

KonTriSol (Projektergebnisse)

CHARAKTERISIERUNG, WIRKUNG UND VERMEIDUNG VON SCALING-INHIBITOREN (ANTISCALANTS)

32. Wasserhygienetage Bad Elster

Dr. Marc Tuczinski, Sebastian Egner, Martin Futterlieb, Dr. Sabrina Schiwy, Dr. Sarah Johann

■ **Verbundprojekt KonTriSol**

- Anlass und Projektziele
- Einsatz von Antiscalants

■ **Charakterisierung von Antiscalants**

- P-haltige AS (auf Phosphonsäure-Basis)
- P-freie AS (auf Polyacrylsäure-Basis)

■ **Rückhalt von AS: Großanlagen Screening**

■ **Precursorwirkung und toxikologische Bewertung**

■ **Vermeidungsstrategien von AS**

■ **Zusammenfassung und Fazit**

KONTRISOL

- **Konzentrate aus der Trinkwasseraufbereitung – Lösungsansätze für die technischen, rechtlichen und wirtschaftlichen Hemmnisse beim Einsatz von NF/VO-Prozessen in der Trinkwasseraufbereitung**

Dichte Membranen:
NF = Nanofiltration
VO = Umkehrosmose

- **Förderung**



- **Laufzeit: 3 Jahre und 9 Monate**

- **Projektteam aus 10 Verbundpartnern**



DVGW-Forschungsstelle TUHH
Technische Universität Hamburg



- **Ergebnisse: www.kontrisol.de**



Derzeit ca. 90 NF/EO-Anlagen in Betrieb (DE)



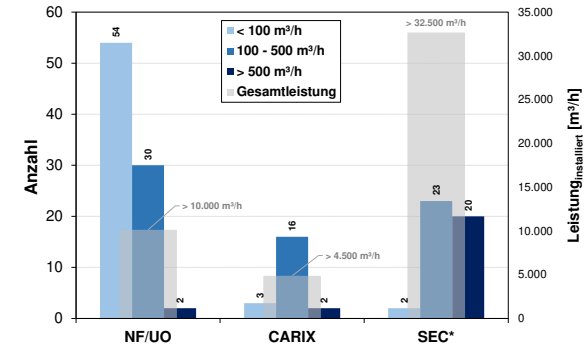
Problem: Konzentratmengen 15-25 % (bezogen auf den EO-Prozess)

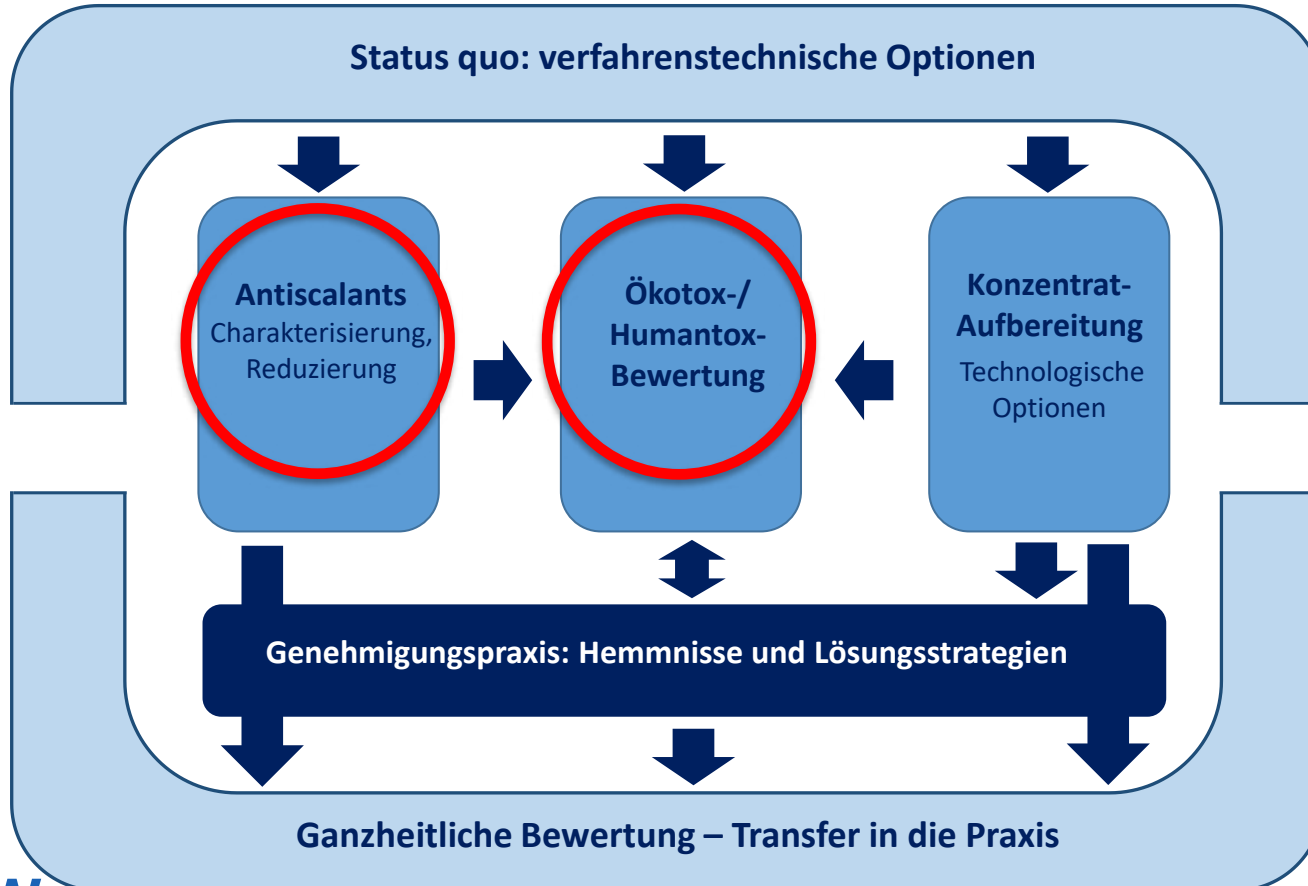
- meist Direkteinleitung in einen Vorfluter
- Indirekteinleitung i. d. R. K.-o.-Kriterium für NF/EO
- Scaling-Inhibitoren enthalten
- befürchtete Umweltauswirkungen, fehlende Bewertungsgrundlagen
- zunehmend kritische Beurteilung durch die Behörden, Mangel an Erfahrungen

Projektziel: Sicherung der NF/EO-Technologie in der Trinkwasseraufbereitung

Bedeutung in der zentralen TWA wächst aufgrund:

- Zunahme von Aufbereitungsproblemfällen (z. B. Spurenstoffe / Nitrat)
- z. T. gegenüber Alternativverfahren überlegen
- Höhere Qualitätserwartungen





■ Verbundprojekt KonTriSol

- Anlass und Projektziele
- Einsatz von Antiscalants

■ Charakterisierung von Antiscalants

- P-haltige AS (auf Phosphonsäure-Basis)
- P-freie AS (auf Polyacrylsäure-Basis)

■ Rückhalt von AS: Großanlagen Screening

■ Precursorwirkung und toxikologische Bewertung

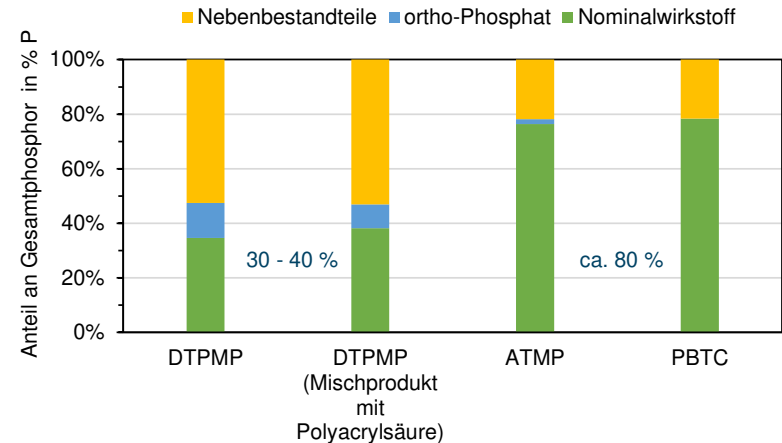
■ Vermeidungsstrategien

■ Zusammenfassung und Fazit

... auf Phosphonsäure-Basis

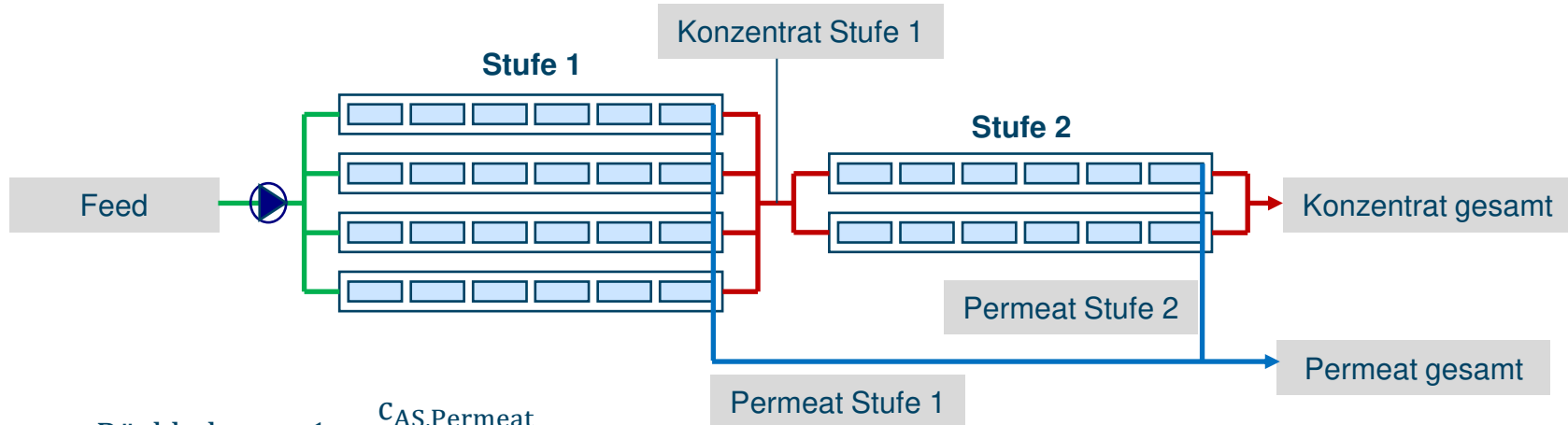
- **IC-ICP-MS (quantitativ) und IC-ESI-TOF (qualitativ)**
- **Wirkstoff-Gehalt liegt deutlich unter 100 %**
- **Wirkstoff-Gehalt bei Produkten auf ATMP- und PBTC-Basis wesentlich höher**
- **Phosphorhaltige Nebenbestandteile:**
 - Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe
 - Zwischenprodukte aus unvollständig ablaufenden Reaktionen
 - Nebenprodukte aus Konkurrenzreaktionen

Zusammensetzung der AS-Produkte



Absoluter Gehalt		DTPMP	ATMP	PBTC
Nominalwirkstoff	g/L	100	260	580
Nebenbestandteile	g/L	120	70	140
Ortho-Phosphat	g/L	25	5	-

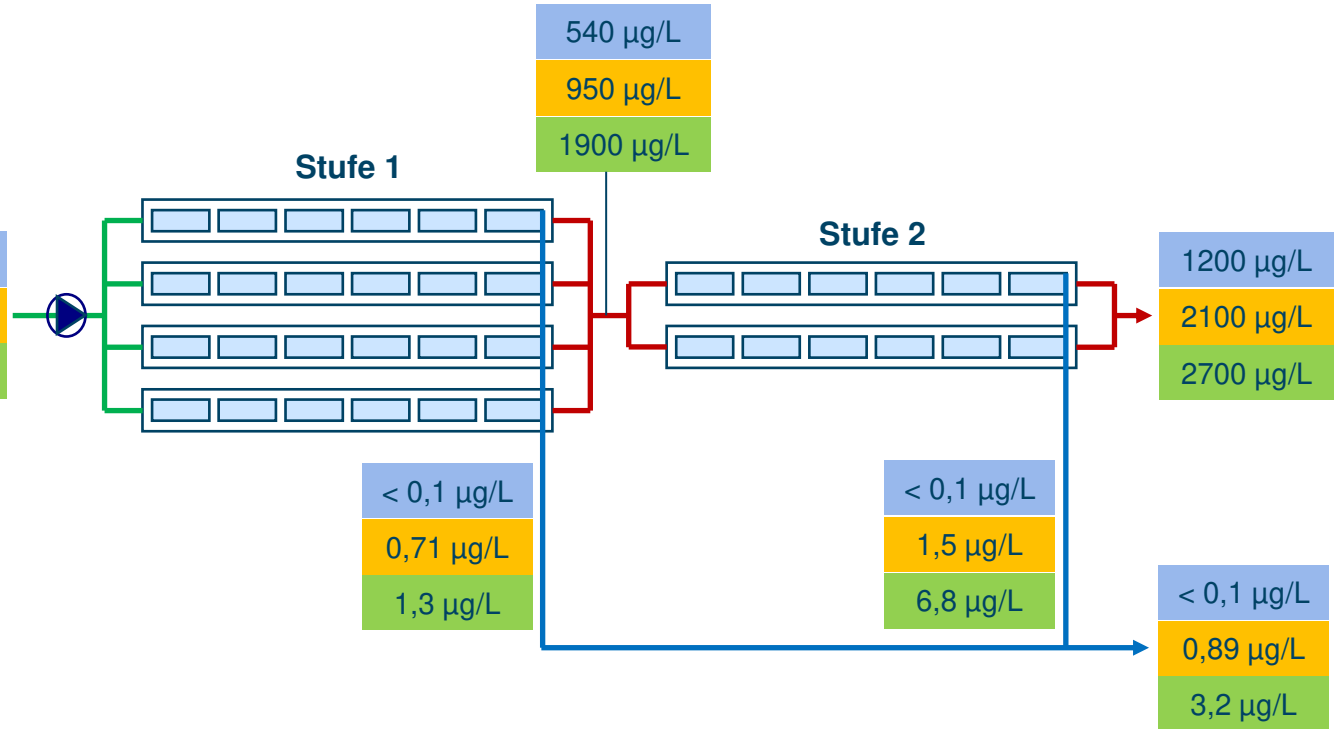
- Ermittlung des Rückhalts von Antiscalants in Großanlagen und der AS-Restgehalte im Permeat
- Fünf Wasserwerke mit AS-Produkten auf Phosphonsäurebasis
- UO-Membranen mit 99,3 % NaCl-Rückhalt
- Membranalter 1 bis 8 Jahre



$$\text{Rückhalt}_{\text{AS}} = 1 - \frac{c_{\text{AS,Permeat}}}{c_{\text{AS,Feed}}}$$

Beispiel drei WWe:

WW 2: DTPMP 260 µg/L
WW 4: DTPMP 400 µg/L
WW 5: ATMP 560 µg/L



Mittlerer Rückhalt:

Rückhalt / Ø-Entfernung
> 99,97 % / > 3,6 log
99,83 % / 2,8 log
99,57 % / 2,4 log

Wasserwerk	WW 1		WW 2	WW 3	WW 4				WW 5	
Membrantyp	TMH20A-430		TMH20A-440C	TMH20A-430	TMH20A-440C				Hydr. ESPA4-LD	
NaCl-Rückhalt	99,3		99,3	99,3	99,3				99,2	
UO-Straße	1	2	1	1	2	1	6	6	2	3
Membranalter bei PN	7		1	7	2		3	8	7	
Anzahl durchgeführter CIP	3x	2x	keine	3x	keine				16x	14x

Antiscalantwirkstoff	DTPMP		DTPMP	DTPMP	DTPMP				ATMP	
Feed n. Dosierung, µg/L	380	380	260	340	400	480	520	310	540	560
Permeat gesamt, µg/L	1	0,77	< 0,1	0,11	0,89	2,3	0,83	1,3	11*	3,2

Rückhalt Stufe 1	99,77%	99,83%	99,96%	99,97%	99,82%	99,75%	99,92%	99,68%	99,76%	99,50%
Rückhalt Stufe 2	99,83%	99,79%	99,98%	99,97%	99,84%	99,51%	99,83%	99,78%	98,35%	99,64%
Rückhalt Stufe 3				99,96%						
Mittlerer Rückhalt	99,80%	99,81%	99,97%	99,97%	99,83%	99,63%	99,87%	99,73%	99,05%	99,57%
	2,7 log	2,7 log	3,6 log	3,6 log	2,8 log	2,5 log	2,9 log	2,6 log	2,2 log	2,4 log

* Anlagendefekt nicht auszuschließen

■ Verbundprojekt KonTriSol

- Anlass und Projektziele
- Einsatz von Antiscalants

■ Charakterisierung von Antiscalants

- P-haltige AS (auf Phosphonsäure-Basis)
- P-freie AS (auf Polyacrylsäure-Basis)

■ Rückhalt von AS: Großanlagen Screening

■ Precursorwirkung und toxikologische Bewertung

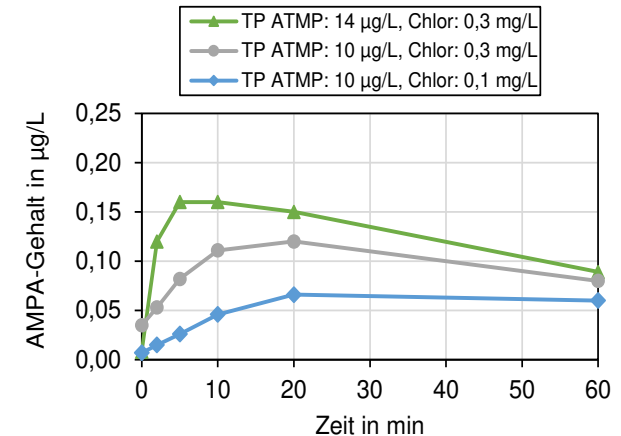
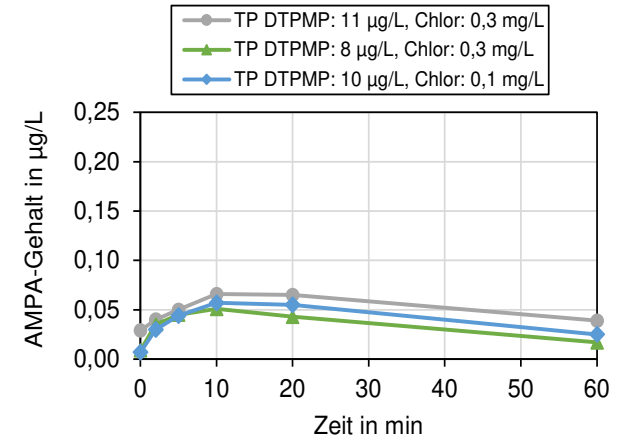
■ Vermeidungsstrategien

■ Zusammenfassung und Fazit

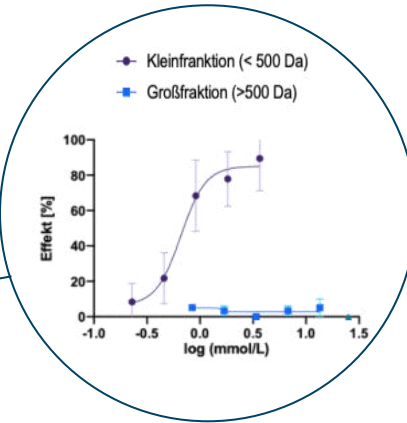
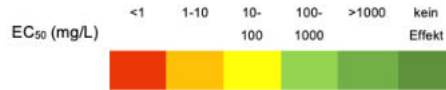
Laborversuche: AMPA-Bildung unter „worst-case“ Bedingungen (sehr hoher Membranschlupf, hohe Desinfektionsmittelzugabe)

- AMPA kann bei d. Reaktion von Antiscalants auf DTPMP-/ATMP-Basis mit den Desinfektionsmitteln Chlor, Chlordioxid und Ozon gebildet werden
- AMPA-Bildung aus PBTC ist aus strukturellen Gründen nicht möglich
- Bildungspotential: ATMP > DTPMP > ~~PBTC~~
- AMPA ist ein Zwischenprodukt und wird weiter abgebaut
- Bei der UV-Bestrahlung wurde keine nennenswerte AMPA-Bildung beobachtet

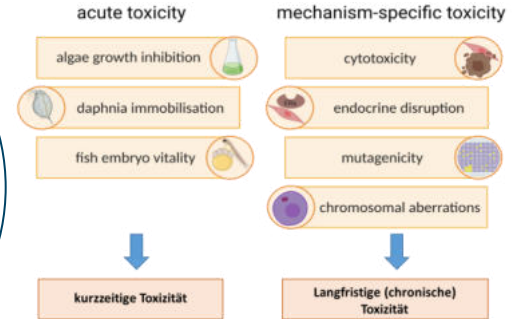
→ Wenn AMPA-Bildung ein Problem ist, könnte sich folgender AS-Einsatz empfehlen: PBTC > DTPMP > ATMP
(unter Berücksichtigung Rohwasserbeschaffenheit / Einsatzmengen, Wirksamkeit / Membranrückhalt / toxikologische Bewertung)



Standards	ATMP	Orange	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	DTPMP	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	PBTC	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Polyacrylsäure	Green	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green
Technisches Produkt	Technisches Produkt ATMP	Orange	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Technisches Produkt DTPMP	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Technisches Produkt PBTC	Yellow	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Technisches Produkt Polyacrylsäure 1	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Technisches Produkt Polyacrylsäure 2	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green
	Technisches Produkt PAS und DTPMP	Red	Green	Green	Green	Green	Green	Green



niedermolekulare Anteil (< 500 Da) zeigt toxische Wirkung auf Daphnien



- Untersuchungen im Bereich Toxizität durch Projektpartner Goethe-Universität Frankfurt
- ATMP und DTPMP zeigen Effekte im Bereich potentiell umweltrelevanter Konzentrationen
- Technische Produkte zeigen tendenziell stärkere Toxizität als reine Wirkstoffe
- Toxizitätsranking Phosphonate: DTPMP > ATMP > PBTC

■ Verbundprojekt KonTriSol

- Anlass und Projektziele
- Einsatz von Antiscalants

■ Charakterisierung von Antiscalants

- P-haltige AS (auf Phosphonsäure-Basis)
- P-freie AS (auf Polyacrylsäure-Basis)

■ Rückhalt von AS: Großanlagen Screening

■ Precursorwirkung und toxikologische Bewertung

■ Vermeidungsstrategien

■ Zusammenfassung und Fazit

Welche Möglichkeiten gibt es, die Antiscalant (AS)-Dosierung zu vermindern oder gar komplett zu vermeiden?

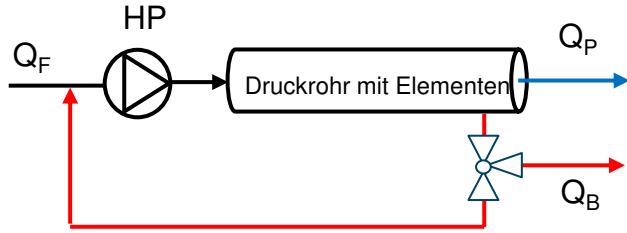
- Vorbehandlung zum Abscheiden von Scaling-Bildnern, z. B. IAT* oder SEC
- **Diskontinuierlicher Betrieb sog. Closed-circuit reverse osmosis (CCRO)**
- **Möglichkeiten der Scaling-Früherkennung, um Betrieb frühzeitig anzupassen**
- **Langzeittests verschiedener RO- und NF-Membranen ohne AS****

* Konventionelle Ionenaustauscher mit NaCl-Regeneration sind in Deutschland in der zentralen Trinkwasseraufbereitung nicht zulässig (§-20-Liste)

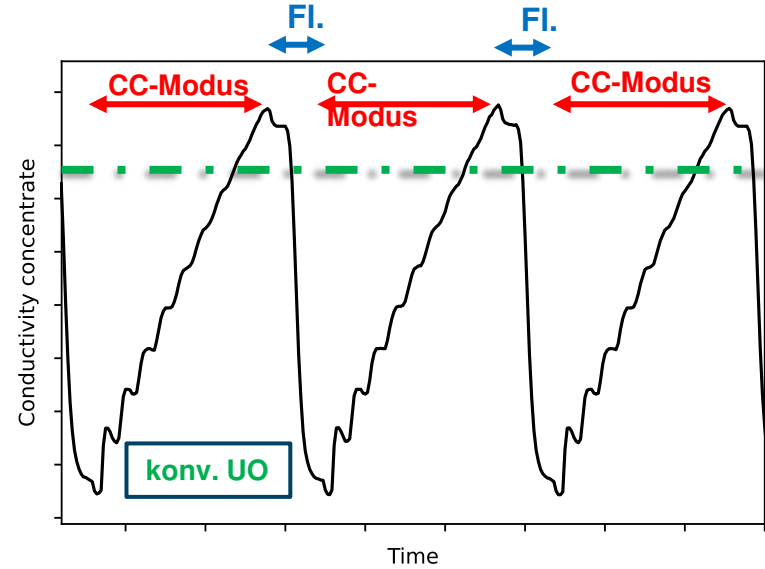
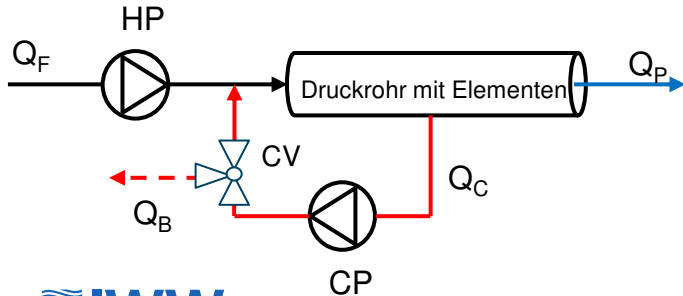
** Bei einem Langzeitbetrieb ohne den Einsatz von Antiscalants erlischt die Gewährleistung seitens Membranhersteller

Konventionelle UO (sog. Plug Flow RO)

- einstufig mit Rezirkulation



Diskontinuierliche CCRO



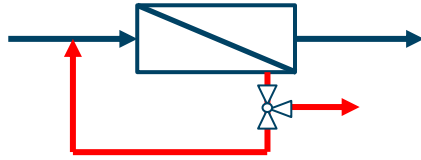
1. Closed-circuit (CC)-Modus (CV geschlossen):

$$Q_F = Q_P$$

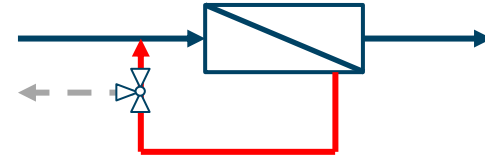
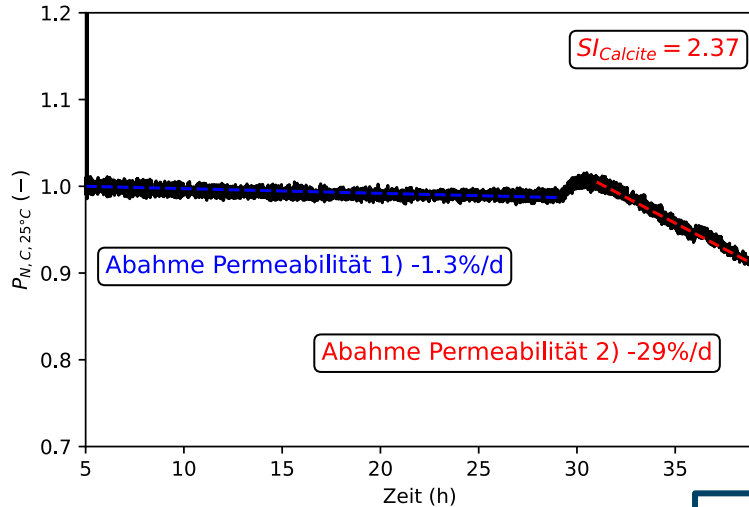
2. Spülen: Flushing (Fl.)-Modus (CV offen):

$$Q_F > Q_P$$

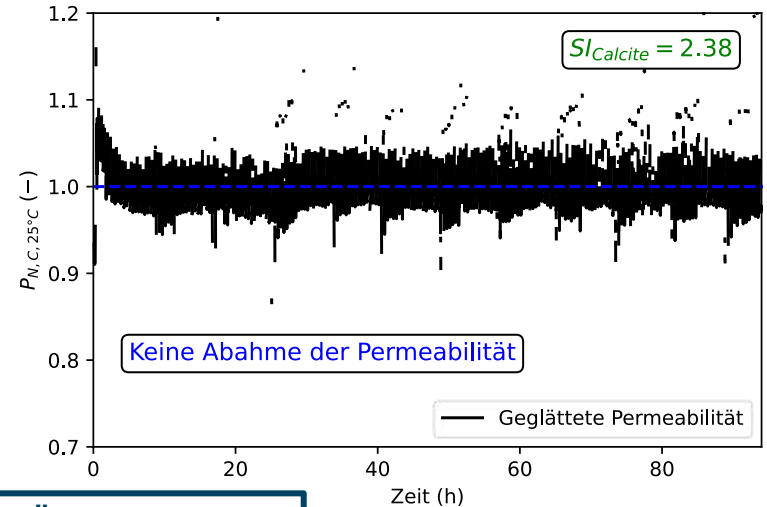
Höherer Flux & Ausbeute im CC-Modus als bei der konv. UO



konv. UO mit Konzentrat-Rezirkulation



CCRO gleiche Bedingungen CC-Modus



Versuche 3x reproduziert

Temporäre hohe Übersättigung
ohne Ausfällung möglich

■ Charakterisierung technischer AS-Produkte

- Analyseverfahren für Polyacrylsäuren wurde entwickelt (sehr aufwendig → Optimierung erforderlich)
- Wirkstoffe und Nebenbestandteile wurden identifiziert und quantifiziert → z. T. Nominalwirkstoffe < 40 %

■ Rückhalt von Antiscalants:

- Membranen entfernen Antiscalants besser als NaCl
- Membran-Screening: Werte für Rückhaltevermögen liegen vor; Rückhalt: DTPMP > ATMP > PBTC
- UO-Anlagen-Screening: Rückhalt 99,57 bis >99,97 %; Restgehalt im Permeat < 0,1 bis 3,2 µg/L

■ Precursorwirkung / AMPA-Bildung:

- AMPA kann bei der Reaktion mit Chlor, Chlordioxid und Ozon gebildet werden
- Bildungstendenzen: ATMP > DTPMP > PBTC (nicht möglich)

■ Toxikologische Bewertung

- Toxizität im Algen-Wachstums-Hemmtest: DTPMP > ATMP > PBTC
- Hilfestellung bei Beurteilung von Konzentrateinleitungen: Verdünnung im Gewässer; Vergleich von Effektkonzentrationen (EC/IC₁₀) mit zu erwartenden Konzentrationen im Gewässer bei MQ/MNQ

■ CCRO weniger anfällig für CaCO₃-Scaling als konv. UO mit Konzentrat-Rezirkulation

- Konzept Induktionszeit zu unterschreiten, scheinbar anwendbar
- Bestätigt aktuelle Forschungsergebnisse zum diskontinuierlichen Betrieb
- **Offene Frage:** CCRO vs. mehrstufige konv. UO (deutlich geringere Aufenthaltszeit des Konzentrats)

■ Offene Frage: Einheitliche Genehmigungspraxis zur Konzentrateinleitung

- Harmonisierung Genehmigungsverfahren zur Konzentratentsorgung trotz intensivem Behördendialog inkl. Veranstaltung zweier Workshops unter Einbezug aller Akteure weiterhin unkonkret



IWW ZENTRUM WASSER

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für
Wasserforschung gemeinnützige GmbH

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr
Telefon: +49 (0) 208 4 03 03-0
Fax: +49 (0) 208 4 03 03-80



Dr.-Ing. Marc Tuczinski

m.tuczinski@iww-online.de

Telefon: +49 (0)208 40303-243