



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 650 229 A5

⑤ Int. Cl.4: C 02 F 1/42

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

<p>⑳ Gesuchsnummer: 6157/80</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 15.08.1980</p> <p>③① Priorität(en): 18.08.1979 DE 2933499</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.07.1985</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1985</p>	<p>⑦③ Inhaber: Wolfgang Kluge, Stuttgart 81 (DE)</p> <p>⑦② Erfinder: Kluge, Wolfgang, Stuttgart 81 (DE) Leitz, Ulrich, Fellbach (DE)</p> <p>⑦④ Vertreter: Patentanwälte Dr.-Ing. Hans A. Troesch und Dipl.-Ing. Jacques J. Troesch, Zürich</p>
--	--

⑤④ **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung und Bereitstellung von Reinstwasser.**

⑤⑦ Beim Verfahren zur Herstellung und Bereitstellung von Reinstwasser wird das Rohwasser entionisiert und dann zur Entfernung organischer Verunreinigungen filtriert. Das entionisierte Wasser wird kontinuierlich filtriert und das Filtrat in einem Ringstrom umgewälzt und zum Filter rückgeführt. Dabei wird aus dem Ringstrom das jeweils benötigte Reinstwasser entnommen. Als Filter wird ein Membran-Ultra-Filter verwendet, dessen Filtrerrückstand kontinuierlich als Konzentrat abgezogen wird. Es wird von Zeit zu Zeit einer Reinigung unterworfen. Dadurch wird eine weitgehende Entfernung von Bakterien und Pyrogenen aus dem Reinstwasser ermöglicht und die unerwünschten Qualitätsschwankungen des Reinstwassers werden stark vermindert.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung und Bereitstellung von Reinstwasser, bei dem Rohwasser entionisiert und dann zur Entfernung organischer Verunreinigungen filtriert wird, dadurch gekennzeichnet, dass das entionisierte Wasser kontinuierlich filtriert wird und das Filtrat in einem Ringstrom umgewälzt und zum Filter rückgeführt wird, wobei aus dem Ringstrom das jeweils benötigte Reinstwasser entnommen wird, und dass als Filter ein Membran-Ultra-Filter verwendet wird, dessen Filtrerrückstand kontinuierlich als Konzentrat abgezogen wird und das von Zeit zu Zeit einer Reinigung unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zur erneuten Filtration rückgeführte Filtrat zunächst in einen Reinstwasserspeichbehälter und/oder durch den Ionenaustauscher geleitet und ggf. entkeimt wird, wobei insbesondere mindestens 25%, vorzugsweise 40%, des durch das Ultrafilter geleiteten Wassers im Ringstrom zurückgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ultrafilter mit einer Membran aus Celluloseacetat und insbesondere Polysulfon verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ultrafilter mit einer Membran verwendet wird, deren Porengrösse zwischen 0.001 und 0.002  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise bei ca. 0,0015  $\mu\text{m}$  liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentratmenge auf kleiner oder gleich 1% der in das Ultrafilter gespeisten Wassermenge eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat bei Leerlaufbetrieb ebenfalls rückgeführt und mit dem rückgeführten Reinstwasser vereinigt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei parallel geschaltete Ultrafilter verwendet werden, die, insbesondere während der diskontinuierlich erfolgenden Reinigung, alternativ aus dem Ringstrom abschaltbar sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Ultrafilter während der Reinigung kontinuierlich in Richtung des Ringstromes mit einer Reinigungslösung, insbesondere einer Desinfektionsmittellösung, durchströmt wird, die im Ringstrom durch das Ultrafilter geführt wird, wobei Konzentrat und Filtrat während der Reinigung zusammengefasst werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung mit einem löslichen Schwermetallsalz, nämlich einem Kupfer- oder Silbersalz durchgeführt wird, das nach der Reinigung wieder aufgefangen wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Reinigung eine Reinigungslösung mit einer Silbernitratkonzentration von 0,1 bis 1 mg/l verwendet wird, bei der das Silbernitrat in stark verdünnter Salpetersäure gelöst ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein zur Reinigung verwendetes Schwermetallsalz nach der Desinfektion wieder aus dem Ultrafilter gespült und durch Einschalten eines Austauschers aus dem Ringstrom wieder abgetrennt und rückgewonnen wird, wobei als Ionenaustauscher für die Silberrückgewinnung chloridfreie Harze mit Kernkraftqualität verwendet werden.

12. Vorrichtung zur Herstellung und Bereitstellung von Reinstwasser nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit mindestens einem Ionenaustauscher und mindestens einem nachgeschalteten Filter, dadurch gekennzeichnet, dass als Filter eine Ultrafiltrations-Anlage vorgesehen ist, deren Filtrat-Austrittsleitung über mindestens eine

Abzweigstellen für Verbraucher aufweisende Ringstromleitung, die in einen Reinstwasserspeicher mündet, unter Bildung eines Kreislaufs an einer Stelle mit dem Ringstrom verbunden ist, die, in Strömungsrichtung gesehen, vor der Ultrafiltrations-Anlage liegt.

13. Vorrichtung, nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Reinstwasserspeicher, in Strömungsrichtung gesehen, vor dem Ionenaustauscher liegt.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Ultrafiltrations-Anlage mit einer zweiten zur Reinigung dienenden Ringstromleitung verbunden ist, in die wahlweise ein Desinfektionsmittelspeicher, ein Spülbehälter und/oder ein Ionenaustauscher einschaltbar sind, wobei die zweite Ringstromleitung und/oder die einschaltbaren Anlageteile an einer Stelle mit dem Ringstrom verbindbar sind, die, in Strömungsrichtung gesehen, vor dem im Betriebsstrom angeordneten Ionenaustauscher liegt.

20 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und Bereitstellung von Reinstwasser, bei dem Rohwasser entionisiert und dann zur Entfernung organischer Verunreinigung filtriert wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

25 Eines der wichtigsten Probleme in der Elektroindustrie, in der pharmazeutischen Industrie und in der chemischen Industrie ist die Filtration von bakterien- und pyrogenhaltigem hochreinem Wasser, welche bisher nur von diskontinuierlich arbeitenden Patronen-Einweg-Filtern möglich war. Aus Untersuchungen in Verfahrensabläufen von herkömmlichen Anlagen, die mit einem Mischbett-Filter, einer Ultraviolet-Entkeimung sowie Einweg-Patronenfiltern mit einer Porengrösse von 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  bestückt sind, hat sich der Mischbett-Filter als Kontaminationsquelle für Bakterien, im speziellen für Hefen und Pilzmycele erwiesen. Bei Proben, die den Patronenfilterkerzen entnommen wurden, konnte kein Befall von Hefen und Pilzmycel nachgewiesen werden, woraus sich ergibt, dass die Patronenfilterkerzen nicht in der Lage sind, bei der Filtration Infektionskeime zurückzuhalten. Ein weiterer Nachteil der bekannten Anlagen zur Herstellung von Reinstwasser besteht darin, dass die Wasserqualität starken Schwankungen unterworfen ist, was sich nachträglich auf die mit dem Wasser behandelten Erzeugnisse auswirkt.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung und Bereitstellung von Reinstwasser zu schaffen, die eine weitgehende Entfernung von Bakterien und Pyrogenen aus dem Reinstwasser ermöglichen und die unerwünschte Qualitätsschwankungen des Reinstwassers weitgehend vermindern.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das entionisierte Wasser kontinuierlich filtriert wird und das Filtrat in einem Ringstrom umgewälzt und zum Filter rückgeführt wird, wobei aus dem Ringstrom das jeweils benötigte Reinstwasser entnommen wird, und dass als Filter ein Membran-Ultra-Filter verwendet wird, dessen Filtrerrückstand kontinuierlich als Konzentrat abgezogen wird und das von Zeit zu Zeit einer Reinigung unterworfen wird.

30 Erfindungsgemäss gelingt die Filtration von Reinstwasser somit, indem man der Ionenaustauscheranlage, die vorzugsweise als Mischbett-Anlage (Polizei-Mischbett) ausgebildet ist, eine Ultrafiltrations-Membrane der gewünschten Porengrösse nachschaltet und die Ultrafiltrations-Membrane mit einer Reinigungseinheit, insbesondere Desinfektionseinheit kombiniert. Die Porengrösse beträgt mit Vorteil ca. 0,001 bis 0,002  $\mu\text{m}$ , wobei eine Porengrösse von ca. 0,0015  $\mu\text{m}$  (15 Å) bevorzugt ist.

Ein wesentlicher Unterschied zu der bekannten Reinstwasseraufbereitung mit Einweg-Patronen-Filtern besteht beim erfindungsgemässen Verfahren darin, dass das Ultrafilter unabhängig vom tatsächlichen Verbrauch an Reinstwasser kontinuierlich durchströmt wird und das nicht verbrauchte Reinstwasser in einem Ringstrom zurückgeführt und erneut durch das Ultrafilter geleitet wird. Dadurch wird die Anlage ständig durchströmt, wodurch die Gefahr vermindert wird, dass sich Bakteriennester bilden, die sich dann plötzlich lösen und zu einer drastischen Zunahme der Keimzahl im Wasser führen. Dies ist bei diskontinuierlich arbeitenden Anlagen mit Patronenfiltern der Fall, weil dort das Wasser nur dann filtriert wird, wenn tatsächlich ein Verbrauch an Reinstwasser stattfindet. Im stehenden Wasser können sich aber viel eher Bakterienansammlungen bilden als im bewegten Wasser, das kontinuierlich filtriert wird. Ausserdem kann, wie nachfolgend beschrieben, die Porengrösse der Ultrafiltrations-Membrane (Spiralmodul) so eingestellt werden, dass nicht nur Bakterien, sondern auch die wesentlich kleineren Pyrogene zurückgehalten werden, was zu einer weiteren Verbesserung der Wasserqualität führt.

Die verwendeten Membranen sind vorzugsweise aus Celluloseacetat und insbesondere aus Polysulfon gefertigt. Ultrafilter sind allgemein bekannt. Ihr Membranaufbau ist asymmetrisch. Auf einem hochporösen Traggerüst, das den Stofftransport kaum beeinflusst, sitzt die sehr dünne aktive Membranschicht (0,25 µm Dicke), die für die Trennung massgebend ist. Die Membran ist in der Regel zusammen mit einer Polyester-Stützschiicht um ein PVC-Mittelrohr (Filtratsammelrohr) gewickelt und an den Rändern dicht verklebt. Das aufgerollte Membranpaket ist in einem Druckrohr angeordnet. Die unter Druck stehende Lösung wird seitlich zugeführt, im Abstandsgewebe strömungstechnisch günstig auf der Membranoberfläche verteilt und als Konzentrat auf der gegenüberliegenden Seite abgeführt. Das die Membran durchdringende Filtrat bzw. Permeat fliesst durch das Stützgewebe der Membran zur Mitte des Membranelementes und tritt aus dem Permeatrohr aus. Ein Ultrafilter besteht in der Regel aus einer grösseren Anzahl derartigen Spiralmodule, die sowohl parallel als auch in Serie geschaltet sind. Da der Konzentratstrom in Strömungsrichtung ständig abnimmt, wird auch die Anzahl der parallelgeschalteten Module in Strömungsrichtung immer kleiner.

Da die Verfahrensweise des Mischbett-Filterers bzw. Mischbett-Ionenaustauschers und der UV-Entkeimung bekannt sind, wird hier nicht näher darauf eingegangen. Vorzugsweise sind zwei Mischbett-Filter in Reihe geschaltet, damit jeweils ein Filter regeneriert werden kann, ohne dass die Wasseraufbereitung unterbrochen zu werden braucht. Ferner kann man bei Verwendung einer Ultrafiltrations-Anlage auch ohne UV-Entkeimung auskommen.

Nachstehend ist die Rückhaltefähigkeit organischer Substanzen durch Ultrafiltrationsmembranen aufgeführt, deren Porendurchmesser ca. 15 Å beträgt. Dabei unterliegt der Porendurchmesser gewissen Schwankungen, kann jedoch bei guten Membranen zu 95% bei dem gewünschten Wert gehalten werden.

Organische Stoffe	Molekulargewicht	Trennleistung
Bakterien und Viren	50 000 bis 100 000	99 - 100%
Pyrogene	1 000 bis 5 000	99 - 100%

Die Rückhaltefähigkeit bzw. Trennleistung der Membran kann bei einer Trenngrenze entsprechend einem Molekular-

gewicht von mindestens 1 000 als nahezu 100%ig angenommen werden. Deshalb ist ein Porendurchmesser von ca. 15 Å bevorzugt. Der Betriebsdruck, mit dem das Wasser in das Ultrafilter gepumpt wird, liegt in der Regel bei ca. 3 bis 10 bar, vorzugsweise bei etwa 3,5 bis 8 bar.

Da das Konzentrat ständig über die Membranoberfläche fliesst und dieses so reinigt, kann der Betrieb über lange Zeit ungestört durchgeführt werden. Ablagerungen von Bakterien und Pyrogenen auf der Membranoberfläche lassen sich jedoch nicht völlig vermeiden, was ein Durchwachsen der Membran mit Bakterien zur Folge haben kann. Deshalb ist es zweckmässig, die Ultrafiltrationsmembran nach einer bestimmten Betriebszeit zu spülen bzw. zu desinfizieren. Dabei richten sich die Desinfektionsintervalle nach den Reinheitskriterien der nachgeschalteten Fertigungsprozesse, für die das Reinstwasser benötigt wird. Normalerweise betragen die Desinfektionsintervalle, nach denen jeweils eine Desinfektion erfolgt, einen Monat oder mehr.

Zur Reinigung der Ultrafiltrationsmembrane eignen sich besonders Lösungen von Schwermetallsalzen, insbesondere Kupfer und Silbersalzen, wobei Silbernitrat bevorzugt ist. Es wurde gefunden, dass Silbernitrat auch in geringen Konzentrationen eine gute Wirksamkeit gegen Hefen und Pilzbefall besitzt. Silbernitrat benötigt zwar eine längere Einwirkungszeit als verschiedene andere Desinfektionsmittel. Dabei haben die Schwermetalle, insbesondere das Silber, jedoch den Vorteil, dass sie leicht wiedergewonnen werden können und aufgrund der guten analytischen Nachweisbarkeit der Metalle auch gewährleistet werden kann, dass nach Beendigung der Desinfektion durch einen Nachspülvorgang auch das gesamte Schwermetall wieder aus dem Filter entfernt ist.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens sind vorzugsweise mindestens zwei parallel geschaltete Ultrafilter vorgesehen, die zur Reinigung einzeln aus dem Ringstrom abgeschaltet werden können. Zur Reinigung werden die Ultrafilter vorzugsweise in Richtung des Ringstromes mit der Reinigungslösung durchströmt, wobei evtl. festgesetzte Bakterien abgetötet und die Poren der Membran freigespült werden. Dabei werden Konzentrat und Filtrat während der Reinigung zusammengefasst und im Kreislauf durch das Ultrafilter geführt. Die Reinigungsdauer beträgt bei Verwendung einer Silbernitratlösung als Reinigungs- und Desinfektionsmittel in der Regel 50 bis 180 Minuten, sie kann jedoch im einzelnen den jeweiligen Erfordernissen angepasst werden. Als vorteilhaft hat sich eine Silbernitratkonzentration von 0,1 bis 1 mg/l in der Reinigungslösung erwiesen. Dabei kann die Stabilität der Reinigungslösung dadurch erhöht werden, dass sie ein Gehalt von ca. 0,001% an Salpetersäure enthält. Nach Beendigung der Reinigung als Desinfektion wird der Reinigungsstrom mit Vorteil durch ein Austauscherharz geführt, bis alles Silbernitrat aus der Lösung entfernt ist. Danach kann das Ultrafilter mit sauberem Wasser aus dem Ringstrom durchgespült und wieder in Betrieb genommen werden. Das durch das Austauscherharz aufgefangene Silber kann dann ohne Schwierigkeiten wieder regeneriert werden. Als Austauscherharz wird hierbei vorzugsweise ein chloridfreies Harz mit Kernkraftqualität, wie es im Handel erhältlich ist, verwendet, um eine Verunreinigung der Spüllösungen mit Chloridionen zu vermeiden.

Gemäss der Erfindung weist die Reinstwasseraufbereitungsanlage einen Reinstwasserspeicherbehälter auf, der im Ringstrom in Strömungsrichtung gesehen vor dem Ionenaustauscher angeordnet ist. In diesem Reinstwasserspeicher mündet vorzugsweise das im Ringstrom zurückgeführte und nicht gebrauchte Reinstwasser. In der Regel sind die durch das Ultrafilter als Filtrat durchlaufende Wassermenge und die von den einzelnen Verbrauchern benötigte Wassermenge so aufeinander abgestimmt, dass immer noch mindestens

25%, vorzugsweise 40%, das Filtrats im Ringstrom zurückgeführt wird. In Ruhezeiten, bei denen kein Wasserverbrauch stattfindet, bleibt der Ringstrom aufrechterhalten. Da dann das Konzentrat praktisch keine Verunreinigungen enthält, kann auch das Konzentrat zurückgeführt und mit dem zurückgeführten Filtrat vereinigt werden. Wird Reinstwasser verbraucht, dann kann ein grosser Teil des gebrauchten Wassers, das nur wenig mit Verunreinigungen belastet ist, ebenfalls zurückgeführt werden, was vorzugsweise durch Einleiten in den Reinstwasserspeicherbehälter erfolgt. In diesen Fällen enthält das Konzentrat organische Verunreinigungen, so dass es in der Regel dem Abwasser zugeführt wird. Wegen der hohen Reinheit und Salzfreiheit des dem Ultrafilter zugepeisten Wassers ist die normal anfallende Konzentratmenge jedoch ausserordentlich gering und liegt in der Regel bei oder unter 1% der in das Ultrafilter gespeisten Wassermenge.

Auf diese Weise ist es nach dem erfindungsgemässen Verfahren möglich, bis zu 60% der in das Ultrafilter eingeleiteten Wassermenge im Recycling zu fahren. 30% der Wassermenge kann als Wasser zweiter Qualität für andere Zwecke verwendet werden, wogegen nur ca. 10% der Wassermenge durch die Verbraucher oder als Konzentrat so stark verschmutzt ist, dass sie als Abwasser verworfen werden. Dies bedeutet, dass das erfindungsgemässe Verfahren in seiner Durchführung ausserordentlich wirtschaftlich ist. Daher beginnt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bereits bei geringen Durchsätzen von 500 bis 1000 l pro Stunde. In der Regel wird die Anlage jedoch auf eine Normalleistung von 15 bis 100 m<sup>3</sup> pro Stunde ausgelegt. Weiterhin kann durch das erfindungsgemässe Verfahren die Qualitätsanforderung von bisher 10 Keimen pro ml auf drei Keime oder weniger pro ml gesteigert werden.

Weitere Vorteile und Einzelheiten ergeben sich aus den nachfolgenden Beispielen, in denen das erfindungsgemässe Verfahren und die erfindungsgemässe Vorrichtung näher erläutert sind.

#### Beispiel 1

Porengrösse der Membran:	15 Å
Desinfektionsmittel:	AgNO <sub>3</sub> mit HNO <sub>3</sub> stabilisiert
Desinfektionszeit:	75 Minuten
Einwirkungstemperatur:	15°C
Konzentration AgNO <sub>3</sub> :	0,85 mg/l
Spülzeit:	180 Minuten

Die Desinfektionszeit wurde durch kontinuierliche bakteriologische Untersuchungen ermittelt. Danach wird der Reinigungs- bzw. Desinfektionsprozess durch das Nachspülen mit bakteriologisch einwandfreiem Wasser mit dem Ziel, die Desinfektions- bzw. Reinigungslösung vollständig zu entfernen, abgeschlossen. Die Konzentration wurde jeweils am Ausgang der Messstrecke durch kontinuierliche Probenahme mit Hilfe der flammenlosen Atmoabsorption (Graphitrohrküvette) bzw. der polarographischen Untersuchungsmethode bestimmt. Dabei wird aufgrund leicht unterschiedlicher Druckschwankungen und der sich daraus ergebenden schwankenden Ausspülzeit beim Spülen mit einem Sicherheitsspielraum von 45 Minuten gerechnet. Zur Aufnahme und Selektivierung von Silbernitrat in hochreinem Wasser wird ein Mischbettharz besonderer Qualität eingesetzt. Es handelt sich hierbei um eine chloridfreie Kernkraftwerks-Ausführung aus einem stark sauren und einem stark basischen Harz. Die vollbeladenen Filter werden zur Wiederaufbereitung und Rückgewinnung des Silbers nachbehandelt. Das Mischbett besitzt ein gutes Aufnahmevermögen für geringe Silbernitratkonzentrationen. Im vorliegenden Fall beträgt die Aufnahmekapazität 91 g/l Harz und die Aufnahmekonzentration an Silbernitrat 0,85 mg/l. Im Ablauf des Austauschers am Anfang der Beladung des Austauschers mit

Silber und im Ablauf am Ende der Beladung ist Silber jeweils nicht nachweisbar.

Es ergeben sich somit erhebliche Betriebskosteneinsparungen, da das zurückgewonnene Silber wieder eingesetzt oder verkauft werden kann. Andere Desinfektionsmittel können zwar ebenfalls verwendet, wegen ihrer komplexen Stoffzusammensetzung jedoch in der Regel nicht zurückgewonnen werden. Diese müssen dann in eine entsprechende Abwasserbehandlungsanlage bzw. in die Kanalisation geleitet werden. Es wurden Desinfektionsmittel erprobt, die als Grundsubstanzen Formaldehyd, Wasserstoffperoxyd und/oder Sorbinsäure enthalten. Silbernitrat ist diesen Desinfektionsmitteln in der Desinfektionswirkung im wesentlichen gleichwertig, aber durch die Möglichkeit der Wiedergewinnung vorzuziehen.

Nach der Entfernung des Silbers wird die Ultrafiltrationsanlage mit dem Betriebsstrom durchgespült und dann wieder in Betrieb genommen. Koloniezähl- bzw. Keimzahlbestimmungen auf Agar bzw. Gelatine-Agar-Nährböden (48 h, 37°C) bei achtfacher Lupenvergrößerung ergeben hervorragende Analyseergebnisse. Die Keimzahlen lagen bei einem kontinuierlichen 24-Stundenbetrieb während einer Zeitdauer von über 30 Tagen durchweg unter 1 Keim pro ml. Erst danach erhöhte sich die Keimzahl vorübergehend bis auf 3 Keime pro ml, fiel dann aber selbst wieder auf 1 Keim pro ml ab. Dabei zeigte sich, dass die Keimfreiheit bei Membranen aus Polysulfon besser war als bei solchen aus Celluloseacetat.

Neben den Keimzahlbestimmungen wurden kontinuierlich auch Partikeluntersuchungen und Silting-Index-Bestimmungen im Filtrat der Ultrafiltrationsanlage jeweils zwischen zwei Desinfektionszyklen durchgeführt. Die durchschnittliche Partikelzahl lag hierbei bei 4,8 Partikel pro l bei einer Bestimmungsmembran aus Celluloseacetat. Der Silting-Index lag im Mittel bei <0.1. Bestimmt werden mit dieser Methode die organischen und anorganischen Kolloide.

Ebenso wurde zur Bestimmung von Ligninsulfonsäuren und Huminsäuren die Ultraviolet-Spektroskopie angewandt. Die Erfassung der organischen Säuren gelingt mittels Extraktion mit Triäthylamin in Chloroform und Rückextraktion in NaOH. Mit der dabei erhaltenen Lösung kann über die UV-Spektren die Konzentration an Ligninsulfonsäuren und huminsäurehaltigen Stoffen ermittelt werden. Die Bestimmungen ergaben eine Konzentration an Ligninsulfonsäuren <0,1 mg/ml und eine Konzentration an Huminsäuren von <0.1 mg/ml. Demgegenüber beträgt bei herkömmlichen Reinstwasseraufbereitungsanlagen mit Ionenaustauscherprinzip die Ligninsulfonsäurekonzentration bei 1,4 mg/ml und die Huminsäurekonzentration bei 1,0 mg/ml.

#### Beispiel 2

Porengrösse der Membran:	15 Å
Desinfektionsmittel:	AgNO <sub>3</sub> mit HNO <sub>3</sub> stabilisiert
Desinfektionszeit:	105 Minuten
Einwirkungstemperatur:	15°C
Konzentration AgNO <sub>3</sub> :	0,17 mg/l
Spülzeit:	150 Minuten

Die Erhöhung der Desinfektionszeit im Vergleich zu Beispiel 1 ergab sich aus der Verwendung einer geringeren Anwendungskonzentration von Silbernitrat. Die Spülzeit ist mit genügendem Sicherheitsspielraum ausgelegt, so dass eine vollständige Entfernung des Silbers gewährleistet ist. Die Selektivierung und Wiedergewinnung des Silbernitrats geschieht wie in Beispiel 1 beschrieben. Im Anschluss an die Desinfektion mit Silbernitrat wurden während eines 67 Tage dauernden 24-Stundenbetriebes Keimzahlbestimmungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Diese Bestimmungen ergaben, dass die Keimzahl, mit Ausnahme einer kurzfristigen Erhö-

hung auf 5,5 Keime pro ml, stets unter 1,5 Keime pro ml blieb und sich auch gegen Ende des Dauerbetriebes nicht erhöhte. Daraus ergibt sich, dass das Reinstwasser nach dem erfindungsgemässen Verfahren über lange Zeit weitgehend entkeimt werden kann, und dass Desinfektionen und Reinigungen erst nach langen Betriebszeiten erforderlich sind. Partikeluntersuchungen ergaben eine Partikelzahl von 6,4 Partikel pro l und einen durchschnittlichen Silting-Index  $< 0,1$ . Auch die Bestimmungen der Ligninsulfonsäuren und Huminsäuren ergaben gute Werte. Die Ausgangskonzentration an Ligninsulfonsäure betrug 1,7 mg/ml und die an Huminsäure 1,6 gm/ml. Demgegenüber blieb der Gehalt an diesen organischen Säuren während des Betriebes jeweils unter 0,1 mg/ml. Organische Säuren werden somit durch das erfindungsgemässe Verfahren zu mehr als 90% entfernt. Die

an Reinstwasser gestellten Qualitätsanforderungen, wie Gesamtkeimzahl, Silting-Index und Partikelzahl sowie Konzentration an organischen Säuren werden somit erfüllt bzw. weit übertroffen. Die Keimfreiheit des aufbereiteten Wassers kann noch dadurch erhöht werden, dass Tanks, Behälter und Leitungen, die während des Betriebs teilweise oder vollständig entleert werden, statt mit Luft mit Stickstoff, insbesondere unter Verwendung von Sterilfiltern «belüftet» werden. Mit Hilfe von Kalkabsorbentien wird die Anlage vorzugsweise auch kohlenstofffrei gehalten.

Um zu vermeiden, dass Metallionen aus den Behältern oder Leitungen in das Reinstwasser gelangen, bestehen die Leitungen, Behälter und Armaturen vorzugsweise aus Kunststoff oder sind, sofern sie aus Metall bestehen, mit einer Innenbeschichtung, insbesondere aus Gummi, versehen.