

Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser mit dem Ozon-Brom-Verfahren

MANFRED BRUGGER*

Schwimmbeckenwasseraufbereitung ohne Chlor ist für viele Hygieniker und Hersteller chlorhaltiger Produkte eine provozierende Aussage. Schließlich wird die Zugabe von Chlor bzw. chlorhaltigen Produkten zur Desinfektion von Schwimmbeckenwasser seit Jahrzehnten praktiziert, die Wirkungsmechanismen sind relativ gut bekannt und als Verfahrenskombinationen in DIN-Normen postuliert.

Versuche mit anderen Halogenen wie Brom und Jod in den 50er und 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts scheiterten, da die Handhabung und Dosierung z.B. von flüssigem Brom gefährlich und im Rahmen des Schwimmbadbetriebes nicht betriebssicher durchführbar waren.

Erst durch die von der Hydro-Elektrik GmbH zur Praxisreife weiterentwickelte HYDROZON -Anlagentechnik setzte sich Brom als Desinfektionsmittel für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser sowohl im privaten als auch im öffentlichen Bäderbau durch. Im Folgenden werden die Grundlagen, die Wirkungsweise sowie Hinweise zum praktischen Betrieb des Verfahrens detailliert vorgestellt. Für das Ozon-Brom-Verfahren ist eine Norm in Vorbereitung.

Derzeit arbeiten rund 100 öffentliche Bäder (vornehmlich Therapie- und Bewegungsbecken in Kliniken sowie Hotelpools) und rund 900 private Bäder mit diesem Verfahren. Die langjährigen Erfahrungen der Betreiber sind ausnahmslos positiv.

Alternative Desinfektionsmittel zu Chlor können sich nur durchsetzen, wenn:

- die Desinfektionskraft im Mindesten mit der des Chlors vergleichbar ist
- der Desinfektionsmittelgehalt leicht messbar ist
- die automatische Betriebssteuerung belastungsabhängig und sicher funktioniert
- das Risikopotential im Umgang mit

dem alternativen Mittel kleiner ist als bei Chlor

- eine ausgezeichnete bzw. bessere Wasserqualität erreicht wird
- das Wasser gut hautverträglich ist
- die Betriebskosten gesenkt werden
- der Chemikalienverbrauch minimiert wird

Brom versus Chlor

Die Halogene („Salzbildner“) Chlor und Brom sind chemisch sehr nahe verwandt. Beide Elemente sind als Salze natürliche Bestandteile des Meerwassers. Bromid liegt im Meerwasser in Konzentrationen bis zu 60 mg/l vor.

Chlor und Brom hydrolysieren in Wasser, die entstehende hypochlorige bzw. hypobromige Säure dissoziiert. Je nach pH-Wert der wässrigen Lösungen liegen unterschiedliche Anteile von elementarem Chlor bzw. Brom, hypochloriger bzw. hypobromiger Säure oder Hypochlorit/Hypobromit vor (Abb. 1). Dies ist der Grund für die abnehmende Desinfektionswirkung bei zunehmenden pH-Werten.

Im für Schwimmbeckenwasser relevanten Bereich um pH = 7 liegt bei

Brom überwiegend hypobromige Säure vor (bei Chlor nur ca. 75% hypochlorige Säure). Dies erklärt die hervorragende Desinfektionswirkung von Brom im pH-Bereich um 7.

Oxidation und Ozonung

Ozon ist aktivierter Sauerstoff mit einem hohen spezifischen Oxidationspotential von 2,07 V und bewirkt aufgrund dieses hohen Oxidationspotentials eine sehr rasche Oxidation organischer und anorganischer Wasserunreinigungen.

Ozon ist aber auch ein hervorragendes Desinfektionsmittel. Aus diesem Grund müssen insbesondere Therapiebecken in Kliniken mit hohem Infektionsrisiko mit Ozonstufen ausgerüstet werden. Durch die Ozonung werden auch die durch die Desinfektionsmitteleinwirkung aus Harnstoff entstandenen Reaktionsprodukte mineralisiert.

Ozon ist nicht stabil und muss deshalb am Einsatzort mittels spezieller Ozonerzeuger generiert werden.

Funktion des Ozon-Brom-Verfahrens

Ozon wird in einem Ozonerzeuger aus Luftsauerstoff mit Hilfe elektrischer

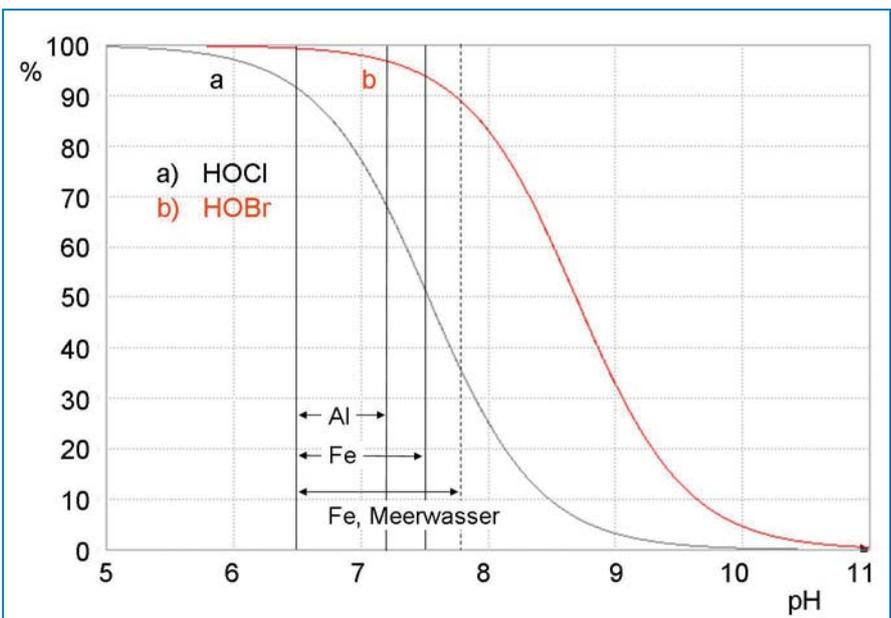


ABB. 1: DISSOZIATION VON HYPOCHLORIGER SÄURE UND HYPOBROMIGER SÄURE IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT. (QUELLE: JENTSCH-SEMINAR "FESTBETTFILTER UND SALZWASSERBÄDER", NÜRNBERG, 16.03.2011)

Energie generiert. Das Bromid wird dem Beckenwasser als harmloses Natriumbromidsalz (NaBr) oder Kaliumbromidsalz (KBr) in fester, kristalliner Struktur oder als wässrige Lösung zugegeben. Meerwasser und teilweise auch Solewässer enthalten bereits von Natur aus genügend Bromid [1], [2].

Wie bei allen Verfahren mit Ozon ist eine intensive Einmischung des Ozons in das Wasser für die schnellen Oxidationsreaktionen erforderlich. Die Vermischung des Ozon-Luftgemisches mit dem Wasser erfolgt in der Regel mit einer Hochleistungs-Venturi-Injektor-Kombination oder einem anderen geeigneten System vor dem Filter.

Im Reaktionsraum wird das Wasser desinfiziert und oxidiert, gleichzeitig reagiert überschüssiges Ozon mit Bromidionen und erzeugt das Desinfektionsmittel hypobromige Säure HBrO. Dieses reagiert im Beckenbereich unter Abspaltung des Sauerstoffatoms. Danach steht das Bromidion wieder zur Reaktion mit Ozon zur Verfügung; Bromid wird so ständig im Kreis geführt (Abb. 2). Zusätzliches Bromid muss lediglich zum Ausgleich der Frischwasserzuführung bzw. der Spülwasserverluste nachdosiert werden. Der erforderliche Bromidionengehalt ist bei diesem Verfahren mit ca. 20 bis 40 mg/l äußerst gering.

Für die Reaktion mit den Wasserinhaltsstoffen sind die Einmischung und die Vermischung wesentlich

wichtiger als die reine Reaktionszeit. Je feinblasiger und intensiver die Wasservermischung erfolgt, umso höher ist die Kontaktfläche zwischen der ozonhaltigen Luft und dem Wasser und damit auch die Abbauleistung. Aus diesem Grunde kommt einer entsprechend turbulenten Einmischung eine sehr hohe Bedeutung zu.

Hygienehilfsparameter

Die Werte für das freie Brom sollten - je nach Beckenart - im Bereich zwischen 0,5-1,5 mg/l Br (max. 2,0 mg/l Br) liegen, vordergründig höher als bei Verfahren mit Chlordesinfektion. Der Grund ist das mehr als doppelt so hohe Atomgewicht von Brom mit 79,9 gegenüber Chlor mit 35,45. (Dieser Faktor ist auch bei der Bestimmung der Reaktionsnebenprodukte, z.B. Haloforme, zu beachten.)

Der anzustrebende Praxiswert liegt bei 0,8-1,2 mg/l Br, was ca. 0,35-0,55 mg/l Cl entspricht und auch als Chlor gemessen werden kann. DIN 19643 gibt für das freie Chlor - je nach Becken - Werte zwischen 0,3 und 1,0 mg/l vor. Die Desinfektionsmittelgehalte sind also direkt miteinander vergleichbar, allerdings mit dem Unterschied, dass beim Bromverfahren bei gleichen pH-Werten erheblich mehr hypobromige Säure zur Verfügung steht (Abb. 1).

Das Verfahren ist pH-Wert-neutral. pH-Praxiswerte liegen bei 6,8 bis 7,0 - der anzustrebende Wert bei 6,9.

Die Redoxspannung als wichtigster Hygiene-Summenparameter sollte 700 mV (entsprechend dem Wert für Meerwasser) nicht unterschreiten [8], [9]. Eine hohe Redoxspannung bei einem geringen Desinfektionsmittelgehalt weist auf eine hohe Desinfektionskraft und eine geringe Belastung des Wassers hin. Beim Ozon-Brom-Verfahren besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der erzeugten Ozonmenge, dem freien Brom und der Redoxspannung.

Oxidierbarkeit

Bei der Bestimmung der Oxidierbarkeit ist der Bromidgehalt zu berücksichtigen. Dies erfolgt im Allgemeinen durch rechnerische Korrektur

der gemessenen Werte. Der Grund ist die Bildung von Brom durch die Reaktion von Bromid mit Kaliumpermanganat, die durch ein modifiziertes Bestimmungsverfahren nach Jentsch vermieden werden kann [2]. Bessere Kontrollparameter für die Überprüfung der Wirksamkeit der Wasseraufbereitung bei bromidhaltigen Wässern sind der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) und der gesamte organische Kohlenstoff (TOC).

Desinfektionsnebenprodukte (DNP)

Desinfektions- bzw. Oxidationsmittel im Rahmen der Wasseraufbereitung reagieren nicht selektiv nur mit einzelnen unerwünschten Wasserinhaltsstoffen, sondern mit allen möglichen Reaktionspartnern. Dies führt bei oxidativen Wasseraufbereitungsverfahren unweigerlich zur Bildung von sogenannten unerwünschten Desinfektionsnebenprodukten (DNP). Auch wenn diese DNP teilweise schon recht lange bekannt sind, rückten diese erst in den letzten Jahren vermehrt in den Mittelpunkt der Überwachung. Wesentlich für die Bildung der DNP sind das Vorliegen organischer Verbindungen (wie z.B. Huminstoffe und Harnstoff), ein hoher pH-Wert sowie hohe Desinfektionsmittelgehalte. Der Harnstoffeintrag als Folge der direkten Badnutzung durch die Badegäste kann kaum beeinflusst werden. Eine hohe Badnutzung erhöht damit zunächst zwangsläufig auch das Bildungspotential für DNP. Aus diesem Grunde spielen sowohl die Wasserumwälzung, die Wassererneuerung als auch die Wasseraufbereitung eine entscheidende Rolle. Ferner hat die Qualität des Füllwassers einen Einfluss auf das DNP-Bildungspotential. Insbesondere bei erhöhten TOC/DOC-Gehalten ist eine höhere Füllwassermenge in der Regel meist nicht geeignet, die THM-Gehalte zu reduzieren.

Trihalogenmethane

Die leichtflüchtigen Trihalogenmethane (THM) können ausgasen, sich in der Hallenbadluft anreichern und damit von Badegästen leicht oral bzw. über die Atmung aufgenommen werden.

Methan (chemische Formel CH₄) ist der einfachste Kohlenwasserstoff und als brennbares Gas leicht oxidierbar.

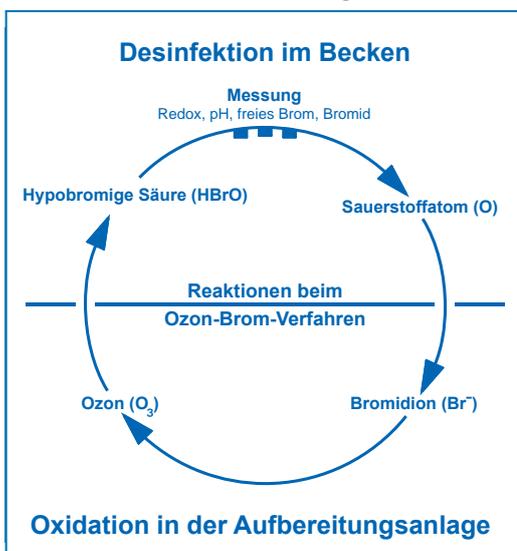


ABB. 2: REAKTIONEN BEIM OZON-BROM-VERFAHREN

Wohlfühlwasser



www.bromozon.com

Informieren Sie sich über das chlorfreie Ozon-Brom-Verfahren im Internet oder direkt beim Profi
Tel. +49 751 6009-60, Herr Gagg



HydroGroup
www.hydrogroup.de



Schwimmbad ohne Chlor



Trihalogenmethane sind Kohlenwasserstoffverbindungen, bei denen drei Wasserstoffatome durch die Halogene Chlor oder Brom ersetzt sind.

Die wesentlichen Vertreter dieser Spezies sind:

- Trichlormethan (Chloroform)
mit der Summenformel CHCl_3
- Dichlorbrommethan
mit der Summenformel CHBrCl_2
- Dibromchlormethan
mit der Summenformel CHBr_2Cl
- Tribrommethan (Bromoform)
mit der Summenformel CHBr_3

Bei der Chlorung bromidfreier Wässer entsteht Trichlormethan. Bei der Chlorung bromidhaltiger Wässer entstehen *zusätzlich* die oben genannten Bromchlormethane in unterschiedlichen Mengen. Beim chlorfreien Ozon-Bromverfahren entsteht dagegen *ausschließlich* Bromoform in geringen Mengen.

Dies deutet klar darauf hin, dass die THM-Bildung als eine unmittelbare Reaktion des Desinfektionsmittels mit den organischen Wasserinhaltsstoffen angesehen werden kann. Neben der Minimierung der organischen Wasserinhaltsstoffe sollte damit auch der Desinfektionsmittelgehalt auf die erforderlichen Werte limitiert werden.

Die Trihalogenmethane werden als Summenparameter erfasst. Für die THM-Verbindungen wurde auf Grund einer Empfehlung des Umweltbundesamtes in der DIN 19643 der Maximalwert (Vorsorgegrenzwert) auf 0,02 mg/l (bezogen auf Chloroform) festgelegt. Die bromhaltigen Verbindungen werden entsprechend umgerechnet. Für Bromoform beträgt der Multiplikator 0,47.

Kontinuierliche Analysen zeigen, dass die Bromoformbildung beim Ozon-Bromverfahren nahezu vermieden werden kann, wenn der TOC-Gehalt des Wassers im Aufbereitungskreislauf kleiner 1,2 mg/l und der SAK (254 nm) kleiner 0,8 m-1 ist.

Bromat

Bromat ist eine stabile Verbindung, die sich im Beckenwasser anreichern und durch Verdünnung reduziert werden kann. Es entsteht bei der Ozonung

durch die mehrmalige Oxidation von Hypobromit. Die Bromatbildung ist stark abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Art der Ozonung, deren Dauer und Konzentration [3], (Abb. 3).

Im pH-Bereich um 6,8 bis 7 liegen nur sehr geringe Mengen an Hypobromit als Precursor (Vorläufersubstanz) vor. Die Bromatkonzentration kann deshalb bei ordnungsgemäßem Betrieb dauerhaft unter 0,1 mg/l gehalten werden (durch Langzeitmessungen belegt). Als Toleranzwert im Beckenwasser wurden im Rahmen des Normungsverfahrens 2 mg Bromat/l ermittelt. Vergleichende Berechnungen mit der Formel nach Song [3] zeigen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten in der Praxis.

Nach Song et al. (1996):

$$[\text{BrO}_3^-] = 10^{-6.11} [\text{Br}^-]^{0.88} [\text{DOC}]^{-1.18} [\text{NH}_3 - \text{N}]^{-0.18} [\text{O}_3]^{1.42} \text{pH}^{5.11} [\text{IC}]^{0.18} (t)^{0.27}$$

Dabei:

BrO_3^- = Bromatkonzentration ($\mu\text{g/l}$)	$\text{NH}_3\text{-N}$ = Ammoniak (mg/l)
Br^- = Bromidkonzentration ($\mu\text{g/l}$)	O_3 = Ozondosis (mg/l)
DOC = gelöster org. Kohlenstoff (mg/l)	IC = anorg. Kohlenstoff ($\text{mg CaCO}_3/\text{l}$)
	t = Kontaktzeit (min)

Ergebniskorrektur für andere Temperaturen: $\text{BrO}_3^- = \text{BrO}_3^-_{T=20} \cdot (1.043)^{(T-20)}$

ABB. 3: BROMATBILDUNG NACH SONG ET AL

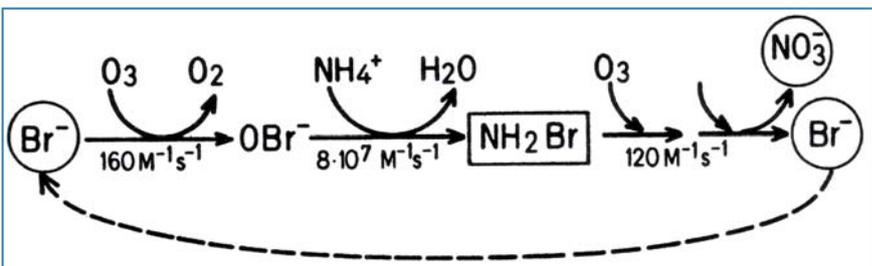


ABB. 4: REAKTIONEN VON OZON MIT BROMID UND BROMAMIN NACH HOIGNÉ

Gebundenes Brom

Amine sind in einem Schwimmbadenwasser nicht zu vermeiden. Durch Reaktion mit freiem Chlor entstehen das sogenannte gebundene Chlor bzw. die Chloramine. Sie sind ursächlich für den typischen Hallenbadgeruch und sie wirken reizend auf Schleimhäute und Augen. Gebundenes Chlor wirkt wesentlich geringer desinfizierend als freies Chlor.

Grundsätzlich laufen die gleichen Reaktionen mit Brom ab, dennoch tritt der typische Hallenbadgeruch beim Ozon-Bromverfahren nicht auf. Ferner hat gebundenes Brom die glei-

che desinfizierende Wirkung als freies Brom [7], [10] und stellt deshalb beim Ozon-Brom-Verfahren kein Problem dar.

Wie Hoigné [4] [5] ferner aufzeigt, reagiert hypobromige Säure mit Ammonium sofort zu Bromamin, welches wiederum mit weiterem Ozon reagiert, wodurch Nitrat und Bromid entsteht (Abb. 4).

Abbau von Bromoform

Bromoform, Dibromchlormethan und Dibromchlormethan lassen sich relativ schnell nahezu vollständig durch UV-Bestrahlung abbauen. Bei Chloroform gelingt dies nur bis zu max. 50%. Dies konnte sowohl durch eigene als auch fremde Untersuchungen eindeutig belegt werden [6].

Anders als bei den chlorierten Trihalogenmethanen spielt die Wellenlänge bzw. das Spektrum des UV-Strahlers beim Abbau von Bromoform keine entscheidende Rolle. Zur Verwendung eignen sich gewöhnliche Niederdruckstrahler. Nachdem sich die abzubauenen THM-Mengen nur im Mikrogrammbereich bewegen, ist auch keine Vollstrombehandlung erforderlich. Beim Ozon-Brom-Verfahren hat sich eine Teilstrombehandlung mit einer Kombination aus UV-Anlage mit drei bis max. 6 Strahlern und nachfolgendem Aktivkohlefilter bewährt. Nur ca. 10-25% des Umwälzvolumenstroms werden über diese Ver-

fahrensstufe geführt. Die Wasserwerte können mit dieser Verfahrenserweiterung – auch bei stark belasteten Füllwässern – durchweg am unteren Rand der Bestimmungsgrenze gehalten werden.

Leistungsfähigkeit des Ozon-Brom-Verfahrens

Das Ozon-Bromverfahren wurde über Jahrzehnte getestet und weiterentwickelt. Die Testungen wurden ohne Ausnahme mit der speziell zur Realisierung der Ozon-Bromid-Methode entwickelten HYDROZON-Technologie durchgeführt. Die durch unabhängige Institute ermittelten Testergebnisse sind somit zwangsläufig produktspezifisch. Zur Optimierung der Reaktionskinetik und zur Minimierung des Störfallrisikos sind bei der HYDROZON-Technologie der Ozonerzeuger und die zugehörige Vermischungseinrichtung in das geschlossene hydraulische System integriert.

Im Hygiene-Institut des Ruhrgebiets wurde die Leistungsfähigkeit des Ozon-Brom-Verfahrens im Hinblick auf den öffentlichen Bäderbau mehrfach untersucht und bestätigt. 1991 wurde für die Verfahrenskombination "Flockung - Ozonung - Filterung - Bromung" der Belastbarkeitsfaktor $b = 0,6 \text{ l/m}^3$ nachgewiesen.

Bestehende Bäder können problemlos auf diese Verfahrenskombination umgestellt werden, wenn eine Ozonstufe vorhanden ist oder nachgerüstet wird. Die bestehende Messtechnik kann uneingeschränkt weiter verwendet werden. Der Abbau von Restozon erfolgt dabei vollständig durch die Oxidation mit Bromid bzw. der Produktion des Desinfektionsmittels und nicht durch einen Aktivkohlefilter. Aufgrund der Tatsache, dass das Desinfektionsmittel vor der Filterstufe erzeugt wird und der Filter kontinuierlich mit Desinfektionsmittel durchströmt wird, kann es verfahrensbedingt zu keinen Filterverkeimungen kommen.

Das Ozon-Brom-Verfahren zeichnet sich aus durch:

- leistungsstarke Wasseraufbereitung durch integrierte Ozonstufe zur Oxidation und Desinfektion
- angenehmes, geruchsarmes und optisch einwandfreies Schwimmbeckenwasser mit hoher Desinfektionskraft für alle Arten von Bädern - ins-

- besondere stark belastete Bäder
- besondere Eignung für Personen mit sensibler Haut, angenehme Wasserqualität
- Desinfektionsmittelproduktion im Aufbereitungskreislauf durch Ozon aus Bromid
- geringen Chemikalienverbrauch, geringe Betriebskosten und leichte Bedienbarkeit

Literatur

- [1] Jentsch, Friedrich: Brom, Jod und Wasserstoffperoxid als Desinfektionsmittel (Archiv des Badewesens 32, 254-257, 1979).
- [2] Havemeister, Gerd, und Friedrich Jentsch: Ozon-Aktivkohle-Behandlung von Schwimmbad-Meerwasser (Archiv für Hygiene und Bakteriologie 154, 447-461, 1971).
- [3] Song et al: Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters (Water Research, Volume 30, Issue 5 1996, 1161-1168).
- [4] Hoigné: Verhalten anorganischer Ionen und Desinfektionsmittel bei Ozonierungsprozessen (EAWAG – Ozon-Symposium Wasser-Berlin 1985)
- [5] Haag, Hoigné und Bader: Improved ammonia oxidation by ozone in the presence of bromide ion during water treatment. (Water research 18, 1125-1128 (1984).
- [6] Sachse: Photokatalytische Oxidation zur Entfernung von Trihalomethanen und Chloraminen aus Schwimmbadwässern – Abschlussbericht Max-Buchner-Forschungsförderung 2009
- [7] J.K. Johannesson: The Bromination of Swimming Pools (Vol.50, No. 11, A.J.P.H. 1960)
- [8] Jentsch, Friedrich: Redoxpotential-Messung in Meerwasser-Schwimmbädern (Archiv des Badewesens Heft 4/1973)
- [9] Jentsch, Friedrich: Redoxpotential und Keimtötung in gechlortem Meerwasser (Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 157, 304-312 (1973)
- [10] White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, Black & Veatch

*Dipl.-Ing.(FH)

HydroGroup / Hydro-Elektrik GmbH
Angelestr. 48/50
88214 Ravensburg
Tel.: 0751/6009-47
mb@hydro-elektrik.de
www.hydrogroup.de



Computer Zentrum
Beratung, Projektierung, Schulung, Service



ISGA®

*Wir können den Wind nicht ändern,
aber die Segel anders setzen.*

Aristoteles

Computer Zentrum Strausberg GmbH
Müncheberger Straße 7, 15344 Strausberg
Tel.: 03341 301 - 0, Fax: 03341 301 - 300
E-Mail: info@isga.de
Web: www.isga.de