



evoQUA
WATER TECHNOLOGIES

**Qualitative Bewertung der
Desinfektionsverfahren in
der Schwimmbecken-
wasseraufbereitung**

Autor: Dipl.-Ing. Georg Csontos
Dienstag, 24. November 2014

©2014 Evoqua Water Technologies LLC www.evoqua.com



evoQUA
WATER TECHNOLOGIES

Inhalt

- I. Einführung und Zielsetzungen**
- II. Ausgangsstoffe und Produkte der Chlorungsverfahren im Schwimmbad**
- III. Chlorgasherstellung**
- IV. Bereitungs- und Dosiertechnik für Chlor und Hypochlorite im Schwimmbad**
- V. Bereitungs- und Dosiertechnik für Calciumhypochlorit im Schwimmbad**
- VI. Bereitungs- und Dosiertechnik von Chlor mit der Onsite – Elektrolyse im Schwimmbad**
- VII. Schlußfolgerungen**

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 2



I. Einführung und Zielsetzungen

-
- **Produkte zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser sind essentieller Bestandteil für die Gesundheit der Badegäste.**
 - **Mittlerweile existiert eine Vielzahl von Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich der verfügbaren Chlorungschemikalien.**
 - **Die heutige Vielfalt der Chlorungsverfahren ermöglicht die optimale Auswahl für den jeweiligen Anwendungsfall in öffentlichen und Privatbädern.**
 - **Für die Auswahl des am besten geeigneten Chlorungsmittels sollten neben dem Preis, dem Gefährdungspotential auch Umweltaspekte der Herstellung, Risiken durch Chemikalien transport und Risiken für das Personal am Ort der Herstellung und Gewinnung mit einbezogen werden.**



Auswahlkriterien für Chlorungschemikalien

- **Individuelle Produktauswahl orientiert sich idealerweise an der Füllwasserqualität**
- **Preis der Gerätetechnik**
- **Preis der Einsatzstoffe**
- **Gefährdungspotential der Einsatzstoffe**
- **Verhältnis der Unfallhäufigkeit von Chlorgas zu Chlorbleichlaugen**
- **Maßnahmen zur Arbeitssicherheit**
- **Maßnahmen zur Anlagensicherheit**
- **Stabilität und Qualität der Produkte**
- **Arbeitsaufwand zur Dosierung**

- **Umweltauswirkungen ??**

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 5



II. Ausgangsstoffe und Produkte der Chlorungsverfahren im Schwimmbad

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 6





Chlorbleichlaugen aus der Onsite-Herstellung und handelsübliche Qualitäten

- Bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung kommen verschiedene Chlorbleichlaugen zum Einsatz:
- **Handelsübliche Chlorbleichlauge** $c = 12 - 14 \%$ $120 - 170 \text{ g/l Chlor}$ $\text{pH} \Rightarrow 12$
- Vor Ort **elektrolytisch** hergestellte Chlorbleichlauge aus der **Membranzellenelektrolyse** $c = 2 - 2,5 \%$ $20 - 25 \text{ g/l Chlor}$ $\text{pH} = 10,5$
- Vor Ort **elektrolytisch** hergestellte Chlorbleichlauge aus der membranlosen **Kammerzellenelektrolyse** $c = 0,2 - 0,8 \%$ $6 - 8 \text{ g/l Chlor}$ $\text{pH} = 9,5$

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 7



Weitere Chlorprodukte

- Bei der Schwimmbeckenwasseraufbereitung kommen weitere Chlorprodukte zum Einsatz:
- Vor Ort **elektrolytisch** hergestellte Hypochlorige Säure HClO aus der **Membranzellenelektrolyse**
 $c = 0,12 - 0,25 \%$ $(1,2 - 2,5 \text{ g/l Chlor})$ $\text{pH} = 1...2$
- **Chlorgas Cl₂**
 $c = 100 \%$ (nach Injektor $c = 1,2 - 2,5 \text{ g/l Chlor}$), $\text{pH} = 1$
- **Calciumhypochloritlösung bei Sättigung:**
 $c_{\text{sättigung}} = 217 \text{ g/l} \times 0,65 = 140 \text{ g/l Chlor}$ $\text{pH} = 11,5$
- **Salzsäureelektrolyse**
 $c = 0,025 \%$ $(0,25 \text{ g/l Chlor})$ $\text{pH} = 1,0$

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

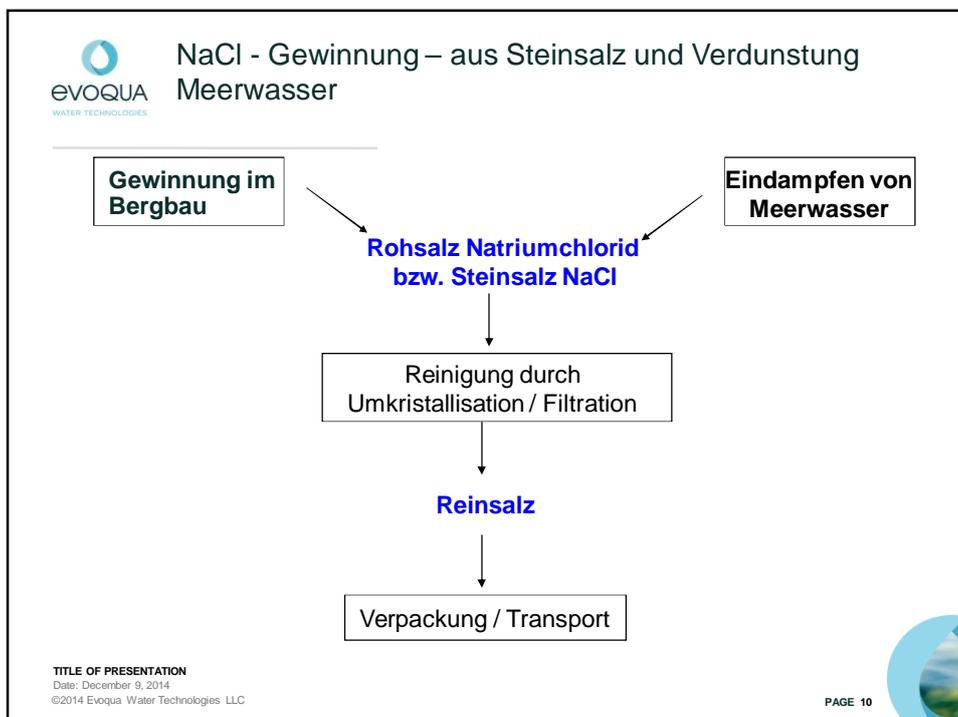
PAGE 8


EVOQUA
WATER TECHNOLOGIES

- **Natriumchlorid als Grundstoff für die Herstellung aller Chlorprodukte**
- **Steinsalz** gewonnen aus Lagerstätten unter Tage
- **Meersalz** gewonnen aus Verdunstung von Meerwasser

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 9

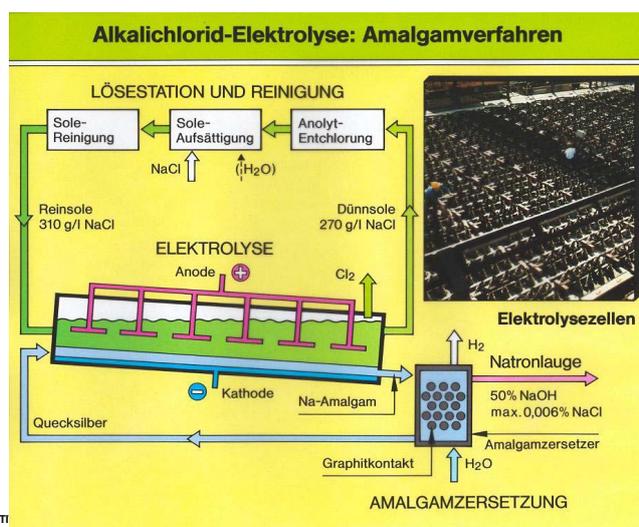


III. Chlorgasherstellung

Herstellung als elementarer Einsatzstoff

Grundstoff für die Herstellung von Bleichlaugen und Chlorgranulat

Chlorgasherstellung nach dem Amalgamverfahren





Chlorgasherstellung nach dem Amalgamverfahren

Vorteile:

- + Sehr hohe Qualität der Natronlauge
 - + Etabliertes Verfahren mit großem Erfahrungsschatz
- Verfahren wird in D / EU kaum noch eingesetzt.

Nachteile:

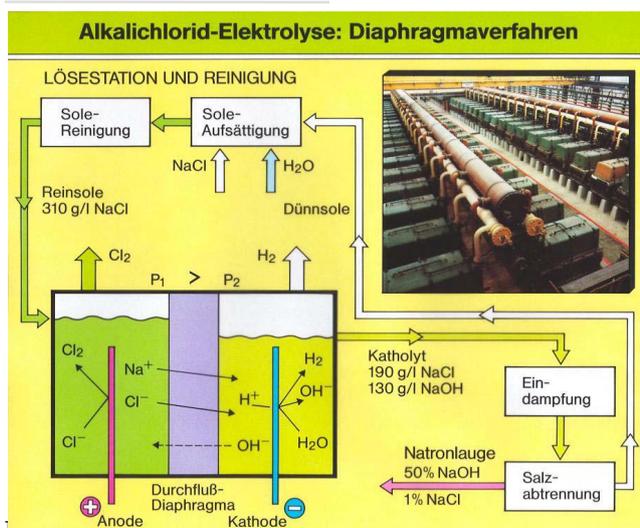
- Chlorgas ist immer durch Quecksilberdampf verunreinigt.
 - Quecksilber behält seine Giftigkeit unverändert.
- In der EU soll bis **2018** der Einsatz von Quecksilber in der Chemie und chemischen Produkten soweit als möglich zurückgefahren werden.

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 13



Chlorgasherstellung nach dem Diaphragmaverfahren



Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 14

Chlorgasherstellung nach dem Diaphragmverfahren

Vorteile:

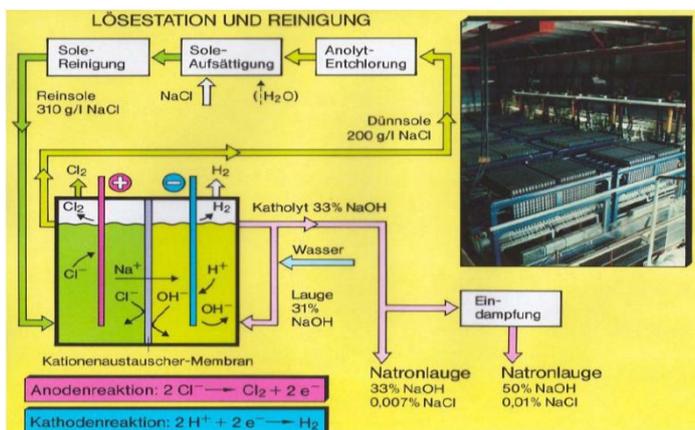
+ Quecksilberfreier Prozess

Nachteile:

- Diaphragma enthält **Asbest** mit den bekannten Gesundheitsgefahren bei der Verarbeitung und Entsorgung
- Diaphragma ist für Hydroxid in beiden Richtungen durchlässig
- Geringere NaOH-Ausbeute und Konzentration auf der Kathodenseite

Herstellungsprozess für Chlorgas mit Membranzellenelektrolyse

Beispiel: Herstellung von Chlorgas nach dem modernen Membranverfahren (z.B. Akzo Nobel Bitterfeld)



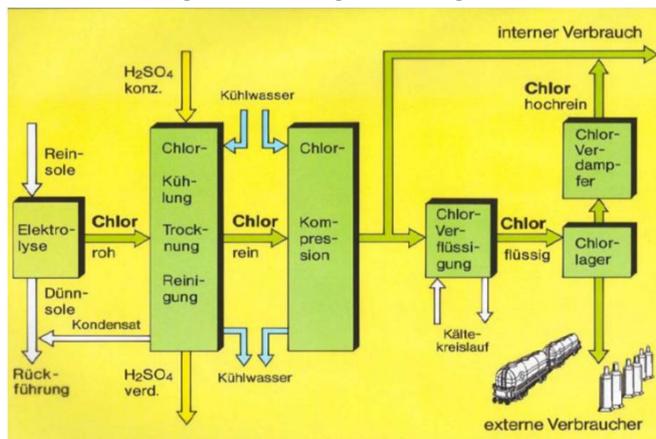
Zweck der Solereinigung:

Abtrennung von Ionen, die die Membrane blockieren können:

- Fe, Mn
- Ca, Mg

Herstellungsprozess für Chlorgas mit Elektrolyse – Weiterverarbeitung des Rohgases

Weiterbearbeitung und Abfüllung von Chlorgas für den Handel (z.B. GHC / Biebesheim)



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

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

Herstellungsprozess für Chlorgas mit Elektrolyse

Aufarbeitung des Trocknungsmittels H_2SO_4 für Chlorgas:

- Verbrauchte, wasserhaltige Schwefelsäure wird erneut mit Schwefel-trioxidgas SO_3 versetzt und als **Oleum*** dem Prozeß zurückgeführt:



- Die überschüssige Schwefelsäure wird von Zeit zu Zeit abgetrennt in anderen Prozessen verwendet bzw. zu Handelsprodukten aufgearbeitet

*) **Oleum:**

Wasserfreie Schwefelsäure gemischt mit Schwefeltrioxid $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_3$



Chlorgasherstellung nach dem Membranverfahren

Vorteile im Vergleich zum Diaphragma - Verfahren:

- + Quecksilberfreier Prozess und hochreines Chlorgas
- + Asbestfreier Prozeß und hochreine Natronlauge
- + Hohe Konzentration und Qualität der Natronlauge

Nachteile im Vergleich zum Diaphragmaverfahren:

- Membranen verblocken leichter
- Hohe Reinheit der eingesetzten Sole erforderlich

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 19



Stand der Technik in Deutschland / Europa

Membranverfahren zur industriellen Herstellung von Chlorgas

Alle Verfahren zur Chlorgasherstellung brauchen als Ausgangsstoff das Salz Natriumchlorid

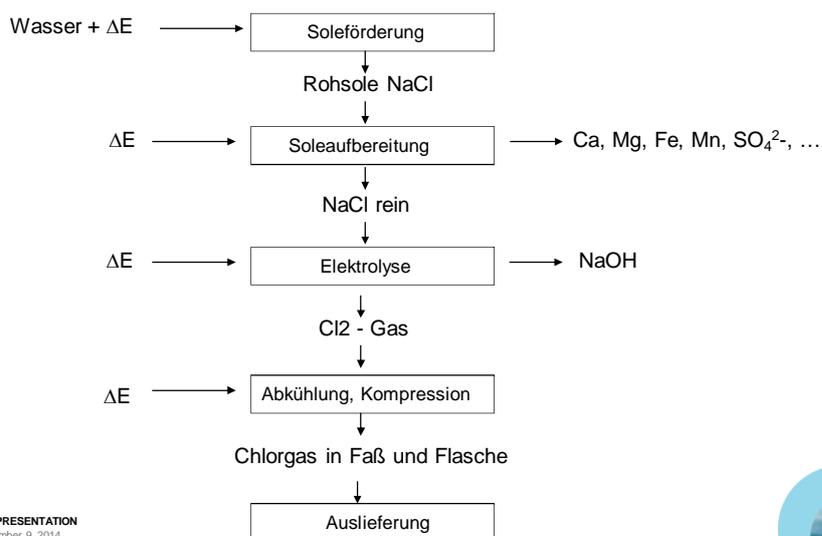
- + Chlorgas und Natronlauge sind frei von Asbest und Quecksilber
- + Bei gleichzeitig bester Produktqualität hat das Membranverfahren die besten Produktausbeuten.

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 20

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

Produktions- und Lieferkette für Chlorgas



evoqua
WATER TECHNOLOGIES

Chlorgasanwendung in Trinkwasser und Bad

```

    graph TD
      W[Wasser] --> A[Chlorlösungsbereitung und Dosierung]
      A --> B["Cl2 + H2O -> HClO + HCl"]
      B --> C[pH - Korrektur]
      D["CaCO3, NaOH"] --> C
  
```

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 23

evoqua
WATER TECHNOLOGIES

Komponenten einer Chlorgasdosierung nach DIN 19606 (Beispiel: V10k – Installation)

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 24



Bewertung von für Chlorgas

- + Sehr sichere Dosiertechnik im Vollvakuumverfahren
- + Wirkstoff hat als chemisches Element keine Zerfallserscheinungen bei sachgerechter Lagerung
- + Der Wirkstoff wird ohne Nebenbestandteile wie Wasser und Salze transportiert
- + Gewinnung Einsatzstoff Salz lokal in D verfügbar und kurze Wege zum Einsatzort
- + Die im Schwimmbad in D eingesetzte Chlormenge entspricht einem Anteil von 6000 Tonnen im Vergleich zu etwa 4,4 Millionen to. europaweit (= 0,14 ‰) im Jahr 2012
- + Eine Substitution von Chlorgas im Schwimmbad durch Bleichlaugen und Granulat erhöht die insgesamt herzustellende Chlormenge durch Umwandlungs- und Wirksamkeitsverluste
- Transport in und Lagerung in Druckbehältern
- Hohe Sicherheitsanforderungen
- Hohe Qualifikation des Personals

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 25



V. Bereitungs- und Dosiertechnik für Calciumhypochlorit im Schwimmbad

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 26

eVOQUA WATER TECHNOLOGIES

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

- Ausgangsstoffe:**
 - Kalkstein CaCO_3
 - Thermische Energie ΔT
 - Chlorgas Cl_2
 - Wasser H_2O
- Eigenschaften:**
 - neigt ohne Konditionierungsmittel zur explosionsartigen Zersetzung (daher Chlorgehalt $\leq 70\%$)
 - brandfördernd
 - Staub ist extrem gesundheitsschädlich
 - Auch kleine Mengen sind gefährlich, da sich die Schädigungen durch Einzelereignisse akkumulieren.

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 27

eVOQUA WATER TECHNOLOGIES

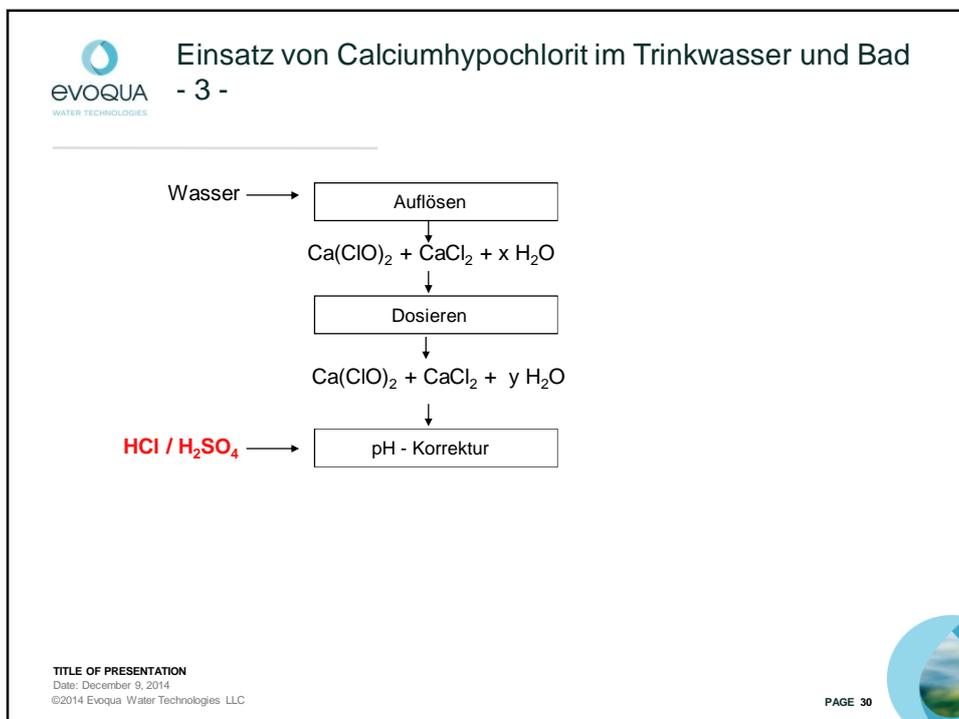
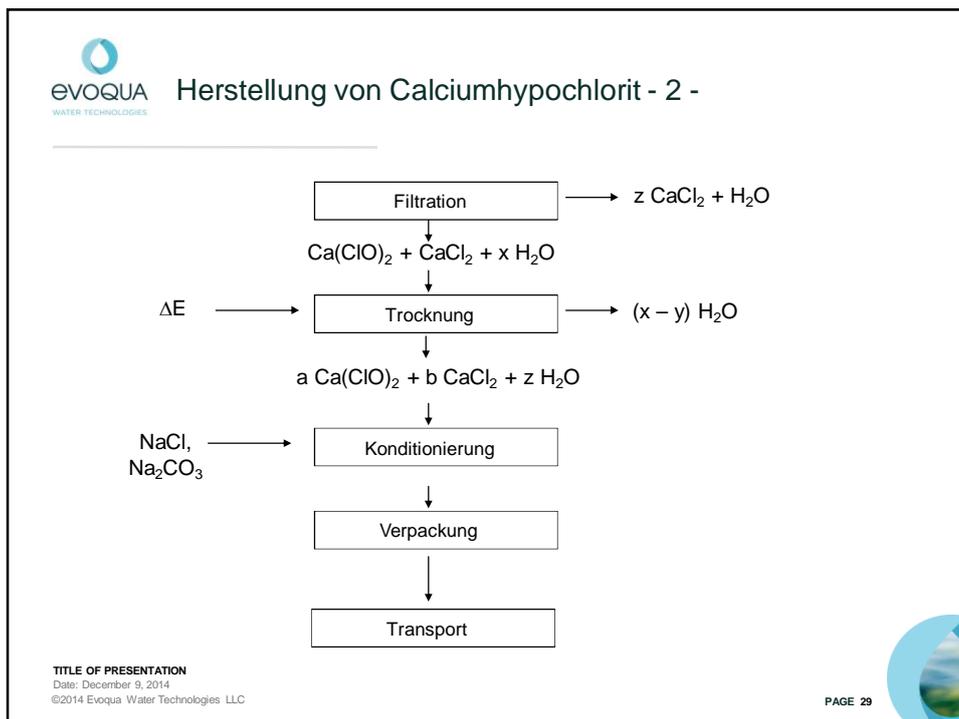
Herstellung von Calciumhypochlorit - 1 -

```

    graph TD
      A["CaCO3 + ΔT"] --> B["Kalk brennen"]
      B --> C["CO2 + CaO"]
      B --> D["CaO"]
      D --> E["Kalk löschen"]
      F["H2O"] --> E
      E --> G["Restwärme"]
      E --> H["Ca(OH)2"]
      I["Kalkhydrat entchlort aus verbrauchten Kartuschen"] --> H
      H --> J["Chlorzugabe"]
      K["Cl2"] --> J
      J --> L["2 Ca(OCl)Cl + H2O"]
      L --> M["Abkühlung"]
      N["ΔE"] --> M
      M --> O["CaCl2 aq + Ca(ClO)2 sol"]
  
```

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 28





Herstellung von Calciumhypochlorit - 4 -

Bewertung von für Calciumhypochlorit:

- Zahlreiche energieintensive Aufbereitungsschritte sind erforderlich:
- Kalkgewinnung erfordert Bergbau im Tagebau
- Bergbau verbraucht Landschaft, Wald- und Ackerfläche bzw. Naturräume und intensiviert die Bodenerosion
- Das Kalkbrennen benötigt sehr viel Energie
- Calcium wird für das Schwimmbeckenwasser nur in geringen Mengen benötigt notwendig zur alkalischen Abbindung des Hypochlorits als Feststoff.
- Calcium dient dazu, den Einsatzstoff Chlor in der Handhabung zu vereinfachen !?

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 31



Herstellung von Calciumhypochlorit - 5 -

Bewertung von für Calciumhypochlorit:

- Calcium aus Granulat führt durch die permanente Dosierung zu unerwünschten Ablagerungen von Kesselstein.
- Die Zusatzstoffe (Calciumchlorid und Kristallwasser) sind vom Herstellerwerk bis zum deutschen Schwimmbad zusätzlich zu transportieren.
- Im Vergleich zum Chlorgas erhöht sich der Aufwand beim Calciumhypochlorit durch den gesamten Prozess der Umwandlung des Kalksteins zu Kalkhydrat.
- Das Chlorgas wird auch bei Calciumhypochlorit benötigt, die Herstellung erfolgt extern, die Risiken werden zum Teil verlagert.
- Der Hauptvorteil des Calciumhypochlorit besteht in der Handhabung eines Wirkstoffes, der nicht unter Druck gelagert werden muß.

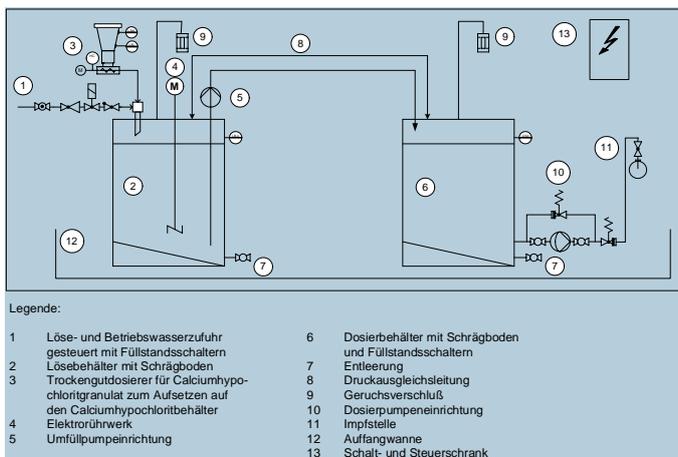
TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 32

Bewertung von für Calciumhypochlorit mit Lösungsbereitung durch Passage einer reaktiven Granulatschicht:

- Keine Handhabung von trockenem Granulat durch das Personal
- Rückgewinnung der Kalkhydratmenge, die nicht mit Calciumhypochlorit in das Becken dosiert wird.
- Die ins Becken verfrachtete Kalkhydratmenge ist sehr viel geringer als bei klassischen Löseverfahren etc.
- Die Zugabe von Säure zur pH – Korrektur erfolgt nicht im Bereich einer Löseanlage in das Hypochlorit sondern nur im Beckenkreislauf
- Die benötigte Säuremenge ist minimiert, da kein überschüssiges Calcium in Lösung gebracht werden muß

Schema einer Zweikammeranlage nach DVGW W 623



Vorteil dieses Systems:

Keine Verblockung der Dosiersysteme

Die Säure wird zur pH-Korrektur erst im Beckenkreislauf in die hochverdünnte „Chlorlösung“ dosiert.

VI. **Bereitungs- und Dosiertechnik von Chlor mit der Onsite – Elektrolyse im Schwimmbad**

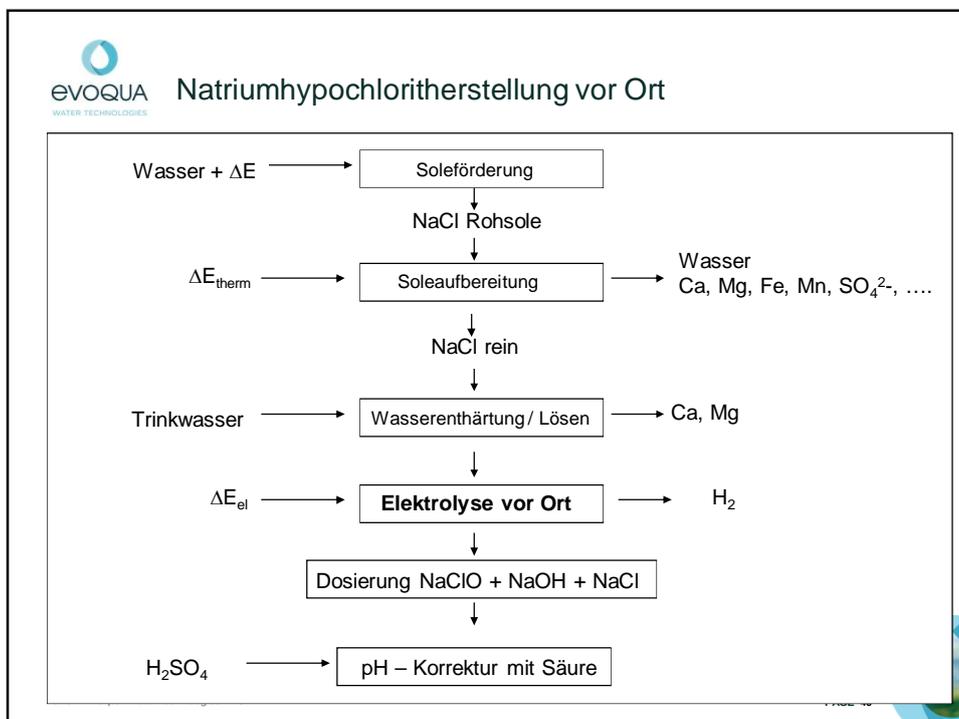
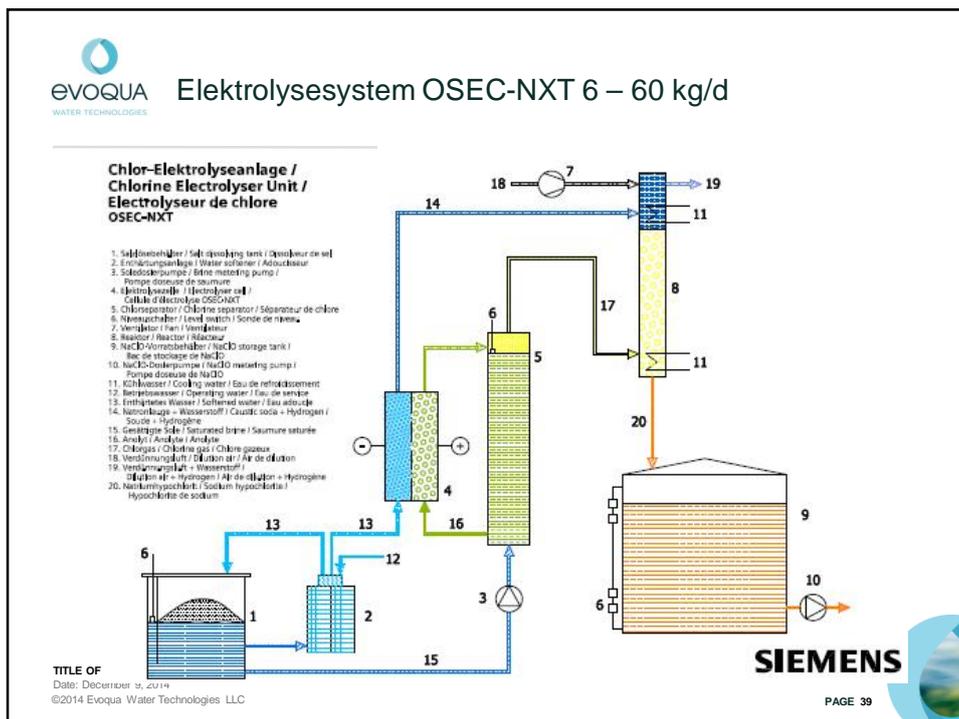
Herstellung von Natriumhypochlorit aus Salz, NaCl

Natriumchlorid: **NaCl**

Ausgangsstoffe: **Sole,
Meerwasser,
Steinsalz
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 gelagert werden.**





Bewertung von für Natriumhypochloritherst. vor Ort

Membranzellenelektrolyse mit Anolytzirkulation

- Überwachungsaufwand zum Schutz der Elektrolysenzellen durch regelmäßige Prüfung des Lösewassers auf Resthärte
 - Sichere Ableitung des entstehenden Wasserstoffs erforderlich
 - Herstellung der komplexen Membranzelle benötigt hochwertige Materialien
 - Hohe Anforderungen an die Qualität des eingesetzten Salzes
 - Hohe Anforderungen an die Qualifikation des Personals
-
- + Bestmögliche Ausnutzung des eingesetzten Chlorids für alle Verfahren
 - + Desinfektionsmittel wird stets frisch produziert
 - + Kein Transport von Gefahrgut
 - + Keine Lagerung von Gefahrgut
 - + Keine Verwerfung von Restlauge
 - + Keine Verlagerung der Gefahrgutherstellung in Drittländer
 - + Fachgerechte Entsorgung der gebrauchten Materialien ermöglicht Aufarbeitung der Werkstoffe

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 41



VII. Schlußfolgerungen

- Jedes Schwimmbad hat abhängig von Größe, Typ, Besuchercharakteristik, Füllwasserqualität, usw. spezielle Anforderungen an die Aufbereitung.
- Die Chlorelektrolyse ist das Verfahren mit den geringsten Umweltauswirkungen.
- Chlorgas in Verbindung mit Marmor Kiesfiltration ist das am besten geeignete Verfahren bei weichen Füllwässern zur gleichzeitigen Erhaltung der Säurekapazität.
- Calciumhypochlorit hat über die gesamte Lieferkette gesehen ein höheres Gefahrenpotential als Chlorgas, Chlorbleichlauge und Onsite-Elektrolyse.
- Evoqua WT GmbH bietet verschiedene Chlorungsverfahren zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser - immer angepasst an den Einzelfall an (Chlorgas, Elektrolyse, Natriumhypochlorit, Calciumypochlorit).

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 42



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Evoqua Water Technologies GmbH
Auf der Weide 10
89312 Günzburg

Phone: +49 (8221) 904-0

Fax: +49 (8221) 904-203

Web: www.evoqua.com

Dipl.-Ing. G. Csontos: georg.csontos@evoqua.com

TITLE OF PRESENTATION
Date: December 9, 2014
©2014 Evoqua Water Technologies LLC

PAGE 43

