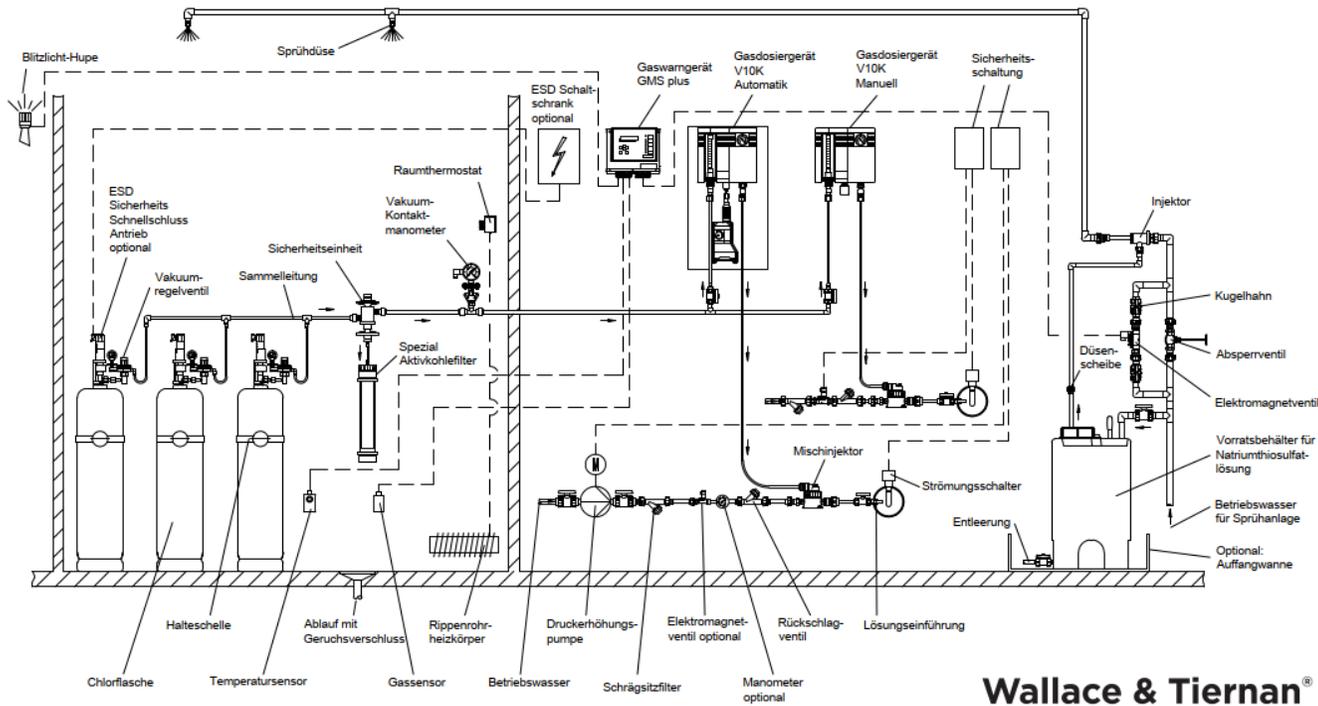
4. Bereitungs- und Dosiertechnik für Chlor und Hypochlorite im Schwimmbad

Chlorgasanwendung in Bad und Trinkwasser



Chlorgas benötigt **7 Prozessschritte** vom Salzbergwerk bis zur Dosierung ins Schwimmbecken.

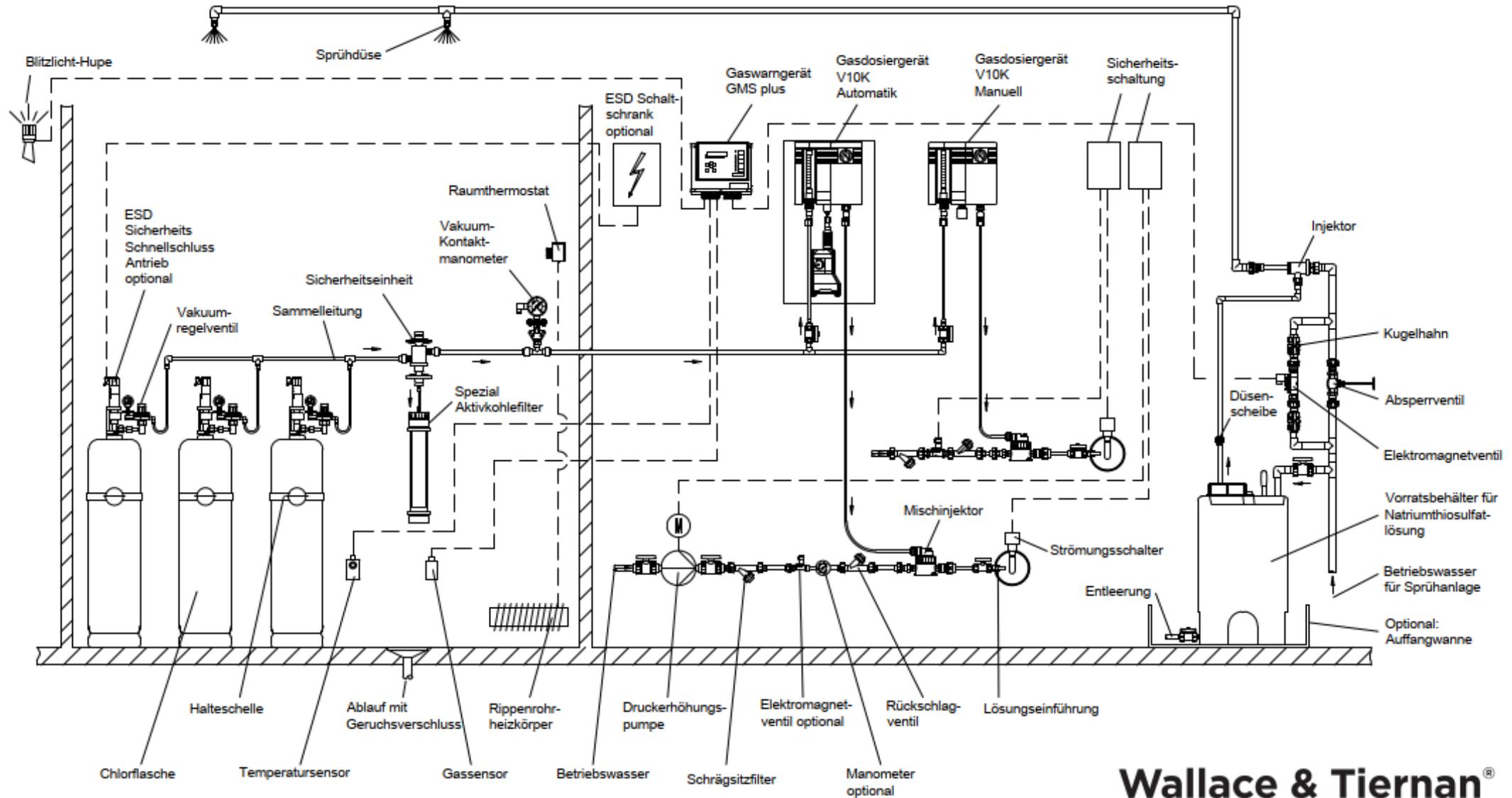
Chlorgas Eigenschaften



Wichtige Eigenschaften:

- Toxisches gelbgrünes Gas
- **schwerer als Luft**, stechender Geruch
- Maximaler Wirkstoffgehalt (~100%)
- **Beste Lagerstabilität**
- **Keine Zerfallsprodukte** (Chlorit + Chlorat max. 30 mg/l im Beckenwasser)
- Gelöst in Wasser **stark sauer**
- Achtung: Luftfeuchte / Korrosion

Komponenten einer Chlorgasdosierung nach DIN 19606 – 2020



Wallace & Tiernan®

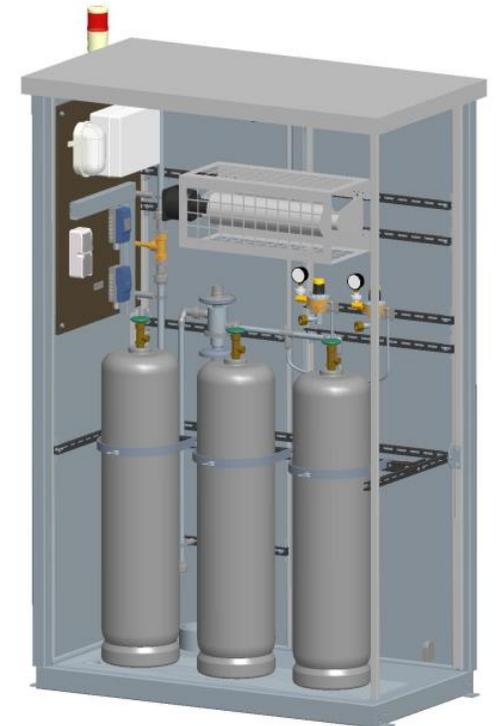
Zusätzliche Sicherheit: Drucksicherheitsventil / Notabschaltssysteme

- Schließen der Chlorgasversorgung bei Erreichen einer Alarmschwelle
 - Gassensor der Chlorgaswarnanlage
 - Kontaktmanometer
 - Druckschalter Sicherheitsabblaseventil
- auf Druckseite montiert oder
- als Antrieb für das Flaschen- oder Fassventil
- für Fassanlagen vorgeschrieben DIN 19606
- für Chlorflaschenanlage empfohlen
- kann auch als Restdrucksicherung verwendbar



Sicherheitstechnische Bewertung für Chlorgas im Schwimmbad

- Sehr sichere Dosiertechnik im **Vollvakuumverfahren**
- **Überwachtes** System / Gaswarnanlage / Chlorgasbeseitigungseinrichtung
- **geschlossenes** Verfahren, kein offener Umgang
- Seit **über 100 Jahren** im Einsatz
- seit 2020 auch Notabschaltsysteme für erweiterte Sicherheit
- Schwere Chlorgasflaschen mit Flaschenwagen
- Überdruck in Flaschen (Betriebsdruck ca. 6,5 bar)
- Chlorgas hat keine Zerfallserscheinungen bei sachgerechter Lagerung
- Herstellung lokal in Deutschland und kurze Wege zum Einsatzort
- Bei allen Füllwasserarten einsetzbar



5. Bereitungs- und Dosiertechnik für Calciumhypochlorit im Schwimmbad

Herstellung von Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

Einsatzmittel: Kalkstein CaCO_3
Thermische Energie DT
Chlorgas Cl_2
Wasser H_2O

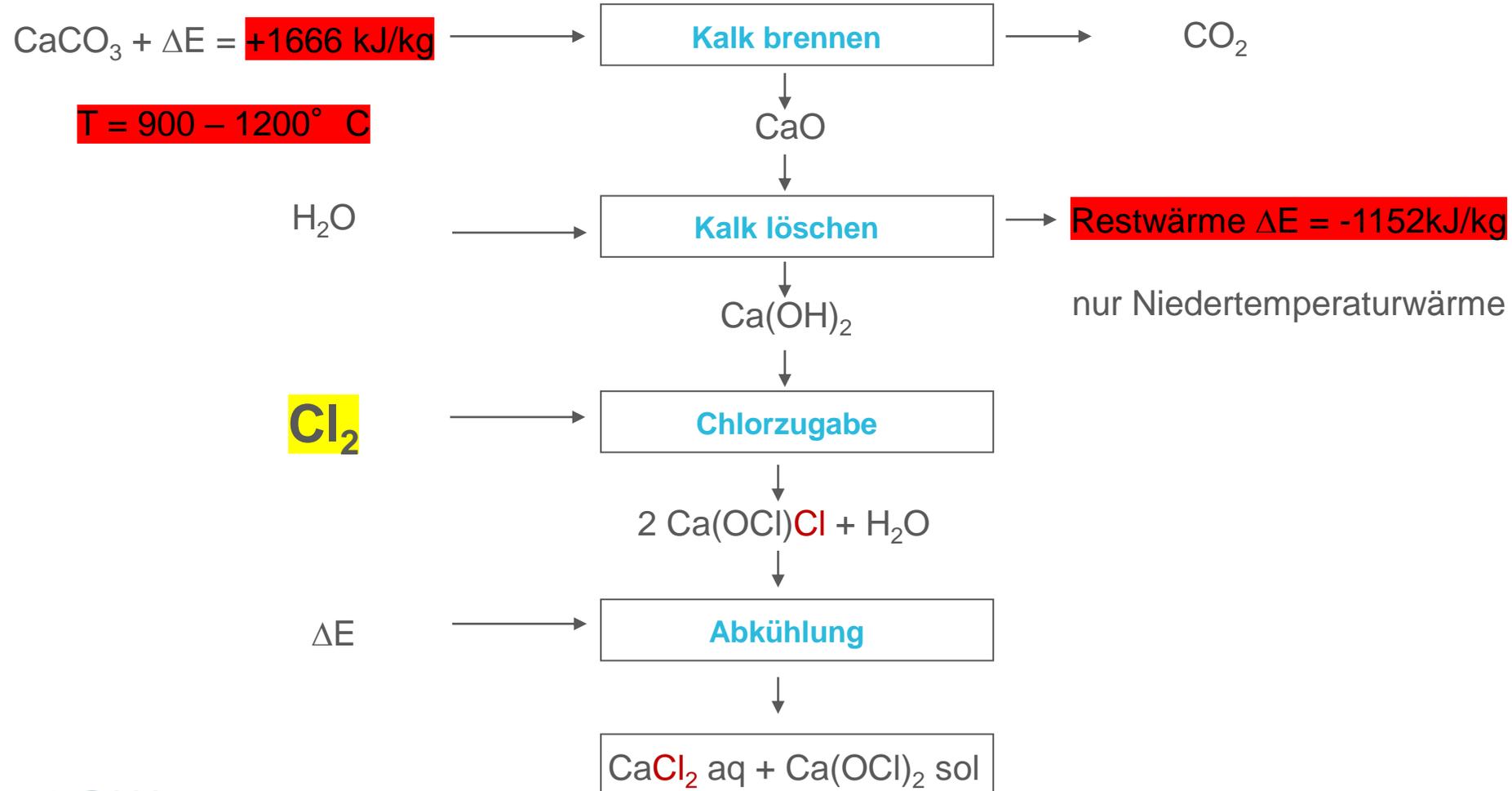
Eigenschaften: grauweißes Pulver oder Granulat, lagerstabil
Chlorähnlicher Geruch
neigt ohne Konditionierungsmittel zur explosionsartigen Zersetzung
(daher Chlorgehalt $\leq 70\%$)

brandfördernd (bei Chlorgehalt $> 50\%$)

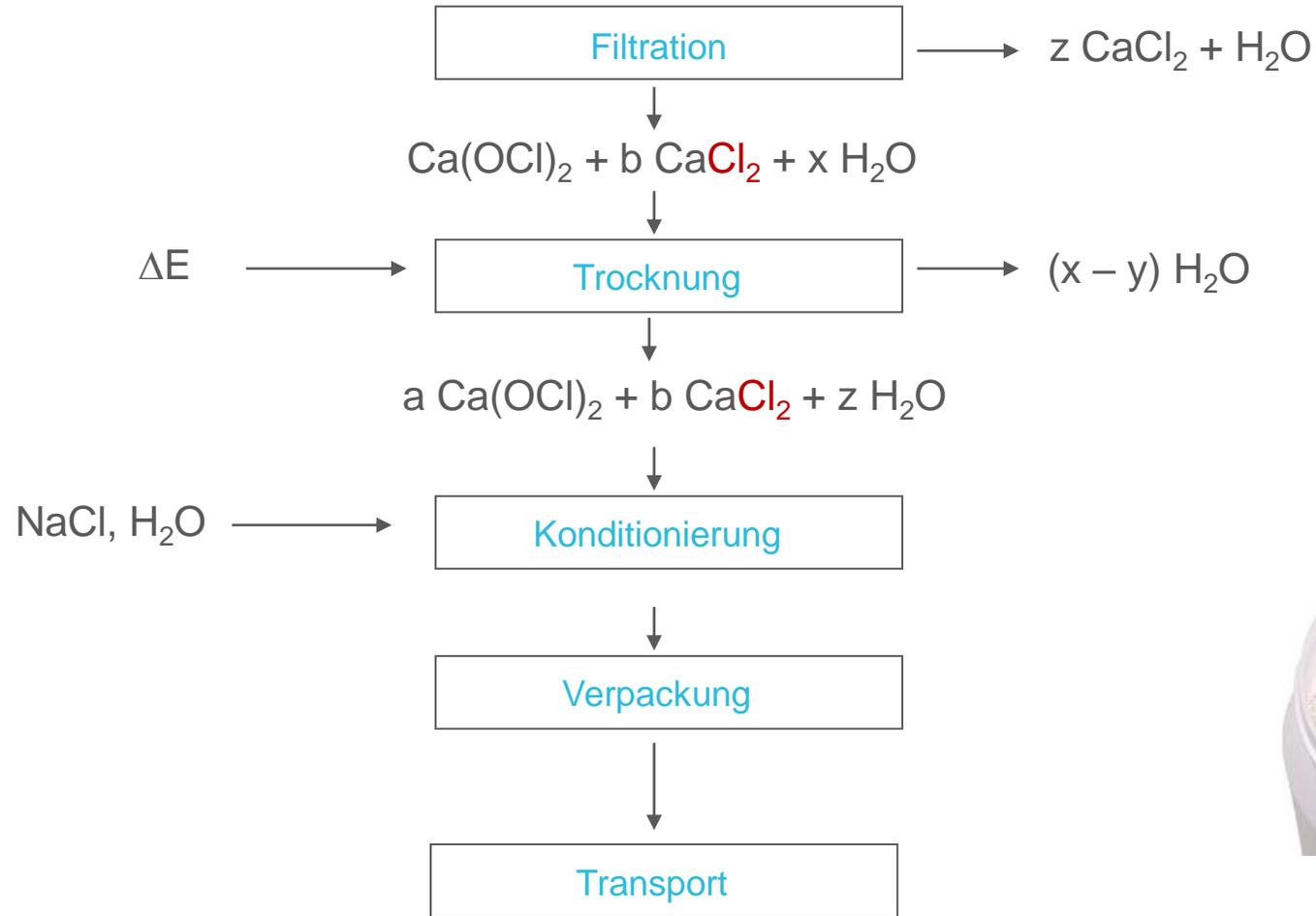
Staub ist extrem gesundheitsschädlich (auch kleine Mengen sind gefährlich, da sich die Schädigungen im Körper durch einzelne Expositionsergebnisse akkumulieren)



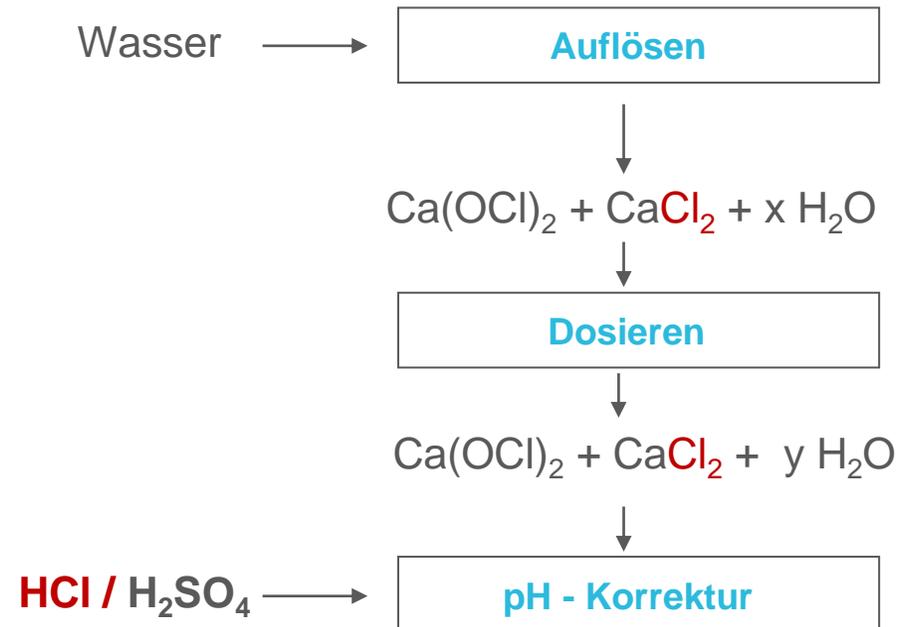
Herstellung von Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - 1 -



Herstellung von Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ - 2 -



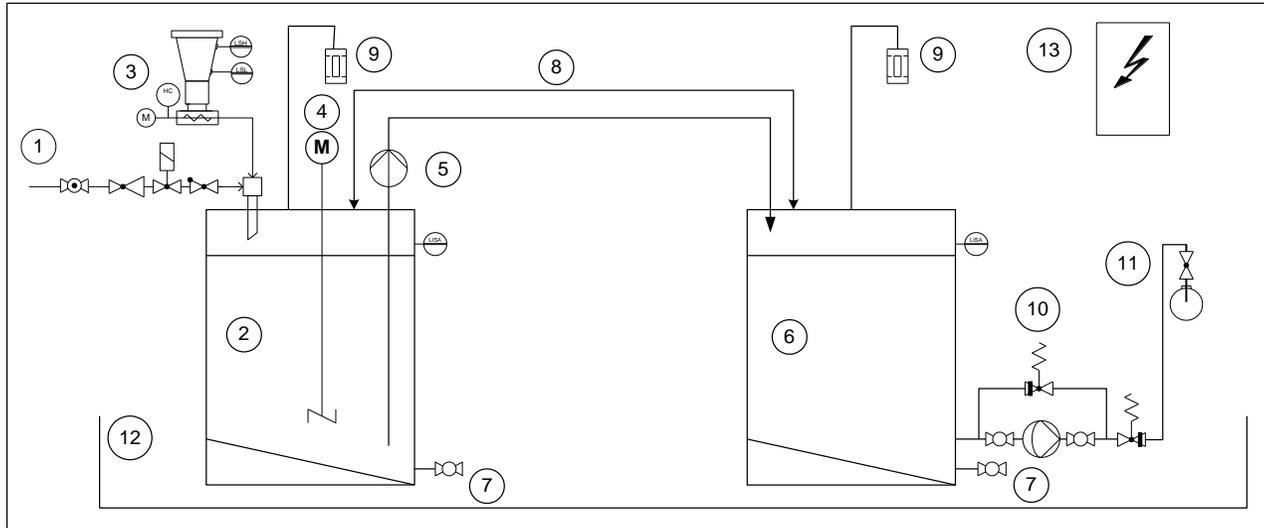
Einsatz von Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ im Bad - 3 -



Calciumhypochlorit benötigt **12 Prozessschritte** vom Kalksteinbruch bis zur Dosierung ins Schwimmbecken und zusätzlich die **7 Prozessschritte** für die Chlorgasherstellung insgesamt **19 Prozessschritte** !

Dosierung von Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

Schema einer Zweikammeranlage nach DVGW W 623



Legende:

- | | | | |
|---|--|----|--|
| 1 | Löse- und Betriebswasserzufuhr gesteuert mit Füllstandsschaltern | 6 | Dosierbehälter mit Schrägboden und Füllstandsschaltern |
| 2 | Lösebehälter mit Schrägboden | 7 | Entleerung |
| 3 | Trockengutdosierer für Calciumhypochloritgranulat zum Aufsetzen auf den Calciumhypochloritbehälter | 8 | Druckausgleichsleitung |
| 4 | Elektrorührwerk | 9 | Geruchsverschluß |
| 5 | Umfüllpumpeinrichtung | 10 | Dosierpumpeinrichtung |
| | | 11 | Impfstelle |
| | | 12 | Auffangwanne |
| | | 13 | Schalt- und Steuerschrank |

- Löse- und Dosierbehälter wegen Kalkschlamm
- Säure zur pH-Korrektur des Beckenwasser in die hochverdünnte „Chlorlösung“ dosiert
- unlösliches Kalkhydrat wird nicht mit Säure gelöst und ins Becken ausgespült
- In der Praxis viele Varianten im Einsatz

Chlorgranulat und Chlorgasvorfälle



“The massive fire on board the container ship *Sea Elegance*, lying off Durban, was probably caused by an explosion in a 20-ton container of **undeclared hazardous cargo** that **self-ignited**, the SA Maritime Safety Authority (Samsa) said yesterday. Samsa spokesman Bill Dernier said it appeared that the crew of the Singapore-based container ship had been unaware they were carrying hazardous cargo. He said the fire, which started on Saturday, was still smouldering, but under control.”

Ref.: Hazardous cargo may have sparked ship's blaze,
Melanie Gosling, Cape Times October 15, 2003



Zwei Verletzte nach Chlorgas-Austritt am RB-Trainingszentrum

Zuletzt aktualisiert: 13.08.2015 | 15:48 Uhr

Am RB Trainingszentrum am Cottaweg ist am Donnerstag-Nachmittag Chlorgas ausgetreten. Zwei Menschen wurden leicht verletzt. Wie ein Feuerwehrsprecher Radio Leipzig sagte, konnte der defekte Behälter mittlerweile geborgen und abgedichtet werden.

Das Gebäude wurde evakuiert - nun müsse gelüftet werden. Gefahr für Anwohner bestehe nicht. Der Cottaweg ist voll gesperrt. Experten müssen nun klären, wie weiter verfahren wird.

Ref.: <https://www.radioleipzig.de/beitrag/zwei-verletzte-nach-chlorgas-austritt-am-rb-trainingszentrum-49587/>

Sicherheitstechnische Bewertung von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

- Stark alkalisch, ätzende Wirkung auf Haut und Schleimhäute
- In der Praxis häufig offener Umgang
- Chlorhaltige Stäube → Absaugvorrichtung vorgeschrieben DGUV 213-040 bei stationären Anlagen
- Keine Raumluftüberwachung / keine Gaswarnanlage vorgeschrieben
- Bildet mit Feuchte und Säure Chlorgas
- erhöhter Reinigungsaufwand durch Ablagerungen u. Verstopfungen - Spritzgefahr (Dosierleitung und Dosierpumpen)
- Brandfördernd durch Abspaltung von Sauerstoff (>200kg, TRGS 510)
- Chlorgranulat wird in seiner Gefährdung von vielen Anwendern in seinen gesundheitlichen Auswirkungen unterschätzt (Waschpulver)



6. Bereitungs- und Dosiertechnik von handelsüblicher Natriumhypochloritlösung

Handelsübliche Natriumhypochlorit NaOCl (Chlorbleichlauge CBL)

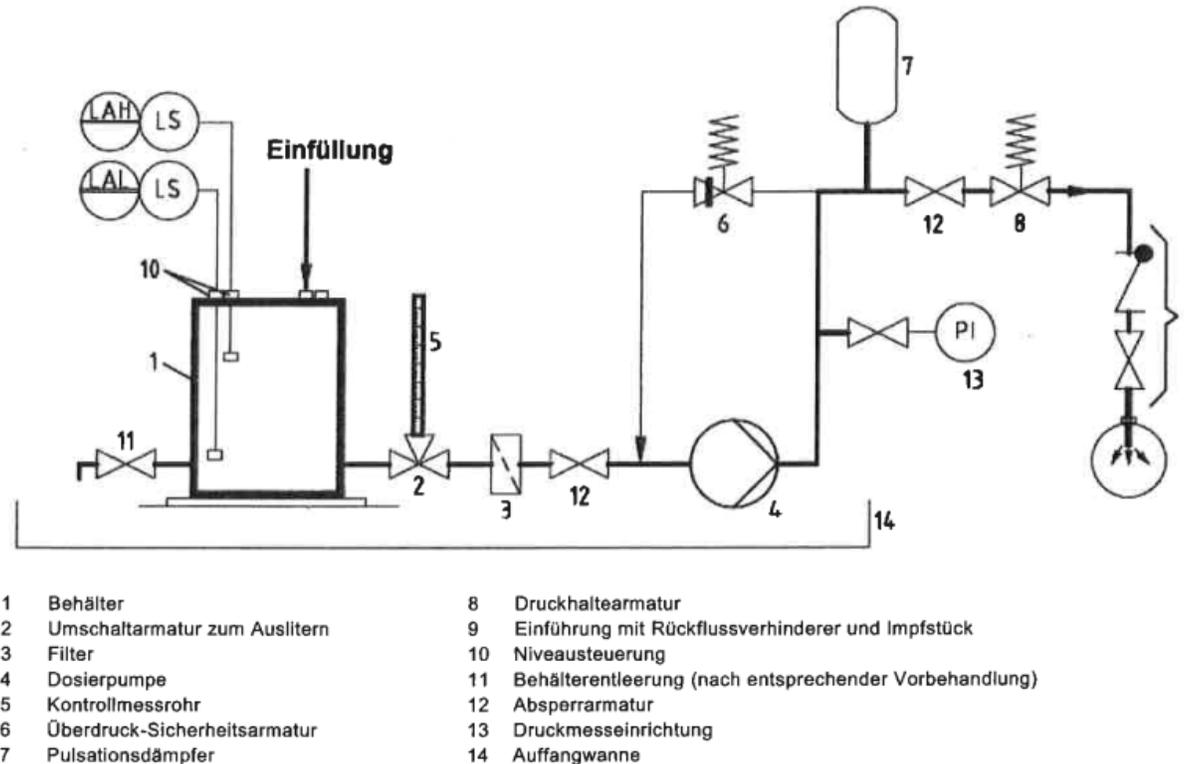


Bild 5 – Prinzipschema einer Natriumhypochloritdosieranlage

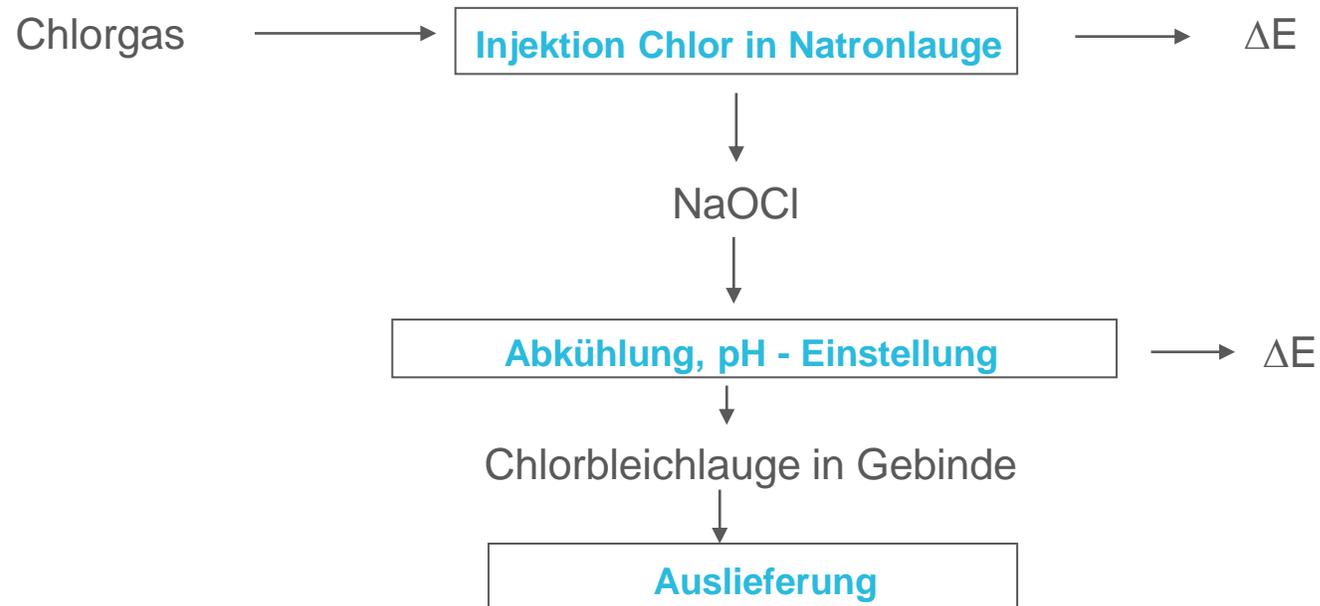
Ref.: DVGW Arbeitsblatt W 623 - 2013

Herstellung: Einleitung von Chlorgas in konzentrierte Natronlauge, eingestellt auf pH => 12 und Chlorgehalt mind. 170 g/l

Wichtige Eigenschaften:

- Schwach gelbgrün, chlorähnlich riechend
- hoher Wirkstoffgehalt (120 -170 g/l schwankend)
- relativ gute Lagerstabilität bei niedriger Temperatur
- ätzend
- stark alkalisch pH >12
- Lagerung frostsicher, dunkel, <15°C
- Zerfallsprodukte Chlorat (Chlorit + Chlorat max. 30 mg/l im Beckenwasser)

Produktions- und Lieferkette für das Desinfektionsmittel Natriumhypochlorit



Natriumhypochlorit benötigt **6 Prozessschritte** von der Soleförderung bis ins Schwimmbecken zzgl. der 7 Schritte für die Herstellung von Chlorgas / Natronlauge

Sicherheitstechnische Bewertung von handelsüblichem Natriumhypochlorit

- Einfacher Anlagenaufbau
- Stark alkalisch, ätzende Wirkung auf Haut und Schleimhäute
- Verwechslungsgefahr der Behälter
- durch hohen Chlorgehalt auch oxidierende Wirkung
- Keine Raumluftüberwachung / Gaswarnanlage vorgeschrieben
- Bildet mit Säure Chlorgas (Behälterreste)
- Über Dosierlanzen oder beim Umfüllen Kontakt mit NaOCl möglich
- Verdünnen von NaOCl → Spritzgefahr und Erwärmung
- Druckaufbau bei Einwirkung von Wärme, Licht und Schwermetallen



Quelle: DGUV | 213_040

6. Bereitungs- und Dosiertechnik von Chlor mit der on-site Elektrolyse im Schwimmbad

Elektrolyse / On-site-Herstellung von Natriumhypochlorit aus Salz

Einziges Prozess, der nicht auf der industriellen Chlorherstellung beruht.

Ausgangsstoffe:

Kochsalz NaCl
Sole,
Wasser
elektrische Energie

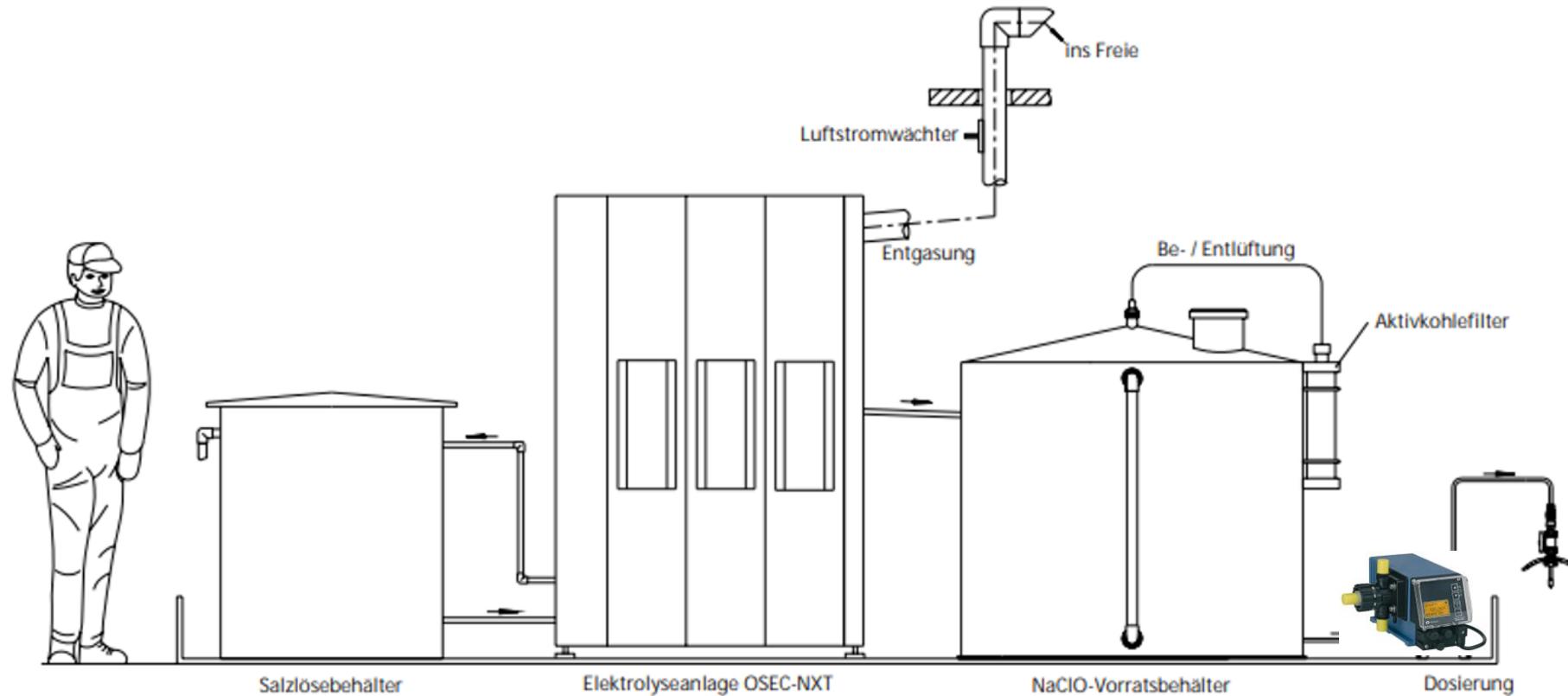


Eigenschaften:

NaCl ist ein für den Menschen in üblicher Aufnahmemenge essentieller Stoff.

NaCl ist kein Gefahrstoff und kann, geschützt vor Feuchtigkeit, bedenkenlos im Bad über unbegrenzte Zeiträume gelagert werden.

Membranelektrolyse schematischer Aufbau



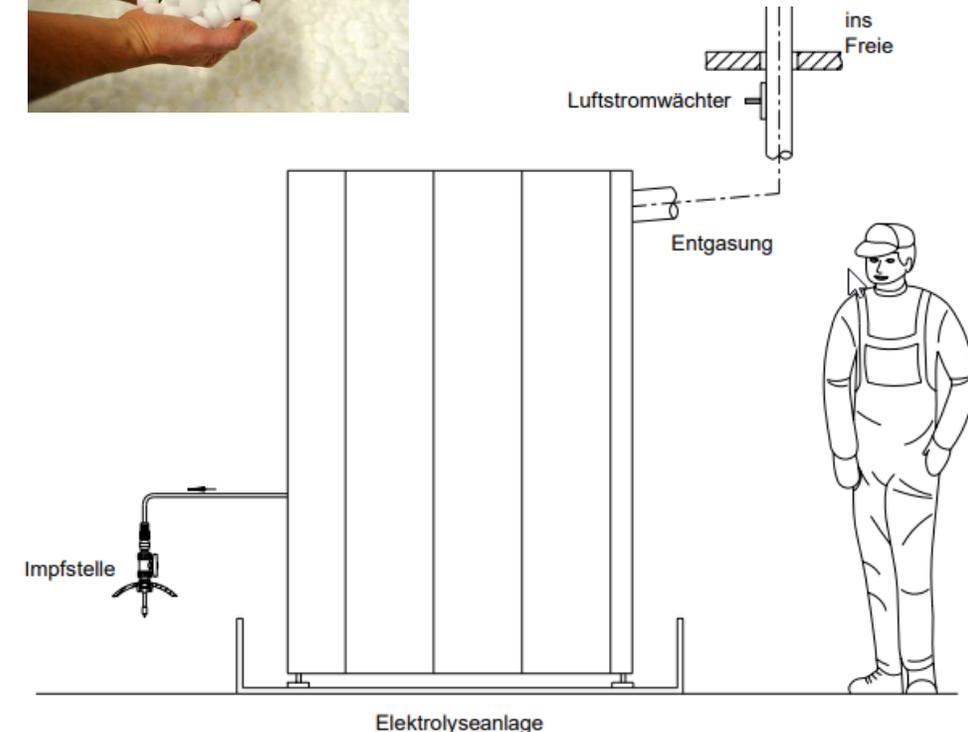
Hypochlorite durch Chlor-Elektrolyse (z.B. OSEC)

- Sehr hohe Salzausbeute bei Membranelektrolyse (ca. 1,7 kg/kg Chlor)
- Produktkonz. 6 bis 30 g/l je nach Elektrolyseverfahren
- Wirtschaftliche Produktion entsprechend des tatsächlichen Bedarfs
- Hypochloritlösung in einer immer verfügbaren sicheren Konzentration
- Niedrige Chlor-Konzentration im Vergleich zu herkömmlicher Chlorbleichlauge
- gleichbleibende Qualität



Sicherheitstechnische Bewertung der Vorort-Herstellung von Natriumhypochlorit

- geschlossenes System
- basische Lösung
- Kein Umgang und Transport von Gefahrgütern, nur Salz
- Keine Lagerung von Gefahrgut, nur Arbeitsbehälter
- Keine Verwerfung von Reststoffen
- Keine Verlagerung der Gefahrgutherstellung in Drittländer
- Wasserstoffableitung notwendig



7. Zusammenfassung

Beschilderung nach DGUV I 213_040 „Gefahrstoffe bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser“ jeweils für den Bereich und den Arbeitsstoff

Chlorgas

Sicherheitszeichen	Piktogramm / Signalwort
	„Gefahr“

Natriumhypochlorit

Sicherheitszeichen	Piktogramm / Signalwort
	„Gefahr“

Calciumhypochlorit

Sicherheitszeichen	Piktogramm / Signalwort
	„Gefahr“

Sicherheitszeichen kennzeichnen den Gefahrenbereich.

Signalworte kennzeichnen den Gefahrgutbehälter.

Nur bei Natriumhypochlorit keine Atemschutzmaske erforderlich.

Vor Ort hergestellte Natriumhypochloritlösung ist weit weniger alkalisch als Handelsprodukte – Faktor 5 bis 100 bzw. 2 pH-Stufen.

Desinfektionsverfahren und potentielle Gefährdungen

Wasser	Chlorgas	Bleichlauge Insitu	Bleichlauge Handelsüblich	Granulat	Einheit	Kommentar
Konz.	2,0 - 4,0	6 - 25	120 - 150	650	g/l / g/kg	-
pH im Produkt	1,0 - 3,0	9,5 - 10,5	> 12,0	> 12,0	-log(H3O+)	-
Transportiertes Medium	Chlorgas	Salz	Chlorbleichlauge	Chlorgranulat	-	Bleichlaugen sind stark alkalisch, Granulat ist zusätzlich brandfördernd
Prozessschritte Herstellung	7	6	6	12 + 7	stk	Bei Granulat sind die Prozessschritte zur Gewinnung von Kalkhydrat zu berücksichtigen
Gefahrenpotential gesamt	mittel	entfällt	hoch	sehr hoch	-	Chlorgas wird in bruchfesten Stahldruckbehältern transportiert, handelsübliche Bleichlaugen und Granulat nur in Kunststoffgebinden.
Stabilität Produkt	++	+/-	+	++	-	Die niedrige Stabilität der vor Ort erzeugten Bleichlauge wird durch den Verbrauch direkt nach Erzeugung kompensiert.
Vorschriften zur Handhabung	sehr hoch	gering	gering	gering	-	Die Sicherheit von Chlorgas ist durch das umfassende Regelwerk gegeben.
Gefahrenpotential gesamt	mittel	gering	hoch	hoch	-	Handelsübliche Bleichlaugen und Granulat können bei unbeabsichtigter Freisetzung von Chlorgas während des Transportes schlecht bekämpft werden. Für Chlorgas durckverflüssigt existiert umfangreiches Knowhow zur vorbeugenden Gefahrenabwehr. Vom Salz gehen keine unmittelbaren Gefahren aus.
WGK Produkt	2	1	2	2	-	Vor Ort hergestellte Bleichlauge ist aufgrund der hohen Verdünnung und des niedrigeren pH - Wertes nur in die WGK 1 eingestuft.
Besondere Gefährdung	stark reizend, Atemgift	ätzend	stark ätzend	stark ätzend und brandfördernd	-	-



VIELEN DANK FÜR IHRE
AUFMERKSAMKEIT

Georg Csontos, Jürgen Vollbrecht

Evoqua Water Technologies GmbH
Auf der Weide 10
89312 Günzburg

Telefon: +49 (8221) 904-0 (-216)

Fax: +49 (8221) 904-203

Web: www.evoqua.com

E-Mail: georg.csontos@evoqua.com