

# *Konzentrate aus der Trinkwasseraufbereitung*

Lösungsansätze für den Umgang mit UO/NF Konzentraten in der  
Trinkwasseraufbereitung

Statuskonferenz der BMBF-Fördermaßnahme Wassertechnologien: Wiederverwendung (WavE II)  
07. Februar 2023

Anja Rohn, IWW

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



# Das Projektteam

10 Verbundpartner  
Koordination: IWW Zentrum Wasser  
Laufzeit 3 Jahre und 9 Monate

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung



DVGW-Forschungsstelle TUHH  
Technische Universität Hamburg



UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

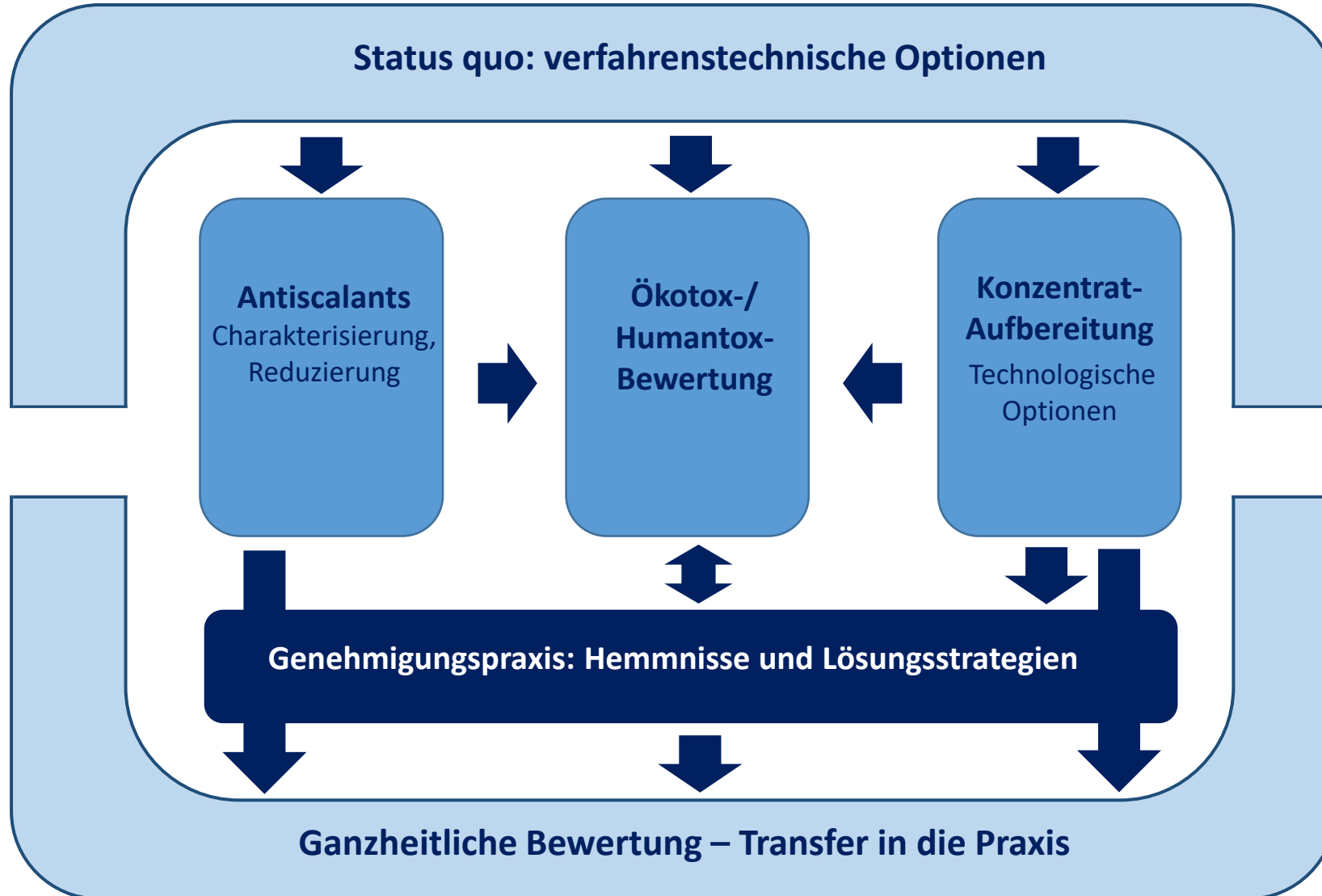


# Warum wird das Projekt durchgeführt?

... um die UO/NF-Technologie in der TWA in DE zu sichern

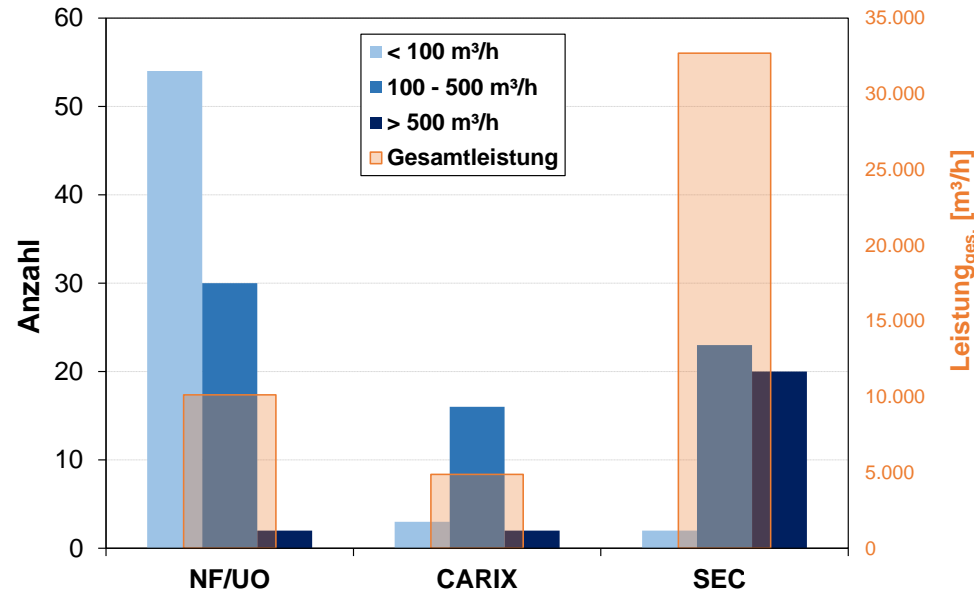


- Bedeutung wächst aufgrund der Zunahme von Aufbereitungsproblemfällen und Qualitätserwartungen (Spurenstoffe, Nitrat)
  - teilweise gegenüber Alternativverfahren deutlich überlegen
- 
- Problem: Konzentratmengen 15-25 %
    - meist Einleitung in Gewässer
    - Scaling-Inhibitoren (Antiscalants) enthalten
    - befürchtete Umweltauswirkungen, fehlende Bewertungsgrundlagen
    - zunehmend kritische Beurteilung durch die Behörden, Mangel an Erfahrungen



# Was ist Stand der Technik?

## Enthärtungsverfahren in Deutschland



	UO	CARIX	SEC
<b>Robustheit des Verfahrens</b>	mäßig	hoch	mäßig
<b>Komplexität des Verfahrens</b>	gering	mäßig	mäßig
<b>Wasserausbeute</b>	am geringsten	mäßig	hoch
<b>Entfernung von weiteren unerwünschten Stoffen</b>	ja	mäßig - hoch	mäßig
<b>Energieverbrauch der Stufe zur Enthärtung</b>	hoch	mäßig	mäßig
<b>Abwasserinhaltsstoffe</b>	Salze aus TW + AS	Salze aus TW + CO <sub>2</sub>	Ionen wie TW, Pelletanfall (0,25 - 0,5 kg/m <sup>3</sup> <sub>TW</sub> )
<b>Direkt- oder Indirekteinleitung erforderlich</b>	ja	ja	evtl. für Klarwasser
<b>Investitionskosten</b>	mäßig	hoch	mäßig - hoch
<b>Personal- und Wartungsaufwand</b>	gering	gering	mäßig - hoch

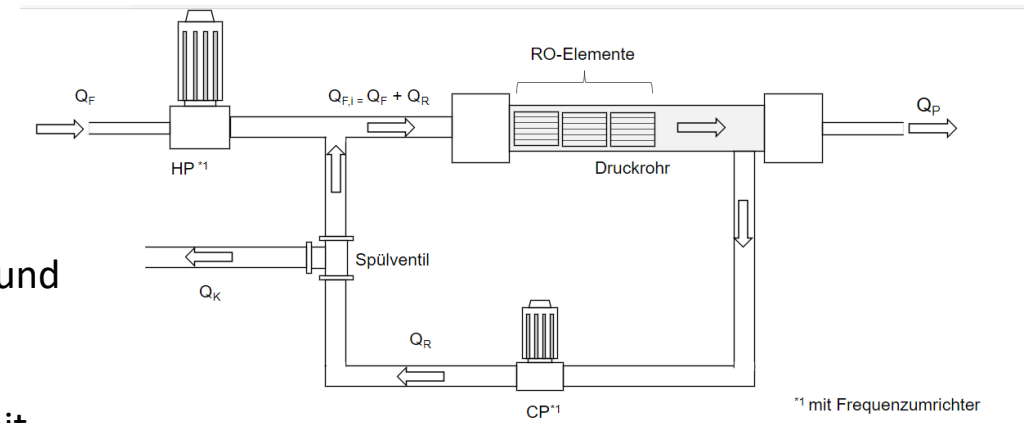
➔ <https://kontrisol.de/ergebnisse>

## Lebenszyklusanalysen LCA und LCC

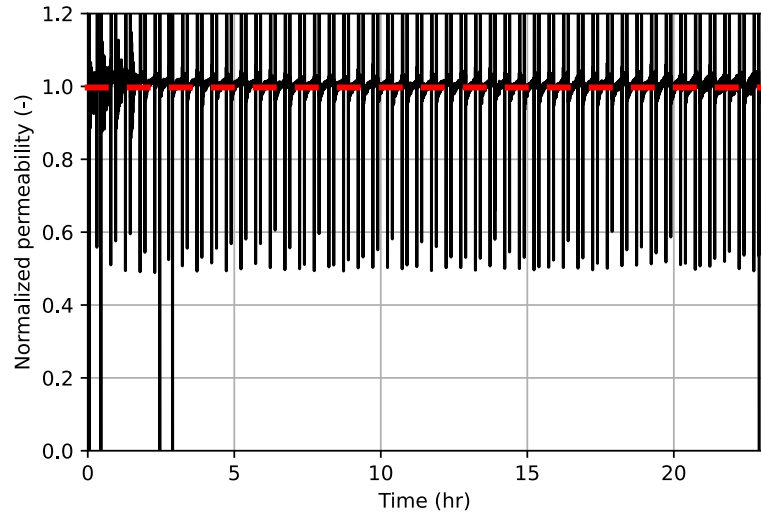
Indikator	LPRO	CARIX	SEC
Kosten [€ p.a./m <sup>3</sup> ]	+	++	+++
CO <sub>2</sub> -Fußabdruck [kg CO <sub>2</sub> eq./m <sup>3</sup> ]	+++	+	++
Eutrophierung [kg Phosphat eq./m <sup>3</sup> ]	+	++	+++
Versauerung [kg SO <sub>2</sub> eq./m <sup>3</sup> ]	++	+	+++

## Verfahrenstechnische Strategie zur Reduzierung der AS-Dosierung

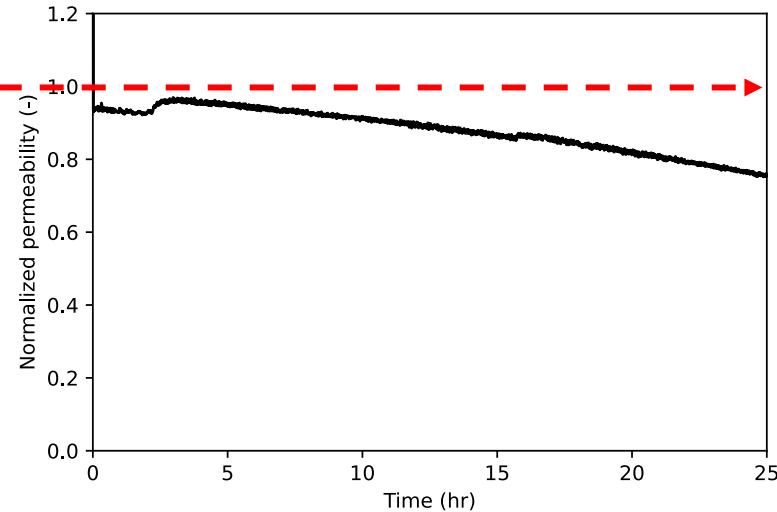
- Forschungsthese:
  - Scaling (CCRO) < Scaling konventionelle RO (PFRO)
  - CCRO ermöglicht Betrieb bei hohen Ausbeuten ohne Antiscalants
- Bisherige Erklärungen (Literatur), basierend auf Berechnungen und Labor-Versuchen:
  - Vermeidung Scaling durch Konzentrat-Ausschleusung (z.B. alle 20 – 30 Minuten ) vor Erreichen der Induktionszeit
  - weiterhin denkbar: Rücklösung von geformten Präzipitaten oder Abscherung durch hohe Überströmung
- Andere Studien bezweifeln, dass bei realen Wässern Induktionszeiten feststellbar sind.
  - Dies würde obige These einer erhöhten Scaling-Resilienz der CCRO widerlegen.
- Zur Bestätigung der Forschungsthese werden erstmals Versuche mit realen Wässern im Pilot-Maßstab durchgeführt.



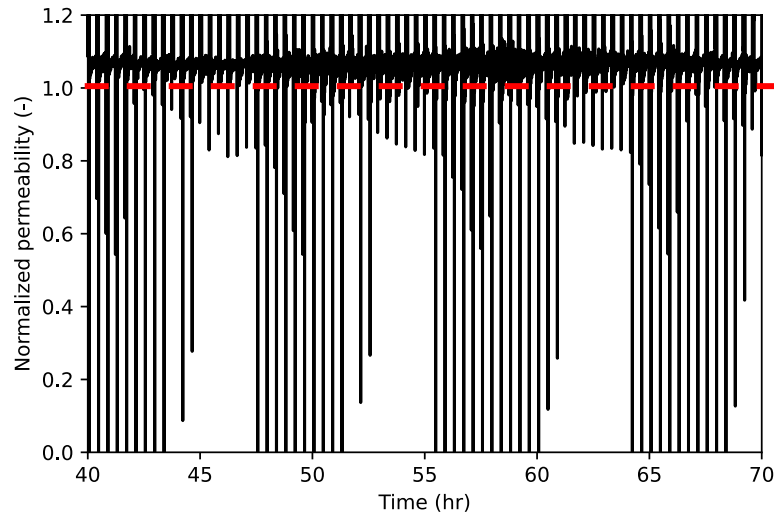
a) CCRO Sommer 2022



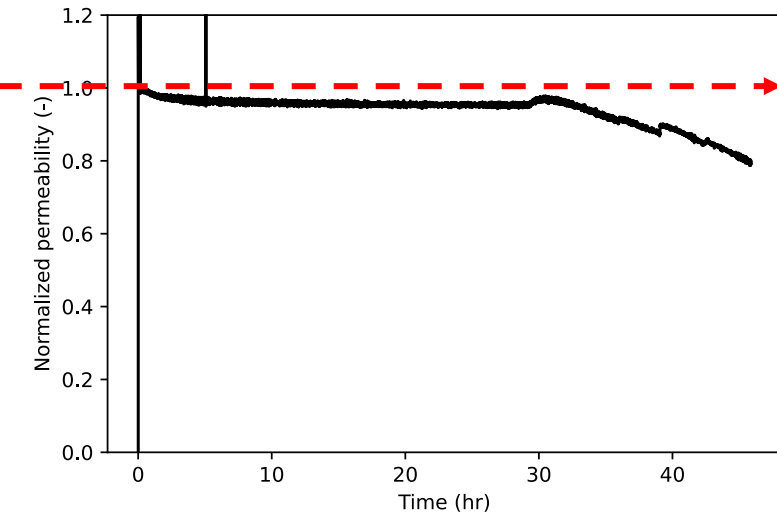
b) PFRO Sommer 2022



c) CCRO Winter 2022



d) PFRO Winter 2022



- Feed für CCRO und PFRO:
  - DU-Trinkwasser mit hoher Härte
- Betriebsparameter für CCRO und PFRO:
  - Bruttoausbeute 90%, Flux 20 LMH, Überströmung 0.1 m/h, keine AS
- Ergebnisse
  - CCRO: kein Scaling feststellbar
  - PFRO: CaCO<sub>3</sub>-Scaling
    - sinkende Permeabilität und Rückhalt
    - steigende Trübung (Konzentrat)
    - klar erkennbare Induktionszeit von ca. 2 h und 20 h
- Für abschließende Beurteilung: CCRO und PFRO bei gleicher Nettoausbeute (Berücksichtigung der CCRO Spülzeiten)

## Charakterisierung von Antiscalants (AS)

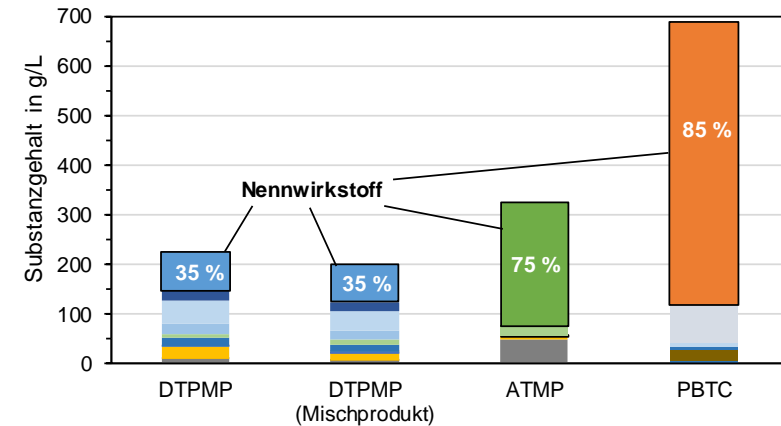
- Untersuchte AS: DTPMP, PAS + DTPMP-Mischung, ATMP, PBTC und P-freie Polyacrylsäuren
- Analytische Untersuchung
- Entwicklung einer Analysenmethode für Polyacrylsäuren (P-frei)
- AMPA-Bildung (Precursor-Wirkung)
- Rückhalt in Membrananlagen
- Entwicklung und Durchführung von Wirksamkeitstests
- Toxikologische Bewertung



## Analytische Untersuchung von Antiscalants

- Analysenmethode zur Identifizierung und Quantifizierung von Polyacrylsäuren (PAS) wurde entwickelt
  - Stoffgemisch aus Polymeren mit unterschiedlichen Kettenlängen (breite Verteilung der Molekulargewichte)
- Anteil Nennwirkstoff an handelsüblichen P-haltigen AS: ca. 35 – 85 %
  - Restliche Substanzen sind synthesebedingte (strukturell ähnliche) Nebenbestandteile

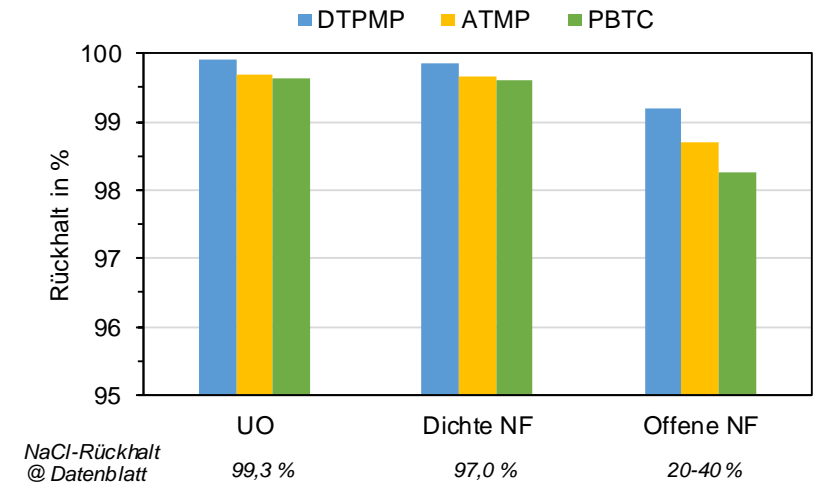
## Charakterisierung techn. Produkte auf Phosphonat-Basis



## Untersuchung der AMPA-Bildung mit Desinfektionsmitteln (Laborversuch)

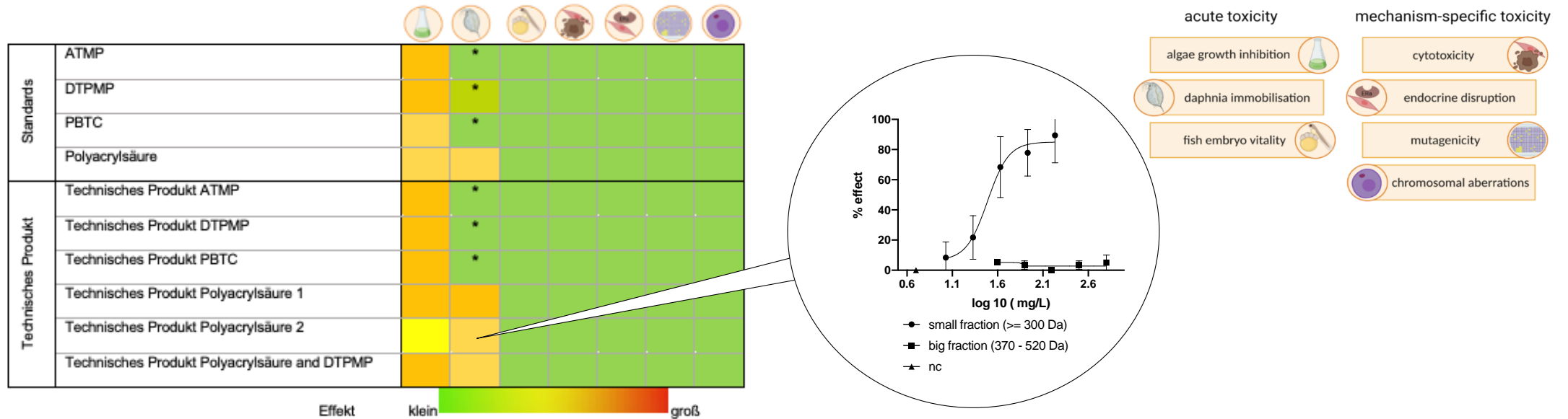
- AMPA-Bildung unter „**worst-case**“ Bedingungen (sehr hoher Membranschlupf, hohe Desinfektionsmittelzugabe)
- AMPA kann bei der Reaktion von Antiscalant-Produkten auf Phosphonat-Basis mit den Desinfektionsmitteln Chlor, Chlordioxid und Ozon gebildet werden
  - AMPA-Bildung: ATMP > DTPMP
  - Bildung aus PBTC aus strukturellen Gründen nicht möglich
- AMPA ist ein Zwischenprodukt und wird weiter abgebaut
- Bei der UV-Desinfektion wurde keine nennenswerte AMPA-Bildung beobachtet

- Entwicklung eines standardisierbaren Rückhaltetests
  - Nachweis Mindestrückhalt
  - Übernahme in W 236
- Rückhaltetests am Laborteststand
  - DTPMP > ATMP > PBTC
  - UO-Membran (NaCl-Rückhalt 99,3 %): 99,64 – 99,91 %
  - Dichte NF-Membran (NaCl-Rückhalt 97 %): 99,60 – 99,86 %
  - NF-Membran (NaCl-Rückhalt 20-40 %): 98,27 – 99,20 %
  - Aktuelle Arbeiten: Rückhalt von Polyacrylsäuren



<ul style="list-style-type: none"> <li>• Untersuchung mit technischen Antiscalant-Produkten mit folgenden Wirkstoffen:  <b>P-frei:</b> PAS                    <b>P-haltig:</b> PAS+DTPMP, DTPMP, ATMP, PBTC</li> <li>• Wirksamkeit in Abhängigkeit der Antiscalant-Dosis und des Belagbildners (<math>\text{CaSO}_4</math> &amp; <math>\text{CaCO}_3</math>)</li> </ul>					
	<b>Batch Tests</b> (schnell, einfach)				<b>Membrananlagen Tests</b> (Pilot, realitätsnah)
	<b>Becherglas Test</b>	<b>Membran-Rührzellen-Test</b>	<b>Schüttel-Test</b>	<b>DSL-Test</b>	<b>Membran-Crossflow-Filtrations-Test</b>
Parameter	Induktionszeit (1 NTU)	Permeatfluss-abfall um 50 %	$\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ Stabilisierung	Zeit bis Druckanstieg	Permeatflussabfall um 15%
Zeitaufwand	2 bis 6 h	1 bis 4 h	4 bis 8 h	1 bis 5 h	3 bis 24 h
Vorteile	einfach durchführbar	schnell	wenig Geräteaufwand	schnell	realitätsnah
Nachteile	hohe Standardabweichung	teilw. hohe Standardabweichung	Vortest für Parameterfindung	aufwändig (Gerät)	aufwändig (Zeit und Ausrüstung)

- **PAS:** Fraktionierung in niedermolekularen ( $\leq 500$  Da) und hochmolekularen Anteil ( $\geq 500$  Da)
- Untersuchung der Wirksamkeit:
  - hochmolekularer Anteil wesentlich besser wirksam gegen Sulfat- und Karbonatscaling als niedermolekularer Anteil



- ATMP und DTPMP zeigen Effekte im Bereich potentiell umweltrelevanter Konzentrationen
- Technische Produkte zeigen tendenziell stärkere Toxizität als reine Wirkstoffe
- vorläufiges Toxizitätsranking Phosphonate: DTPMP > ATMP > PBTC

## Ergebnisse Fraktionen des technischen Produkts Polyacrylsäure 2

- große Fraktion (370-520 Da): keine Effekte auf Daphnien
- kleinere Fraktion (<300 Da): signifikante toxische Wirkung auf Daphnien



Konzentrat A (ATMP)		*					
Konzentrat B (Polyacrylsäure and DTPMP)		*					
Konzentrat C (DTPMP)		*					
Konzentrat D (with Polyacrylsäure)		*					
Konzentrat D (ohne Antiscalants)		*					

Effekt klein groß

- geringere Algen- und Daphnientoxizität nach Behandlung mit Ozon
- leichte Zelltoxizität nach Ozonbehandlung von PBTC feststellbar
- PerflourAd hat keinen Einfluss auf die Toxizität des Konzentrats gegenüber Stellvertreterorganismen
- PerflourAd selbst ist leicht toxisch gegenüber Stellvertreterorganismen und cytotoxisch

- geringe Toxizität der Konzentrate
  - gegenüber den Stellvertreterorganismen Daphnie und Fisch (Algendaten stehen noch aus)
  - leichte endokrine Aktivität auf Zellebene feststellbar



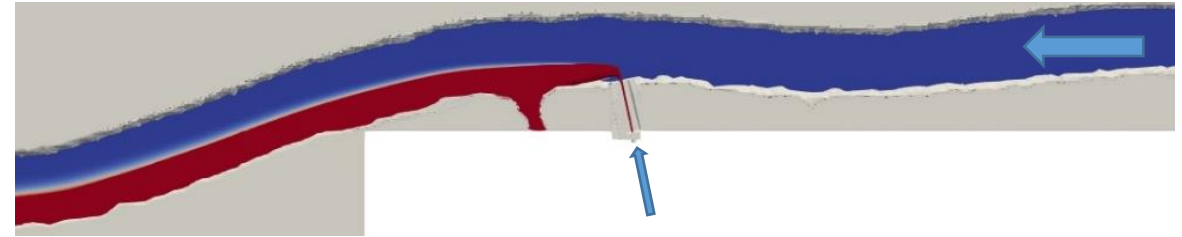
ozon	DTPMP						
	PBTC						
PerflourAd	Konzentrat						
	Konzentrat Reaktion PerflourAd						
	PerflourAd						
	DPG						

Effekt klein groß

## CFD-Modellierungen an 2 Standorten

### Erkenntnisse

- keine Volldurchmischung des Konzentratzuflusses bis 100 m, wahrscheinlich erst nach mehreren hundert Metern bis mehreren Kilometern
- Dichteeffekte unter bestimmten Randbedingungen (z.B. bei geringer Wasserführung), mit einem Konzentratfluss auf die Fließgewässersohle => Austausch mit dem Untergrund



### Konstruktive Gegenmaßnahmen

- eindeutige Konstruktion der Einleitstelle (z. B. durch Betonierung, Pflasterung), um eindeutige Fließverhältnisse herzustellen (für Vermessungen und Berechnungen)
- Impulsrohr (Druckleitung), Einleitung unter dem Wasserspiegel
- Einbau von Störkörpern (Betonklötze, Steinblöcke,...) ins Gewässer
- Diffusor: Rohrleitung mit mehreren Öffnungen, quer zur Hauptströmungsrichtung des Fließgewässers
- Aber: erhebliche Eingriffe in Gewässer, i.d.R. aufgrund anderer Einflüsse (Hochwasser, Geröll) nicht möglich

- AMPA-Bildung: **ATMP** > DTPMP, PBTC => keine
- Toxizität: **DTPMP** > ATMP > PBTC
- Membranrückhalt: **DTPMP** > ATMP > PBTC, PAS => in Arbeit
- PAS: unterschiedliche Eigenschaften der Molekülgrößenfraktionen
  - **hochmolekulare Fraktion**: scaling-inhibierende Wirkung, keine tox. Wirkungen
  - **niedermolekulare Fraktion**: geringere scaling-inhibierende Wirkung, signifikante toxische Wirkung auf Daphnien

## Folgendes muss bei Bewertung beachtet werden:

- Eignung für den Anwendungsfall (Scalingarten, Fouling, Mn, Fe...)
- PBTC z.B. unwirksam bei Sulfatscaling
- Verdünnung im Gewässer
  - Vergleich von Effektkonzentrationen ( $EC_{10}$ ) mit Konzentrationen im Gewässer bei MNQ

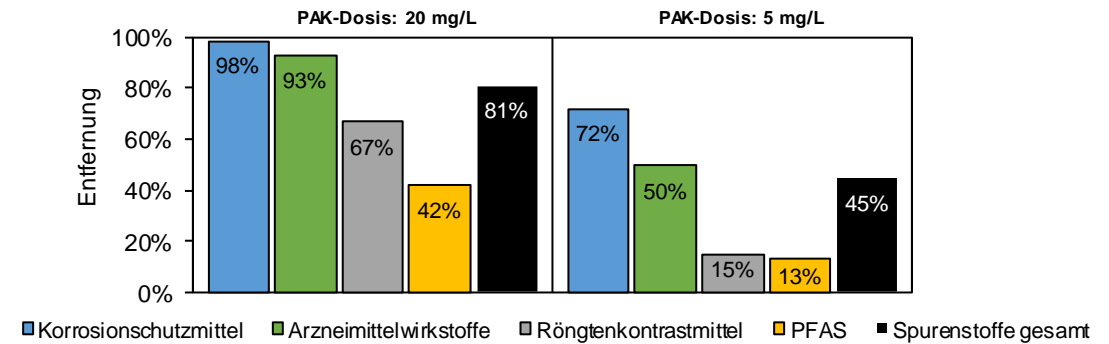
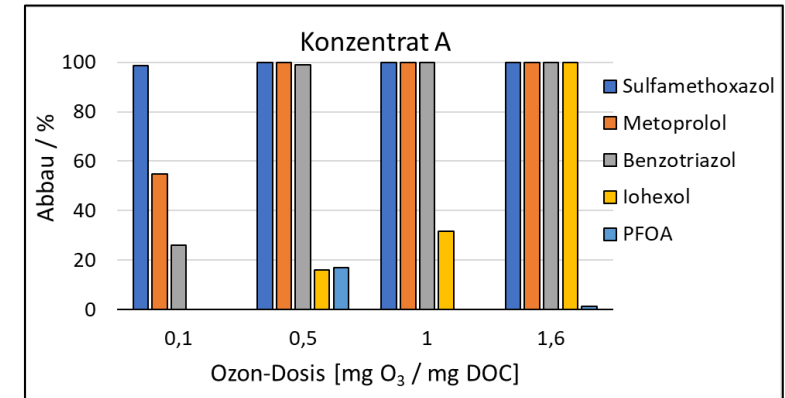
# Konzentratbehandlung



Industrie => Wässer mit hoher Schadstoffbelastung

Trinkwasserbereich => hochsalzhaltige und stark kalkabscheidende und vergleichsweise gering belastete Konzentrate

- Oxidationsverfahren (Ozonung und Sulfatradikal basierter AOP-Prozess)
  - zur Spurenstoffelimination geeignet, aber keine PFAS
  - Abbau von Phosphonaten (AS) ist möglich, aber auch bei hohen Ozon-Dosen nicht vollständig
  - besserer Abbau mit  $\text{SO}_4\bullet$ -Radikalen, aber sehr energieintensiv, weiterer FO-Bedarf
  
- PerfluorAd – Technologie
  - Reduktion langkettiger PFAS (PFOA > 90%)
  
- Hybridprozess Pulveraktivkohle (PAK)/Ultrafiltration
  - Reduktion von Spurenstoffen (je nach PAK-Dosis)
  
- Kornaktivkohlefiltration
  - Reduktion von Spurenstoffen und langkettigen PFAS
  - großtechnisch umgesetzt



# Aufkonzentrierung und Salzurückgewinnung

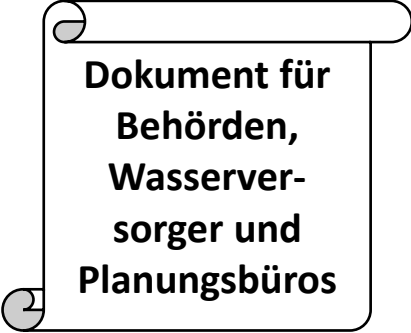
Konzentrat 820 m <sup>3</sup> /d	RO mit Säuredosierung	NF mit Säuredosierung	IX und RO	Elektrodialyse- Metathese mit Säuredosierung	Hybridprozess**
<b>Wasserausbeute (bez. auf Konzentrat)</b>	80%	80%	90%	100%	70%
<b>Trinkwasserqualität</b>	Ja	Ja*	Ja	Nein	Ja
<b>Zusatzstoffe</b>	32%ige HCl 0,75 m <sup>3</sup> /d	32%ige HCl 0,75 m <sup>3</sup> /d	10%ige NaCl- Lösung 15 m <sup>3</sup> /d*	32%ige HCl 0,75 m <sup>3</sup> /d NaCl 700 kg/d Reinwasser 246 m <sup>3</sup> /d	CaCO <sub>3</sub> Saatkristalle 100 – 200 kg/d*
<b>Ionenselektivität</b>	keine	Teil-Trennung Ca von SO <sub>4</sub>	Ca gegen Na	Teil-Trennung Ca von SO <sub>4</sub>	Abtrennung Ca
<b>Rückgewinnbare Salze</b>	CaCO <sub>3</sub> *	CaSO <sub>4</sub> *	NaHCO <sub>3</sub> *	CaCO <sub>3</sub> und CaSO <sub>4</sub> *	CaCO <sub>3</sub> und CaSO <sub>4</sub> *
<b>Verbleibende Konzentrate</b>	RO-Konzentrat 164 m <sup>3</sup> /d	NF-Konzentrat 164 m <sup>3</sup> /d	RO-Konzentrat 82 m <sup>3</sup> /d	2 EDM- Konzentrate 2 x 123 m <sup>3</sup> /d	RO-Konzentrat 246 m <sup>3</sup> /d
<b>Reststoffströme</b>			IX-Regenerat 15 m <sup>3</sup> /d*	EDM-Diluat 820 m <sup>3</sup> /d	

\* unter Vorbehalt

\*\* Abtrennung der Härtebildner durch gezielte Kristallisation im Konzentratstrom


- Erhöhung der Wasserausbeute durch Aufkonzentrierung möglich
  - hohe Konzentration an Härtebildnern erfordert Gegenmaßnahmen
  - Ionenselektivität noch unzureichend
- 
- chemikalien- und energieintensiv
  - muss für jeden Anwendungsfall geprüft und angepasst werden
  - Salzausbeute ist von Konzentratbeschaffenheit abhängig
  - ist aktuell keine Alternative zur Direkteinleitung

- Wirksamkeit / Machbarkeit / Grenzen der Verfahren wurden im Labor untersucht (AK in Großtechnik)
- Forschungsergebnisse vs. langfristige Betriebserfahrungen (→ Stand der Forschung)
- besonders für wasserarme Regionen der Welt von Bedeutung
- Erheblicher Mehraufwand (Betriebsmittel, Energie)
- Positive Ökobilanz?



## Dokument für Behörden, Wasserversorger und Planungsbüros

- einheitliches Vorgehen bei der Bewertung von Konzentraten
- Grundlagen für die Beurteilung von Konzentrateinleitungen
- Entscheidungshilfen für den Genehmigungsprozess



## Leitfaden zur Entscheidungsunterstützung

- Auswahl einer geeigneten Verfahrensvariante
- Maßnahmen zur Förderung der Genehmigungsfähigkeit
- Reifegrad der KonTriSol-Innovationen



## Marktpotenzialanalyse

- Status Quo der RO-Nutzung weltweit und zukünftiger Bedarf
- Bedarf bzgl. Konzentrataufbereitung

## Projekt-Koordination

Anja Rohn

Email: [a.rohn@iww-online.e](mailto:a.rohn@iww-online.e)

Tel: 0208 / 40303 - 384

<https://kontrisol.de>