

KONTRISOL

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

**Gemeinsamer Abschlussbericht aller Verbundpartner
BMBF Förderkennzeichen 02WAV1530**

November 2023

Das diesem Abschlussbericht zugrunde liegende Forschungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der Fördermaßnahme „Wassertechnologien: Wiederverwendung“ gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Projektpartner / Autoren

IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH (IWW)

DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe (TZW)

DVGW-Forschungsstelle TUHH (TUHH)

Goethe-Universität Frankfurt am Main: Abteilung für Evolutionsökologie und Umwelttoxikologie (GU)

Universität Duisburg-Essen: Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik /
Wassertechnik (MVT)

Universität Duisburg-Essen: Instrumentelle Analytische Chemie (UDE-IAC)

Technische Universität Berlin: Institut für Technischen Umweltschutz - Umweltverfahrenstechnik (TUB)

Cornelsen Umwelttechnologie GmbH (Cornelsen)

LAGOTEC GmbH (LAGOTEC)

Solenis Technologies Germany GmbH (Solenis)

WTS SUEZ Deutschland GmbH (SUEZ)

Delta Umwelt-Technik GmbH (Delta)

Bearbeitungszeitraum: September 2019 bis Mai 2023

Zur besseren Lesbarkeit wird nicht zwischen weiblichen und männlichen Berufsbezeichnungen unterschieden; es sind immer beide Geschlechter gleichberechtigt angesprochen.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des interdisziplinären Projektverbands KonTriSol.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gilt der Dank des gesamten Projektkonsortiums für die Förderung im Rahmen der Fördermaßnahme „Wassertechnologien: Wiederverwendung“. Die gute Betreuung durch den Projektträger Karlsruhe, namentlich die konstruktive und engagierte Begleitung durch Herrn Dr. Delay sei besonders herausgestellt.

Dem DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. gilt ebenfalls der Dank des Projektkonsortiums für die Kofinanzierung des Forschungsprojektes.

Das Projektkonsortium bedankt sich außerdem bei den Mitgliedern des Projektbegleitkreises für die fachliche Unterstützung und die wertvollen Hinweise im Verlauf der Projektarbeiten.

Wir möchten unserem assoziierten Partnern E+H sowie den Unternehmen DuPont und NX-Filtration unseren herzlichen Dank für ihre entscheidende Unterstützung in unserem Forschungsprojekt aussprechen. Die Bereitstellung hochwertiger Messtechnik und die fachkundige Beratung bei der Planung der Messstrecken durch E+H haben maßgeblich zum Erfolg dieses Projekts beigetragen. Ebenso sind wir DuPont und NX-Filtration für die großzügige Bereitstellung von Membranen und Membranmodulen sehr dankbar. Diese wesentlichen Beiträge haben es uns ermöglicht, fortschrittliche Forschung durchzuführen und die Ziele unseres Projekts effektiv zu erreichen. Ihre Expertise und ihr Engagement waren für den Erfolg unseres Projekts von großer Bedeutung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
I. Kurzdarstellung	4
I.1 Aufgabenstellung und Ausgangssituation	4
I.2 Planung und Ablauf des Vorhabens.....	5
I.3 Stand von Wissenschaft und Technik, an den angeknüpft wurde	6
I.3.1 Verfahrenstechnische Optionen NF/UO und Alternativen	6
I.3.2 Antiscalants: Vermeidung, Reduzierung, Ersatz, Rückgewinnung	6
I.3.3 Technologische Optionen zur Konzentratbehandlung.....	10
I.3.4 Öko- und humantoxikologische Wirkung von Konzentraten, Antiscalants und behandelten Wässern auf Fließgewässer	11
I.3.5 Genehmigungspraxis bei Konzentrateinleitungen	13
I.3.6 Ganzheitliche Bewertungskonzepte, Vermarktungs- und Exportpotenzial.....	14
II. Eingehende Darstellung des Projektes	15
II.1 Status quo: verfahrenstechnische Optionen.....	15
II.1.1 Vergleich.....	16
II.1.2 Umfrageergebnisse - Ausgewählte Wasserqualitäten und AS-Produkte	17
II.1.3 Vergleich.....	19
II.2 Antiscalants – Vermeidung, Reduzierung, Ersatz	20
II.2.1 Bewertung und Wirksamkeit von Antiscalants.....	20
II.2.2 Bewertung des Verhaltens von Antiscalants im Aufbereitungsprozess	26
II.2.3 Strategien zur Minimierung / Vermeidung von Antiscalants	45
II.2.4 Zusammenfassende Bewertung von Antiscalants.....	44
II.3 Konzentrataufbereitung	68
II.3.1 Konzentrataufbereitung mittels Oxidation	68
II.3.2 Konzentrataufbereitung mittels Fällungs- und Hybridverfahren	75
II.3.3 Konzentrataufbereitung mittels Aktivkohle	81
II.3.4 Aufkonzentrierung der Konzentrate	85
II.3.5 Recycling von Polycarboxylaten	91
II.3.6 Zusammenfassende Bewertung der Konzentratbehandlungsverfahren	94
II.4 Ökotoxikologische und humantoxikologische Bewertung.....	97
II.4.1 Probenübersicht und Probenaufbereitung der (öko)toxikologischen Untersuchungen	98
II.4.2 Kurzbeschreibung der Biotestbatterie	101
II.4.3 Öko- und humantoxikologische Bewertung von Antiscalants	105

II.4.4	Öko- und humantoxikologische Bewertung von Konzentraten	116
II.4.5	Öko- und humantoxikologische Bewertung von behandelten Wässern	127
II.5	Einleitbedingungen optimieren	130
II.5.1	Einführung	130
II.5.2	Modellaufbau	131
II.5.3	Ergebnisse Einleitbedingungen im Ist-Zustand	132
II.5.4	Einleitvarianten und Ergebnisse.....	133
II.6	Genehmigungspraxis	136
II.7	Ganzheitliche Bewertung – Transfer in die Praxis	139
II.7.1	Bewertungsrahmen und -ergebnisse für Technologieoptionen	139
II.7.2	Leitfaden und Entscheidungshilfe zur Technologieauswahl	140
II.7.3	Transferstrategie und Marktpotenziale.....	142
III.	Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse	146
III.1	IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH	147
III.2	DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.....	147
III.3	DVGW-Forschungsstelle TUHH	148
III.4	Goethe-Universität Frankfurt am Main	149
III.5	Universität Duisburg-Essen: Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik	150
III.6	Universität Duisburg-Essen: Instrumentelle Analytische Chemie	151
III.7	Technische Universität Berlin.....	151
III.8	Cornelsen Umwelttechnologie GmbH	152
III.9	LAGOTEC GmbH	153
III.10	Solenis Technologies Germany GmbH	154
III.11	WTS SUEZ Deutschland GmbH	154
IV.	Während der Durchführung des Projektes bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	156
V.	Publikationen	156
VI.	Literatur.....	158
VII.	Anhang.....	164

Abkürzungsverzeichnis

A1...A10	Acrylsäure-Einheiten
AP	Arbeitspaket
AS	Antiscalant
ATMP	amino trimethylene phosphonic acid
BV	Bettvolumen (m ³ /m ³)
C	Konzentrat
CCD	Closed Circuit Desalination
CCRO	Closed Circuit Reverse Osmosis
d	Tag
DTPMP	diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)
ESI-QTOF	Elektrospray-Ionisation- Quadrupol Time-of-Flight
F	Feed
IC-ESI-TOF	Ionenchromatographie - Elektrospray-Ionisation - Time-of-Flight
IC-ICP-MS	Ionenchromatographie - Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
LF	Leitfähigkeit
LMH	Liter pro Quadratmeter und Stunde
NF	Nanofiltration
P	Permeat
PAA und PAS	polyacrylic acid (eng.), Polyacrylsäure (deutsch)
PFAS	Per- und polyfluorierte Alcylylsubstanzen
PFRO	Plug Flow Reverse Osmosis
RO	Reverse Osmosis (=UO)
SEC	Schnellentcarbonisierung
SI	Sättigungsindex
T	Temperatur
TP	technisches Produkt
Tr	Trübung
UO	Umkehrosmose
WW	Wasserwerk
ZLD	Zero Liquid Discharge

I. Kurzdarstellung

I.1 Aufgabenstellung und Ausgangssituation

In der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland werden zunehmend die Membrantrennverfahren Nanofiltration (NF) und Umkehrosmose (UO) eingesetzt. Aktuell sind ca. 90 solcher Anlagen umgesetzt und es ist davon auszugehen, dass weitere folgen werden, weil die Qualitätserwartungen an Trinkwasser steigen und weil immer wieder neue, bisher unbekannte oder unbeachtete Substanzen im Rohwasser auftreten. Hauptziel der NF/UO-Verfahren ist in Deutschland die Enthärtung. Aber sie werden auch zur Entfernung weiterer anorganischer Wasserinhaltsstoffen wie Nitrat oder Sulfat sowie zur Reduzierung von natürlichen organischen Stoffen (Huminstoffen) oder zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen eingesetzt. Gegenüber Alternativverfahren wie Aktivkohlefiltration oder Ionentausch sind diese Verfahren insbesondere dann deutlich überlegen, wenn es um kombinierte Verfahrensziele geht (bspw. Härtereduktion und Spurenstoffentfernung).

Beim Betrieb von NF/UO-Anlagen fallen 15 bis 25 % der aufbereiteten Rohwässer als Konzentrate an, welche die abgetrennten Stoffe in aufkonzentrierter Form enthalten. Diese Konzentrate müssen, aufgrund des Fehlens von wirtschaftlich vertretbaren Alternativen, in der Regel in ein Gewässer eingeleitet werden. Genehmigungsbehörden stehen solchen Einleitungen zunehmend kritisch gegenüber, insbesondere wenn die Konzentrate naturfremde Stoffe enthalten. Dazu gehören auch die Antiscalants (AS), die für einen störungsfreien Anlagenbetrieb i. d. R. zugegeben werden und im Konzentrat verbleiben. Es werden Umweltauswirkungen befürchtet, aber es fehlen fundierte Bewertungsgrundlagen und gesetzliche Regelungen für solche Einleitungen.

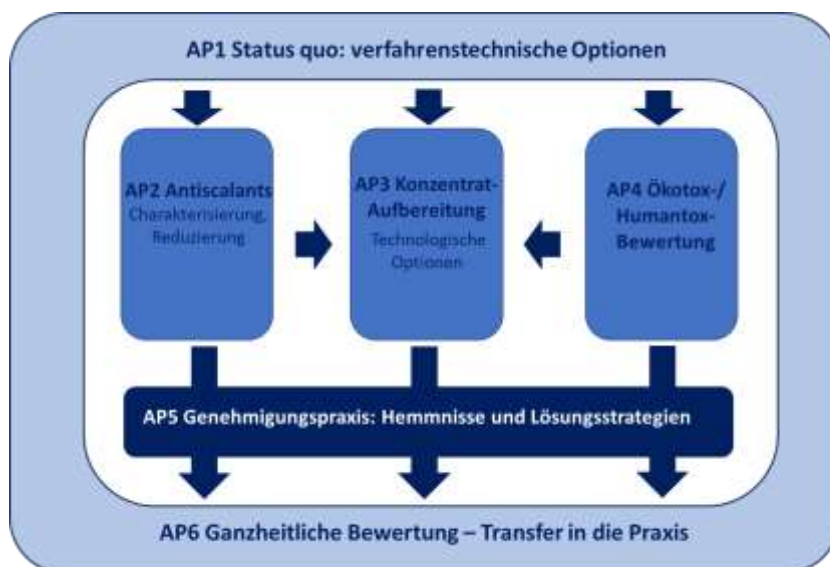
Die Datenbasis, auf der die Entscheidungen gefällt werden, ist lückenhaft, weil die möglichen Auswirkungen von Konzentrateinleitungen bisher nicht systematisch untersucht wurden und häufig auch nicht klar ist, welche Stoffe überhaupt in welchen Konzentrationen enthalten sind, welche Inhaltsstoffe schädlich bzw. unschädlich sind. Es fehlen toxikologische Bewertungen und entsprechende Monitoringstrategien. Auch der Stand der Technik ist seitens der Behörden häufig unklar, d.h. welche alternativen Verfahren es zur UO gibt und welche Vor- und Nachteile diese haben. Dazu gehören außerdem die bisher für den Trinkwasserbereich kaum untersuchten technischen Möglichkeiten einer Konzentratbehandlung.

Da die Verweigerung einer Einleitgenehmigung i.d.R. das AUS für die NF/UO bedeutet, sind Lösungen gefragt, die den Einsatz dieser mit vielen Vorteilen versehenen Technologie in der

Trinkwasseraufbereitung langfristig sichern. Mit dem Projekt KonTriSol wurden Bewertungsgrundlagen sowie praxistaugliche und überprüfte, technische Lösungen für die NF/VO-Technologie erarbeitet. Die Auswahl von Technologie- und Handlungsalternativen wird durch ganzheitliche Bewertungskonzepte unterstützt.

I.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt verfolgte einen interdisziplinären Ansatz mit breiter Beteiligung wissenschaftlicher Einrichtungen. Die aufgezeigten Problemfelder und Lösungsansätze wurden durch eine passgenau entwickelte Arbeitspaket-Struktur bearbeitet (siehe Abbildung 1). AP1 und AP6 bilden die thematische Klammer um die Projektaktivitäten: In AP1 als Startpunkt werden die verfahrenstechnischen Optionen und Alternativen und ihr Einsatz- bzw. Transferpotenzial aufgezeigt. Hier wird auch die ganzheitliche Bewertungsmethodik entwickelt, die in AP6 dann auf die Synthese der in den AP2-5 erzielten Ergebnisse der verschiedenen Lösungen angewendet wird, um die notwendige objektive und faktengestützte Entscheidungsgrundlage für die Technologieauswahl zu liefern sowie die Übertragbarkeit, Verbreitung und (internationale) Marktfähigkeit der Lösungen zu sichern.



2

Abbildung 1: Projektstruktur und Arbeitspakete

I.3 Stand von Wissenschaft und Technik, an den angeknüpft wurde

I.3.1 Verfahrenstechnische Optionen NF/VO und Alternativen

NF/VO-Anlagen werden in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland anzahlmäßig mit steigender Tendenz eingesetzt. Die bisher einzige repräsentative Datenerhebung in der öffentlichen Wasserversorgung in Deutschland erfolgte im Jahr 2008 im Rahmen eines DVGW-Forschungsvorhabens (Müller, 2010). Zwischenzeitlich ging jedoch eine Reihe weiterer Anlagen in Wasserwerken in Betrieb. Entsprechende Unterlagen liegen dezentral vor. Der internationale Bestand von Umkehrosmoseanlagen umfasst zum weit überwiegenden Anteil Anlagen der Meerwasserentsalzung. Solche Anlagen gelten als gut erfasst. Dafür bieten nationale (PIM, 2019) und internationale Consulting-Unternehmen (IDA, 2019) regelmäßige Updates einschließlich Prognosen zum künftigen Wachstum kostenpflichtig an.

Alternative Verfahren zu NF/VO-Anlagen in der öffentlichen Wasserversorgung sind je nach primärer Zielsetzung die Fällung von Calciumcarbonat (Enthärtung und Entcarbonisierung), die Denitrifikation (biologische Nitratentfernung), die Elektrodialyse (Teilentsalzung ohne Entfernung organischer Stoffe) oder der Ionenaustausch (in Deutschland ausschließlich CARIX®-Verfahren bzw. die Entfernung von Nickel oder Uran). Zur Entfernung von organischen Spurenstoffen werden sie ggf. mit Verfahren zur Oxidation und/oder Adsorption kombiniert. Spezifische Informationen zu technischen Anlagen finden sich in Veröffentlichungen von Anlagenbauern, technischen Regelwerken, Beratungsunternehmen oder Betreibern. Vergleiche der Verfahren untereinander finden sich in Studien und akademischen Arbeiten (Dördelmann, 2008, 2009; Ruhland, 2004). Vergleiche eines Verfahrens für verschiedene Rohwässer z.B. im DVGW Regelwerk (DVGW, 2012, Stetter, 2013). Jedes Einzelverfahren deckt jeweils nur einen Anteil der mit der NF/VO-Verfahren erreichbaren integralen Elimination verschiedenster Stoffe ab, so dass eine Aufbereitung mit einer Mehrfach-Zielsetzung in der Regel eine Verfahrenskombination erfordert.

I.3.2 Antiscalants: Vermeidung, Reduzierung, Ersatz, Rückgewinnung

Umkehrosmose

Die technische Planung von Inlandentsalzungsanlagen mittels VO erfolgt in der Regel mit dem Ziel, sowohl die Investitions- und Betriebskosten zu optimieren als auch die Einleitbedingungen für das Konzentrat zu erfüllen. Wesentliche Einflussparameter sind dabei die erreichbare Ausbeute, die zu installierende Membranfläche sowie die Membranersatzkosten, die möglichst gleichmäßige Fluxbelastung der Membranelemente, ein geringer hydraulischer Druckverlust, die notwendigen Anlagenkomponenten, Art und Dosiermenge des AS und der Energiebedarf.

Da diese Parameter direkt miteinander verknüpft sind, lassen sie sich nicht unabhängig voneinander optimieren und es bedarf einer komplexen technischen Analyse (bspw. Li, 2010; Werber et al., 2017, oder Jeon et al., 2019). In den vergangenen Jahren hat es international vermehrt Anstrengungen gegeben, die Ausbeute der UO durch verfahrenstechnische Optimierungen zu erhöhen. Dazu gehört bspw. die Integration von Ionentauschern zur Entfernung der Hauptscalingbildner (bspw. Calcium) im Zulauf zu ersten oder zweiten bzw. dritten Stufe (bspw. Heijmann et al, 2009, Pérez-González et al., 2015, oder Vanoppen et al, 2015). Auch die Integration einer Elektrodialyse (bspw. McGovern et al., 2014), die Kombination von UO- und Nanofiltrationsmembranen (bspw. Epsztein et al, 2015) oder auch die Kombination von UO, NF und Elektrodialyse (Kahraman et al., 2005) wurden untersucht. Die meisten dieser Untersuchungen erfolgten mit dem typischen UO-Design einer kontinuierlich durchströmten ein- oder mehrstufigen Anlage mit und ohne Konzentratrückführung und ohne Berücksichtigung einer Energierückgewinnung (ERD von Energy recovery device). Neuere Entwicklungen bei ERD-Anlagen (insbesondere sog. Turbocharger; Cooley, 2016) machen ihren Einsatz möglicherweise auch für die Inland-UO interessant, so dass die Dosiermengen von AS erheblich reduziert werden könnten (Bennett, 2015; Shaligram, 2011).

Im Jahr 2005 wurde ein Patent veröffentlicht mit einer neuen Idee des UO-Designs (Efraty, 2005). Hierbei handelt es sich um eine kontinuierlich arbeitende UO mit geschlossenem Kreislauf ohne Behälter. Dieses sogenannte CCD (Closed Circuit Desalination) Verfahren lässt sich sowohl für die Meerwasserentsalzung als auch für die Inland-UO verwenden. Im Gegensatz zum herkömmlichen Design wird bei der CCD nur eine einzige Stufe mit einer reduzierten Elementanzahl pro Druckrohr betrieben. Die Aufbereitung erfolgt im Semi-Batch, was bedeutet, dass das Konzentrat so lange im Kreis gefahren wird, bis die gewünschte Ausbeute erreicht ist. Nach Ausschleusung des Konzentrats wird der Kreislauf wieder mit frischem Rohwasser befüllt und der Prozess beginnt erneut. In mehreren Studien wurden Ausbeuten um 85% - 95% ohne Fouling oder Scaling beobachtet (Warsinger, 2018). Eine Batch-UO konnte bspw. bei der Aufbereitung eines CaSO_4 -limitierten Wassers eine Ausbeute von über 90% erreichen, wohingegen die herkömmliche UO bei gleichen Bedingungen nur eine Ausbeute von bis zu 60% erreicht hat.

Bislang ist in Deutschland an keiner Stelle ein CCD Verfahren umgesetzt, da eine ökonomisch sinnvolle Ausbeute der kontinuierlich betriebenen mehrstufigen UO von ca. 80% durch die Dosierung eines AS erreicht werden kann. Die Situation ändert sich jedoch, wenn auf das AS zumindest teilweise verzichtet werden soll. In diesem Moment wird die CCD aufgrund ihrer Vorteile eines geringeren Energiebedarfs möglicherweise sogar bei gleichzeitig höherer Aus-

beute interessant. Die Verminderung der AS-Dosierung könnte durch eine Erfassung der beginnenden Scalingausbildung und dadurch gesteuerte frühzeitige Konzentratausschleusung möglich sein. Dies war Fokus des AP 2.3.

AS in der Umkehrosmose

Um das Ausfallen von Salzen (Membranscaling) und damit eine Leistungsverringerung bzw. Zerstörung der Umkehrosmose-Membranen zu vermeiden, werden i.d.R. bei bestehenden UO/NF-Anlagen zur Enthärtung in der öffentlichen Wasserversorgung Antiscalants in den Feedstrom dosiert (DVGW-Forschungsvorhaben, Müller, 2010).

Beim Scaling sind zwei Mechanismen zu unterscheiden (Kostoglou 2013, Oh 2009):

- Homogene Kristallisation, die Entstehung von Kristallen in der freien Lösung bei Überschreitung von Löslichkeitsprodukten vorhandener Salze mit nachfolgender Ablagerung der gebildeten Partikel u.a. auf der Membran
- Heterogene Kristallisation, die Entstehung von Kristallen direkt auf Oberflächen, u.a. der Membran, bei Überschreitung von Löslichkeitsprodukten

In UO/NF-Anlagen können beide Mechanismen von Bedeutung sein. Die heterogene Kristallisation wird durch steigende Konzentrationspolarisation an der Membran beschleunigt. Die Wirkmechanismen beider Kristallisationsarten sind unterschiedliche, da im letzteren Fall Wechselwirkungen mit der Oberfläche von Bedeutung sind. In der Literatur gibt es keine klare Gewichtung oder Zuordnung zu verschiedenen Membranprozessen (Benecke 2018). Die bislang genutzten Tests zur Untersuchung des Scaling erfassen teils nur eine Art des Scaling, teils beide Arten. Geeignete Testverfahren zur Erfassung des Scaling und zur AS-Auswahl wurden daher getrennt für beide Mechanismen im Projekt ermittelt.

Bei den Wirkstoffen der AS ist grundsätzlich zwischen P-haltigen Produkten, häufig auf Basis von organischen Phosphonsäuren, und P-freien Produkten, häufig auf Basis von Polyacrylsäuren oder Polymaleinsäuren, zu unterscheiden. Es existieren auch P-arme AS-Produkte, die auf beiden Arten von Ausgangsstoffen basieren. Eine Übersicht über derzeit eingesetzte AS gibt z.B. (Hasson 2011).

Die TrinkwV gibt mit der §20-Liste die zugelassenen Phosphonsäuren vor, mit einer maximalen Dosierung von 2,5 mg/L Trockenmasse des Produktes. Diese lassen sich in zwei Gruppen unterteilen (Happel 2017):

- Aminomethylenphosphonsäuren (ATMP, EDTMP, HDTMP, DTPMP, HEMPA)
- Alkylphosphonsäuren (PBTC, MOMP und HEDP)

Das Verhalten der AS in der Umkehrosmose/Nanofiltration, u.a. die Fragestellung des Übergangs einzelner Bestandteile der AS-Formulierungen in das Permeat, wurde im Projekt mit

Schwerpunkt bei den AS auf Basis von Phosphonsäuren untersucht, mit Etablierung der dazu benötigten Analytik.

Analytik phosphonatbasierter AS

Am TZW wurde bereits vor mehreren Jahren eine empfindliche Phosphonat-Analytik etabliert, die auf der ionenchromatographischen Trennung der freien Phosphonsäuren und der phosphorspezifischen Detektion als PO^+ mit einem ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) basiert (Schmidt, 2013). Die bewährte IC-Trennmethode wurde in einem DVGW-Forschungsvorhaben um die Kopplung an ein hochauflösendes Massenspektrometer (ESI-TOF) erweitert (Happel et al. 2017, 2018a). Über diese Kopplung konnten die exakten Massen von bislang unbekanntem Verbindungen bestimmt werden. Der besondere Vorteil der Verfahrenskombination einer IC-ICP-MS- und IC-ESI-TOF-Kopplung liegt in der umfassenden Charakterisierung von phosphorhaltigen Verbindungen, auch ohne Verfügbarkeit von Referenzsubstanzen. Über das ESI-TOF kann die Identität der Analyten ermittelt werden und über die substanzunabhängige Phosphorempfindlichkeit des ICP-MS der absolute Phosphorgehalt. Die Kombination beider Methoden ermöglicht dann die indirekte Gehaltsbestimmung der Substanzen in Lösung.

Zur Quantifizierung der Phosphonate ATMP, EDTMP, DTPMP, HEDP und PBTC im Spurenbereich und aus diversen Matrices (Oberflächenwasser, Abwasser, Schwebstoff und Sediment) wurde erstmals im Rahmen eines UBA-Forschungsvorhabens eine Kopplung der Ionenchromatographie an ein Tandem-Massenspektrometer (IC-ESI-MS/MS) unter Verwendung markierter Interner Standards eingesetzt (Happel et al., 2018b). Die Spurenmethode per IC-ESI-MS/MS-Kopplung eignet sich prinzipiell auch zur Bestimmung von Phosphonaten in Permeatproben. Die analytischen Optimierungen für die Anwendung in Permeaten (Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit durch Einführung geeigneter Aufkonzentrierungsschritte) waren Bestandteil des Projektes.

Analytik acrylsäurebasierter AS

Bei Projektbeginn war keine analytische Methode bekannt, über die acrylsäurebasierte Antiscalants charakterisiert und im Prozess der Membranfiltration im Spurenbereich bilanziert werden können. In KonTriSol wurde eine entsprechende Methode entwickelt.

I.3.3 Technologische Optionen zur Konzentratbehandlung

Eine Behandlung von Konzentraten aus der Inlandentsalzung wurde bislang in nur sehr wenigen Fällen technisch umgesetzt. Demnach liegen für die Konzentratbehandlung im Trinkwassersektor nur sehr wenige praktische Erfahrungen vor.

Spurenstoffentfernung aus Konzentraten

In Untersuchungen im Labor- und Pilotmaßstab mit Uferfiltrat der Elbe zur sorptiven Entfernung von Spurenstoffen aus Konzentraten unter realen Bedingungen konnten im Vergleich zur adsorptiven Behandlung des Feeds keine höheren Beladungen der Aktivkohle erreicht werden, obwohl dies aus Modellberechnungen abgeleitet worden war (Berg, 2002). Eine Konzentrataufbereitung mittels Elektrodialyse oder die gezielte Entfernung von AS-Wirkstoffen durch Flockung wurde für Konzentrate aus einer zentralen Enthärtung auf Basis von Pilotversuchen als nicht zielführend erachtet. Dagegen wurden Maßnahmen zur Verbesserung der Konzentratbeschaffenheit, z.B. durch Einsatz geeigneter AS, als untersuchungswürdig eingestuft (Müller et al., 2011).

Oxidative Aufbereitung von Konzentraten

Die oxidative Aufbereitung von NF/RO Konzentraten stellt eine Möglichkeit dar, um darin enthaltenen Schadstoffe zu entfernen (Azerrad et al. 2016, Benner et al. 2008, Lütke Eversloh et al. 2015). So ist der Einsatz von Ozon sehr gut geeignet, v.a. da durch die Kombination mit anderen Oxidationsmitteln (Ozon und Hydroxylradikale) eine Vielzahl von Schadstoffen entfernt werden kann. Bestimmte Stoffe, wie die ubiquitär vorkommenden perfluorierten Verbindungen, können jedoch mit Ozon kaum entfernt werden. Hier sind innovativere Verfahren, wie z.B. der Einsatz von Sulfatradikalen, vielversprechend (Lutze et al. 2018). Sulfatradikale sind selektiver als Hydroxylradikale und könnten daher auch beim Abbau anderer Schadstoffe effektiver sein, da sie nicht so stark durch Matrixbestandteile wie organisches Material gezehrt werden. In NF/RO-Konzentraten werden sowohl Schadstoffe als auch Matrixbestandteile angereichert. Das kann durch die notwendige Erhöhung der Oxidationsmittelzugabe die Bildung unerwünschter Nebenprodukte begünstigen. Beim Einsatz von Ozon ist deshalb auf die Bildung von Bromat (Benner et al. 2008), aber auch von halogenierten organischen Produkten, zu achten (Heeb et al. 2014).

Entfernung von Antiscalant-Wirkstoffen aus Konzentraten

Die Abtrennung von Polycarboxylat-AS aus Konzentraten durch Ultrafiltration ist ein innovativer Projektansatz, der bislang in der Literatur nicht beschrieben ist. Da die aktuell eingesetzten Polycarboxylate Molekulargewichte im Bereich zwischen 1 und 10 kDa aufweisen, sollten sie nach dem Stand des Wissens prinzipiell mit Ultrafiltrationsmembranen abtrennbar sein. Letztere weisen Trenngrenzen zwischen 1 und 100 kDa auf (Rautenbach 2004). Bei Wahl der

geeigneten Membran ist also der gewünschte hohe Rückhalt für die Polycarboxylate ohne Aufkonzentrierung gelöster Salze zu erwarten. Eine weitere Option ist die mögliche Wiedernutzung der zurückgehaltenen AS im Feedstrom der Membrananlage. Die Herausforderung dabei besteht in der Notwendigkeit einer hohen Aufkonzentrierung, um ausreichende Wirkkonzentrationen der AS für den Wiedereinsatz zu erhalten. Die Machbarkeit wurde in KonTriSol untersucht.

Stand des Wissens im BMBF-Projekt HighCon

In HighCon hat sich die Trennung von Salzen und Organik als Notwendigkeit mit Hinblick sowohl auf die Salzurückgewinnung als auch auf eine kostengünstige Entsorgung erwiesen. Sowohl die Qualität rückgewonnener Salze als auch die Salzausbeute aus dem Konzentratstrom werden entscheidend hiervon beeinflusst – somit handelt es sich auch um einen entscheidenden Faktor für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses. Insbesondere die Trennung refraktärer Organik von mehrwertigen Ionen stellt hierbei eine Herausforderung dar. Grundsätzlich ist die Wirtschaftlichkeit bei der Konzentrataufbereitung industrieller Abwässer ein kritischer Faktor. Die Prozesse sind häufig komplex und die rückgewonnenen Salze wenig lukrativ (z.B. NaCl). Durch vereinfachte Prozesse, höherwertige Salze oder entsprechende Rahmenbedingungen (Einleitbeschränkungen, hohe Entsorgungskosten) kann die Konzentratbehandlung jedoch wirtschaftlich werden. Auf Grund der hohen Komplexität der Konzentrataufbereitung (Technologieauswahl in Abhängigkeit von der Wassermatrix, Kombination geeigneter Prozesse, selektive Rückgewinnung einzelner Salze, etc.) besteht hier zum einen ein allgemeiner weiterer Untersuchungsbedarf, u.a. für die Konzentrate aus der Trinkwasseraufbereitung, da die Ergebnisse aus HighCon nicht unmittelbar auf die neue Anwendung übertragen werden können.

I.3.4 Öko- und humantoxikologische Wirkung von Konzentraten, Antiscalants und behandelten Wässern auf Fließgewässer

Eine Einleitung von UO-Konzentraten in Fließgewässer darf nach europäischer Gesetzgebung nicht zu einer Verschlechterung des chemischen und ökologischen Zustands des Gewässers führen. Grundlage hierfür ist das Verschlechterungsverbot, das in der EU-WRRL festgehalten wird. Welche ökologischen und ökotoxikologischen Auswirkungen die direkte Einleitung von UO-Konzentraten und der darin enthaltenen Inhaltstoffe gerade auf kleinere Fließgewässer haben, ist jedoch noch weitestgehend unerforscht, was auch eine umfassende Literaturrecherche mit Pubmed, Web of Science und Google Scholar bestätigt hat.

UO- Konzentrate sind komplexe Mischungen, die abhängig von der Beschaffenheit des Feeds neben Mikroschadstoffen auch erhöhte Salzgehalte und AS enthalten können. Bei einer unzureichenden Verdünnung der Konzentrate könnte, neben den Mikroschadstoffen, der erhöhte

Salzgehalt der Konzentrate ein Stressor für die Gewässerfauna darstellen (Kefford et al. 2002; Schulte et al. 2022). Erhöhte Salzgehalte können dabei zu einer erhöhten Sensitivität von z.B. Fischen gegenüber anderen Stressoren, (z.B. Temperaturveränderungen oder Schadstoffe) führen und so auch die Zusammensetzung der Lebensgemeinschaft im Gewässer beeinflussen, wie während des Fischsterbens an der Oder 2022 (European Commission, 2023) beobachtet wurde. Dieses Phänomen wird allgemein unter dem Begriff „cross talk“ der Stressoren zusammengefasst und bezeichnet die Möglichkeit, dass ein Stressor (z.B. Chemikalieneinwirkung) in Kombination mit Salinitätsstress zu einem aufsummierten oder gar potenzierten toxischen Gesamteffekt im Organismus führt (Velasco et al. 2018). Neben einer erhöhten Salzkonzentration stellen vor allem die AS-Wirkstoffe, welche in UO-Konzentraten im µg/L Bereich in die Gewässer eingeleitet werden können, zusätzliche Stressoren dar. In einer Studie von Feiner et al. (2015), konnten toxische Effekte eines UO-Konzentrats auf Gammariden eindeutig auf den AS-Anteil zurückgeführt werden, da das UO Konzentrat ohne AS keine toxischen Effekte auf Gammariden ausübte. Hierbei blieb aber unerforscht inwiefern nur der AS-Wirkstoff oder auch die Nebenbestandteile der verkäuflichen Formulierung zur Wirkung des Konzentrates beitragen. AS stehen dabei im Verdacht durch ihre komplexierende Wirkung zur Migration von Spurenstoffen beizutragen. Man unterscheidet Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierte AS auf dem Markt, wobei potentiell toxische Eigenschaften von polyacrylsäure-basierten AS bisher nur in geringem Maße untersucht wurden. Phosphonat-basierte AS sind nachweislich schwer biologisch abbaubar. Bei erfolgreicher Degradation könnten sie außerdem durch die Freisetzung von bioverfügbarem Phosphonat zur Eutrophierung von Gewässern beitragen (Rott, Steinmetz, and Metzger 2018). In der Umwelt sorbieren Phosphonate insbesondere an Sediment und Klärschlamm während sie in der Wasserphase in Flüssen in geringeren Konzentrationen vorkommen (Armbruster et al. 2020).

Auch wenn Phosphonate im Allgemeinen bereits hinsichtlich ihrer biologischen Abbaubarkeit und ihres Komplexierungsverhaltens untersucht wurden, ist über ökotoxikologische Effekte von AS bisher nur wenig bekannt. Es wird jedoch allgemein eine geringe toxische Wirkung gegenüber Fischen und Invertebraten angenommen (HERA, 2004). Gegenüber Algen wurden Effekte auf das Populationswachstum bereits in geringen Konzentrationen festgestellt (niedriger mg/L Bereich). Hier wird jedoch diskutiert, in welchem Ausmaß die komplexierenden Eigenschaften der AS (Komplexierung der zum Wachstum benötigten Nährstoffe) einen Einfluss auf die beobachteten Effekte haben (HERA 2004; Schowanek et al. 1996; Wang et al. 2020). Insgesamt ist die letztendliche Wirkung von AS im Gewässer vor allem von der Einleitungsmethode abhängig. Denn diese bestimmt die Verteilung des Konzentrates im Gewässer und somit die punktuelle Belastungssituation der Fauna.

Die fehlenden Daten zur Bewertung einer potenziellen öko- und humantoxikologischen Wirkung von Konzentraten und vor allem direkt eingeleiteter AS, mit besonderem Blick auf polyacrylsäurebasierte AS, unterstreicht die Notwendigkeit einer umfassenden Untersuchung der Konzentrate und AS sowie der bestehenden und alternativen Konzentrat-Behandlungsverfahren.

I.3.5 Genehmigungspraxis bei Konzentrateinleitungen

Konzentrate aus Nanofiltrations- bzw. Umkehrosmoseanlagen werden heute meist in Fließgewässer eingeleitet. Hierbei kommt es an der Einleitstelle lokal zu einer Erhöhung der Salzkonzentrationen und zum Eintrag der AS die Umwelt. Allgemein sind vielfältige rechtliche Vorgaben, die sich sowohl auf die Emissionsseite als auch auf die Immissionsseite beziehen können, bei der Einleitung in ein Gewässer maßgeblich.

Konzentrate aus Nanofiltrations- bzw. Umkehrosmoseanlagen gelten rechtlich als Abwasser, im Verfahren für eine wasserrechtliche Zulassung ist daher zunächst zu prüfen, ob die emissionsseitigen Anforderungen nach Anhang 31 der Abwasserverordnung für Abwasser aus der Trinkwasseraufbereitung eingehalten werden. Neben den allgemeinen Anforderungen im Abschnitt B dieser Verordnung sind stoffliche Anforderungen (Abfiltrierbare Stoffe: < 50 mg/L; Arsen: < 0,1 mg/L; AOX: < 0,2 mg/L) an das Abwasser vor der Vermischung zu stellen.

Für die Einleitung in ein Gewässer („Gewässerbenutzung“) ist nach §§ 8, 9 und 57 WHG eine Einleiterlaubnis erforderlich. Dabei ist durch die zuständigen Wasserbehörden zu prüfen, ob die Einleitung mit den Anforderungen an die Gewässereigenschaften und sonstigen rechtlichen Anforderungen vereinbar ist (§ 57 Abs. 1 Nr. 2 WHG) und schädliche, auch durch Nebenbestimmungen nicht vermeidbare oder nicht ausgleichbare Gewässerveränderungen ausgeschlossen sind (§ 12 Abs. 1 Nr. 1 WHG). Hierfür sind die Eigenschaften und Auswirkungen des AS sowie des Konzentrats zu betrachten. Dabei ist zwischen der lokalen Ebene im Sinne des § 57 Absatz 1 Nr. 2 WHG und der Wasserkörper-Ebene im Sinne des § 27 WHG zu unterscheiden (LUBW 2015).

Für den Wasserkörper ist nach den Vorgaben der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) ein guter ökologischer Zustand zu erreichen bzw. zu erhalten. Dabei sind als physikalisch-chemische Parameter der Sauerstoffgehalt, BSB₅, TOC, Chlorid, Sulfat, pH-Wert, Eisen, ortho-Phosphat-Phosphor, Gesamtphosphor, Ammonium-Stickstoff, Ammoniak-Stickstoff und Nitrit-Stickstoff unterstützend heranzuziehen. Die entsprechenden Anforderungen für einen sehr guten bzw. guten ökologischen Zustand sind in der OGewV genannt. Für 46 Einzelstoffe einschließlich Nitrat gibt die OGewV Umweltqualitätsnormen vor.

Bei der Beurteilung der Einleitung auf lokaler Ebene sind die Verhältnisse von Gewässerabschnitten oder von sehr kleinräumigen Teilen von Gewässern zu prüfen. Auch bei einem guten Zustand des Wasserkörpers können lokal Defizite auftreten, z.B. bei ungünstigen Mischungsverhältnissen, durch besondere Nutzungen oder die besondere Schutzbedürftigkeit des Gewässers. Die in der OGewV genannten Parameter können auch bei der Beurteilung der lokalen Auswirkungen orientierend (als Erkenntnisquelle) herangezogen werden.

Ein Augenmerk gilt auch dem Eintrag der AS, die im Falle von phosphorhaltigen Produkten zu einem erheblichen Teil des Phosphorgehalts im Konzentrat beitragen können. Die biologische Verfügbarkeit dieses Phosphors aus den AS und die biologische Wirkung im Gewässer sind nicht gänzlich geklärt. Aufgrund der schlechten biologischen Abbaubarkeit der als AS eingesetzten Phosphonsäuren sollten diese vor Ort nicht maßgeblich zu einer Eutrophierung der Gewässer beitragen. Aus grundsätzlichen Erwägungen heraus ist jedoch der Eintrag von anthropogenen, biologisch schlecht abbaubaren Stoffen in die Umwelt unerwünscht.

Für die Bewertung der Auswirkungen einer Konzentrateinleitung ist zudem die Wasserführung der Flüsse zu berücksichtigen. Hierbei gilt es zu beachten, dass insbesondere bei Flüssen mit einem hohen Abwasseranteil es auch ohne Konzentrateinleitung zu einem Anstieg der Konzentrationen mit abnehmender Wasserführung kommt.

Der in den letzten Jahren zu beobachtende Wandel von einem emissionsbezogenen zu einem immissionsbezogenen Ansatz führt bei neuen Anlagen i.d.R. zu der Forderung nach einem Monitoring und dem biologischen Nachweis der Verträglichkeit der Einleitung. Dabei gewinnen neben einer rein stofflichen Betrachtung gewässerökologische Aspekte immer mehr an Bedeutung. Auf Grund der oft unklaren Auswirkungen einer Konzentrateinleitung auf den ökologischen Zustand eines Gewässers unter den spezifischen Vor-Ort Verhältnissen fallen die Einleitbewilligungen für Konzentrate derzeit unterschiedlich aus. Die Erarbeitung einer harmonisierten Strategie zum Umgang mit Konzentraten und zur Erteilung von Einleitgenehmigungen war Zielstellung im AP 5.

I.3.6 Ganzheitliche Bewertungskonzepte, Vermarktungs- und Exportpotenzial

Die neuesten, anwendungsorientierten Entwicklungen einer umwelt-ökonomisch orientierten Kosten-Nutzen-Analyse finden sich in einer aktuellen OECD Publikation (OECD, 2018). Auf Seiten der Trinkwasserversorgung wurde im EU-Projekt TECHNEAU von Baffoe-Bonnie et al. (2008) ein Bewertungsrahmen für Kosten-Nutzen-Analysen von Maßnahmen zur Verbesse-

nung von Betriebsabläufen und von Wartungsaktivitäten in Wasserversorgungssystemen entwickelt. Eine Zusammenfassung verschiedener Studien zur Anwendung von Kosten-Nutzen-Analysen im Bereich der Wasserressourcen findet sich bei Brouwer/Pearce (2005).

Neben einer ökonomischen spielt für eine ganzheitliche Bewertung auch das Konzept der Nachhaltigkeitsbewertung eine wichtige Rolle. Entsprechende Bewertungskriterien wurden z.B. in den wasserwirtschaftlichen TRUST und DESSIN entwickelt. Einige Publikationen sowie Ergebnisse vorheriger Forschungsprojekte beschreiben bereits umfangreiche Bewertungsansätze für neue wasserwirtschaftliche Aufbereitungstechnologien. Eine spezifische Bewertung der NF/UF-Technologie ist derzeit jedoch nicht bekannt. Bestehende Bewertungsverfahren und Rahmenwerke müssen daher auf ihre Anwendbarkeit überprüft und für NF/UF-Verfahren angepasst werden. Ebenso fehlen aktuell anwendungsorientierte Studien zum Vermarktungs- und Exportpotenzial von NF/UF-Verfahren für die Trinkwasseraufbereitung.

II. Eingehende Darstellung des Projektes

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete beschrieben und detailliert dargestellt.

II.1 Status quo: verfahrenstechnische Optionen

In der Trinkwasseraufbereitung in Deutschland werden zunehmend die Membrantrennverfahren Nanofiltration und Umkehrosmose (NF und UF) eingesetzt. Anwendungsbeispiele sind die Reduzierung der Gehalte an Härtebildnern (Ca^{2+} , Mg^{2+}) und weiteren anorganischen Wasserinhaltsstoffen wie Nitrat, Sulfat, Chlorid oder Selen, die Reduzierung der Gehalte an natürlichen organischen Stoffen (Huminstoffen) oder die Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen. NF und UF trennen gelöste Stoffe in weitgehendem Maße ab. Ihre mit der Dichtheit der Membran geringer werdende Selektivität machen NF- und UF-Membranen gegenüber Alternativverfahren wie Aktivkohlefiltration oder Ionenaustausch dann deutlich überlegen, wenn es um die Entfernung polarer organischer Stoffe oder um kombinierte Verfahrensziele (bspw. Härtereduktion und Spurenstoffentfernung) geht. Dabei kommt es zu einer Anreicherung dieser Stoffe in sog. Konzentraten.

Deutschlandweit sind aktuell fast 90 NF/UF-Anlagen in der Trinkwasseraufbereitung in Betrieb (vgl. hierzu Abbildung 1), die Mehrzahl zur Reduzierung der Härte, vereinzelt auch in kombinierten Anwendungen zur Entfernung organischer Spurenstoffe oder Nitrat. Zudem rückt die UF durch die zunehmende Nitratproblematik in den Fokus der deutschen Wasserwirtschaft.

Teilweise handelt sich dabei um kleinere Anlagen an größeren Vorflutern, bei denen die Konzentrate bereits an der Einleitstelle stark verdünnt werden, allerdings gibt es auch Szenarien, bei denen eine Direkteinleitung durch Aufkonzentrierungseffekte und/oder einen zu kleinen Vorfluter nicht genehmigungsfähig ist.

Die Durchführung der Bestandsanalyse inkl. relevanter Vorüberlegungen sowie dezidierte Beschreibungen der Aufbereitungsverfahren können dem ausführlichen und auf der Projekt-homepage veröffentlichten AP1-Ergebnisbericht entnommen werden (Tuczinski et al., 2021).

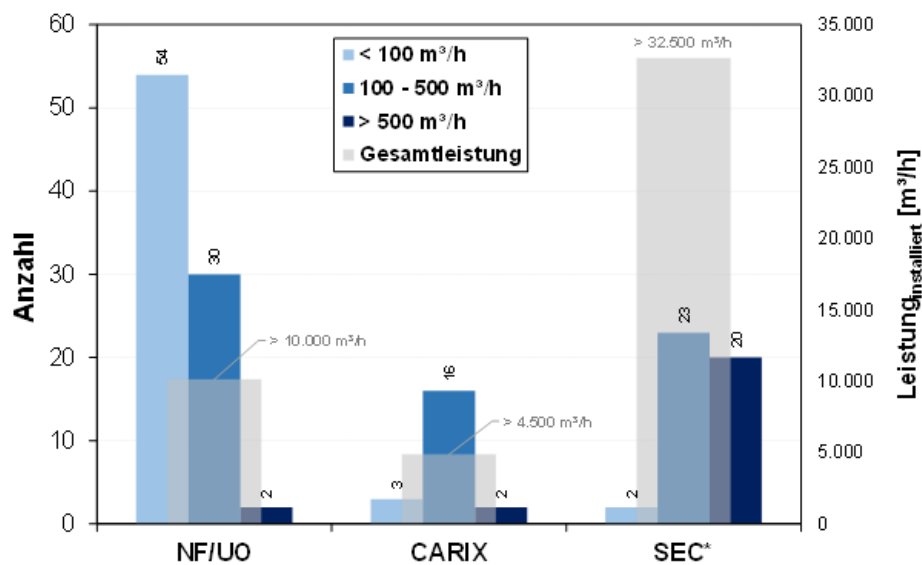


Abbildung 1: Anzahl¹ der in Deutschland installierten Verfahren zur zentralen Trinkwasserenthärtung (NF/UO, CARIX, SEC*: inkl. 1x LEC) nach installierter Rohwasser-Aufbereitungskapazität (Stand: 06/2020)

II.1.1 Verfahrensvergleich

Beim Einsatz der Separationsverfahren NF/UO sowie CARIX für reine Enthärtungszwecke bildet die obligatorische Entsäuerung das einzige systemimmanente Nebenverfahren zur Nachbehandlung des Produktwassers. Bei der Aufbereitung von Rohwässern, die beispielsweise mit Nitrat oder anthropogenen Spurenstoffen belastet sind und neben der Enthärtung zudem eine weitgehende Entfernung dieser Stoffe erreicht werden soll, ist in der Regel eine Erweiterung der Verfahrenstechnik erforderlich (s. Abbildung 2). Gegenüber den Konkurrenzverfahren bietet das UO-Verfahren den Vorteil, dass Nitrat und/oder anthropogene Spurenstoffe zuverlässig durch die Membran zurückgehalten werden. In Abhängigkeit des Volumenstromanteils des Bypasswassers, der nicht über die Membran aufbereitet wird, ist ggf. eine Aufbereitung

¹ Ohne Anspruch auf Vollständigkeit

dieses Teilstroms mittels Aktivkohlefiltration zielführend (insofern die Spurenstoffe adsorbierbar sind). Weitere Modifikationen der UO-Verfahrensführung sind i. d. R. nicht notwendig.

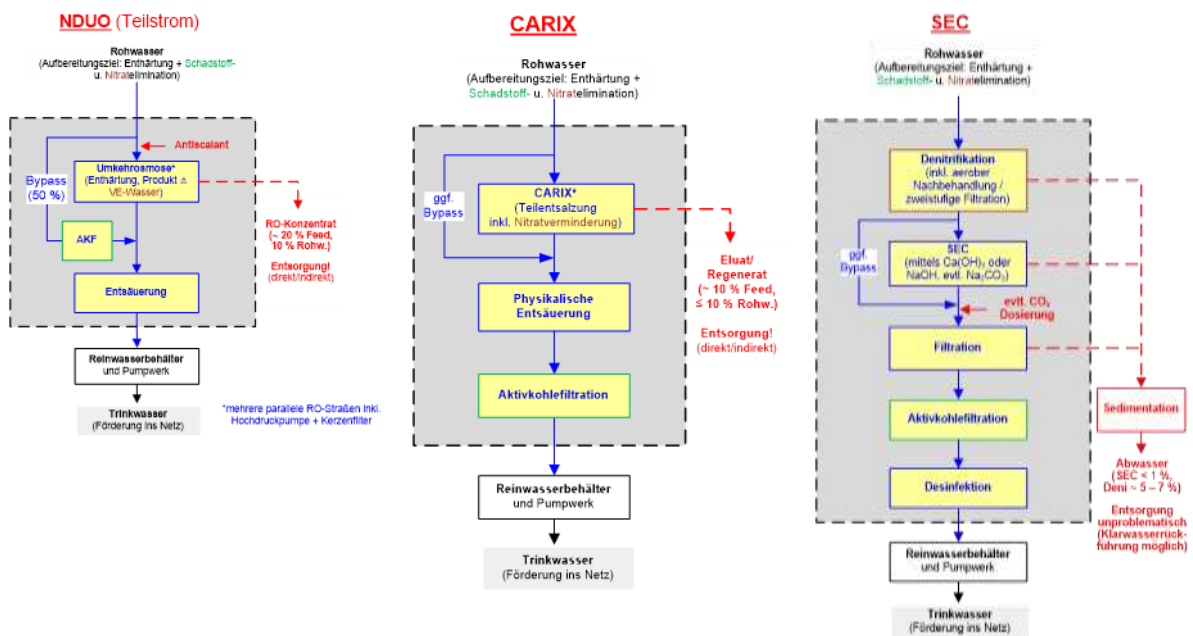


Abbildung 2: Gegenüberstellung der drei erweiterten Enthärtungsverfahren UO, CARIX sowie SEC zur Aufbereitung von mit Nitrat und anthropogenen Spurenstoffen verunreinigten Rohwasserressourcen

Weitergehende Ausführungen zu den spezifischen Verfahren bzw. Verfahrensketten sowie deren Vor- und Nachteile sind im o. g. Ergebnisbericht dargelegt.

II.1.2 Umfrageergebnisse - Ausgewählte Wasserqualitäten und AS-Produkte

Die Umfrageergebnisse dienen in erster Linie der Erfassung des Status quo der drei in Deutschland relevantesten Enthärtungsverfahren (NF/UO, CARIX, SEC) zur zentralen Trinkwasseraufbereitung. Zudem wurde sowohl eine breitgefächerte Rohwassermatrix als auch eine Konzentratdatenbank für die Bearbeitung der weitergehenden Fragestellungen in Kon-Tri-Sol erarbeitet.

Im Rahmen des Projekts wurden den Projektpartner Daten sechs realer Rohwässer, die zur Trinkwasseraufbereitung genutzt werden, zur Verfügung gestellt. Die Basisrohwässer, die u.a. auch den Modellrechnungen von AP6 als Grundlage dienen, sind Tabelle 4 des o.g. Ergebnisberichts zu entnehmen. Im Gegensatz zu der Rohwasserauswahl konnte bei der Vorauswahl von realen, aber unterschiedlichen Konzentratqualitäten lediglich auf Standorte mit bestehenden Membrananlagen zurückgegriffen werden. Die Auswahl der im Rahmen von Kon-Tri-Sol untersuchten Konzentratzusammensetzungen ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Die im Rahmen des Projekts KonTriSol untersuchten Konzentrat-zusammensetzungen (Analyseauszug)

Parameter	Einheit	Kon1	Kon2	Kon3	Kon4	Kon5
Temperatur	°C	15,0	11,4	13,3	10,7	12,0
pH-Wert	-	7,78	7,80	7,42	7,48	7,68
Leitfähigkeit	µS/cm	2.600	3.250	1.940	5.300	2.200
Säurekapazität bis pH 4,3 $K_{S4,3}$	mmol/l	23,8	24,6	17,9	21,2	21,5
Sulfat	mg/l	329	399	145	2120	150
Chlorid	mg/l	67,1	243	87,9	338	87,9
Natrium	mg/l	16,6	82,7	27,6	134	48,9
Kalium	mg/l	5,50	5,30	12,6	17,8	7,50
Magnesium	mg/l	95,5	172	69,3	206	31,7
Calcium	mg/l	487	471	311	1050	438
Nitrat	mg/l	109	139	1,60	34,3	6,60
Eisen	mg/l	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Mangan	mg/l	< BG	0,0	< BG	< BG	< BG
Ammonium	mg/l	< BG	0,0	< BG	< BG	< BG
Silikat (SiO ₂)	mg/l	27,8	42,6	148	26,1	45,4
Sauerstoff	mg/l	6,20	7,60	1,30	1,10	6,00
Härte	°dH	90,0	105	59,4	194	68,5

Neben der bereits beschriebenen Umfrage, die der Erfassung von Betreiberinformationen zu den drei Enthärtungsverfahren NF/UF, CARIX und SEC diente, wurde im Rahmen des Projekts eine zweite Anfrage zum Antiscalant-Einsatz durchgeführt. Dafür wurden gezielt die Daten der nach Aufbereitungskapazität (Summe des aufbereiteten Feedvolumenstroms) größten NF/UF-Membrananlagen, die zur Trinkwasseraufbereitung in Deutschland eingesetzt werden, abgefragt. Um den spezifischen Antiscalant-Einsatz bzw. die Dosiermenge der einzelnen Membrananlagen möglichst repräsentativ zu eruieren, erfolgte die Abfrage zu den NF/UF-Membrananlagen die insgesamt knapp 70 % der bundesweit im Trinkwassersektor installierten NF/UF-Aufbereitungskapazität darstellen (Stand 2020). Aufgrund der Staffelung der NF/UF-Aufbereitungskapazitäten (vgl. hierzu Abbildung 1) genügte zur Erfassung dieser 70 % eine gezielte Evaluierung von knapp 30 % der ca. 90 NF/UF-Anlagen des Trinkwassersektors. Wie im Vorfeld erwartet wurde, dominieren deutschlandweit die phosphonsäurehaltigen Inhibitoren (> 90 %) gegenüber den P-freien Produkten (< 8 %). Ein geringer Anteil (< 2 %) der eingesetzten Inhibitoren sind Mischprodukte, die sowohl Phosphonate als auch Polyacrylate (häufig Polyacrylsäure) enthalten. Die Wirkstoffe der phosphonsäurehaltigen AS-Produkte sind zumeist DTPMP, ATMP, PBTC oder eine Kombination dieser Chemikalien, wohingegen Polyacrylate die Basis der P-freien Inhibitoren bilden. Auf die Umfrage bezogen, bildet DTPMP mit knapp 70 % den Hauptanteil der eingesetzten AS-Wirkstoffe. Der Wirkstoffanteil in den eingesetzten AS-Produkten liegt i. d. R. in einer Größenordnung zwischen 15 - 40 %.

II.1.3 Verfahrensvergleich

Bei harten und problematischen Rohwässern, die mit Nitrat und Spurenstoffen verunreinigt sind, bietet die Aufbereitung mittels UO Vorteile gegenüber den alternativen Enthärtungsverfahren Vorteile, wenn eine Direkteinleitung des Konzentrats genehmigungsfähig ist. Die letztendliche Beurteilung, welches Verfahren für einen spezifischen Standort am geeignetsten ist, hängt neben der Entsorgung der anfallenden Abwässer (Konzentrate, Eluate) auch von diversen weiteren Kriterien (Rohwassermatrix, Aufbereitungsmenge, Wasserausbeute, Raumbedarf, vorhandene Aufbereitungstechnik etc.) ab, sodass eine finale Verfahrensbewertung immer nur standortbezogen erfolgen kann. Eine Übersicht zu spezifischen Aspekten inkl. einer generalisierten Bewertung der drei Enthärtungsverfahren UO, CARIX und SEC ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Spezifische Aspekte inkl. einer generalisierte Bewertung der drei Enthärtungsverfahren UO, CARIX und SEC

	UO	CARIX	SEC*
Robustheit des Verfahrens	mäßig	hoch	mäßig
Komplexität des Verfahrens	gering	mäßig	mäßig
Wasserausbeute	am geringsten	mäßig	hoch
Selektive Enthärtung	nein	möglich	ja
Entfernung von weiteren unerwünschten Stoffen	ja	mäßig - hoch	mäßig
Energieverbrauch der Stufe zur Enthärtung	hoch	mäßig	mäßig
Abwasserinhaltsstoffe	Salze aus TW + AS	Salze aus TW + CO ₂	Ionen wie TW, Pelletanfall (0,25 - 0,5 kg/m ³ _{TW})
Abwasserwiederverwendung möglich bzw. sinnvoll	nein	teilweise	evtl. Klarwasser
Direkt- oder Indirekteinleitung erforderlich	ja	ja	evtl. für Klarwasser
Investitionskosten	mäßig	hoch	mäßig - hoch
Kostendegression mit steigendem Volumenstrom	mäßig	hoch	sehr hoch
Personal- und Wartungsaufwand	gering	gering	mäßig - hoch

^{*)} inkl. Filtrationsverfahren

II.2 Antiscalants – Vermeidung, Reduzierung, Ersatz

II.2.1 Bewertung und Wirksamkeit von Antiscalants

II.2.1.1 Übersicht über Programme zur Antiscalant-Berechnung

Verschiedene Software-Applikationen sind betrachtet und im Hinblick auf ihre Anwendungen verglichen worden, sowohl Programme zur AS-Auswahl/-Dosierung als auch zur Nanofiltration/Umkehrosmose. Die Programme wurden auf der Grundlage ihrer Funktionalität gruppiert: Möglichkeit zur Berechnung des Scalingpotenzials bzw. AS-Dosierung, Design oder Dimensionierung von NF/UO, Kostenabschätzung und Lebenszyklusanalyse (siehe Anhang 1). Die Programme können in Freeware, kostenpflichtige Programme oder Semi-Freeware kategorisiert werden. Die Programme zur Berechnung von AS-Dosierungen beinhalten jeweils nur AS des jeweiligen Herstellers.

II.2.1.2 Geeignete Messparameter zur Erfassung von Scaling

Messparameter zur Erfassung der homogenen Kristallisation

Für die Erfassung der homogenen Kristallisation wurden zwei Parameter mit dazugehörigen Testbeschreibungen erarbeitet, die Induktionszeit (Basis Trübungsmessung) und die Stabilisierung (Basis Gesamthärtemessung).

Mit der Induktionszeit auf der Basis eines Trübungsanstiegs von 1 NTU wird die Keimbildungsphase des homogenen Scaling erfasst. Die Induktionszeit wird im Becherglas-Rührtest erfasst: Ein Becherglas wird mit der gesättigten Salzlösung bei 11 °C (entsprechend Trinkwassertemperatur) gefüllt, kontinuierlich mit einem Magnetrührer gerührt und die Trübung online gemessen. Für alle AS wird dann die Induktionszeit bei einer Trübungszunahme um 1 NTU bestimmt. Jeder Versuch wird mindestens 2 Mal wiederholt, um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten. Die Testbeschreibung findet sich im Steckbrief "Test 1"

. Detaillierte Ergebnisse daraus wurden bereits veröffentlicht (Kaushik et al., 2022a).

Verschiedene AS wurden in einer Dosierung von 0,5 mg/L bezogen auf die Trockensubstanz (TS) getestet. Die Wirksamkeit gegen Sulfat- und Karbonatscaling wurde separat mit einer Konzentration von 68 mM Na₂SO₄ und CaCl₂ (SI_{CaSO₄} ≈ 0,72) bzw. 33 mM NaHCO₃ und CaCl₂ (SI_{CaCO₃} ≈ 2,06) getestet.

Abbildung 3 zeigt die Induktionszeit für 5 kommerzielle AS mit Ca²⁺-Sulfatlösung. AS auf Basis von Polyacrylsäure (PAA) und ATMP (amino trimethylene phosphonic acid) zeigten die

höchste Induktionszeit von etwa 60 Minuten. Das PBTC-AS zeigte dagegen eine niedrige Induktionszeit von nur 13 Minuten, ähnlich wie die Lösung, die kein AS enthält. PBTC ist also am wenigsten geeignet, Ca^{2+} -Sulfatscaling zu verhindern.

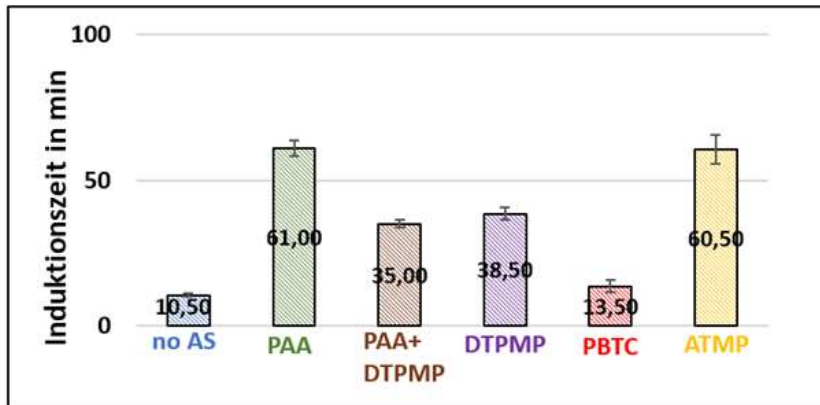


Abbildung 3: Wirksamkeit verschiedener AS gegen 68 mM Na_2SO_4 und CaCl_2 bei einer Dosierung von 0,5 mg TS/L; Temperatur 11 °C; Induktionszeit bei Trübungsanstieg von 1 NTU im Becherglas-Rührtest

Die Wirksamkeit der AS bei 0,5 mg/L auf Basis von TS wurde entsprechend für Karbonatsalze mit dem Becherglas-Rührtest ermittelt. Abbildung 4 zeigt, dass die phosphonatbasierten AS mit den Wirkstoffen PBTC und ATMP die höchsten Induktionszeiten aufweisen, was auf eine hohe Hemmwirkung gegen Karbonatscaling hinweist. Bei DTPMP (diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)) war die Induktionszeit am kürzesten, d.h. es ist nicht so gut geeignet, Karbonatkristalle zu verhindern.

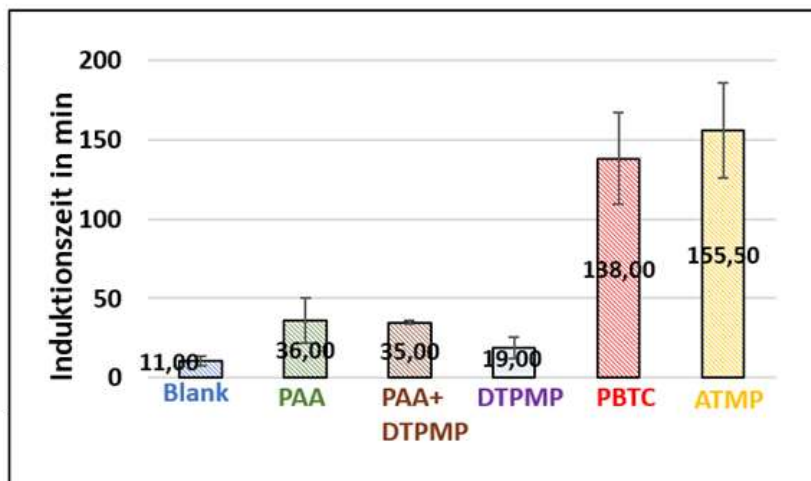


Abbildung 4: Wirksamkeit verschiedener AS gegen 33 mM NaHCO_3 und CaCl_2 bei einer Dosierung von 0,5 mg TS/L; Temperatur 11 °C; Induktionszeit bei Trübungsanstieg von 1 NTU im Becherglas-Rührtest

Eine alternative Testmöglichkeit für das homogene Scaling ist der Schüttelbad-Test (siehe Steckbrief "Test2" in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Eine weitere Bestimmungsmöglichkeit besteht mit dem Dynamic Scale Loop Test (DSL-Test), siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**

Für den Crossflow-Membrantest zur Untersuchung der Wirksamkeit der AS gegenüber heterogenem Scaling wurde eine Technikumsanlage mit einer Membrantestzelle (140 cm^2) mit einer kommerziellen UO-Membran (CR100 von DuPont, ohne Feedspacer) im vollständigen Rezirkulationsmodus bei einer Temperatur von $11 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem konstanten Transmembrandruck von 25 bar betrieben. Die 5 AS wurden auf ihre Wirksamkeit zur Verhinderung von Sulfat- und Karbonatscaling getestet. Sulfat-Experimente wurden mit $25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ und CaCl_2 ($\text{SI}_{\text{CaSO}_4} \approx 0,2$) und Karbonat-Experimente mit 22 mM NaHCO_3 und CaCl_2 ($\text{SI}_{\text{CaCO}_3} \approx 1,09$) durchgeführt. Wie Abbildung 5 zeigt, wies das PAA-AS nach 10 Stunden Betrieb den stabilsten Flux auf und ist damit am besten geeignet, die Kristallisation von CaSO_4 zu verhindern. Wie im Becherglas-Rührtest zeigte PBTC fast keine Wirkung gegenüber dem Test ohne AS, es ist also nicht geeignet, CaSO_4 -Scaling zu verhindern.

Um einen besseren Einblick in die Ablagerungsmechanismen zu erhalten, wurde Menge und Morphologie des Scaling auf den Membranen nach den Tests mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Obwohl ATMP eine hohe Induktionszeit aufwies (d.h. es konnte die Keimbildung gut verzögern), war es nicht geeignet, weiteres Kristallwachstum zu verhindern, sodass der Flux schneller abnahm und mehr Kristalle auf der Oberfläche entstanden als mit DTPMP.

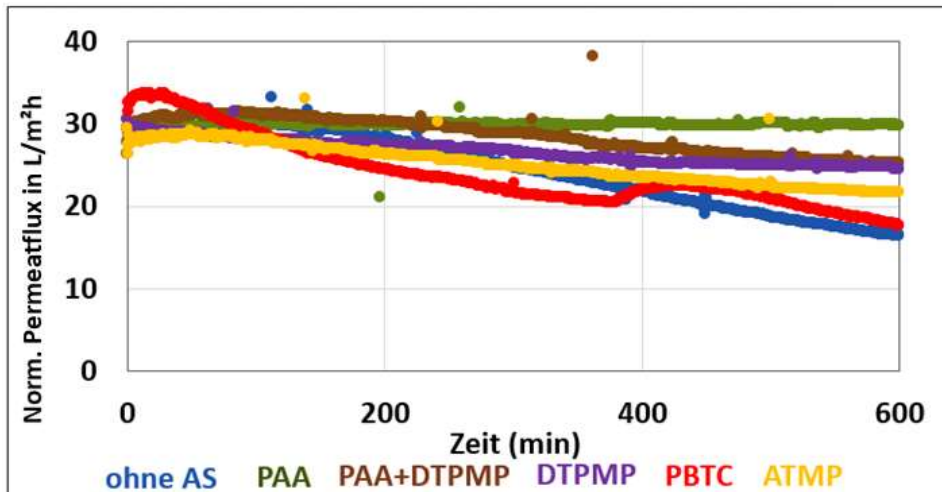


Abbildung 5: Fluxverhalten bei $0,1 \text{ ms}^{-1}$ mit 25 mM Sulfat-Feed und 0,5 mg TS/L AS im Rezirkulationsmodus, bei TMP 25 bar und Temperatur $11 \text{ }^\circ\text{C}$ (geringe Abweichungen des Permeatflux-Startwertes zwecks Vergleichbarkeit arithmetisch korrigiert)

Die Wirkung der AS gegenüber Karbonatscaling wurde entsprechend im Crossflow-Membran-test mittels der Fluxabnahme bewertet. Wie in Abbildung 6 zu erkennen, zeigte der Versuch ohne AS anfangs einen schnellen Flussrückgang, der allerdings nicht so drastisch ausfiel wie bei der Sulfatlösung. Die Wirksamkeit von AS wurde bei einer Dosierung von 0,5 mg TS/L getestet. Die phosphonatbasierten AS ATMP und PBTC zeigten einen stabilen Flux, was mit dem Ergebnis des Becherglas-Rührtests übereinstimmt. PAA- und PAA+DTPMP-basierte AS zeigten interessanterweise auch einen stabilen Flux nach 10 Stunden, obwohl sie eine kurze Induktionszeit aufweisen. Mikroskopische Aufnahmen der Membranen zeigten, dass diese AS starke Dispersionseigenschaften für Karbonatkristalle haben – d.h., obwohl die Kristallisation recht schnell erfolgt, werden die Kristalle durch die AS dispergiert und bleiben in der Lösung suspendiert, anstatt sich auf der Membran abzulagern und einen Fluxabfall zu verursachen.

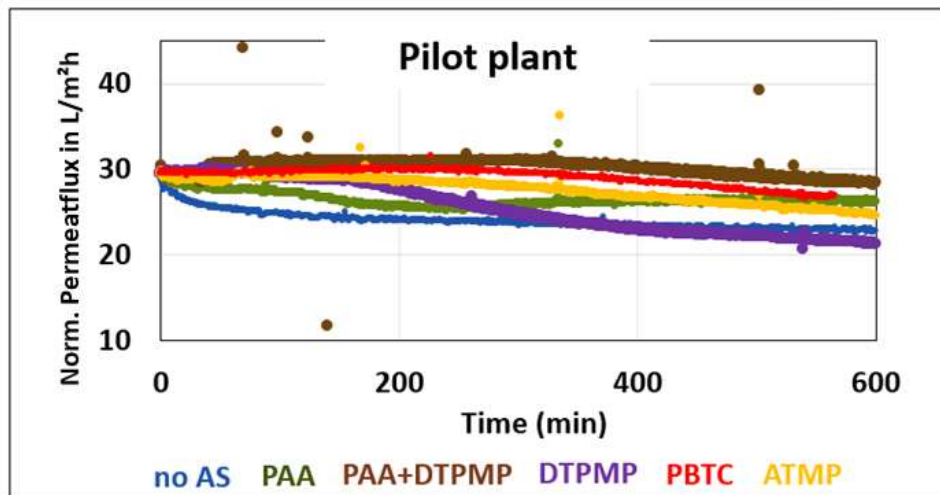


Abbildung 6: Fluxverhalten bei $0,1 \text{ ms}^{-1}$ mit 22 mM Carbonat-Feed und $0,5 \text{ mg TS/L}$ AS im Rezirkulationsmodus, bei TMP 25 bar und Temperatur $11 \text{ }^\circ\text{C}$ (geringe Abweichungen des Permeatflux-Startwertes zwecks Vergleichbarkeit arithmetisch korrigiert)

Parallel wurde ein Deadend-Membrantest ("Test 4") entwickelt und zur Bewertung der AS eingesetzt. Der Test ist einfacher durchführbar, aber die Ergebnisse sind weniger aussagekräftig als aus dem Crossflow-Membrantest. Weiterhin wurde der DSL-Test im Vergleich durchgeführt, für den aufwändige Messgeräte kommerziell erhältlich sind. Für die Anwendung AS für Membranfiltration erscheint der DSL-Test nicht vorteilhaft, weil die Gerätekosten hoch sind und die Genauigkeit der Scaling-Erkennung begrenzt ist.

II.2.1.3 Geeignete Tests zur Antiscalant-Auswahl

Eine Übersicht über die fünf Tests zur AS-Auswahl liefert die folgende Tabelle 3. Die genaue Vorgehensweise für alle Tests ist in Steckbriefen zusammengestellt (siehe Anhang 10).

Tabelle 3: Übersicht der Tests zur AS-Auswahl mit Vor- und Nachteilen

	Becherglas- Rührtest	Schüttelbad-Test	DSL-Test	Deadend-Membrantest	Crossflow-Membrantest
Erfasste Art des Scaling	Vorwiegend homogenes Scaling		Vorwiegend heterogenes Scaling	Homogenes und heterogenes Scaling	
Bewertungsparameter	Induktionszeit (Trübungsanstieg 1 NTU)	Calciumstabilisierung	Zeit bis Druckanstieg 2 psi in Kapillare	Permeatflux-Abfall um 50 %	Permeatflux-Abfall, z.B. um 15 %
Zeitaufwand	2 – 6 h	4 - 8 h	1 - 5 h	1 - 4 h	3 - 24 h
Zusatzinformation	Kristallisationszeit (Trübungsanstieg 200 NTU)		Temperatureinfluss		REM-Untersuchung des Scaling auf Membran
Eignung für Scalingsalze	CaSO ₄ , CaCO ₃	CaSO ₄ , bei CaCO ₃ evtl. zu lange Versuchszeit	CaSO ₄ , CaCO ₃	CaSO ₄ , teilw. CaCO ₃	CaSO ₄ , CaCO ₃
Vorteile	Einfacher Versuchsaufbau	Einfacher Versuchsaufbau	Schneller Test. Mit entspr. Kapillarenmaterial kann Einfluss der Oberfläche auf heterogene Kristallisation erfasst werden.	Einfacher Versuchsaufbau, schneller Test durch Dead-End Betrieb. Membran und Druck der realen Anwendung werden getestet.	Nah an realer Anwendung durch Membran im Crossflow-Betrieb, Berücksichtigung von Konzentrationspolarisation (Hauptursache für Scaling)
Nachteile	Für reproduzierbare Messungen gute Reinigung und identische hydrodynamische Bedingungen notwendig.	Niedrige Temperaturen (ca. 10 °C) führen zu langen Testzeiten. Temperatur oder Konzentration dann höher zu wählen.	Hohe Anschaffungskosten für DSL Gerät, Reinigung der Kapillare bei CaSO ₄ problematisch.	Nicht temperierbar, Auswertung bei CaCO ₃ Scaling schwierig, Genauigkeit abhängig von Permeatfluss-Messung.	Aufwändiger Versuchsaufbau, zeitaufwendiger Test.
Einschränkungen	Nicht repräsentativ für reale Membranfiltrationsbedingungen.			Schlechte Unterscheidung zwischen Antiscalants mit ähnlicher Leistung.	Überschätzung des Bedarfs an Antiscalant durch Rezirkulation des Wassers im Test.
Aussagekraft	Optimal für Auswahl von Antiscalants und Dosierung	Einfacher Test für Auswahl von Antiscalants und Dosierung	Aussagekraft schlechter als Crossflow-Membrantest	Aussagekraft schlechter als Crossflow-Membrantest	Test bei realitätsnahen Bedingungen, Verifizierung der Antiscalant-Auswahl aus Batch-Tests

II.2.2 Bewertung des Verhaltens von Antiscalants im Aufbereitungsprozess

II.2.2.1 Analytische Untersuchungen

Zur Charakterisierung von technischen AS wurde eine Kombination von elementspezifischer IC-ICP-MS- (und hochauflösender IC-ESI-TOF-Analytik nach einer einheitlichen anionenchromatographischen Trennung angewandt (Happel et al. 2017). Für die Spurenanalytik der Phosphonate wurde die bereits am TZW etablierte IC-ESI-MS/MS-Methode eingesetzt (Armbruster et al. 2020). Analoge Methoden wurden im Rahmen des Projekts für Polyacrylsäuren etabliert.

Die analytische Trennung erfolgte auf einem Ionenchromatographen (ICS-5000, ThermoFisher Scientific) mittels einer Anionentauschersäule (IonPac AS16 RFIC, 2 mm x 250 mm, ThermoFisher Scientific) mit Vorsäule (IonPac AG16 RFIC, 2 mm x 50 mm, ThermoFisher Scientific). Die Detektion erfolgte nach elektrochemischer Suppression mittels Membranmodul (AERS 500, 2 mm, ThermoFisher Scientific). Als Regenerent diente Reinstwasser. Als Eluent wurden Natriumhydroxidlösung (120 mmol/L; Eluent B) und Reinstwasser (Eluent A) bei einer Flussrate von 0,25 mL/min verwendet. Die Analytik der Phosphonate erfolgte mittels eines Gradienten von 18 mmol/L bis 120 mmol/L Natronlauge über 25 min bei einem Injektionsvolumen von 25 µL (BG: 1 µg/L) bzw. 500 µL (BG: 0,1 µg/L). Für die Acrylate wurde ein Gradient von 100% Reinstwasser bis 160 mmol/L Natronlauge über 50 min bei einem Injektionsvolumen von 100 µL eingesetzt.

Die Phosphor- und schwefelspezifische Detektion erfolgte auf einem ICP-QQQ-MS System (8900; Agilent Technologies) mittels folgender Massenübergänge: $[^{31}\text{P}]^+$ auf $[\text{PO}]^+$ (Phosphormonoxid, m/z 47) bzw. $[^{32}\text{S}]^+$ auf $[\text{SO}]^+$ (Schwefelmonoxid, m/z 48) unter Heißplasmabedingungen (RF Power: 1550 W) und Sauerstoff als Reaktionsgas. Zur Quantifizierung diente eine externe Kalibrierung mittels Phosphor- und Schwefelmultistandard. Die Bestimmungsgrenzen lagen bei 1 µg/L Phosphor und 10 µg/L Schwefel. Bekannte und unbekannte Verbindungen wurden den Schwefel- bzw. Phosphorsignalen mittels analoger Chromatographie gekoppelt mit hochauflösender ESI-QTOF Detektion zugeordnet.

Die Identifizierung der Inhaltsstoffe technischer AS erfolgte durch hochauflösende ESI-QTOF Detektion (6540 UHD Accurate-Mass; Agilent Technologies) im negativen Ionisierungsmodus. Mittels dieser Technik können die exakten monoisotopischen Massen, die Isotopenmuster sowie Fragmentionenspektren von Stoffen erfasst werden. Hieraus können Informationen über

mögliche Summenformeln sowie zur chemischen Struktur erhalten werden, die der Identifizierung bekannter Stoffe (anhand des Vergleichs mit Referenzstandards) sowie der Charakterisierung unbekannter Stoffe dienen. Im Falle der technischen Phosphonate waren die Nebenbestandteile durch frühere Arbeiten bereits bekannt (Happel et al., 2017). Sofern keine Referenzstandards verfügbar sind, können durch diese Methode jedoch keine quantitativen Daten generiert werden. Durch die kombinierte Auswertung von IC-ICP-MS- und IC-ESI-QTOF-Daten konnten die Gehalte von Schwefel- und Phosphorverbindungen ohne Verfügbarkeit von Referenzstandards auf indirekte Weise bestimmt werden.

Die Spurenanalytik der Phosphonate und Polyacrylate erfolgte auf einem Quad™ System (5500, SCIEX) im negativen Ionisierungsmodus nach einer für die Phosphonatanalytik bereits etablierten Methode (Armbruster et al., 2020). Isotopenmarkierte Phosphonate dienten der Korrektur von Matrixeffekten sowie methoden- und systembedingter Drift. Diese Methode wurde im Rahmen des Projekts für die Quantifizierung der Polyacrylate erweitert. Ferner wurden isotopenmarkierte interne Standards mittels Mercaptoethanol-D₄ synthetisiert.

II.2.2.2 Charakterisierung von Polyacrylsäuren und Identifizierung von Wirkstoffen und Nebenbestandteilen

Die Untersuchungen zeigten, dass die in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Polyacrylsäuren eine schwefelhaltige Kopfgruppe tragen und sich aus relativ kurzkettigen Polymermolekülen zusammensetzen. Der Schwefel entstammt dem bei der Synthese beigesezten Regulator (z. B. Sulfit oder Mercaptoethanol). Durch ihn wird die durchschnittliche Molgewichtsverteilung des Polymers statistisch gesteuert. Dabei tritt der Regulator als Kopfgruppe in die Polyacrylatmoleküle ein. Über diesen kann der Schwefelgehalt einzelner oder gruppierter Polymereinheiten via ICP-Analyse bestimmt werden. Mittels qualitativer TOF-Analyse lassen sich die entsprechenden molekularen Massen ermitteln. Durch die mittels beider Methoden erlangten Daten kann so der Substanzgehalt der Bestandteile von Polyacrylaten berechnet werden.

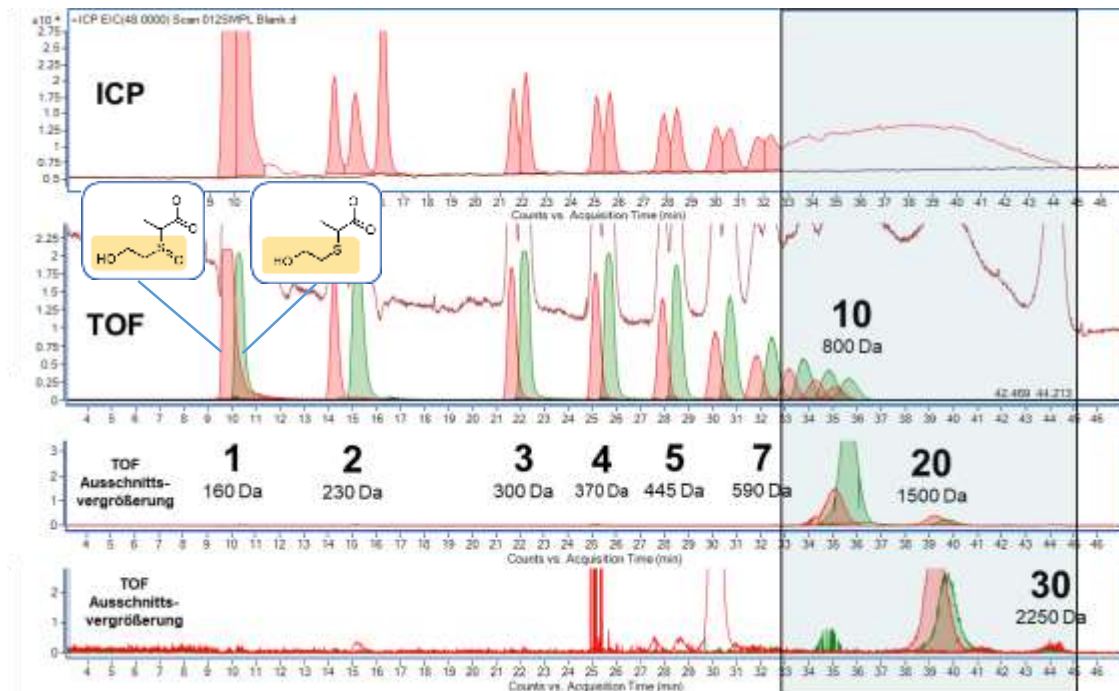


Abbildung 7: Charakterisierung von TP Polyacrylsäure 2 mittels kombinierter Auswertung von quantitativen ICP- (oben) und qualitativen TOF-Daten (unten). Markierter Bereich: Näherungsweise Charakterisierung ab Einheit 7 aufgrund verschmolzener ICP-Signale. Strukturformeln sind beispielhaft für beide Oxidationsstufen der kleinsten Einheit A1 dargestellt.

Die Polyacrylatmoleküle in dem technischen Produkt (TP) Polyacrylsäure 2 weisen eine Mercaptoethanol-Kopfgruppe auf, die in zwei Oxidationszuständen vorliegen kann. Die in den technischen Produkten vorliegenden Signalaare aus oxidierte und reduzierte Form können bis sieben Acrylsäureeinheiten (A7) als chromatographische Einzelsignale erfasst werden. Ab A8 sind die Signale verschmolzen. Anhand der durch die IC-ESI-TOF Messungen bekannten Retentionszeiten konnten die Gehalte näherungsweise als Summenparameter bestimmt werden. Durch Zusammenfassung in immer größer werdenden Gruppen können Polymermoleküle bis zu einer Masse von >9000 Da erfasst werden. In Abbildung 8 ist die Zusammensetzung des technischen Produktes Polyacrylsäure 2 gegenüber einem Polyacrylatstandard von Merck mit der Angabe »1200 Da« dargestellt. Bei beiden ist die kleinste Einheit sowohl bezüglich der Konzentration (Anzahl), des Gehalts (rund 20 g/L) sowie dem Beitrag zum Schwefel- und Kohlenstoffgehalt überproportional stark vertreten. Beim Standard wurde der zweithöchste Gehalt von 15,6 g/L für A8 (650 Da) ermittelt; beim technischen Produkt ist es A6 (520 Da) mit 8,5 g/L. Bei beiden lassen sich Acrylatmoleküle bis in einen Bereich von >9000 Da nachweisen, jedoch verringert sich der absolute Anteil zunehmend. Es sei hier darauf verwiesen, dass das durchschnittliche Molekulargewicht eines Polymers nicht durch das Molekül mit der höchsten Konzentration bzw. dem höchsten Gehalt definiert ist, sondern die Gesamtheit der Größenverteilung reflektiert. Insgesamt fällt das durchschnittliche Molekulargewicht

des technischen Produktes geringfügig niedriger als als das des Standards. Als Gesamtacrylatgehalte wurden 460 g/L für den Standard und 250 g/L für das technische Produkt ermittelt. Im Vergleich zum Gesamtacrylat enthält das technische Produkt somit einen rund zweifach höheren Anteil an A1.

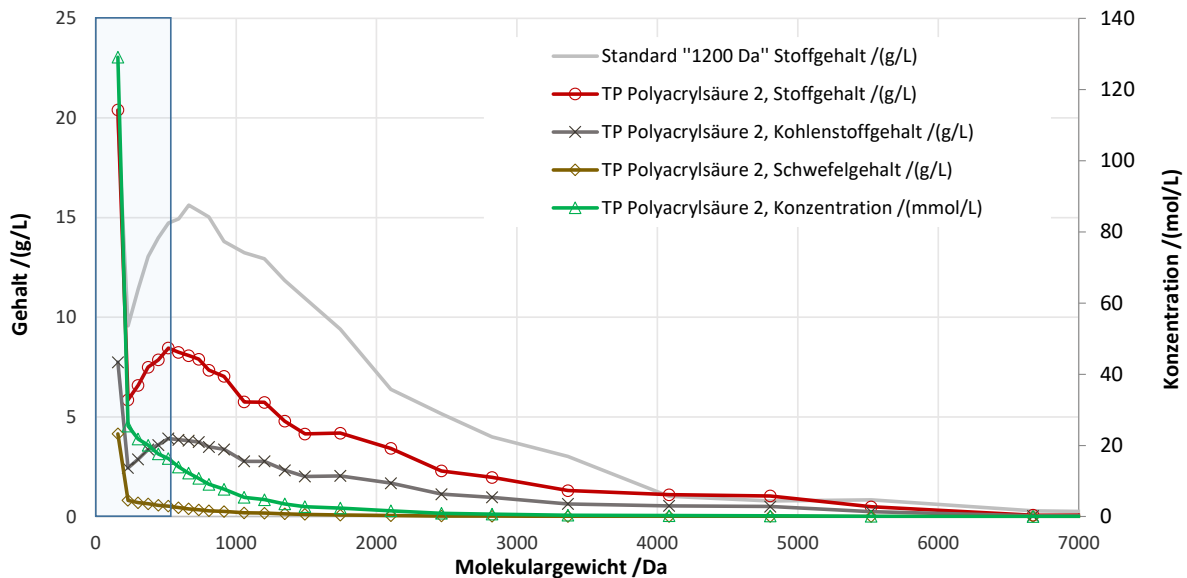


Abbildung 8: Verteilungsprofile des TP Polyacrylsäure 2 im Vergleich zu einem Acrylatstandard (Merck) mit 1200 Da nominalem Molekulargewicht (graue Kurve). Markierter Bereich: Quantifizierung via Einzelsignalen; Übrige Werte: Näherungsweise Quantifizierung über Zusammenfassung in Gruppen

Eine entsprechende Charakterisierung der Acrylate mit Sulfonsäure-Kopfgruppe in einem technischen Produkt mit den Nominalwirkstoffen Polyacrylsäure und DTPMP war aufgrund von Interferenzen mit den Phosphonatbestandteilen (DTPMP und DTPMP-ähnliche phosphororganische Nebenbestandteile) nicht möglich. Das als $[SO^+]$ detektierte Schwefelsignal wird vermutlich durch $[P^{17}O^+]$ überlagert. Beide Ionen weisen ein Masse-zu-Ladungsverhältnis von 48 auf. Das natürliche Sauerstoffisotop ^{17}O macht einen Anteil von lediglich 0,04% aus, jedoch ist die Empfindlichkeit der Schwefeldetektion um Größenordnungen niedriger als die der Phosphordetektion. Die Schwefelsignale werden überlagert. Darüber hinaus enthält das Mischprodukt nur schätzungsweise ein Zehntel so viel Acrylat wie das technische Produkt mit Polyacrylsäure.

Abgesehen von der Isethionsäure, die bei der Synthese des Acrylats im technischen Produkt mit Polyacrylsäure als Nebenprodukt aus Mercaptoethanol entsteht sowie Spuren von Acrylaten mit doppelter Kopfgruppe, enthalten die technischen Acrylate keine den technischen Phos-

phonaten vergleichbare Menge an schwefelhaltigen Synthesenebenprodukten. Die Herausforderung besteht hier in der Quantifizierung der Vielzahl an Polymerketten unterschiedlicher Länge.

Um die Polyacrylate chemisch zu charakterisieren, um Standards für die Spurenanalytik zu gewinnen sowie um das Scalingverhalten, die Bioverfügbarkeit und die toxikologischen Eigenschaften der kurzen und der langen Acrylsäuremoleküle miteinander zu vergleichen, wurde eine Fraktionierung in lang- und kurzkettige Polymermoleküle durchgeführt. Mittels Methanol und Natriumhydroxid wurde langkettiges Polyacrylat ausgefällt, während kurzkettiges Polyacrylat in Lösung verblieb. Hierbei wurde kein scharfer Schnitt erzeugt, sondern Fraktionen, die entweder überwiegend die kleinen oder überwiegend die großen Moleküle enthielten. Abbildung 9 zeigt die Chromatogramme des technischen Produktes Polyacrylsäure 2 sowie der erhaltenen Fraktionen. In der Kleinfraction befindet sich nahezu die Gesamtmenge an A1 bis A3 (9-23 min), die in der Großfraktion fast vollständig fehlen. In der Großfraktion befindet sich nahezu die Gesamtmenge an Molekülen ab A10. Dazwischen befindet sich ein Übergangsbereich. Der Gehalt von A6 (520 Da) ist in beiden Fraktionen etwa gleich.

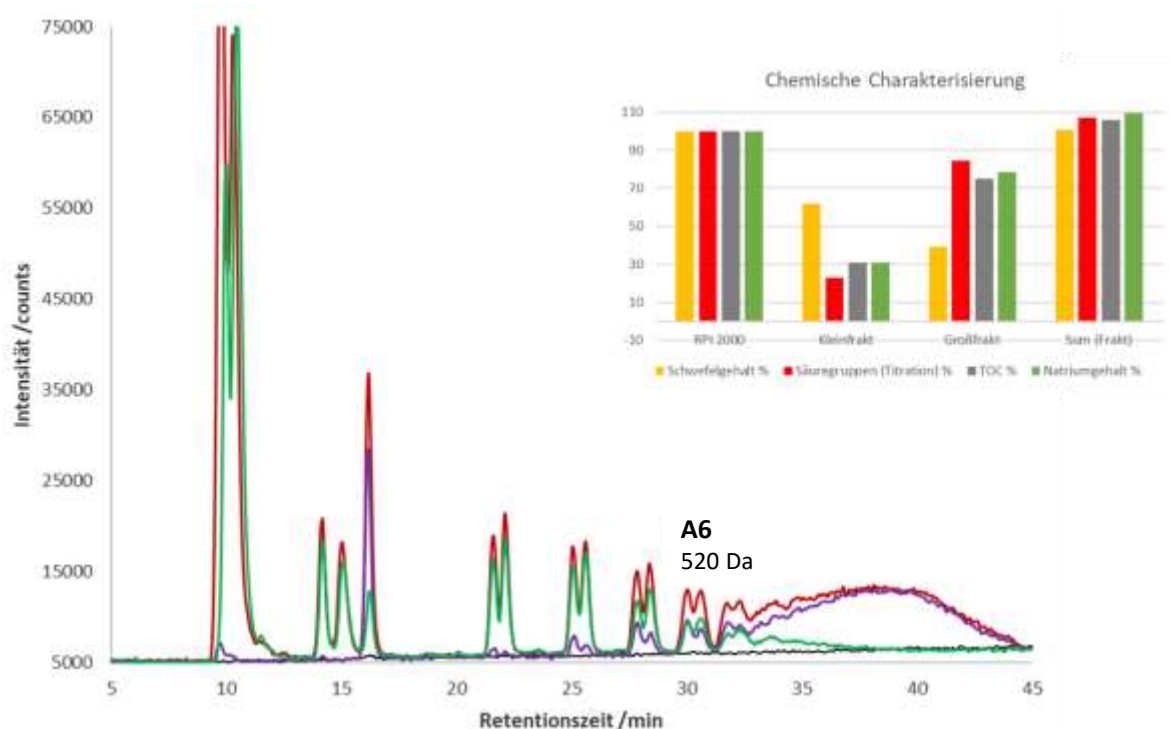


Abbildung 9: ICP-Chromatogramme des TP Polyacrylsäure 2 (rot) sowie der daraus erhaltenen Kleinfraction (grün) und Großfraktion (violett); A6 ist in beiden Fraktionen zu etwa gleichen Anteilen übergegangen.

Die Fraktionen wurden zunächst durch Schwefel-(ICP-OES), Kohlenstoff- (TOC) und Natriumbestimmung (ICP-OES) sowie Säuretitration charakterisiert und mit dem ursprünglichen technischen Produkt Polyacrylsäure 2 verglichen (Diagramme in Abbildung 9). Hiernach wurden

diese den Projektpartnern zwecks Toxizitätsstudien sowie Untersuchungen der AS-Eigenschaften und der Bioverfügbarkeit zur Verfügung gestellt. Die Kleinfraction diente der analytischen Methodenentwicklung. Diese ermöglichte u.a. die Überführung in die einheitlich oxidierte oder reduzierte Form mittels Oxidation bzw. thermischer Zersetzung. Die dadurch herbeigeführte Signalreduktion ermöglichte es auch, basisliniengetrennte Signale bis A9 zu erfassen. Insbesondere bei dem in den technischen Produkten Polyacrylsäure und DTPMP vorhandenem Acrylattyp mit Sulfonsäurekopfguppen diente die entsprechende Kleinfraction der Einzelstoffgewinnung mittels Fraktionssammler. Diese wurde aus einem langkettigeren Polyacrylsäurestandard gewonnen (Mw 8000; Merck).

Mit dem Ziel technische AS-Produkte auf Polyacrylsäurebasis in den Teilströmen von UO-Prozessen zu bilanzieren, wurde eine empfindliche Tandem-MS-Analytik für Acrylsäurepolymere entwickelt. Isotopenmarkierte Acrylsäuren wurden synthetisiert und als interner Standard in die Methode implementiert. Nach Optimierung der chromatographischen Methode wurden Bestimmungsgrenzen im Bereich um 50 ng/L für A1 und um 10 ng/L für A2 bis A9 (222 Da bzw. 238 Da bis 726 Da bzw. 742 Da für die reduzierte und oxidierte Form) erreicht. Dies entspricht einer ca. 2000-fach geringeren Konzentration im Vergleich zu einer typischen Feed-Dosierung von 2 mL/m³ technisches Produkt Polyacrylsäure 2 und deckt den Bereich über A6 hinaus ab, welche den höchsten Gehalt im Antiscalant aufweist.

Über die präzise Quantifizierung des Sulfoxid-Subtyps bis zu A9 (741 Da) hinaus, kann bis zu A15 (1173 Da) näherungsweise quantifiziert werden. Abbildung 10 gibt die Polymeranalytik via Tandem-MS Detektion im Vergleich zum Gehalt der jeweiligen Polymerketten im technischen Produkt Polyacrylsäure wieder.

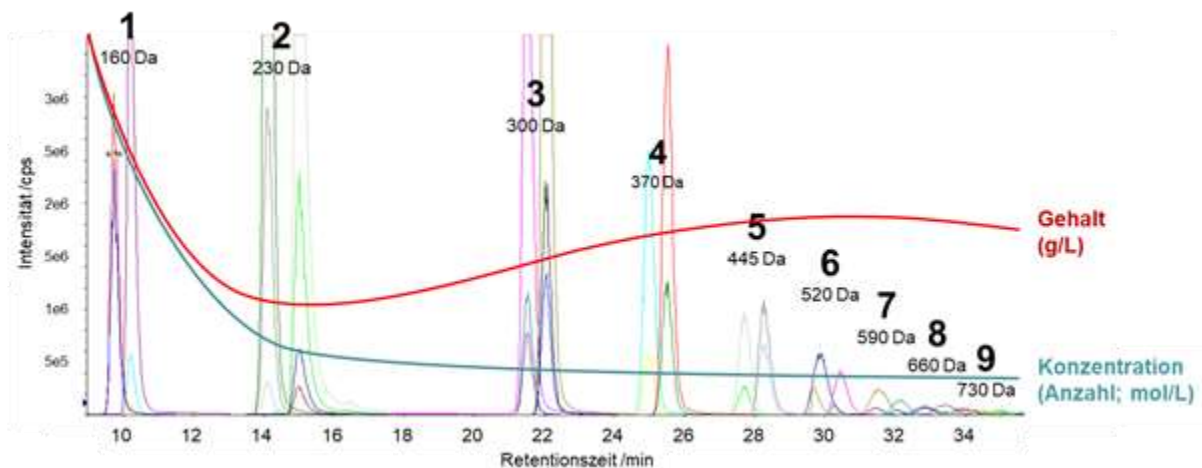


Abbildung 10: Detektion von Polyacrylaten mittels Tandem-MS (AS1 bis AS9) zusammen mit Andeutung der im TP Acrylsäure 2 tatsächlich vorliegenden Polymerverteilung (Gehalt und Konzentration)

Für den Sulfonsäure-Acrylattyp wurden Bestimmungsgrenzen von 50 ng/L für A2-A6 ermittelt. Für A1 traten jedoch starke Überbefunde auf. Dies liegt vermutlich daran, dass der isotonenmarkierte Mercaptoethanol-Acrylattyp auch hier als Interner Standard diente. Bezüglich A1 unterschieden sich die Retentionzeiten jedoch deutlich. Für die Etablierung einer umfassenden Spurenanalytik für diesen Acrylattyp müsste ein entsprechender interner Standard mit Sulfonsäure-Kopfgruppe synthetisiert werden.

II.2.2.3 Identifizierung von Wirkstoffen und Nebenbestandteilen in technischen Produkten auf Phosphonat-Basis

Untersucht wurden vier handelsübliche technische Produkte mit den Nominalwirkstoffen DTPMP, ATMP und PBTC sowie einem Mischprodukt Polyacrylsäure und DTPMP. Zur Quantifizierung der phosphorhaltigen Bestandteile wurde ein bereits etabliertes Verfahren unter kombinierter Auswertung von IC-ICP-MS und IC-ESI-QTOF angewandt (Happel et al., 2017). Die festgestellten Gehalte an Nominalverbindungen sowie deren relativer Beitrag zum Gesamtphosphor sind in Tabelle 4 aufgeführt. Graphisch dargestellt sind die absoluten und relativen Zusammensetzungen der untersuchten Produkte, einschließlich deren phosphorhaltiger Nebenbestandteile, in Abbildung 11 und Abbildung 12.

Tabelle 4: Gehalt an Nominalsubstanz in technischen AS sowie deren Beitrag zum Gesamtphosphor

Technisches Produkt		ATMP	PBTC	DTPMP	DTPMP und Polyacrylsäure
Gehalt an Nominalsubstanz	g/L	247.8	572.2	78.2	75.2
Relativer Beitrag zum Gesamtphosphor	%	76.4	78.3	34.7	38.2

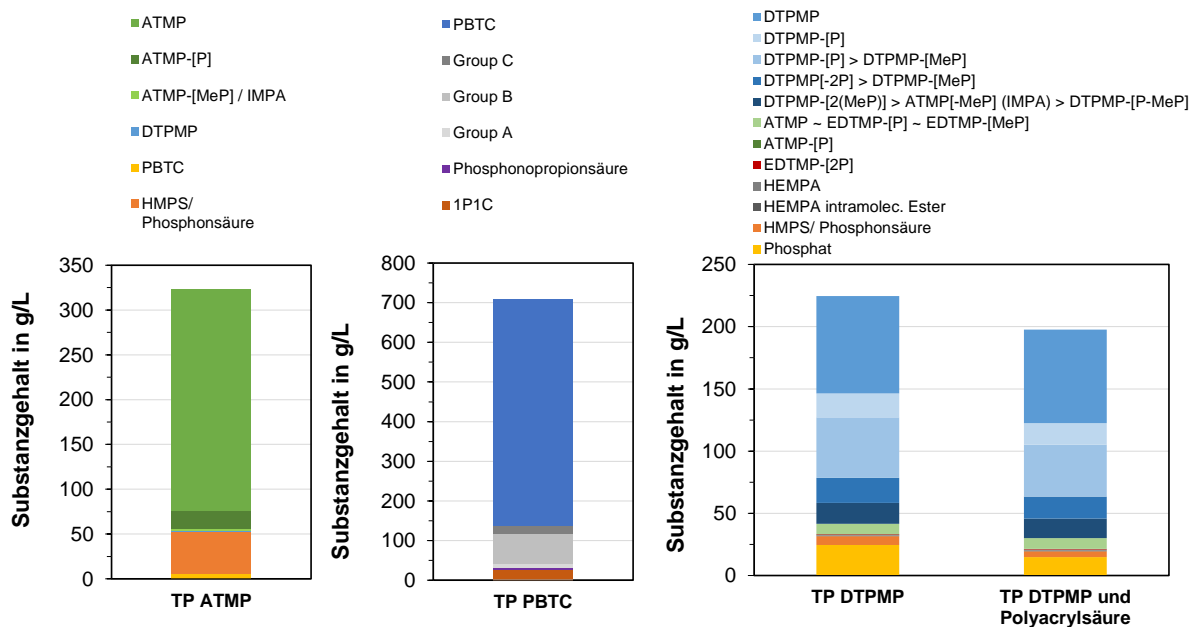


Abbildung 11: Absolute Gehalte an Nominalwirkstoffen und phosphorhaltigen Nebenbestandteilen in den untersuchten AS

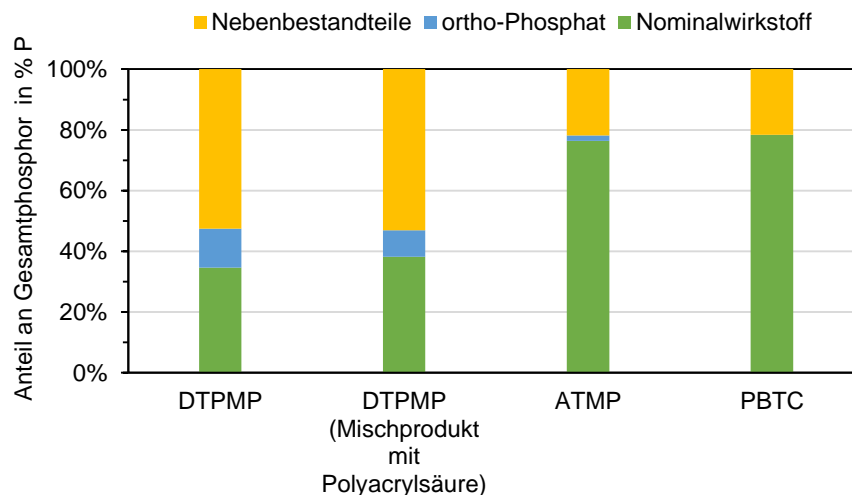


Abbildung 12: Relative Zusammensetzung der AS hinsichtlich des Beitrags der Inhaltsstoffe zum Gesamtphosphor

Im Vergleich zu den in einer frühen Studie untersuchten AS (Happel et al., 2017), weisen die in KonTriSol charakterisierten phosphonatbasierten AS vergleichbare qualitative und quantitative Zusammensetzungen auf. Außerdem wiesen die ATMP- und PBTC-basierten Produkte geringere Anteile an phosphorhaltigen Nebenbestandteilen im Verhältnis zum Nominalwirkstoff auf. So enthält das technische Produkt DTPMP 78,2 g/L DTPMP in der aktuellen Studie vs. 23,4 g/L bis 89,2 g/L in der früheren Studie (5 untersuchte Chargen). Analog verhält es sich mit dem Beitrag des Nominalwirkstoffs zum Gesamtphosphor: 34,7% in der aktuellen Probe vs. 34,7% bis 44% in der früheren Studie.

Das technische Produkt DTPMP und Polyacrylsäure enthält 75,2 g/L Nominalwirkstoff mit 38,2% Beitrag zum Gesamtphosphor in der aktuellen Studie vs. 56 g/L und 39,4% in der früheren Studie. In dieser wurde nur eine Probe untersucht.

Das technische Produkt ATMP enthält 247,8 g/L Nominalwirkstoff mit 76,4% Beitrag zum Gesamtphosphor in der aktuellen Studie vs. 205,6 g/L und 211,8 g/L Nominalwirkstoff in der früheren Studie mit 78,1% und 78,5% Beitrag zum Gesamtphosphor (zwei untersuchte Chargen).

Das technische Produkt PBTC enthält 572,2 g/L Nominalwirkstoff mit 78,3% Beitrag zum Gesamtphosphor in der aktuellen Studie vs. 516,6 g/L und 83% in der früheren Studie (eine untersuchte Probe).

II.2.2.4 Precursorwirkung von Antiscalants

Um zu prüfen, ob bei der Reaktion von Phosphonsäure basierten Antiscalantwirkstoffen mit Desinfektionsmitteln die Verbindung Aminomethylenphosphonsäure (AMPA) entstehen kann, wurden Laborversuche mit technischen Produkten auf Basis von DTPMP und ATMP und den Desinfektionsmitteln Chlor, Chlordioxid und Ozon durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit Karlsruher Trinkwasser als Wassermatrix bei 12 °C und einem pH-Wert von 7,3 durchgeführt. Der dotierte Gehalt an Antiscalantwirkstoff im Wasser betrug ca. 10 µg/L. Damit wurde ein vergleichsweise hoher Membranschlupf der Antiscalantwirkstoffe im Wasserwerk simuliert. Einzelne Messungen in Permeaten von UO-Anlagen (vgl. Kapitel II.2.2.6) zeigen, dass bereits im Permeat der Anlagen der Gehalt an Antiscalantwirkstoff um etwa den Faktor 5 bis 10 niedriger als 10 µg/L ist. Der AMPA-Gehalt in der Reaktionslösung wurde bei verschiedenen Reaktionszeiten bestimmt. Die Bestimmungsgrenze für AMPA lag bei 0,01 µg/L.

In Abbildung sind am Beispiel der Reaktion von Chlor mit einem technischen Produkt (TP) auf Basis von DTPMP sowie auf Basis von ATMP die gemessenen AMPA-Gehalte bei Chlorzugaben von 0,1 und 0,3 mg/L dargestellt. Die zu Versuchsbeginn im Wasser nachgewiesenen Gehalte an Antiscalantwirkstoff lagen zwischen 8 und 14 µg/L.

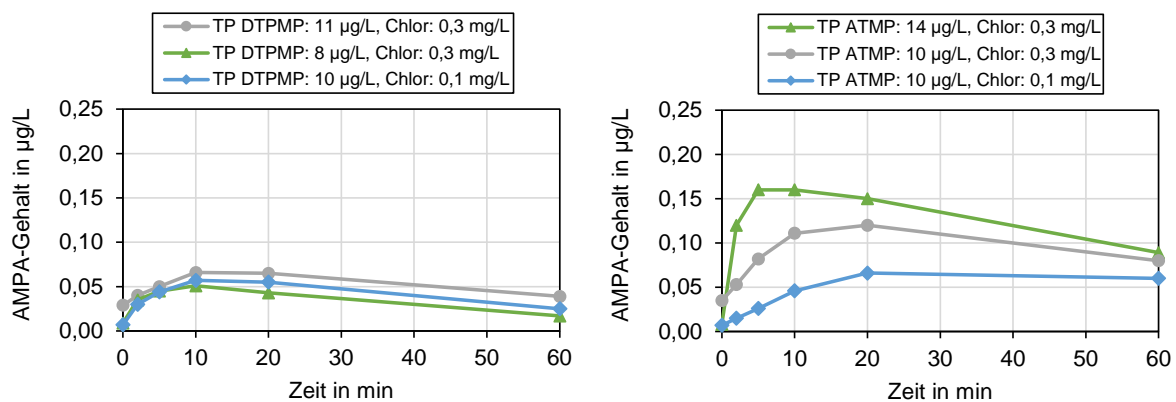


Abbildung 13: AMPA-Bildung bei der Reaktion von Chlor mit technischen Produkten auf Basis von DTPMP (links) und ATMP (rechts)

Abbildung 13 zeigt, dass bei der Reaktion des technischen Produkts auf Basis von ATMP (rechte Grafik) tendenziell ein höherer AMPA-Gehalt festgestellt wurde als beim technischen Produkt Basis von DTPMP (linke Grafik). Der AMPA-Gehalt lag nach der Reaktion mit dem technischen Produkt auf DTPMP-Basis stets unter 0,1 µg/L, während beim technischen Produkt auf ATMP-Basis bei einer hohen Chlorzugabe von 0,3 mg/L ein etwas höherer AMPA-Gehalt von über 0,1 µg/L festgestellt wurde. Insbesondere bei der Reaktion mit dem technischen Produkt auf ATMP-Basis wurde bei einer höheren Chlorzugabemenge mehr AMPA gebildet.

Technische Antiscalant-Produkte enthalten neben dem nominalen Wirkstoff weitere phosphorhaltige Nebenbestandteile (vgl. Kapitel II.2.2.3), die ebenfalls potentielle Vorläufersubstanzen für die AMPA-Bildung darstellen können. Um zu prüfen, ob durch die phosphorhaltigen Nebenbestandteile tendenziell höhere oder niedrigere AMPA-Gehalte zu erwarten sind, wurden weitere Versuche mit dem Reinstoff DTPMP und dem Produkt auf DTPMP-Basis bei gleicher Ausgangsmenge an potentiellen Vorläufern wie bei den technischen Produkten auf DTPMP- bzw. ATMP-Basis durchgeführt. Dies wurde näherungsweise durch einen gleichen Gesamtgehalt an Phosphor in der Ausgangslösung von ca. 7 bis 9 µg/L erreicht. Der AMPA-Gehalt nach verschiedenen Reaktionszeiten ist in Abbildung dargestellt. Bei der Reaktion des Reinstoffes DTPMP mit Chlor wurde mehr AMPA gebildet als bei der Reaktion mit dem technischen Produkt auf DTPMP-Basis, während bei dem technischen Produkt auf ATMP-Basis wiederum höhere AMPA-Gehalte festgestellt wurden.

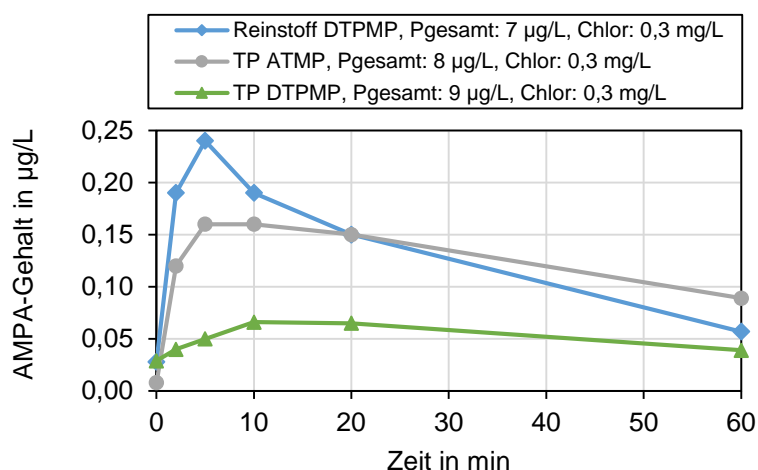


Abbildung 14: AMPA-Bildung bei der Reaktion von Chlor mit Antiscalantwirkstoffen bei gleichem Gehalt an potentiellen Vorläufersubstanzen

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur AMPA-Bildung bei der Reaktion von Antiscalants mit Ozon sind im Anhang 2 dargestellt. Bei der Reaktion von Ozon mit den technischen Produkten auf DTPMP- und ATMP-Basis sowie mit dem Reinstoff DTPMP wurden innerhalb der ersten 2 bis 5 min Reaktionszeit vergleichsweise hohe AMPA-Gehalte im Bereich von 0,4 bis 1,7 µg/L festgestellt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 min lagen die AMPA-Gehalte unter 0,1 µg/L. Die höchsten AMPA-Gehalte wurden bei der Reaktion mit dem technischen Produkt auf ATMP-Basis nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur AMPA-Bildung bei der Reaktion von Antiscalants mit Chlordioxid sind im Anhang 2 dargestellt. Bei der Reaktion von 0,2 mg/L Chlordioxid mit den technischen Produkten auf Basis von DTPMP und ATMP sowie auch mit dem Reinstoff

DTPMP wurden erst nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten AMPA-Gehalte deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/L nachgewiesen. Bei deutlich längeren Reaktionszeiten von bis zu 48 Stunden und einer Chlordioxidzugabe von 0,2 mg/L wurde AMPA in geringen Konzentrationen nachgewiesen, die stets unter 0,1 µg/L lagen.

Die Abnahme der AMPA-Gehalte im weiteren Reaktionsverlauf bei der Reaktion mit Chlor, Ozon und Chlordioxid zeigt, dass das gebildete AMPA mit den Desinfektionsmitteln weiter reagiert. Dies wurde auch in Versuchen zur Reaktion des Reinstoffes AMPA mit den einzelnen Desinfektionsmitteln nachgewiesen (siehe Anhang 2).

Aus den Untersuchungen lassen sich folgende wesentliche Erkenntnisse zur Precursorwirkung von Antiscalantwirkstoffen ableiten:

- Bei der Reaktion der Desinfektionsmittel Chlor, Ozon und Chlordioxid mit technischen Produkten auf Basis von DTPMP und ATMP kann die Verbindung AMPA gebildet werden.
- Eine Bildung von AMPA aus der Verbindung PBTC ist aus strukturellen Gründen nicht möglich, da im Molekül des Antiscalantwirkstoffes PBTC kein Stickstoffatom enthalten ist.
- Hinsichtlich des Bildungspotentials der Antiscalantwirkstoffe für die Bildung von AMPA lässt sich tendenziell die folgende Rangfolge ableiten: ATMP > DTPMP > PBTC.
- Bei gleicher Menge an potentiellen Vorläufersubstanzen wurde bei der Reaktion von Chlor mit dem Reinstoff DTPMP tendenziell mehr AMPA gebildet als bei der Reaktion mit dem technischen Produkt auf DTPMP-Basis. Bei der Reaktion mit Ozon wurde dies nicht beobachtet.
- AMPA ist ein Zwischenprodukt und wird durch die Desinfektionsmittel Chlor, Ozon und Chlordioxid weiter umgesetzt.
- Bei der UV-Bestrahlung der technischen Produkte im Wasser mit Fluenzen zwischen 400 und 1.200 J/m² wurde keine nennenswerte AMPA-Bildung beobachtet (siehe Anhang 2). Die gemessenen Konzentrationen lagen im Bereich der Bestimmungsgrenze.

II.2.2.5 Rückhalt von Antiscalants im Labortest

Mit dem Ziel, das Rückhaltevermögen von NF/UF-Membranen für Antiscalantwirkstoffe zu bestimmen, wurde ein Labortestverfahren entwickelt und der Rückhalt für verschiedene Wirkstoffe an NF/UF-Membranen ermittelt.

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für das Labortestverfahren ist in Abbildung schematisch dargestellt. Ein Foto der Testvorrichtung und der Membrantestzelle ist im Anhang 3 enthalten.

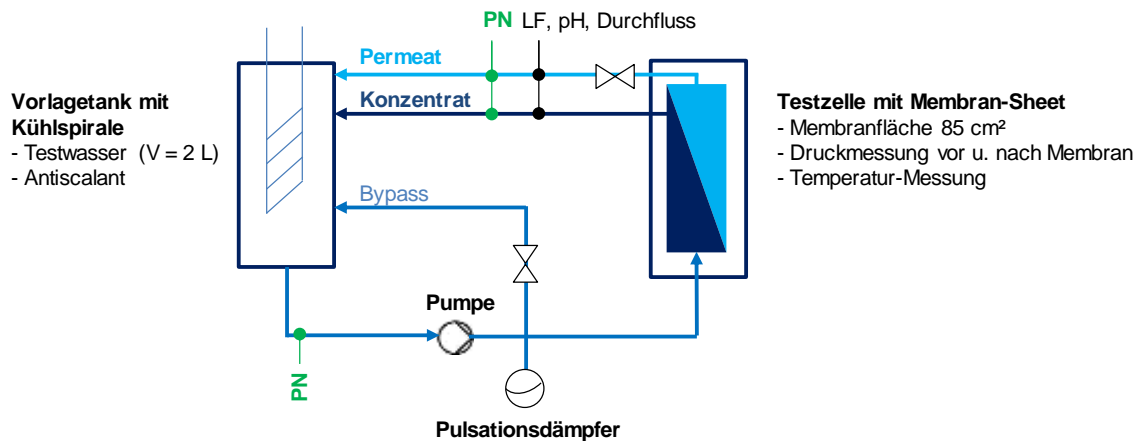


Abbildung 15: Versuchsaufbau des Labortests

Die Versuchsbedingungen für den Labortest und die Strömungsverhältnisse an der Membran wurden entsprechend den mittleren Strömungsverhältnissen in einer typischen UO-Anlage zur Grundwasserenthärtung gewählt. Die Anlage wurde mit einem konstanten Flux von 21 L/m²/h betrieben und das Permeat bzw. Konzentrat wurde in den Vorlagetank zurückgeführt. Die gewählten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5 dargestellt. Wesentliche Betriebsparameter wie der Feeddruck, der Permeat- und Konzentratvolumenstrom sowie die Leitfähigkeit im Permeat und Konzentrat und der pH-Wert im Konzentrat wurden kontinuierlich erfasst.

Tabelle 5: Versuchsbedingungen für den Labortest

Flux	L/m ² /h	21
Überströmgeschwindigkeit	m/s	0,18
Ausbeute	%	1
Dimension Membranspacer	mil	31
Feed-Konzentration Antiscalantwirkstoff	µg/L	1.000
Wassertemperatur	°C	11 – 12

Der Salzurückhalt für NaCl der untersuchten Membranen lag gemäß Herstellerdatenblatt bei 20 bis 40 % für eine offene NF-Membran, bei 97 % für eine dichte NF-Membran und bei 99,3 % für eine UO-Membran. Es wurde versuchstechnisch nachgewiesen, dass der an den Flachmembranen ermittelte NaCl-Rückhalt in der Laborversuchsanlage mit dem NaCl-Rückhalt der

größentechnischen Module gemäß Herstellerdatenblatt vergleichbar ist (vgl. Ergebnisse in Anhang 3).

Untersuchungen zum Rückhalt der Phosphonsäuren

Die für die Untersuchungen verwendeten Antiscalants (technische Produkte mit den Wirkstoffen DTPMP, ATMP, PBTC und Polyacrylsäure) und die eingesetzten Membrantypen sind im Anhang 3 zusammengestellt. Die Untersuchungen wurden mit neuen Membranen in Karlsruher Trinkwasser als Wassermatrix durchgeführt. Der Wirkstoffgehalt wurde im Feed und im Permeat bestimmt und der Rückhalt nach der Formel $1 - c(\text{Permeat})/c(\text{Feed})$ berechnet. Die analytische Bestimmungsgrenze für den Antiscalantwirkstoff lag bei 0,1 µg/L.

Der ermittelte Rückhalt für die Antiscalantwirkstoffe DTPMP, ATMP und PBTC an verschiedenen Membrantypen ist in Abbildung dargestellt. Die gemessenen Gehalte an Antiscalantwirkstoff im Feed und Permeat sind im Anhang 3 zusammengestellt.

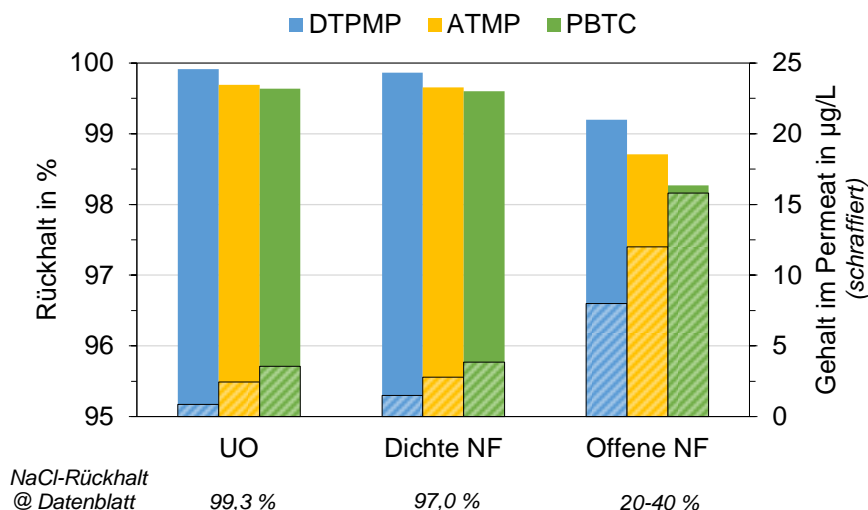


Abbildung 16: Rückhalt von Antiscalantwirkstoffen an unterschiedlichen NF/UO-Membranen und deren Restgehalt im Permeat

Bei dichteren Membranen mit höherem Salzurückhalt wurde erwartungsgemäß ein höherer Rückhalt der Antiscalantwirkstoffe festgestellt. Beim Einsatz einer UO-Membran mit einem NaCl-Rückhalt von 99,3 % wurde für den Antiscalantwirkstoff DTPMP ein Rückhalt von 99,91 % ermittelt. Der Restgehalt an DTPMP im Permeat betrug 0,86 µg/L. Für die Antiscalantwirkstoffe ATMP und PBTC wurde ein geringerer Membranrückhalt von 99,69 % bzw. 99,64 % und ein entsprechend höherer Restgehalt im Permeat ermittelt.

Für die offene NF-Membran mit einem deutlich geringeren NaCl-Rückhalt im Bereich von 20-40 % wurde ein Rückhalt von 99,20 % für DTPMP, 98,71 % für ATMP und 98,27 % für PBTC

ermittelt. Im Permeat wurden vergleichsweise hohe Restgehalte an Antiscalantwirkstoffen nachgewiesen.

Hinsichtlich des Rückhalts der verschiedenen Antiscalantwirkstoffe zeigte sich bei allen drei getesteten Membrantypen der gleiche Trend. Aus den Untersuchungen lässt sich folgende Rangfolge für den Rückhalt der Antiscalantwirkstoffe an NF/UO-Membranen ableiten: DTPMP > ATMP > PBTC. Hinsichtlich des Molekulargewichts und der Molekülgröße ist die Rangfolge schlüssig. Die ermittelten Rückhaltewerte für die einzelnen Antiscalantwirkstoffe sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6: Rückhalt von Antiscalantwirkstoffen an NF/UO-Membranen

	UO	Dichte NF	Offene NF
DTPMP (573 Da)	99,91% (3,1 log)	99,86% (2,9 log)	99,20% (2,1 log)
ATMP (299 Da)	99,69% (2,5 log)	99,66% (2,5 log)	98,71% (1,9 log)
PBTC (270 Da)	99,64% (2,4 log)	99,60% (2,4 log)	98,27% (1,8 log)

Zusätzlich wurde der Rückhalt von DTPMP an der UO-Membran in verschiedenen Wassermatrices bestimmt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie in Tabelle 5, allerdings war der DTPMP-Gehalt im Feed mit 550 bis 710 µg/L etwas geringer und die verwendete Membran wurde vor den Versuchen ca. 14 Monate in einer 0,9 %igen Bisulfidlösung konserviert. Insgesamt wurden vier unterschiedliche Trinkwässer und zwei Modellwässer mit einer Gesamthärte im Bereich von 18 und 46 °dH getestet (siehe Anhang 3 für die Beschaffenheit der einzelnen Wässer und die Ergebnisse).

Der Rückhalt für den Antiscalantwirkstoff DTPMP war mit Werten zwischen 99,70 und 99,82 % (2,5 bis 2,8 log) bei allen getesteten Wässern vergleichbar. Der etwas niedrigere Rückhalt für DTPMP in den Versuchen im Vergleich zu den Werten in Tabelle ist wahrscheinlich auf die längere Lagerzeit der Membran zurückzuführen.

Untersuchungen zum Rückhalt der Polyacrylsäuren

Weiterhin wurden erste Untersuchungen am Labormembranteststand zum Rückhalt von Polyacrylsäuren an den verschiedenen Membrantypen durchgeführt. Aufgrund der eingeschränkten analytischen Erfassbarkeit der Polyacrylate ergibt sich ein Problem bei der Bestimmung des Rückhalts. Während kleine Moleküle die Membran bevorzugt passieren können, steigt der Rückhalt mit ansteigendem Molekulargewicht. Daher kann ein Großteil des Acrylats auf der Permeatseite analytisch erfasst werden, während ein Großteil des Acrylats auf der Feedseite

nicht quantifizierbar ist. Daher beziehen sich die angegebenen Rückhalte stets auf die Summen des analytisch erfassbaren Acrylats. Da auf der Feedseite aber tatsächlich noch ein signifikanter zusätzlicher Anteil an langkettigem Acrylat vorhanden ist, der bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird, sind die Angaben als Mindestrückhalt aufzufassen.

Bei Laborversuchen zum Membrandurchtritt wurde eine Diskriminierung zugunsten der kleinen Polymermoleküle beobachtet. Die Auswertung erfolgte bis sieben Acrylsäureeinheiten (A7), die Feed-Dosierung betrug 3,6 mg/L technisches Produkt Polyacrylsäure 2. Im Falle einer UO-Membran wurden 80 ng/L der kleinsten Polymereinheit A1 im Permeat gefunden. Die Konzentrationen der übrigen Polymereinheiten lagen jeweils unterhalb der Bestimmungsgrenze. Daraus ergab sich ein Gesamtrückhalt von mindestens 99,68 % (2,5 log). Bei einer dichten NF-Membran (Abbildung) konnten alle Polymereinheiten bis A7 im Permeat detektiert werden. Während A1 bis A4 zu jeweils 100 ng/L bis 300 ng/L nachgewiesen wurden, flachten die Verteilungskurven bis A7 (Konzentration nahe der Bestimmungsgrenze) im Vergleich zum eingesetzten Antiscalant deutlich ab. Der Gesamtrückhalt lag bei mindestens 99,62 % (2,4 log). Bei Versuchen mit einer offenen NF-Membran trat eine Diskriminierung zugunsten kurz-kettiger Acrylsäureeinheiten auf, insbesondere zugunsten von A1. Während A1 mit einer Konzentration von 3.000 ng/L im Permeat detektiert wurde (9 % Durchtritt), flachte die Verteilung von A2 (400 ng/L) bis zu A7 (< 200 ng/L; ≤3 % Durchtritt) ab. Der Gesamtrückhalt lag bei mindestens 94,83 % (1,3 log).

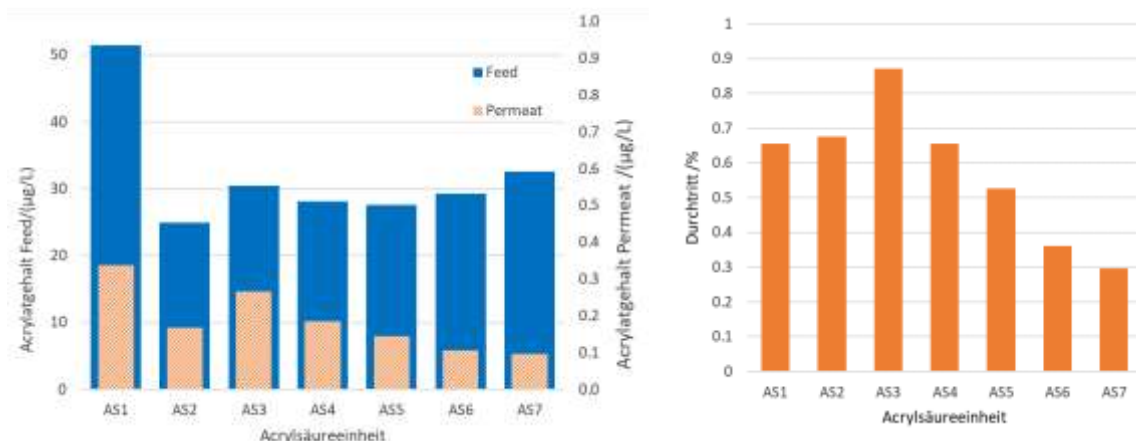


Abbildung 17: Diskriminierung kurz-kettiger Polyacrylsäuren beim Durchtritt durch eine dichte NF-Membran. Links: Absolute Gehalte in Feed und Permeat. Rechts: Durchtritt in Prozent. Oxidierte und reduzierte Form sind jeweils als Summenparameter aufgeführt.

II.2.2.6 Rückhalt von Antiscalants in UO-Anlagen

Neben den Untersuchungen im Labormaßstab sollte weiterhin der Rückhalt von Antiscalantwirkstoffen in großtechnischen UO-Anlagen ermittelt und der Restgehalt an Antiscalantwirkstoff im Permeat bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden insgesamt fünf großtechnische Anlagen beprobt, in denen Antiscalants auf Phosphonsäurebasis eingesetzt werden.

In einzelnen Wasserwerken wurden mehrere UO-Straßen pro Anlage beprobt. Die einzelnen UO-Straßen waren bis auf eine Ausnahme zweistufig ausgeführt und wiesen ein Membranalter zwischen einem und acht Jahren auf. Der eingesetzte Membrantyp war in allen Fällen eine UO-Membran mit einem nominalen NaCl-Rückhalt von ca. 99,3 %. Der Wirkstoffgehalt wurde im Feed nach Zugabe des Antiscalant und im Permeat bzw. Konzentrat der einzelnen Druckstufen sowie in deren Gesamtpermeat bestimmt. Die analytische Bestimmungsgrenze für den Antiscalantwirkstoff lag bei 0,1 µg/L. Der Rückhalt für die einzelnen Druckstufen wurde nach der Formel $1 - c(\text{Permeat})/c(\text{Feed})$ berechnet. Der mittlere Rückhalt für die UO-Straßen entspricht dem Mittelwert des Rückhalts der einzelnen Stufen.

In Tabelle 7 sind die wesentlichen Merkmale der UO-Anlagen, der Gehalt an Antiscalant in den untersuchten Teilströmen und der daraus berechnete Rückhalt zusammengestellt.

Tabelle 7: Wesentliche Merkmale der UO-Anlagen und Rückhaltevermögen für den AS-Wirkstoff

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 Stufe 1, µg/L	0,86	0,66	< 0,1	0,10	0,71	1,2	0,44	1,0	1,3	2,8
Permeat Stufe 2, µg/L	1,1	1,2	< 0,1	0,19	1,5	4,7	1,6	2,0	33*	6,8
Permeat Stufe 3, µg/L				0,36	-					
Permeat gesamt, µg/L	1	0,77	< 0,1	0,11	0,89	2,3	0,83	1,3	11	3,2
Konzentrat Stufe 1, µg/L	640	560	540	570	950	960	930	930	2.000	1.900
Konzentrat Stufe 2, µg/L	1.400	1.500	1.200	890	2.100	2.300	2.100	2.000	2.700	2.700
Konzentrat Stufe 3 in µg/L				1.700						
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

Der mittlere Rückhalt des Antiscalantwirkstoffes in den einzelnen UO-Straßen beträgt 99,57 bis 99,97 % (2,4 bis 3,6 log-Stufen). Der gemessene Restgehalt an AS-Wirkstoff im Gesamtpermeat der einzelnen UO-Straßen liegt im Bereich von < 0,1 bis 3,2 µg/L.

Im Wasserwerk 2 konnte kein Antiscalantwirkstoff im Permeat nachgewiesen werden. Der Rückhalt von 99,97 % wurde mit einem Wirkstoffgehalt im Permeat von 0,1 µg/L (entspricht der analytischen Bestimmungsgrenze) berechnet und ist somit als Mindestrückhalt zu verstehen.

Als Ursache für den vergleichsweise hohen Antiscalantgehalt im Permeat des Wasserwerks 5 kommen grundsätzlich das Membranalter von 7 bis 8 Jahren sowie die bereits erfolgten chemischen Intensivreinigungen der Membran in Betracht. Der auffällig hohe Antiscalantgehalt im Permeat der 2. Stufe im Wasserwerk 5 (UO-Straße 2) ist wahrscheinlich auf einen technischen Defekt in der Membrananlage zurückzuführen.

Aus dem Antiscalantgehalt im Gesamtpermeat kann unter der Annahme, dass nur das Permeat der untersuchten Straßen zur Trinkwasserproduktion genutzt wird, auf den theoretisch zu erwartenden Antiscalantgehalt im Trinkwasser am Ausgang des Wasserwerkes geschlossen werden. In den Wasserwerken, in denen mehrere UO-Straßen gleichzeitig untersucht wurden, wurde zunächst der Antiscalantgehalt im Mischwasser dieser Straßen berechnet. Aus dem Mischungsverhältnis von Permeat und antiscalantfreiem Bypasswasser wurde dann der Gehalt im Trinkwasser abgeleitet. Die Antiscalantgehalte im Permeat und im Trinkwasser sowie das zugrunde gelegte Mischungsverhältnis von Permeat und Bypass sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Theoretisch abgeleiteter AS-Gehalt im Trinkwasser

Wasserwerk	WW 1	WW 2	WW 3	WW 4	WW 5
UO-Straßen untersucht	2 von 2	1 von 1	1 von 1	3 von 6	2 von 4
Antiscalantwirkstoff im Permeat, µg/L	0,89	< BG ¹⁾	0,11	1,3	3,2 ²⁾
Mischungsverhältnis Permeat zu Bypass	66 zu 34	60 zu 40	75 zu 25	34 zu 66	50 zu 50
Antiscalantwirkstoff im Trinkwasser, µg/L	0,58	< 0,06	0,08	0,88	1,6

¹⁾ Bestimmungsgrenze: 0,1 µg/L

²⁾ Messwert im WW 5 von 11 µg/L im Permeat der UO-Straße 2 wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt

Entsprechend den Werten in Tabelle 8 wurde ein theoretischer Antiscalantgehalt im Trinkwasser im Bereich von < 0,06 bis 1,6 µg/L abgeleitet. Bei der Interpretation der Werte ist jedoch zu beachten, dass die tatsächlichen Messwerte im Trinkwasser von den berechneten Werten abweichen können, da das tatsächliche Mischungsverhältnis im Wasserwerksbetrieb von dem hier angesetzten Mischungsverhältnis abweichen kann und insbesondere bei den Wasserwerken 4 und 5 weitere UO-Straßen, die zur Trinkwasserproduktion genutzt werden können, nicht berücksichtigt sind.

Darüber hinaus wurden zwei großtechnische Anlagen beprobt, bei denen ein Antiscalant auf Polyacrylat-Basis eingesetzt wurde. Bei den Untersuchungen fanden sich im Konzentrat ge-

ringere Acrylatgehalte als im Feed. Zudem wurde eine Verschiebung zu den langkettigen Molekülen beobachtet. Anhand der festgestellten Antiscalantkonzentrationen im unteren zweistelligen ng/L-Bereich pro Acrylsäureeinheit konnte keine schlüssige Bilanzierung aufgestellt werden. Aufgrund vermuteter Transformation der Polyacrylate wurden Abbaustudien durchgeführt. Bei diesen wurden oxidierte Transformationsprodukte von Acrylaten beobachtet und anschließend in Konzentraten von Wasserversorgern nachgewiesen. Die Transformation erfolgt umso rascher, je kleiner das Molekulargewicht der Polyacrylate ausfällt. Die Spurenmethode wurde um die Transformationsprodukte erweitert. Für eine umfassende Bilanzierung der eingesetzten Stoffe und ihrer Transformationsprodukte sind weitere Studien erforderlich.

II.2.3 Zusammenfassende Bewertung von Antiscalants

Zur zusammenfassenden Bewertung von AS wurden für die vier AS-Wirkstoffe Steckbriefe erstellt (siehe Anhang 10), die folgende Informationen enthalten:

- Methodenverfügbarkeit für Analytik
- Wirksamkeit gegen Carbonat-/Sulfatscaling
- Wirkung als Precursor für unerwünschte AMPA-Bildung
- Oxidative Abbaubarkeit
- (Öko-)Toxikologie
- Rückhalt in Membranfiltration (UO / NF)

Zur Wirksamkeit der AS als Haupt-Auswahlkriterium können aus den Tests in AP 2 die folgenden generellen Aspekte hervorgehoben werden:

- PBTC-basierte AS sind gegen Sulfatscaling unwirksam, aber sehr wirksam gegen Carbonatscaling
- PAA-basierte AS sind geeignet bei Sulfatscaling, aber weniger geeignet bei Carbonatscaling, weil sie die Kristalle nur dispergieren, statt die Bildung zu verhindern (gilt für hier untersuchte PAA-Molekulargewichts-Verteilung, im Membrananlagen-Test mit UO)
- In Bezug auf die Dosierung zeigen Phosphonate bessere Wirkung bei hoher Dosierung (gezeigt für Sulfatscaling)
- PAA-basierte AS zeigen eine geringe Verbesserung der Wirkung bei höherer Dosierung
- PAA-basierte AS bestehen aus einer breiten Verteilung von Molekülen mit unterschiedlichem Molekulargewicht, dabei wird die Wirkung von der Fraktion mit hohem Molekulargewicht bestimmt (gilt für hier untersuchte PAA Molekulargewichts-Verteilung)

Das Ranking der AS für die weiteren Aspekte ist meist gegenläufig, so dass es keine generelle Empfehlung für einen AS-Wirkstoff gibt. Beispielsweise ist in Bezug auf den Rückhalt in der Membranfiltration die Rangfolge: DTPMP besser als ATMP besser als PBTC (siehe Kapitel II.2.2.6). Dagegen kann in Bezug auf die Vermeidung von AMPA-Bildung in Desinfektionsprozessen folgende Rangfolge angegeben werden (siehe Kapitel II.2.2.4): PBTC besser als DTPMP besser als ATMP. Siehe auch entsprechendes Ranking zu Toxikologie in Kapitel II.4.3.

II.2.4 Strategien zur Minimierung / Vermeidung von Antiscalants

II.2.4.1 Ergebnisse einer Literaturrecherche und Simulation

Es gibt verschiedene verfahrenstechnische Möglichkeiten die Dosierung von Antiscalanten (AS) zu minimieren oder gar zu vermeiden, die in Vorbehandlung, Membran-Betrieb und in Modul- und Membranmodifikation sowie in Scaling-Früherkennung eingeteilt werden können. Eine Zusammenfassung dieser Möglichkeiten aus einer Literaturrecherche kann Futterlieb und Panglisch (2020) und (Futterlieb et al. 2021) entnommen werden. Zum besseren Verständnis, der im Weiteren beschriebenen Ergebnisse werden im Folgenden einige Grundlagen dargestellt.

Schwerpunkte des Arbeitspakets waren Untersuchungen zur Verringerung oder gar Vermeidung einer AS-Dosierung mittels einer besonderen Betriebsweise einer Umkehrosmose (RO)-Anlage, dem so genannten Closed-Circuit Reverse Osmosis (CCRO) Prozess sowie die Identifikation von Möglichkeiten der Früherkennung von Scaling. Darüber hinaus wurden verschiedene Vorbehandlungsstrategien theoretisch anhand von Berechnungen und Simulationen untersucht.

CCRO

Die CCRO wird im Gegensatz zur konventionellen und kontinuierlich betriebenen RO, im Folgenden als Plug Flow RO (PFRO) beschrieben, diskontinuierlich im semi-batch, in einem Wechselspiel aus Filtrations- und Spülbetrieb (vergleichbar mit dem dead-end Betrieb und dem verbundenen Wechselspiel zwischen Filtration und Rückspülung von Ultrafiltrations-Anlagen) betrieben.

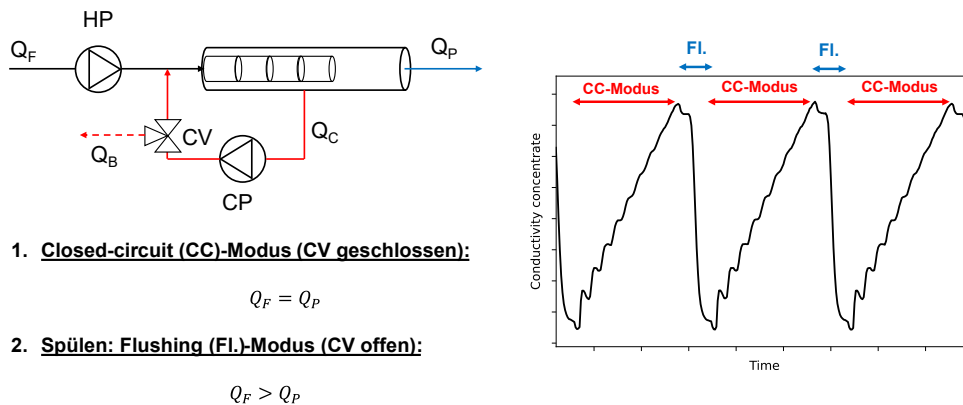


Abbildung 18: Grundprinzip der CCRO

Im Filtrationsbetrieb ist das Spülventil (CV) geschlossen, daher entspricht der eingehende Feed- (Q_F) dem ausgehenden Permeat-Volumenstrom (Q_P). Durch das geschlossene Ventil CV wird kein Konzentrat ($Q_B = 0$) ausgeschleust. Erst im Spülbetrieb öffnet sich das Ventil CV und das Konzentrat wird durch das einströmende Feed aus dem System verdrängt. Im Anschluss startet wieder der Filtrationsbetrieb. Hierbei ergibt sich ein typischer sägezahnartiger Verlauf des Leitfähigkeitsprofils mit steigender Leitfähigkeit (LF) während der Filtration und mit sinkender LF beim Spülen. Im Spülbetrieb wird üblicherweise deutlich weniger Permeat produziert. Ein Betrieb von CCRO und PFRO mit gleicher Ausbeute bzw. gleichem Netto-Flux erfordert daher die Kompensation des weniger produktiven Spülmodes mit einem höheren Brutto-Flux und Ausbeute im CC-Modus. Eine detaillierte Beschreibung zur CCRO kann Futterlieb und Panglich (2020) entnommen werden.

Ein in der Literatur genannter Vorteil diskontinuierlicher Prozesse ist die höhere Resistenz gegenüber Scaling (Warsinger et al. 2018). Dies wird damit begründet, dass eine Ausfällung nicht nur von einer Übersättigung, ausgedrückt z.B. durch den Sättigungsindex (SI), abhängig ist, sondern ebenfalls durch die Kinetik des Ausfällungsprozesses. Hierbei wird der Zeitraum vom Erreichen eines übersättigten Zustands einer Lösung bis zur ersten (messbaren) Ausfällungserscheinung als Induktionszeit bezeichnet (Sohnel und Mullin 1982, Pomerantz et al. 2006, Shirazi et al. 2010). Theoretisch ist es daher möglich, dass eine übersättigte Lösung, solange die Induktionszeit unterschritten wird, auch ohne die Dosierung von AS in einem RO-Prozess behandelt wird, ohne dass Scaling beobachtet werden kann. Für den CCRO-Betrieb bedeuten dies, dass der CC-Modus kürzer sein muss, als die jeweilige Induktionszeit. Des Weiteren muss der Spülmodes so effizient sein, dass keine Kristallisationskeime im System verbleiben, da dieses die Induktionszeit des nächsten Zyklus verringern würden. Zwar ist auch

im PFRO-Betrieb die hydraulische Verweilzeit der übersättigten Lösung geringer als die Induktionszeit², allerdings bewegt sich die Konzentrationspolarisationsschicht direkt an der Membran deutlich langsamer als die Hauptströmung, so dass die Aufenthaltszeit der übersättigten Lösung in einer PFRO mutmaßlich viel höher ist als die Induktionszeit. Es wird davon ausgegangen, dass die Aufenthaltszeit dieser Schicht mehrere Stunden bis Tage beträgt, siehe z.B. Warsinger et al. (2017)) und gegebenenfalls nur durch Reinigungsintervalle gestört wird (Warsinger et al. (2018)). Bei einer CCRO wird dahingegen die ebenfalls auftretende Konzentrationspolarisationsschicht durch den zyklischen Wechsel zwischen Filtration und Spülen regelmäßig gestört. Das Prinzip, die Induktionszeit zur Vermeidung von Scaling auch in einer konventionellen PFRO zu unterschreiten wurde bereits erfolgreich genutzt, z.B. beim sogenannten „flow-reversal“, bei dem die Flussrichtung regelmäßig alterniert (Pomerantz et al. 2006). Die potenziell höhere Scaling-Resistenz der CCRO kann auch mit weiteren Effekten der der zyklischen Spülung im Zusammenhang stehen. Das Verdrängen des Konzentrats durch Feed könnte bspw. zur Rücklösung oder zur Abscherung von gebildeten Kristallisationskeimen führen. Weiterhin erlaubt die Rezirkulationspumpe im CCRO-Betrieb höhere Überströmungsgeschwindigkeiten.

Ob diskontinuierliche Prozesse wie die CCRO weniger anfällig für Scaling sind und damit eine reduzierte Dosierung von AS erlauben, ist in der Literatur nicht abschließend geklärt. Zwar gibt es theoretisch gestützte Annahmen, dass Betriebsweisen wie die CCRO weniger anfällig für Scaling sein könnten, allerdings gibt es bisher nur wenige praktische Studien, in denen über den Labormaßstab hinaus mit realen Wässern Versuche durchgeführt wurden. Darüber hinaus existieren auch experimentelle Studien, die für die CCRO eine höhere Scaling-Anfälligkeit gefunden haben (Lee et al. 2019). Daher sollten in diesem Arbeitspaket anhand halbertechnischer Versuche neue Erkenntnisse über eine mögliche geringere Anfälligkeit für Scaling bei der CCRO gewonnen werden (siehe I.1.1.3).

Vorbehandlung durch Ionentauscher

Eine im Projekt detailliert untersuchte Möglichkeit zur Erhöhung der Ausbeute bei einer RO ist die Elimination des bei den in der Trinkwasseraufbereitung mit RO am häufigsten in potenziellen Scalingprodukten als Kation vorkommenden Calciums in einer Vorbehandlung. Durch die Elimination des Calciums kann entweder AS eingespart oder sogar vermieden werden und/oder die Ausbeute der RO gesteigert werden. In der Untersuchung wurden die AS-Dosie-

² Scaling ist überwiegend ein Problem der letzten Elemente in der letzten Stufe einer PFRO aufgrund der Aufkonzentrierung und der geringen Abströmung. Bei praxisrelevanten Flüssen wäre die Aufenthaltszeit in der zweiten Stufe einer PFRO im Bereich von 1 -1.5 Minuten.

nung und die Vorbehandlung durch Ionentauscher (IEX) mittels der Auslegungssoftware Le-waPlus (Lanxess) sowohl für die PFRO als auch für die CCRO bezüglich der erreichbaren Ausbeute miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass die CCRO in der Kombination mit einem IEX und ohne AS-Dosierung höhere Ausbeuten erreichen kann als die PFRO. Es zeigte sich, dass die konventionelle PFRO vielfach hydraulisch limitiert ist (v.a. durch Unterschreitung der minimalen Abströmung in der letzten Stufe), was die erreichbare Ausbeute gerade bei zweistufigen Anlagen limitiert. Weiterhin konnten synergetische Effekte aus der Kombination des IEX mit CCRO oder PFRO aufgezeigt werden, wie z.B. der Nutzung von RO-Konzentrat zur (teilweisen) Regeneration des IEX. Detaillierte Ergebnisse sind Futterlieb et al. (2021) zu entnehmen.

Ein inhärentes Problem bei der Anwendung von IEX ist die Regeneration und der damit verbundene stark salzhaltige Abwasserstrom, der z.B. für einen stark-sauren Kationentauscher in der Natriumform zur Enthärtung v.a. aus Härtebildnern und NaCl besteht. Im Projekt wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie durch eine Behandlung mittels Nanofiltration dieser Abwasserstrom weiter aufbereitet werden kann, um einerseits die Gesamtausbeute des Prozesses zu erhöhen und andererseits die Härtebildner vom NaCl zu trennen, um die NaCl-Lösung erneute zur Regeneration zu verwenden. Die Ergebnisse sind detailliert in Futterlieb et al. (2022).

II.2.4.2 Beschreibung der Versuchsanlagen

Im Projekt wurden verschiedene Versuchsanlagen verwendet, um den PFRO- und den CCRO-Betrieb zu testen und miteinander zu vergleichen. Dabei wurde eine vom Projektpartner Cornelsen in Kontrisol gebaute, halbtechnische Anlage (16 m² Membranfläche) sowie eine universitätseigene Laboranlage der Fa. Simatec (2,6 m² Membranfläche) für Scaling-Experimente genutzt (siehe II.2.4.3). Weiterhin wurden weitere Labor-Anlagen (0,08 m² Membranfläche) zum Testen des Betriebsbedingten für den Lagotec-Sensor genutzt (siehe Kap. II.2.4.4). Alle Versuche wurden ohne AS-Dosierung durchgeführt.

Cornelsen-Anlage

Abbildung 19 zeigt ein vereinfachtes R&I-Fließbild der im Projekt geplanten, gebauten und betriebenen halbtechnischen Cornelsen-Anlage mit der verschiedene Betriebsmodi simuliert werden können. Bezüglich der Messtechnik sind nur die Qualitätsparameter, Temperatur (T), pH, Trübung (Tr) und Leitfähigkeit (LF) sowie der Lagotec-Sensor aufgeführt, jeweils für das mit der Hochdruckpumpe gepumpte Feed (F), das im inneren Kreislauf rezirkulierte Feed (F,i), das Permeat (P) und das Konzentrat (C). Das im inneren Kreislauf rezirkulierte Feed besteht aus Feed und dem rezirkulierten Konzentrat, wenn das Ventil 20H 008 in Richtung Membran

geöffnet ist. Die Anlage kann sowohl als klassische kontinuierlich betriebene PFRO mit Konzentratrezirkulation als auch als CCRO betrieben werden. Alle Versuche mit dieser Anlage wurden mit zwei in Serie geschalteten 4" Suez AK 85P Brackwasser-Membranen durchgeführt (Gesamt-Membranfläche ca. 16 m²). Die komplette Messtechnik der Cornelsen-Anlage wurde vom assoziierten Projekt-Partner Endress+Hauser bereitgestellt.

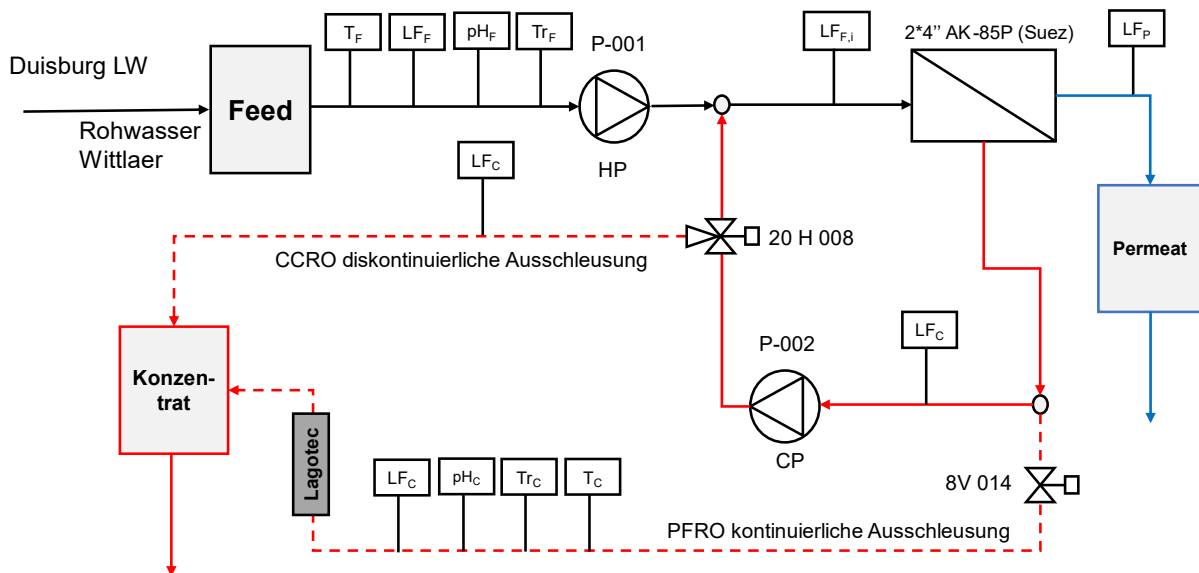


Abbildung 19: Vereinfachtes R&I-Fließbild der im Projekt gebauten halbertechnischen Cornelsen-Anlage

Im Falle des Betriebs als CCRO wird im CC-Modus das gesamte Konzentrat rezirkuliert, bis ein Trigger-Punkt (z.B. Zeitlimit oder maximale Leitfähigkeit im Konzentrat) erreicht wird und sich der Spülmodus (FI-Modus) anschließt. Dabei öffnet sich das Ventil 20 H 008 in Richtung des Konzentrattanks und das gesamte Konzentrat wird durch Feed verdrängt (das Ventil 8V 014 ist im CCRO-Betrieb immer geschlossen). Im Falle der PFRO mit Konzentratrezirkulation wird eine zuvor festgelegte Konzentratmenge kontinuierlich aus dem System über das durchflussgeregulate Ventil 8V 014 ausgeschleust, während das Ventil 20 H 008 die gesamte Zeit in Richtung des Druckrohrs geöffnet ist. Das bedeutet, dass die Qualitätsparameter im Konzentrat online nur für die PFRO gemessen werden können. Ein ausführliches R&I-Fließbild ist dem Anhang zu entnehmen (Anhang 4).

Simatec-Anlage

Weitere Versuche wurden mit der Simatec-Anlage mit einem 2,5" Element durchgeführt (2,6 m² installierte Membranfläche), die sowohl mit einer Brackwasser-RO-Membran (XLE 2540 DuPont), als auch mit einer Nanofiltrations (NF)-Membran (NF270 2540 DuPont) betrieben wurde. Die Anlage kann ebenfalls als CCRO und PFRO mit Konzentrat-Rezirkulation

betrieben werden. Allerdings ist es keine CCRO im klassischen Sinne, da sie über keine Konzentrat-Rezirkulationspumpe verfügt. Das Konzentrat wird stattdessen extern rezirkuliert, i.e., vor die Hockdruckpumpe geleitet. Eine Beschreibung der Anlage ist dem Anhang zu entnehmen (Anhang 4).

Labor-Versuchsanlagen

Weiterhin wurden verschiedene Versuche mit Layer-by-Layer NF Hohlfasermembranen (dNF 40 der Fa. NX Filtration) mit ca. 0.08 m² aktiver Membranoberfläche durchgeführt. Für die Versuche wurde eine von NX Filtration zur Verfügung gestellte manuell betriebene Anlage (Mexplorer) und eine am Lehrstuhl MVT/WT vorhandene automatisierte Mini-Anlage (Poseidon-Anlage) genutzt. Eine Beschreibung der Anlagen ist dem Anhang zu entnehmen (Anhang 4). Für mehr Informationen bezüglich Layer-by-Layer (LbL)-Membranen siehe z.B. Sewerin et al. (2021).

II.2.4.3 Vergleich PFRO und CCRO hinsichtlich Calcit-Scalings und Langzeitdemonstration des CCRO-Betriebs

Die CCRO und herkömmliche PFRO mit Konzentratrezirkulation wurden verglichen, um festzustellen, ob der CCRO-Betrieb tatsächlich weniger anfällig für Scaling ist. Weiterhin wurde untersucht, welche Parameter zur Früherkennung von Scaling geeignet sind. Dazu wurde die Cornelsen- und Simatec-Anlage im Technikum des Lehrstuhls MVT/WT und die Cornelsen-Anlage außerdem im Wasserwerk Wittlaer der Stadtwerke Duisburg betrieben. Beide Wässer zeichnen sich durch eine Tendenz für CaCO₃-Scaling (siehe Anhang Tabelle 1 und 2) aus. CaCO₃ kann in verschiedenen Formen auftreten, wobei Calcit die thermodynamisch stabilste Form ist (Ni und Ratner 2008). Im Folgenden bezieht sich das Auftreten von Scaling immer auf Calcit-Scaling.

Abbildung 20 zeigt die untersuchten Forschungsfragen und den Ablauf der Versuche. Zunächst wurde die Anlage im PFRO-Modus betrieben, um die kritische Ausbeute (bei praxisrelevantem Flux und Überströmung³) zu bestimmen, bei der Scaling auftritt. Danach wurden die gleichen Bedingungen für die CCRO im CC-Modus eingestellt (gleiche Ausbeute, gleicher Flux und gleiche Überströmung). Weiterhin wurde untersucht, ob sich Calcit-Scaling durch Online-Messungen frühzeitig erkennen lässt. Dazu wurden als konventionelle Parameter der Salzurückhalt, der hydraulische Druckverlust, die Leitfähigkeit sowie nur im PFRO-Betrieb (siehe dazu Anhang 4) der pH-Wert und die Trübung im Konzentrat (Trübung nur bei der Cornelsen-

³ Im Projekt wurden Fluxe von 13 – 30 L/(m²h) getestet, wobei i.d.R. ein Flux von 20 L/(m²h) verwendet wurde. Im Folgenden wird die Einheit L/(m²h) verkürzt als LMH dargestellt. Die Überströmung war zwischen 0.08 - 0.13 m/s

Anlage) untersucht. Diese Ergebnisse wurden zudem mit denen eines neuartigen Messensors der Fa. Lagotec verglichen (siehe dazu Anhang 4). Außerdem wurde der CCRO-Betrieb in Langzeitversuchen im Wasserwerk Wittlaer getestet. Im letzten Schritt wurde der CCRO-Betrieb mit gleichem Netto-Flux und Ausbeute im Vergleich zur PFRO untersucht.

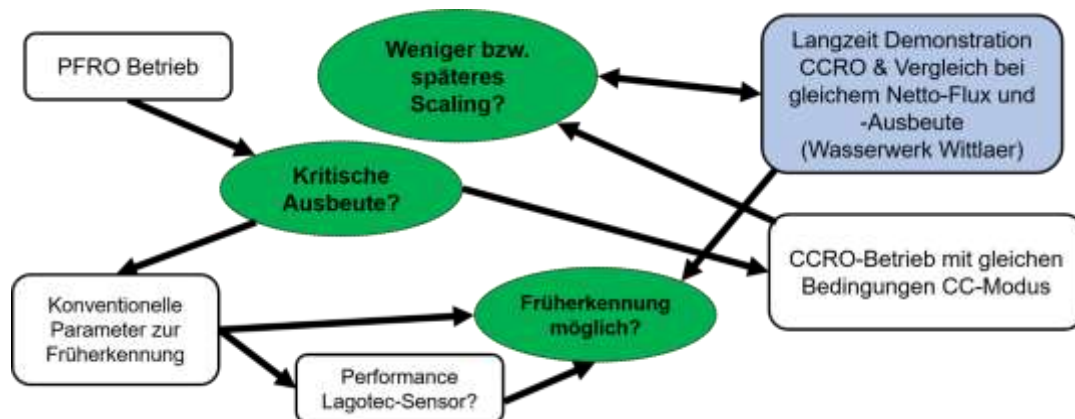


Abbildung 20: Untersuchte Forschungsfragen und Ablauf der Versuche

Versuche im Technikum MVT/WT

Abbildung 21 zeigt die Entwicklung der normierten, Temperatur-korrigierten Permeabilität (Erklärung siehe Anhang 4) über der Zeit bei 80% und 85% Ausbeute sowie einem Flux von 20 bzw. 15 LMH. An der stabilen Permeabilität ist zu erkennen, dass unter diesen Betriebsbedingungen kein Scaling im Untersuchungszeitraum aufgetreten ist.

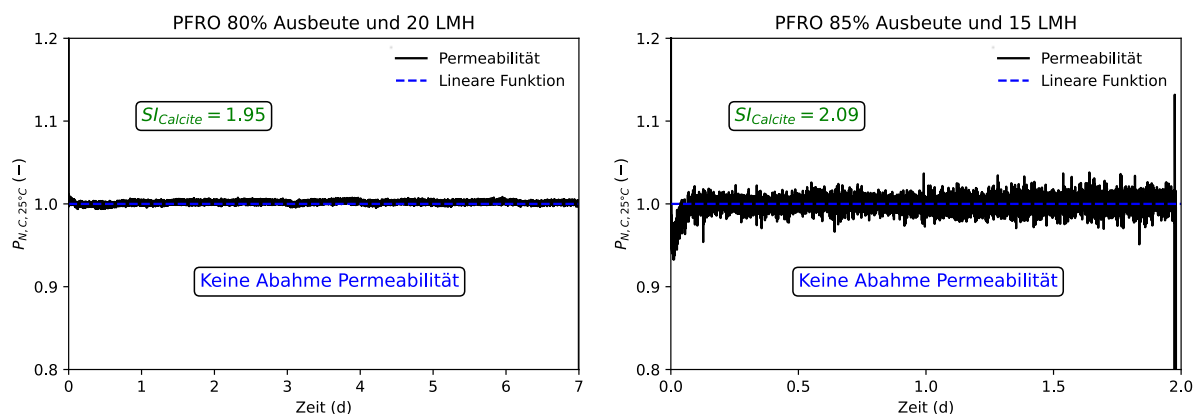


Abbildung 21: PFRO-Versuche mit der Cornelsen-Anlage ohne Auftreten von Scaling

Obwohl ein Scaling bei längeren Versuchsdauern nicht auszuschließen ist, ist dies ein überraschendes Ergebnis, da die Konzentrat-Übersättigung ($SI_{Calcite} = 1.95 - 2.09$) bereits in einem Bereich liegt, der typischerweise selbst bei AS-Dosierung ($SI_{max;Calcite} = 1.8 - 2.5$) als maximal angegeben wird (Hydranautics 2017).

Die kritische Ausbeute für die PFRO wurde bei einer Ausbeute von 90% und 20 LMH erreicht. Bei dieser Ausbeute und Flux kam es in drei verschiedenen Versuchen immer zum Scaling bei der PFRO (siehe bspw. Abbildung 22 links), was in der Abbildung durch die Abnahme der Permeabilität zu erkennen ist. Anfänglich ist der Rückgang der Permeabilität bei allen Experimenten mit 90% relativ gering (Permeabilitätsbereich 1; linear mit ca. 1 – 2 %/d) bis eine schlagartige starke Abnahme der Permeabilität feststellbar war (Permeabilitätsbereich 2; ca. 10 – 30 %/d), die ein starkes Scaling einleitete (z.B. messbarer Rückgang des gelösten Calciums im Konzentrat sowie trübes Konzentrat). Interessanterweise konnte kurz vor der starken Abnahme der Permeabilität (reproduzierbar in 4 von 5 Fällen) eine kurzzeitige Zunahme der Permeabilität beobachtet werden⁴ (siehe Abbildung 22 im Übergang von Abnahmebereich 1 zu 2). Dies könnte damit erklärt werden, dass eine beginnende Ausfällung in der Konzentrationspolarisationsschicht zunächst zu einer Abnahme der Konzentration der gelösten Ionen an der Membran führt und sich damit der osmotische Druck an der Membran verringert. Allerdings konnten die Gründe hierfür nicht abschließend geklärt werden.

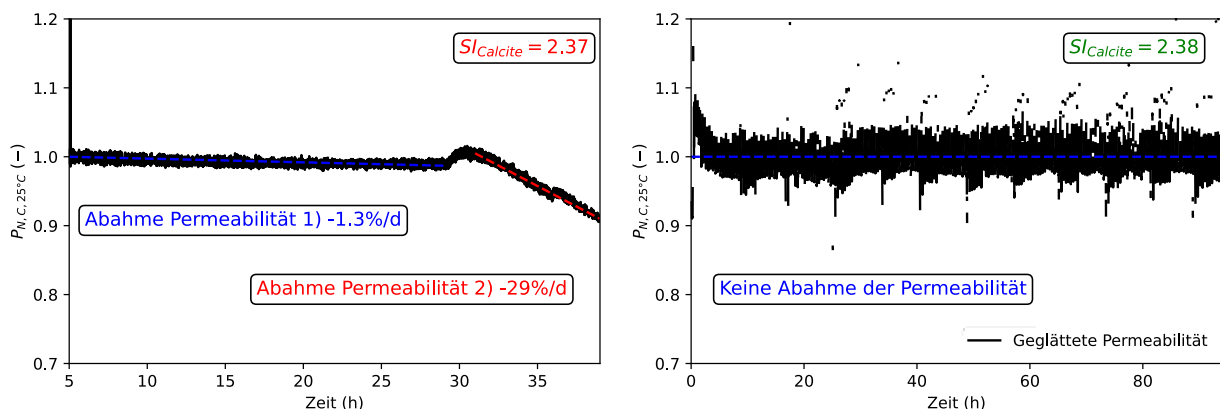


Abbildung 22: Links: PFRO-Betrieb mit Konzentratzirkulation 90% Ausbeute und 20 LMH Flux. Rechts: CCRO-Betrieb mit gleichen Bedingungen.

In zwei Versuchen im CCRO-Betrieb unter gleichen Bedingungen im CC-Modus (90% Ausbeute und 20 LMH) konnten dahingegen keine Anzeichen für Scaling festgestellt werden. Abbildung 22 rechts zeigt einen CCRO-Versuch, der mehr als doppelt so lang betrieben werden konnte, wie der äquivalente Versuch im PFRO-Modus (links), ohne dass eine Permeabilitätsabnahme oder andere Anzeichen für Scaling gegeben waren.

Auch bei gleicher Ausbeute und höherem Flux im CC-Modus zeigte die CCRO eine geringere Anfälligkeit für Calcit-Scaling. Abbildung 23 vergleicht hierzu den PFRO- mit dem CCRO-Betrieb (Versuche mit der Simatec-Anlage), wobei der Flux im CC-Modus höher (30 LMH) als bei

⁴ Dieses Phänomen tritt unabhängig von der angewandten Korrekturfunktion für den osmotischen Druck auf

der PFRO (25 LMH) bei gleicher Ausbeute eingestellt wurde⁵. In diesem Beispiel ist auch bei der CCRO starkes Scaling aufgetreten. Dabei war allerdings sowohl die anfängliche Permeabilitätsabnahme geringer und weiterhin setzte auch der starke Abfall der Permeabilität später (ca. 15 h) als bei der PFRO ein. Aufgrund des höheren Fluxes und der längeren Betriebsdauer bis starkes Scaling aufgetreten war, konnte mit der CCRO ca. 40%⁶ mehr Permeat produziert werden, bevor starkes Scaling aufgetreten ist.

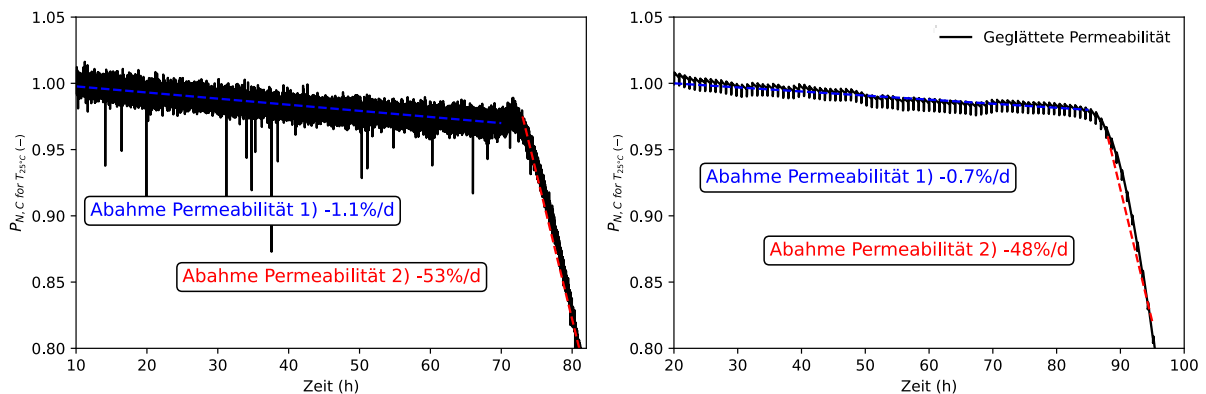


Abbildung 23: Links: PFRO bei 85% Ausbeute und 25 LMH Flux. Rechts: CCRO bei 85% Ausbeute und 30 LMH Flux im CC-Modus.

Versuche im Wasserwerk Wittlaer: Langzeittest und Vergleich PFRO und CCRO

Das im Wasserwerk Wittlaer für die Versuche verwendete Feed war dem im Technikum der MVT/WT wasserchemisch sehr ähnlich (siehe Tabellen in Anhang 4), da es sich um das Rohwasser handelt, das nach verschiedenen Behandlungsprozessen als Trinkwasser im Technikum genutzt wird⁷. Durch die fehlende Vorbehandlung war die Aufbereitung des Wassers im Wasserwerk Wittlaer wesentlich herausfordernder als die des Wassers im Technikum. Das lag z.B. daran, dass im Rohwasser, auch nach Vorbehandlung mit zwei Kerzenfiltern (100 μm und 5 μm), sichtbar Partikel enthalten waren (siehe Anhang 4). Die schwarzen Ablagerungen auf den Vorfiltern (siehe Anhang 4) deuten zudem auf eine Belastung des Rohwassers mit Eisen und Mangan hin. Eisen und Mangan-Ablagerungen wurden vom Betriebspersonal des Was-

⁵ Systembedingt musste für die Simatec-Anlage hier ein höherer Flux für die CCRO gewählt werden. Die erreichbaren Ausbeuten mit der Simatec-Anlage sind geringer als mit der habtechnischen Anlage. Dies kann mit dem im Verhältnis größeren Systemvolumen der Simatec-Anlage und damit längerer Konzentrataufenthaltszeit begründet werden.

⁶ Dabei wird auch das unproduktivere Spülen mit geringerem Flux sowie die Übergangphasen zwischen Filtration und Spülung berücksichtigt

⁷ Im Wasserwerk Wittlaer wird Rohwasser aus Rheinerfiltrat und Grundwasser aufbereitet und dann weiter ins Wasserwerk Bockum geleitet, wo ebenfalls Wasser gewonnen, aufbereitet und mit dem Wasser aus Wittlaer gemischt wird, bevor es an die Verbraucher nach Duisburg (Versorgungsgebiet 1 – Südlich der Ruhr) geleitet wird.

serwerks als bekanntes Problem beschrieben. Darüber hinaus ist auffällig, dass die TOC-Konzentration in Wittlaer deutlich geringer war als bei den Versuchen im Technikum. Generell wurden bei diesen Versuchen viel höhere Übersättigungen erreicht als im Wasserwerk (kritischer hydraulischer Konzentrationsfaktor mit der Cornelsen-Anlage im Technikum ca. zehn, im Wasserwerk ca. fünf). Möglicherweise wirken Bestandteile des TOC scalinginhibierend, z.B. aufgrund von Adsorption von organischen Makromolekülen an Kristallisationskeimen (siehe z.B. Benecke et al. (2018)). Aufgrund der höheren Scaling- und Fouling-Anfälligkeit mit dem Feed in Wittlaer wurden die langfristigen Versuche zwar weiterhin ohne AS aber bei moderaten Ausbeuten durchgeführt.

Die CCRO konnte über einen Zeitraum von 34 Tagen bei einem Netto-Flux von 19 LMH und einer Ausbeute von 75% (CC-Modus: 23 LMH und 76%) mit einer Permeabilitätsabnahme von nur 0,15%/d betrieben werden. Auch bei einer Steigerung auf eine Ausbeute von 78% und einen Netto-Flux von 20 LMH konnte die Anlage bei geringer Permeabilitätsabnahme (0,13%/d) stabil für 23 Tage betrieben werden. Ein Permeabilitätsverlust über die Zeit ist in der Praxis unvermeidlich, weshalb eine regelmäßige Reinigung, das sogenannte Cleaning in Place (CIP), notwendig ist. Membranhersteller empfehlen typischerweise eine CIP, wenn die (normalisierte und Temperatur-korrigierte) Permeabilität um ca. 10% gesunken ist (Hydranautics 2020, DuPont 2021)⁸. Die CIP-Frequenz hängt vom Feed, der Betriebsweise (v.a. Ausbeute, Flux und Überströmungsgeschwindigkeit) und der Vorbehandlung ab. Aus der Praxis wird eine breite Spanne von CIP-Frequenzen berichtet. So werden für anoxische Grundwässer CIP-Frequenzen von kleiner einem Jahr (Beyer et al. 2014) und für Oberflächenwässer sowie behandeltes Abwasser von 7 bis 17 jährlichen Reinigungen (Beyer et al. 2017) genannt. Um einen wirtschaftlichen Betrieb zu gewährleisten, ist eine möglichst geringe CIP-Frequenz notwendig, da bei zu hohen Frequenzen eine angepasste Vorbehandlung i.d.R. wirtschaftlicher ist (DuPont 2021). Die hier festgestellte Abnahme der Permeabilität in den CCRO-Versuchen wäre daher für praktische Anwendungen tolerierbar, da eine Reinigung erst nach ca. 70 d notwendig wäre (unter Annahme, dass die Permeabilität weiterhin gleichbleibend linear sinkt⁹). Weiterhin steht die Abnahme der Permeabilität wahrscheinlich nicht im Zusammenhang mit einem Calcit-Scaling, da es keine weiteren Indikatoren für Scaling gab. Auch war die Abnahme der Permeabilität deutlich geringer als in den Versuchen, bei denen es später

⁸ Weiterhin wird vielfach eine Abnahme des Rückhalts oder ein Anstieg des Druckverlusts als Indikator für eine Reinigung genutzt

⁹ Diese Annahme scheint an Hand der Versuche gerechtfertigt, da eine konstante Permeabilitätsabnahme über mindestens 7d, die kleiner ist als 0.5%/d nie zu einer signifikanten Änderung des Abfalls führte

abrupt zu einem starken Permeabilitätsverlust durch starkes Scaling kam (siehe bspw. Abbildung 22). Daher ist die leichte und konstante Abnahme der Permeabilität eher mit Bio- und/oder kolloidalem Fouling zu erklären.

Für den direkten Vergleich des PFRO-Betriebs mit Konzentrat-Rezirkulation und dem CCRO-Betrieb bei gleichem Netto-Flux und gleicher Ausbeute wurde eine Ausbeute von 80% und ein Netto-Flux von 20 LMH gewählt, da diese Einstellungen in Vorversuchen zu raschem Scaling führten. Wie in Abbildung 24 zu erkennen ist, war die Permeabilitätsabnahme bei der PFRO (links) deutlich stärker und schneller als bei der CCRO (rechts). Bei der PFRO zeigten auch andere Parameter starke Anzeichen für Scaling, wie z.B. ein abnehmender pH-Wert und eine sinkende Leitfähigkeit im Konzentrat (siehe Abbildung 26 rechts). Bei der CCRO ist die Permeabilität für die ersten 45 h konstant, danach ist sie linear sinkend (-1.44%/d). Die vergleichsweise starke Abnahme könnte auf ein bevorstehendes abruptes Membran-Scaling hindeuten, wie es aus dem Permeabilitätsbereich 1 von anderen Versuchen, bei denen Scaling aufgetreten ist (z.B. Abbildung 22 links), festgestellt wurde. Vergleicht man die produzierte Permeatmenge bis eine Abnahme der Permeabilität von 5% erreicht wird, würde die CCRO mehr als das siebenfache Volumen als die PFRO erzeugen.

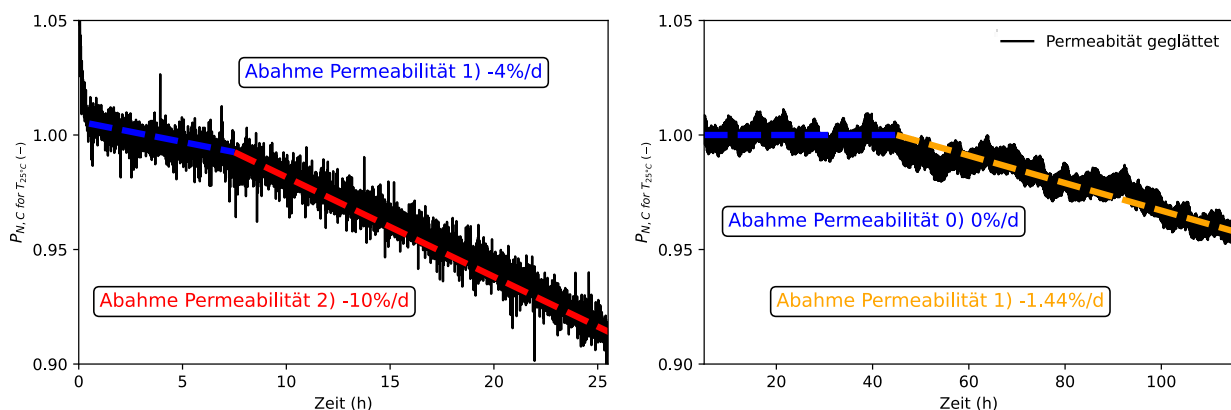


Abbildung 24: Links: PFRO bei 80% Ausbeute und 20 LMH Flux. Rechts: CCRO bei 80% Ausbeute und 20 LMH Netto-Flux.

Fazit Vergleich CCRO und PFRO

Die Versuche zeigen einheitlich, dass die CCRO bei vergleichbaren Bedingungen bezüglich Ausbeute, Netto-Flux und Überströmgeschwindigkeit weniger anfällig für Calcit-Scaling ist als die PFRO mit Konzentratrezirkulation. Das bestätigt, dass die Induktionszeit im Scalingprozess an Membranen eine entscheidende Rolle spielt und dass prinzipiell auch ohne AS-Dosierung eine temporäre Übersättigung des rezirkulierten Konzentrats ohne Auftreten von Scaling möglich ist. Die durchgeführten Tests können jedoch nur die Tendenz aufzeigen; für eine zuverlässige Aussage für die Praxis müssen weitere Tests unter realen Bedingungen und

über einen Zeitraum von mehr als 6 Monaten durchgeführt werden. Weiterhin entspricht die PFRO mit Konzentratzirkulation, die für die Einstellung der hohen Ausbeuten im Testbetrieb mit nur wenigen Membranelementen erforderlich ist, nicht dem realen Betrieb einer mehrstufigen PFRO. Eine PFRO mit Konzentratzirkulation stellt für die Aufenthaltszeit des Konzentrats tatsächlich den „worst-case“ dar. In einer mehrstufigen Anlage wäre diese zumindest in der Hauptströmung deutlich geringer. Daher müsste der entsprechende Vergleich der CCRO mit einer mehrstufigen PFRO durchgeführt werden. Die Ergebnisse bestätigen dennoch aktuelle Ergebnisse aus der Forschung, die ebenfalls eine hohe Scaling-Resistenz von diskontinuierlichen Prozessen festgestellt haben, siehe z.B. für den Batch-Betrieb Hosseinipour et al. (2023).

Weiterhin zeigten die Langzeitversuche mit der CCRO bei moderaten und für die Praxis relevanten Ausbeuten und Flux (z.B. 78% und 20 LMH), dass ein stabiler Betrieb auch ohne AS-Dosierung möglich ist. Auch die Versuche zur Bestimmung der kritischen Ausbeute mit der PFRO zeigten diesbezüglich überraschende Ergebnisse: Obwohl die PFRO mit Konzentratzirkulation aufgrund der hohen Aufenthaltszeit des Konzentrats mutmaßlich anfälliger für Scaling ist als eine herkömmliche mehrstufige PFRO, konnten über lange Zeit hohe Übersättigungen ohne AS-Dosierung erreicht werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein Betrieb ohne AS prinzipiell sowohl für PFRO als auch CCRO möglich ist (auch vor dem Hintergrund neuer Methoden der Früherkennung; siehe nächstes Kapitel). Daher ist es sinnvoll, bei einer Pilotierung auch eine Betriebsphase ohne AS-Dosierung vorzusehen. Möglicherweise geringere kritische Ausbeuten könnten durch die Einsparung von Chemikalien und eine einfachere Genehmigung für die Konzentrateinleitung ausgeglichen werden. Die Abwesenheit von AS im Konzentrat und die geringere Aufkonzentrierung möglicher Problemstoffe (Phosphor, Chlorid oder Nitrat) sind hier als positiv zu betrachten. Der Energieverlust durch geringere Ausbeuten könnten möglicherweise durch die Implementierung von Energierückgewinnungen wie rückwärtslaufende Pumpen aufgefangen werden.

Früherkennung

Abbildung 25 zeigt die untersuchten konventionellen Parameter zur Früherkennung von Calcit-Scaling, wobei die rote senkrechte Linie den Übergang in den Permeabilitätsbereich 2 (starkes Scaling) darstellt. Die abrupte Abnahme der Permeabilität konnte in allen PFRO-Versuchen, in denen starkes Scaling aufgetreten ist ($n = 5$) ca. 1 h vorher durch eine starke Abnahme der

Leitfähigkeit und des pH-Werts¹⁰ im Konzentrat festgestellt werden (Abbildung 25 links). Sowohl der Salzzückhalt als auch der Druckverlust kündigte Calcit-Scaling deutlich später, i.d.R. zeitgleich mit dem abrupten Permeabilitätsverlust in Bereich 2 an, wobei der Salzzückhalt etwas früher beginnt zu sinken, als der Druckverlust ansteigt (Abbildung 25 rechts). Für eine Früherkennung sind diese Parameter daher ungeeignet.

Bereits beginnende Ausfällungen in der Hauptströmung, ohne signifikanten Permeabilitätsverlust durch Scaling (Bereich 1), können sowohl durch die Messung der Trübung als auch durch die des pH-Wertes erkannt werden. In dem der Abbildung 25 zu Grunde liegenden Versuch war die Trübung der Parameter, der als erstes die beginnenden Ausfällungen (ca. 20 vor Bereich 2) erkannte. Der pH-Wert sank ca. 10 h vor dem Bereich 2 leicht bevor er dann ca. 1 h vorher schlagartig abfiel. Hierbei ist zu bemerken, dass die schlagartige Änderung eines Messsignals erheblich besser zur Früherkennung geeignet ist als ein Signal was sich nur langsam ändert. Die langsame Änderung des Signals erschwert signifikant die Festlegung eines Grenzwertes für die Ergreifung einer Maßnahme gegen einen abrupten Permeabilitätsabfall.

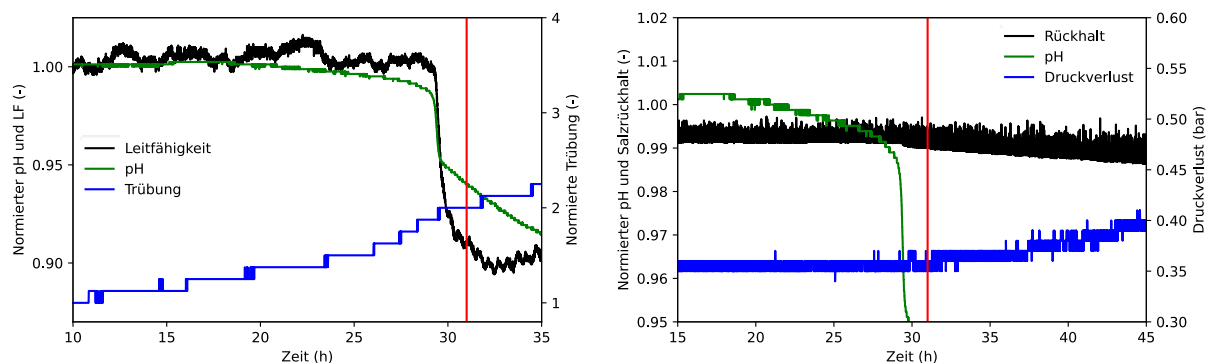


Abbildung 25: Konventionelle Parameter zur Calcit-Früherkennung im PFRO-Betrieb bei 90% Ausbeute und 20 LMH Flux.

Abbildung 26 zeigt die Ergebnisse zweier weiterer Versuche. Hier gibt nun der pH-Wert als erster Parameter ein Anzeichen für später eintretendes Scaling. Die Trübung reagierte ungefähr zeitgleich mit der Leitfähigkeit (Abbildung 26 links), bzw. viel später als pH-Wert und Leitfähigkeit (Abbildung 26 rechts). Zudem stieg die Trübung auch, wenn keine weiteren Scaling-Anzeichen gegeben waren (siehe Anhang 4: Abbildung zum Trübungssensor links). So zeigte sich bspw. vielfach ein Anstieg von Beginn an (z.B. Abbildung 25 links), der mit einer Verschmutzung der Sonde erklärbar ist. Die Trübungssonde im Konzentrat benötigte die meisten

¹⁰ Im Falle von Calcit-Scaling sinkt der pH-Wert vereinfachend dargestellt, durch die Abspaltung von Protonen von Hydrogencarbonat, bei der Formation von Calciumcarbonat aus Hydrogencarbonat und Calcium Calciumcarbonat geformt wird.

Wartungen zur Reinigung und zeigte vielfach ausgeprägte Kalk-Ablagerungen (siehe Anhang 4: Abbildung zum Trübungssensor rechts).

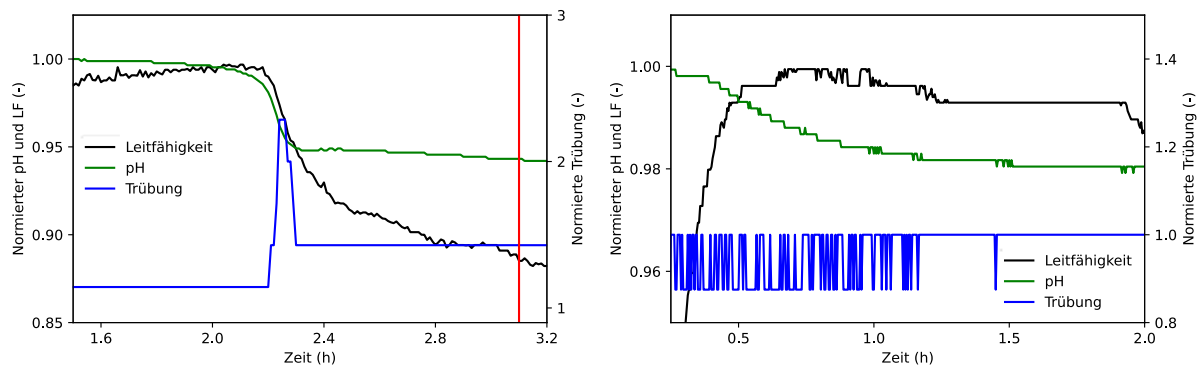


Abbildung 26: Links: PFRO 90% Ausbeute 20 LMH Flux. Rechts: PFRO mit 80% Ausbeute und 20 LMH Flux

Insgesamt zeigten die Versuche, dass die Trübung als Früherkennungssignal weit schwieriger zu interpretieren ist als die Abnahme des pH-Werts oder auch der Leitfähigkeit. Ein langsames kontinuierliches Absinken des pH-Werts zeigt zuverlässig und sehr frühzeitig das erste Auftreten von Calcit-Ausfällungen an, das schlagartige Absinken des pH-Wertes trat zudem so weit früher auf als die abrupte Permeabilitätsabfall, dass für die Einleitung von Gegenmaßnahmen ausreichend Zeit verbleibt. Weiterhin waren die pH-Sonden deutlich weniger anfällig für Ablagerungen als es für die Trübungssonde festgestellt wurde. Darüber hinaus wurde neben der konventionellen Früherkennung noch ein neuartiges Messsystem untersucht (siehe Kapitel II.2.4.4).

II.2.4.4 Messsystems zur frühzeitigen Erfassung von Scaling

Das neuartige Messsystem (DEPOSENS®) der Firma Lagotec (im Folgenden Lagotec-Sensor genannt) wurde ebenfalls zur Früherkennung von Scaling untersucht und mit den konventionellen Methoden verglichen (siehe Kapitel II.2.4.3). Das Messprinzip des Lagotec-Sensors basiert auf der Veränderung des Wärmeübergangs in Folge von Ablagerungen auf einer aktiv beheizten Fläche einer Rohrleitung. Der Sensor wird unter anderem bereits zur Überwachung der Biofilmbildung untersucht, siehe z.B. Netsch et al. (2022). In Kontrisol wurde der Sensor in der Konzentratleitung der Cornelsen- und Simatec-Anlage verbaut, um die Eignung zur Früherkennung von Calciumcarbonat-Ablagerungen zu untersuchen. Im hier beschriebenen Arbeitspaket wurden folgende Forschungsfragen zum Sensor untersucht:

- Wie gut ist die Reproduzierbarkeit und wie hoch ist der Einfluss äußerer Einflüsse, wie z.B. (leicht) schwankender Volumenstrom oder der Temperatur?

- Welche Heiztemperatur ist für gegebenes Feed und typische Betriebsbedingungen geeignet?
- Wie schneidet der Sensor verglichen mit den o.g. herkömmlichen Methoden ab?

Grundlagen und Motivation zum Einsatz des Lagotec-Sensors

Eine Wärmeübertragung erfolgt aufgrund einer Temperaturdifferenz als treibender Kraft mit einem Transport thermischer Energie von hoher zu niedriger Temperatur (Christen 2010). Wärmeübertragung wird anhand des Transportmechanismus in Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung unterschieden (Polifke und Kopitz 2008), wobei die Mechanismen in praktischen Anwendungen i.d.R. kombiniert auftreten (Christen 2010). Für die Messmethodik des Lagotec-Sensors ist die Wärmeleitung der dominante Transportmechanismus. Allerdings spielt auch Konvektion eine Rolle, v.a. im Hinblick auf die Kalibrierung des Sensors.

Die Wärmeleitung kann im Allgemeinen anhand des Wärmestroms (\dot{Q}) pro Fläche (A), die Wärmestromdichte \dot{q} (in W/m^2), beschrieben werden (Polifke und Kopitz 2008, Hannoschöck 2018):

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{A} = \frac{\lambda_R}{s_R} * (T_0 - T_1) = \frac{\lambda_R}{d_R} * \Delta T \quad (1)$$

Dabei ist s die Schichtdicke in (m) und λ der Wärmeleitkoeffizient in ($W/(m \cdot K)$) sowie ΔT die Temperaturdifferenz in (K). In Folge einer Schichtbildung auf einer beheizten Fläche erfolgt eine Anlagerung einer weiteren Schicht mit einer Belagdicke s_B und einem spezifischen Wärmeleitkoeffizient λ_B (Abbildung 27).

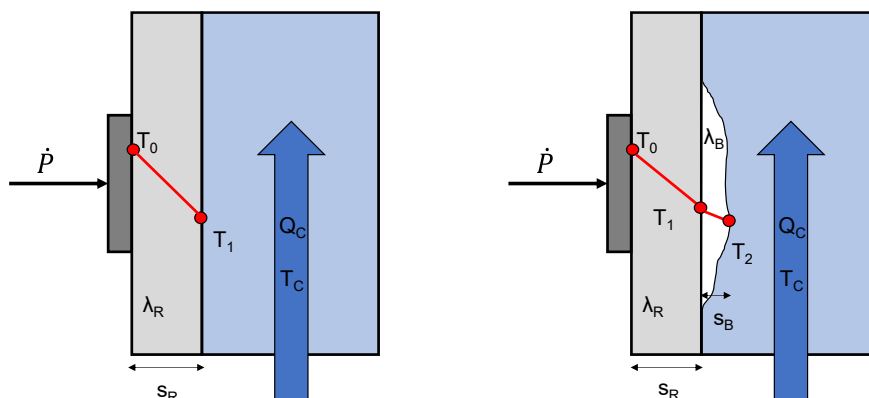


Abbildung 27: Grundprinzip Wärmeleitung an beheizter Fläche. Links ohne Schichtbildung und rechts mit Schichtbildung bei gleicher eingetragener Leistung

Unter stationären Verhältnissen ist die Wärmestromdichte für jede Schicht gleich (Hannoschöck 2018). Daraus ergibt sich die Gesamtwärmestromdichte (Herleitung siehe Anhang 4):

$$q = \frac{T_0 - T_2}{\frac{s_R}{\lambda_R} + \frac{s_B}{\lambda_B}} = \frac{\Delta T}{R_R + R_B} \quad (2)$$

Das Verhältnis der jeweiligen Schichtdicke und des Wärmeleitkoeffizienten ist der Wärmedurchlasswiderstand (R). Daraus ist ersichtlich, dass sich in Folge einer Schichtbildung der Wärmedurchlasswiderstand erhöht, was wiederum bedeutet, dass bei einer gleichbleibend eingebrachten Leistung die Temperatur T_1 höher ist als im unbelegten Zustand. Da der Wärmeleitkoeffizient des Belags im Verhältnis zu einer Rohrleitung (z.B. aus Edelstahl) i.d.R. viel geringer ist, hat eine Ablagerung bereits bei kleinen Schichtdicken einen großen Einfluss auf den Gesamtwiderstand, was eine hohe Sensitivität bereits bei kleinen Ablagerungen erlaubt (Beispiel siehe Anhang).

Der Sensor wird mit einer gleichbleibenden Temperatur T_1 betrieben, weshalb im Falle einer Schichtbildung die eingetragene Leistung reduziert wird, um aufgrund des isolierenden Effekts durch den Belag eine zum Referenzzustand gleiche Temperatur T_1 zu halten. Diese Verringerung der eingetragenen Leistung kann mit einer Belagdicke (s_B) korreliert werden, die vom Sensor nach einer Kalibrierung in (μm) ausgegeben werden kann. Im Gegensatz dazu wird, eine in der Folge einer Belagablösung größere eingetragene Leistung mit einer Verringerung zum Referenzzustand korreliert.

Der Sensor wurde im Projekt genutzt, um Calcit-Scaling zu untersuchen. Die Besonderheit an Calciumcarbonaten ist, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt (inverse Löslichkeit), anders als es klassischerweise für Salze beobachtet wird. Die Abbildung 28 zeigt den auf eine Temperatur von 25°C normierten Sättigungsindex (SI) als Funktion der Temperatur am Beispiel eines Konzentrats, dass sowohl Carbonat- als auch Sulfat-Scaling induzieren kann jeweils für Calcit und Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

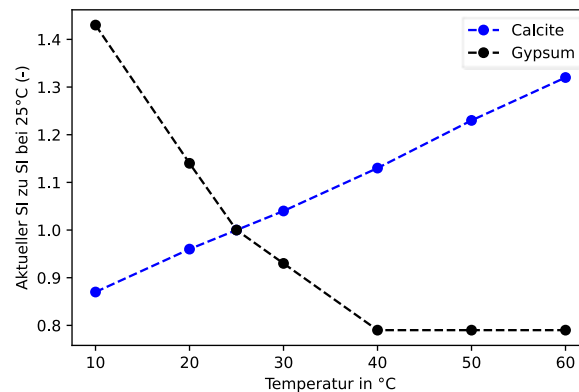


Abbildung 28: Auf 25°C normierter Sättigungsindex (SI) als Funktion der Temperatur für Calcit und Gypsum; Simulation mit PhreeqC¹¹

Wie zu erkennen ist, erhöht sich der SI mit steigender Temperatur für Calcit, während er für Gypsum sinkt und bei ca. 40°C ein Minimum erreicht. Die Erhöhung der Übersättigung führt zu einer reduzierten Induktionszeit, wie hier am Beispiel für CaCO₃ zu sehen ist (He et al. 1999):

$$\log_{10}(t_{Ind,CaCO_3}) = 4,22 + \frac{-13,8}{SI} + \frac{-1876,4}{T} + \frac{6259,6}{SI * T} \quad (3)$$

So würde beispielsweise der SI für das Konzentrat bei einer Konzentrat-Temperatur von 10°C und einem SI für Calcit bei dieser Temperatur von 1.4, am Sensor bei eingestellten 60°C auf 2.16 steigen und damit die Induktionszeit von einer knappen Stunde auf wenige Sekunden sinken (ohne AS-Dosierung). Durch die induzierten Ausfällungen von übersättigten Lösungen kann der Sensor nach entsprechender Kalibrierung zur Früherkennung von Scaling in Membranentsalzungsanlagen eingesetzt werden. Da das Scaling zuerst an dem Sensor eintritt, könnten Schritte zur Verhinderung des Scalings auf der Membran eingeleitet werden, sobald der Sensor eine signifikante Ablagerung aufzeigt.

Die Früherkennung funktioniert insbesondere bei inversen Salzen, wie z.B. auch Dolomit (CaMg(CO₃)₂), allerdings haben praktische Versuche gezeigt, dass auch andere Ablagerungen¹², wie z.B. von Gypsum durch den Sensor zur Früherkennung genutzt werden können entgegen der Darstellung von Abbildung 28. Dies könnte daran liegen, dass Ablagerung vielfach als Mischformen verschiedener Mineralien auftreten. Einerseits könnte ein Salz mit inverser Löslichkeit sich zuerst auf dem Sensor ablagern und damit zusätzliche Oberfläche zur

¹¹ PhreeqC ist ein Programm für geo- und wasserchemischen Berechnung (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>)

¹² In verschiedenen Anwendungen in der Praxis von Lagotec wurden auch andere mineralische Ablagerungen, wie z.B. Kreide, Titanoxide, Bariumsulfat und Schwefelablagerungen erfolgreich detektiert.

Kristallisation anderer Salze bereitstellen. Andererseits könnte auch die Induktion eines Biofilms auf dem Sensor die Anlagerung anderer Salze wie z.B. Calcium-Sulfaten begünstigen, siehe z.B. Thompson et al. (2012).

Neben der Veränderung der Wärmeleitung haben auch Temperatur und Fließgeschwindigkeit des den Sensor durchströmenden Konzentrats einen Einfluss auf die Messergebnisse, was durch den Newton'schen Ansatz der Wärme-Konvektion (Übertragung von Wärme eines Körpers auf ein sich bewegendes Fluid) beschrieben werden kann (Polifke und Kopitz 2008):

$$q_K = \alpha * \Delta T = \alpha * (T_S - T_M) \quad (4)$$

ΔT ist hier die Temperaturdifferenz zwischen dem Sensor und dem Konzentrat. Daraus ist erkenntlich, dass im Falle einer steigenden Temperatur des Konzentrats die Triebkraft sinkt und damit der Wärmeübergang sinkt. Damit verringert sich der Abtransport der Wärme durch Konvektion von der Sensoroberfläche, wodurch die eingetragene Leistung im Vergleich zu einer niedrigeren Konzentrat-Temperatur sinkt. Anders als bei der Wärmeleitung ist der Transportkoeffizient α (in $W/(K \cdot m^2)$) hier kein stoffspezifischer Wert, sondern hängt u.a. von den hydrodynamischen Bedingungen ab (Polifke und Kopitz 2008). Dieser steigt mit steigender Fließgeschwindigkeit, was wiederum zu einem stärkeren Abtransport der Wärme und daher zu einer höheren eingetragenen Leistung führt. Der Einfluss der Temperatur und der Fließgeschwindigkeit macht deutlich, dass eine Kalibration des Sensors auf einen Referenzzustand notwendig ist und zudem Veränderungen der Durchströmung bzw. der Konzentrat-Temperatur vermieden oder durch Korrekturfunktionen¹³ berücksichtigt werden müssen.

Einfluss der Fließgeschwindigkeit

Um den Einfluss des Konzentratvolumenstroms auf das Messergebnis des Sensors zu überprüfen, wurde die Veränderung der Wärmeübertragung in Folge der Veränderung des Konzentratvolumenstroms, also der Veränderung des Transportkoeffizienten (α) untersucht. Die Versuche wurden mit dem Mexplorer und der Poseidon-Anlage durchgeführt. Zur Vermeidung einer Schichtbildung durch Scaling oder Fouling wurde RO-Permeat verwendet. Eine vom Sensor angezeigte Schichtdicke kann in diesem Versuchen also tatsächlich nicht durch Ablagerungen ausgelöst sein. Der Sensor wurde bei 60°C betrieben und die rezirkulierte Lösung gekühlt, um eine gleichbleibende Temperatur des Mediums zu gewährleisten. Zu Beginn jedes Versuchs wurde der Sensor zur „Nullung“ auf einen konstanten Volumenstrom kalibriert. Dazu

¹³ Der Sensor verfügt serienmäßig über eine automatische Temperaturkompensation zur Korrektur der Datenberechnung. Dies erfolgt durch eine kontinuierliche Erfassung der Konzentrat-Temperaturen und internen Berechnung. Änderungen der Durchströmung können auch automatisch kompensiert werden. Dazu muss jedoch die Durchströmung erfasst, und dem Sensor-Controller als externer Messwert über 4-20mA zur Verfügung gestellt werden.

wurde der Sensor für 10 Minuten bei diesem Volumenstrom betrieben und der Nullwert (vom Sensor gemessene Schichtdicke = 0 μm , Abweichung vom Kalibrationsfluss = 0%) als Basispunkt festgelegt. Um weitere Randeffekte auszuschließen, wurden die Versuche in unterschiedlichen Zeiträumen und mit variierenden Kalibrationsflüssen durchgeführt.

Abbildung 29 zeigt die vom Sensor angezeigte Schichtdicke als Funktion der Abweichung vom jeweiligen Kalibrationsfluss aus drei verschiedenen Versuchsreihen.

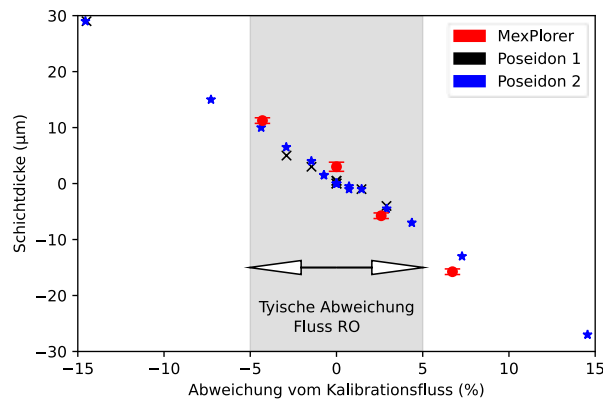


Abbildung 29: Vom Sensor angezeigte Schichtdicke in Abhängigkeit der Abweichung vom Kalibrationsfluss für unterschiedliche Labor-Anlagen bei konstanter Temperatur

Wie zu erkennen ist, führte eine Erhöhung des Volumenstroms im Vergleich zum Kalibrationsfluss zu einer Verringerung der angezeigten Schichtdicke. Dieser inverse Zusammenhang kann mit der Erhöhung des Abtransports der Wärme erklärt werden und folglich mit einer notwendigen Erhöhung der eingebrachten Leistung, um eine konstante Temperatur zu gewährleisten. Außerdem ist zu erkennen, dass bereits geringe Abweichungen vom Kalibrationsfluss einen erheblichen Einfluss auf die angezeigte Schichtdicke haben. Beim Betrieb von Membrananlagen sind typischerweise Schwankungen vom Volumenstrom bis ca. 5% tolerierbar und nicht immer vermeidbar. Daher sollten die gewonnenen Daten des Sensors auch mit den Parametern des Volumenstroms (und der Konzentrattemperatur) verglichen werden (siehe weitere Ergebnisse mit Lagotec-Sensor in Anhang 4). Allerdings ist für die Belagbildung ein Trend zu erwarten, während ein schwankender Volumenstrom in Folge imperfekter Messtechnik typischerweise mit einer Streuung einhergeht.

Die sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche sowohl für die einzeln betrachteten Versuchsreihen als auch für die Versuchsreihen untereinander, mit einem linearen Zusammenhang der angezeigten Schichtdicke und des Volumenstroms, zeigt aber auch, dass diese Abweichungen generell durch eine Korrekturfunktionen berücksichtigt werden können.

Besondere Herausforderungen beim Einsatz des Sensors zur Früherkennung von Scaling in RO-Anlagen

Zur Früherkennung von Scaling muss die Heiztemperatur so eingestellt werden, dass sie einerseits hoch genug ist, um eine Belagbildung zu provozieren, bevor Scaling an der Membran auftritt, andererseits aber nicht so hoch, dass die Belagbildung im Sensor bei einer Übersättigung auftritt, bei der noch keinerlei Gefahr für ein Membran-Scaling besteht. Da die Belagbildung eine Funktion der Wärmeleitung (eingestellte Sensor-Temperatur), der Konvektion (Konzentrationsfluss durch Sensor und Konzentrat-Temperatur), der Feedzusammensetzung und der Ausbeute ist, ist die Identifikation einer geeigneten Heiztemperatur eine überaus komplexe Problemstellung. Dies wird weiterhin dadurch erschwert, dass Zusammensetzung und Temperatur des Feeds typischen Schwankungen (Tagesganglinien, saisonale Einflüsse) unterliegen. Eine weitere Herausforderung ist dadurch gegeben, dass Membran-Scaling auch von Parametern abhängt, die (weitestgehend) Sensor-unspezifisch sind. Das sind v.a. der Membranflux und die Überströmungsgeschwindigkeit der Membran, die sich auf die Konzentrationspolarisation an der Membran auswirken.

Versuche mit der Cornelsen- und der Simatec-Anlage

Der ursprüngliche Plan war es, die Länge der CC-Modus im CCRO-Betriebsmodus der Cornelsen-Anlage mithilfe des Sensor-Signals zu steuern. Allerdings haben die Versuche gezeigt, dass der Einsatz des Sensors für eine konventionelle PFRO aus verschiedenen Gründen besser geeignet ist. Einerseits ist der Betrieb des Sensors in einer PFRO praktikabler, da bei der CCRO aufwändige Korrekturfunktionen notwendig wären, um zum einen die Volumenstromschwankungen zu kompensieren, die durch den Wechsel zwischen Filtrations- und Spülphase auftreten. Zum anderen kommt es durch die Kreislaufführung zu einer Erwärmung des Konzentrats, was neben den tageszeitbedingten Temperaturschwankungen des Rohwassers zu weiteren Schwankungen führt. Bedingt durch die Kreislaufführung des Konzentrats bei der CCRO besteht zudem die Gefahr, dass am Sensor Kristallisationskeime gebildet werden, die auf der Membran Scaling induzieren. Daher wurde der Sensor in den hier beschriebenen Versuchen nur im PFRO-Betriebsmodus eingesetzt. Allerdings ist es in großtechnischen CCRO-Anlagen durchaus denkbar, den Sensor in einen Bypass zu integrieren, in dem die Randbedingungen konstant gehalten werden. Eine weitere Möglichkeit wäre es, den Sensor im Konzentrat-Tank zu betreiben.

Typischerweise wird der Sensor mit 60°C betrieben. Allerdings zeigte sich bei den Versuchen, dass diese Temperatur von Anfang an zu einer steigenden Schichtdicke führt, auch ohne, dass Scaling auf der Membran festgestellt wurde. Daher wurden weitere Versuche bei 40, 45 und 50°C durchgeführt. Dabei zeigte der Betrieb bei 45°C die besten Ergebnisse bei gegebener

Wassermatrix und Aufkonzentrierung (Ausbeute von 80 – 90%) sowie bei typischen für die Praxis relevanten Überströmungsgeschwindigkeiten ($v_{c,av} = 0.05 - 0.15 \text{ m/s}$) und Membranflüssen (15 – 25 LMH). Abbildung 30 zeigt den Verlauf der auf 25°C temperaturkorrelierten Permeabilität, des pH-Wertes im Konzentrat sowie der Schichtdicke über die Zeit. Wie auch für die Permeabilität ist keine Abnahme des pH-Wertes sichtbar, weshalb davon auszugehen ist, dass kein Scaling aufgetreten ist. Die Schichtdicke schwankte um den Null-Punkt und war im Durchschnitt bei ca. $1.5 \mu\text{m}$ ($\pm 4 \mu\text{m}$), was dafürspricht, dass keine (signifikante) Schichtbildung am Sensor stattgefunden hat. Weiterhin korrelieren die Schwankungen des Signals mit den Schwankungen der Temperatur. Die Konzentratfluss-Schwankungen waren in allen Experimenten vernachlässigbar klein.

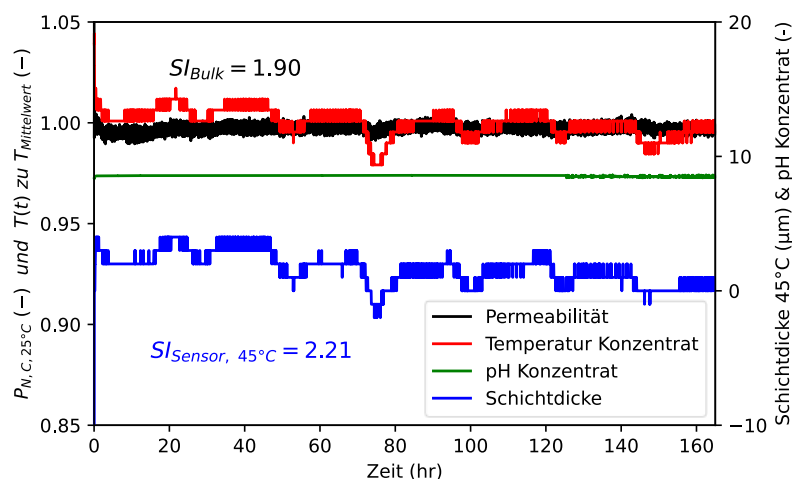


Abbildung 30: Temperatur-korrigierte Permeabilität, pH und Schichtdicke über die Zeit; Versuche im PFRO-Betrieb bei 80% Ausbeute und 20 LMH Flux

Folgend wurde der Sensor in acht Scaling-Versuchen getestet. In diesen Versuchen konnte der Sensor zuverlässig sich ankündigendes Scaling anhand eines linearen Anstiegs der Schichtdicke aufzeigen, während im Falle von keinem Scaling lediglich eine temperaturbedingte Schwankung der Schichtdicke beobachtet wurde (siehe weitere Ergebnisse mit dem Lagotec-Sensor in Anhang 4).

Abbildung 31 zeigt den Vergleich von zwei Versuchen mit der Cornelsen-Anlage bei denen Scaling eingetreten ist. Der Verlauf der Schichtdicke zeigt in beiden Versuchen einen vergleichbar linear ansteigenden Trend (ca. $1 \mu\text{m/h}$), was wiederum die gute Reproduzierbarkeit des Sensor-Signals zeigt. Der Anstieg der Schichtdicke ist hierbei anfänglich deutlich signifikanter als der Abfall der Permeabilität oder des pH-Werts im Konzentrat (bevor starkes Scaling auftritt bei ca. 30, bzw. 35 Stunden Betrieb). Das ist insbesondere von Bedeutung, da der beginnende Abfall der Permeabilität auch unabhängig von Scaling oder Fouling auftreten

kann, z.B. aufgrund von Kompaktierungseffekten oder im Zuge eines sich einstellenden Gleichgewichts (siehe Normierung und Korrektur der Permeabilität in Anhang 4). Weiterhin ist der quantitative Abfall der Permeabilität bevor starkes Scaling auftritt sehr gering, ca. 1 – 1,5 % / d.

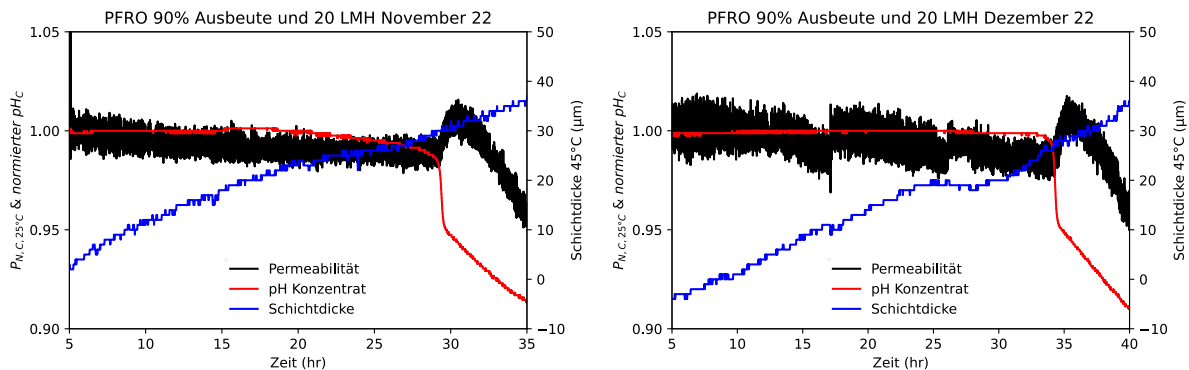


Abbildung 31: Vergleich zweier Scaling-Versuche bei 90% Ausbeute und 20 LMH Flux

Auch in der Simatec-Anlage konnte der Sensor frühzeitig Scaling anhand eines linearen Anstiegs der Schichtdicke aufzeigen. Bei einem Versuch mit 85% Ausbeute und 25 LMH Flux war ein Anstieg von ca. 0,4 $\mu m/h$ zu beobachten, was wiederum deutlich sensitiver war als die Entwicklung der Vergleichsparameter Permeabilität und Konzentrat-pH-Wert (Abbildung 32). Der Anstieg ist dabei gut vergleichbar mit einem anderen Versuch bei einer Ausbeute von 85% (siehe weitere Ergebnisse mit dem Lagotec-Sensor in Anhang 4).

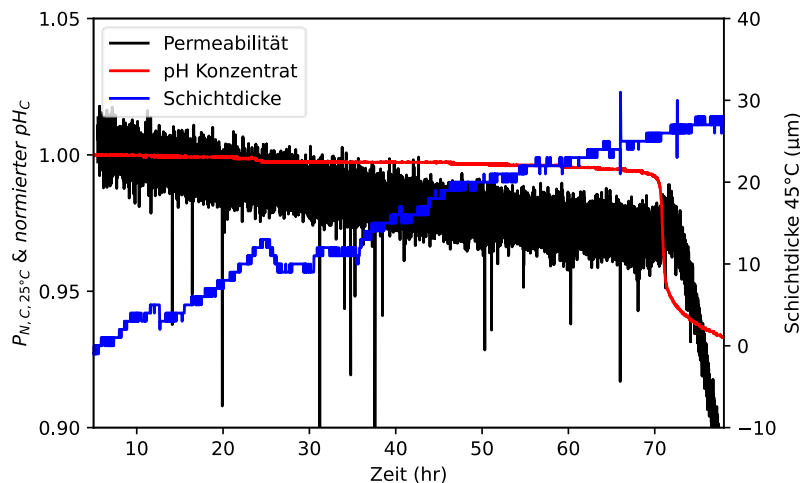


Abbildung 32: Versuch mit der Simatec-Anlage bei 85% Ausbeute und 25 LMH Flux
Reinigung

Wie bereits gezeigt, eignet sich der Sensor zur Detektion von Scaling. Allerdings müssen für den kontinuierlichen Betrieb des Sensors die sich dort gebildeten Ablagerungen entfernt und der Sensor somit regeneriert werden. Bei Calcit-Ausfällungen kann dies durch verschiedene

Methoden erreicht werden. In den im Arbeitspaket durchgeführten Versuchen wurde der Sensor mit einer Citronensäure-Lösung (2%) gereinigt. Dabei konnte stets der Ausgangszustand wieder hergestellt und ursprüngliche Basis-Signal wieder erreicht werden. Lagotec hat zudem im Rahmen des Projektes eine einstellbare und automatische Reinigung durch Ultraschall entwickelt. Dabei wird der Sensor mit einem Ultraschall-Schwingkopf kombiniert, so dass die Ablagerungen auf der Oberfläche des Sensors durch akustische Schwingungen von der Sensoroberfläche abgelöst werden. Die Reinigung selbst wird durch Nutzerdefinierte Schwellenwerte für die Ablagerungsdicke ausgelöst.

Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass der Lagotec-Sensor grundsätzlich zur Früherkennung von CaCO_3 -Scaling geeignet ist, die Einstellung einer geeigneten Heiztemperatur und die Vermeidung der Querempfindlichkeit des Detektionssignals (Anstieg der Schichtdicke) von weiteren Einflussparametern allerdings besondere Herausforderungen darstellen. Nach Einstellung einer geeigneten Sensor-Temperatur und Ausschluss der Querempfindlichkeiten war das Detektionssignal in den Versuchen jedoch signifikanter als es bei den herkömmlich zur Scalingdetektion verwendeten Parametern, z.B. der Abfall der Permeabilität oder des pH-Wertes im Konzentrat der Fall war. Bei beginnenden Scaling zeigten diese nur sehr geringe Abweichungen von der Basislinie (zwischen 0.1 und 1.5%/d), wohingegen die Schichtdicke in nur wenigen Stunden so weit angestiegen ist, dass der Betrieb zur Scalingvermeidung hätte angepasst werden können. Neben einer gut geeigneten qualitativen Aussage durch den linearen Anstieg der Schichtdicke über die Zeit, zeigten die Versuche auch eine hohe qualitative Reproduzierbarkeit. So lag der Anstieg bei den Versuchen mit 90% bei ca. 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ und bei 85% zwischen 0.3 – 0.4 $\mu\text{m}/\text{h}$. Im Falle, dass in den Versuchen kein Scaling aufgetreten ist, konnte kein steigender Trend über die Zeit beobachtet werden, sondern lediglich eine Fluktuation aufgrund der Temperatur.

Die hohe Reproduzierbarkeit legt weiterhin nahe, dass der Lagotec-Sensor neben der Scalingfrüherkennung mutmaßlich auch für andere Anwendungen geeignet ist, wie z.B. zur Beurteilung der Wirksamkeit von AS. Allerdings sind hierzu im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden Vortests notwendig, um eine passende Heiztemperatur für das jeweilige Feed und den Membranbetrieb zu finden. Weiterhin haben auch die konventionellen Methoden eine gute Eignung zur Früherkennung gezeigt. Dies gilt insbesondere für den pH-Wert im Konzentrat, der bei beginnendem Scaling i.d.R. zwar nur eine sehr geringe Abnahme aufwies, allerdings zeigte sich eine drastische Abnahme des pH-Wertes immer deutlich vor der schlagartigen Abnahme der Permeabilität, so dass entsprechende Maßnahmen zur Scalingvermeidung durchführbar gewesen wären.

II.3 Konzentrataufbereitung

Im Trinkwassersektor liegen nur sehr wenige Kenntnisse zu den technischen Optionen zur Konzentratbehandlung, deren Anwendbarkeit und Aufbereitungswirksamkeit gegenüber z.B. unerwünschten Stoffbelastungen im Konzentrat vor. Um die Eignung verschiedener verfahrenstechnischer Ansätze zur Konzentratbehandlung, deren Wirksamkeit und wesentliche Einflussfaktoren unter den in der öffentlichen Wasserversorgung vorliegenden Randbedingungen zu prüfen, wurden die folgenden Verfahren im Labor- und Technikums-Maßstab bzw. die Aktivkohlefiltration an einer Großanlage untersucht.

- TAP 3.1: Oxidation
- TAP 3.2: Fällungs- und Hybridverfahren (PerfluorAd und Pulverkohle/Ultrafiltration)
- TAP 3.3: Aktivkohlefiltration
- TAP 3.4: Aufkonzentrierung der Konzentrate
- TAP 3.5: Recycling von Polycarboxylaten

Neben dem Ziel unerwünschte Stoffeinträge in die Umwelt zu minimieren und anthropogene Substanzen aus dem Konzentrat und somit aus dem Wasserkreislauf zu entfernen (Oxidation, Fällungs- und Hybridverfahren, Aktivkohlefiltration) kann eine möglichst hohe Wasserausbeute oder die Salzurückgewinnung (Aufkonzentrierung und Verwertung der Konzentrate) sowie die Rückgewinnung und der Wiedereinsatz von Antiscalantwirkstoffen auf Polycarboxylat-Basis eine Motivation für die Konzentratbehandlung darstellen. Die Forschungsergebnisse zu den einzelnen Verfahren sind nachfolgend dargestellt.

II.3.1 Konzentrataufbereitung mittels Oxidation

II.3.1.1 Untersuchung der Abbaubarkeit der Organophosphonate mittels oxidativer Prozesse

Im Rahmen dieses Projektes erfolgte die Bestimmung der Reaktionskinetik der Organophosphonate HEDP, PBTC, ATMP und DTPMP mit den Oxidationsmitteln Ozon, Hydroxyl- und Sulfatradikalen im pH Bereich 5 - 7. Die Auswahl der Oxidationsmittel entspricht den technisch eingesetzten Oxidationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung und dem umweltrelevantem pH Bereich. Die in Tabelle 9 aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei pH 7 der Organophosphonate zeigen einen deutlichen Unterschied in der Ozon Reaktivität der stickstoffhaltigen Phosphonate ATMP und DTPMP zu den stickstofffreien Phosphonaten HEDP und PBTC. Anhand der geringen Reaktivität von HEDP und PBTC sind diese Substanzen als Ozon-refraktär zu beurteilen. Im Prozess der Ozonung können diese jedoch mittels intrinsisch

gebildeter Hydroxylradikale abgebaut werden. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Organophosphonate mit Hydroxyl- und Sulfatradikale weisen auf eine ausreichende Reaktivität der Substanzen für eine erfolgreiche Elimination hin. Es zeigt sich keine pH Abhängigkeit und die Reaktivität steigt mit der Anzahl der möglichen Angriffsstellen. Weitere Details sind in den Publikationen Mutke et al.(2023a) und Mutke et al. (2023b) beschrieben.

Tabelle 9: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Organophosphonate HEDP, PBTC, ATMP und DTPMP mit Ozon (O₃), Hydroxylradikalen (·OH) und Sulfatradikalen (SO₄^{·-}) bei pH 7.

	$k(O_3) [M^{-1}s^{-1}]$	$k(\cdot OH) [M^{-1}s^{-1}]$	$k(SO_4^{\cdot-}) [M^{-1}s^{-1}]$
HEDP	3,63	$6,79 \times 10^{-8}$	$7,74 \times 10^{-7}$
PBTC	0,92	$2,90 \times 10^{-8}$	$2,90 \times 10^{-8}$
ATMP	$1,44 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-8}$
DTPMP	$1,16 \times 10^{-6}$	$9,64 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-9}$

Zur Elimination der Organophosphonate wurden die Ozonung und ein Advanced Oxidation Process (AOP) basierend auf Sulfatradikalen (Persulfat/UV) Oxidation näher untersucht. Zur systematischen Untersuchung des Einflusses der Matrixkomponenten (Inhaltsstoffe der Konzentrate) auf die Eliminationsleistung wurden insgesamt elf synthetische Matrices untersucht. Die genaue Zusammensetzung dieser synthetischen Matrices richtete sich dabei nach den ermittelten realen Konzentratzusammensetzungen (siehe Tabelle 1). Dies erfolgte zusätzlich zu den Experimenten in zwei ausgewählten Konzentraten aus dem Projektverbund und ermöglicht eine bessere Beurteilung der Anwendung oxidativer Verfahren in der Konzentrat Aufbereitung. Detaillierte Darstellungen der Ergebnisse und deren Beurteilung sind in den Publikationen Mutke et al.(2023a) und Mutke et al. (2023b) beschrieben. In Abbildung 33 und Abbildung 34 sind ausgewählte Ergebnisse der Experimente in den realen Konzentraten dargestellt. Bei allen Stoffen ist auch eine hohe Ozondosierung unzureichend für eine vollständige Mineralisierung der Phosphonate zu Orthophosphat. Die Ozonung von PBTC zeigt auch im Kontrollansatz den geringsten Umsatz zu Orthophosphat, hier kommt es zur Bildung phosphathaltiger Transformationsprodukte, die mit PBTC um die oxidativen Spezies konkurrieren, womit die PBTC-Elimination reduziert wird. Die Untersuchungen der einzelnen Matrixkomponenten zeigen deutlich, dass Hydroxylradikal-zehrende Stoffe (NOM, Zugabe Hydroxylradikal-Scavenger) zur verminderten Elimination der Phosphonate führt.

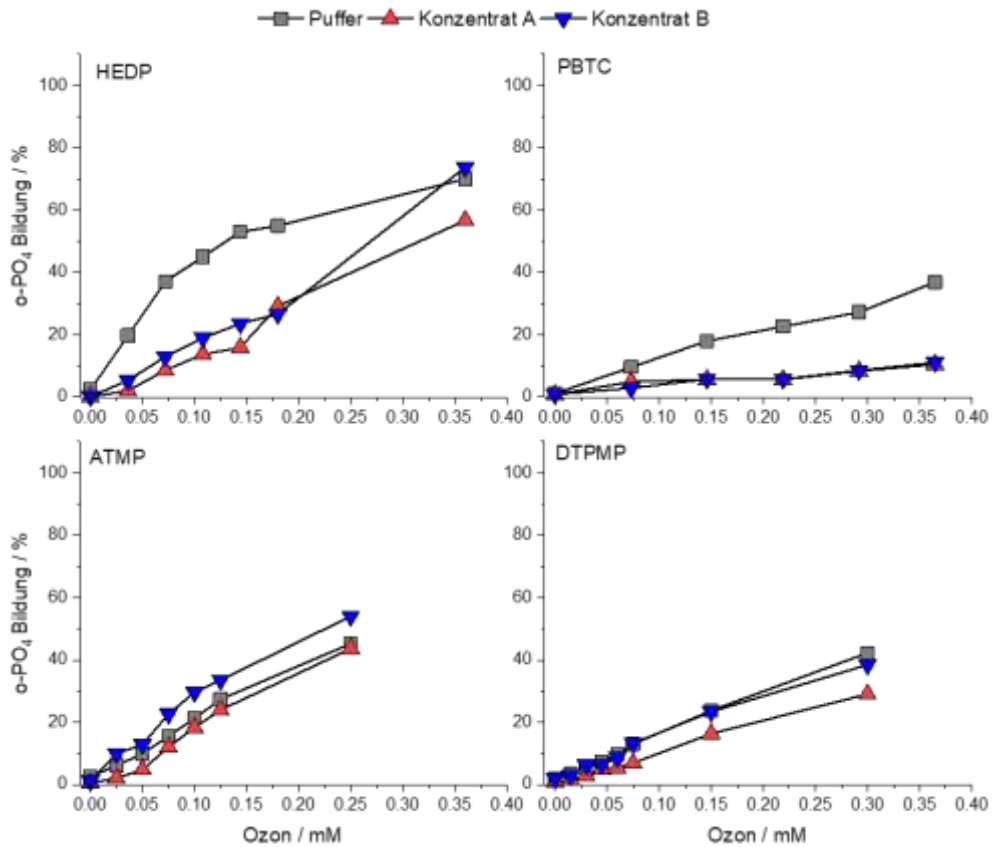


Abbildung 33: Bildung von Orthophosphat bei dem Abbau von HEDP, PBTC, ATMP und DTPMP in Abhängigkeit der Ozondosierung; Vergleich des Abbaus in Puffer und zwei Konzentraten, die Dosierung der Organophosphonate erfolgte mit 4,5 mg total P

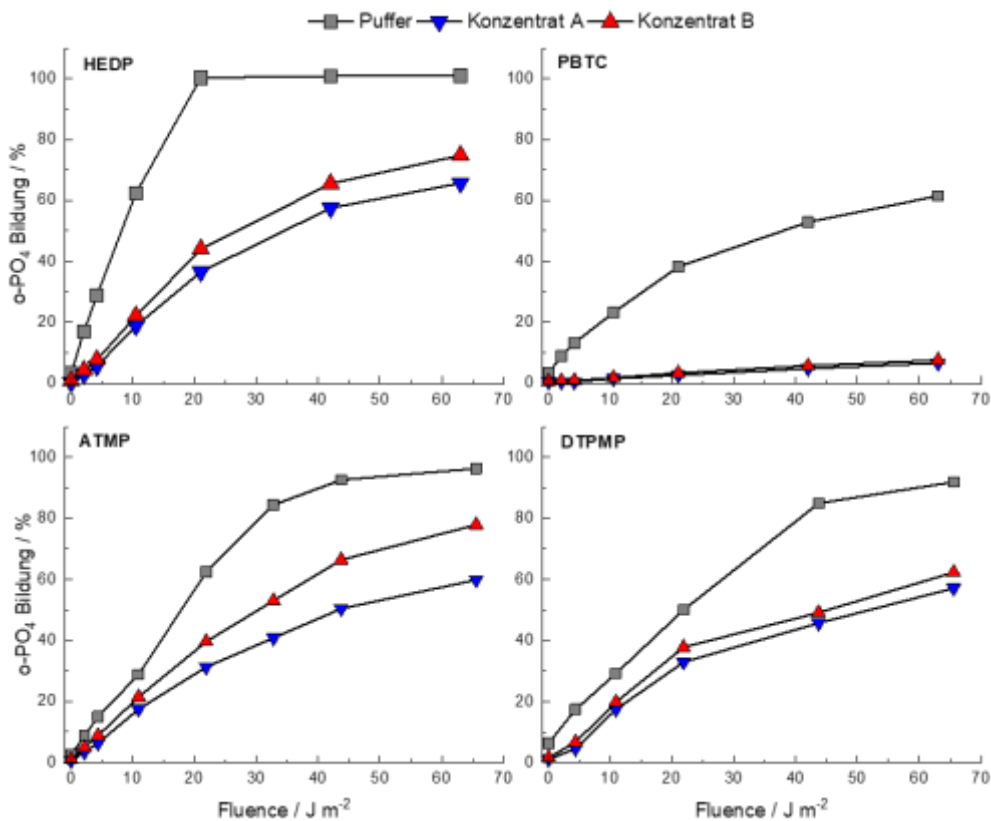


Abbildung 34: Bildung von Orthophosphat bei dem Abbau von HEDP, PBTC, ATMP und DTPMP im Prozess UV/Persulfat in Abhängigkeit der Fluenz; Vergleich des Abbaus in Puffer und zwei Konzentraten, die Dosierung der Organophosphonate erfolgte mit 4,5 mg total P

Als zweites oxidatives Verfahren wurde das innovativere Verfahren des UV-basierten Sulfatradikal-Prozesses untersucht (UV/S₂O₈²⁻). Die Elimination mittels Sulfatradikalen ist ein Verfahren, das gegebenenfalls in der Lage ist, ubiquitär vorkommenden perfluorierten Alkylsubstanzen abzubauen. In diesem Prozess kann es auch zu Bildung einer Reihe weiterer reaktiver Spezies kommen, wie Hydroxylradikalen oder reaktive Chlorspezies. Ähnlich wie bei der Ozonung vermindern Matrixkomponenten maßgeblich die Eliminationsleistung dieses Prozesses, durch eine starke Oxidationsmittelzehrung. In Abbildung 34 sind die Ergebnisse der Experimente in realen Konzentraten dargestellt.

Zum Vergleich beider Prozesse wurde zusätzlich der theoretische Energiebedarf für eine 50-prozentige Mineralisierung aller vier Organophosphonate berechnet (siehe Tabelle 10). Der Energieaufwand für Oxidation mittels UV/Persulfat ist zu hoch für eine energetisch sinnvolle Anwendung. Hingegen liegt der Energiebedarf für die Ozonung von HEDP, ATMP und DTPMP in einem realistischen Bereich von < 0,5 kWh/m³.

Tabelle 10: Berechnung des Energiebedarfs für eine 50 % Mineralisierung der Organophosphonate zu Orthophosphat

	Energiebedarf kWh/m ³	
	Ozonung	UV/Persulfat
HEDP	0,26	2,3
PBTC	1,31	37,1
ATMP	0,18	7,6
DTPMP	0,32	3,1

II.3.1.2 Elimination von Spurenstoffen im Konzentrat

Im Rahmen des Projektes wurde die Elimination von Spurenstoffen in der Ozonung und dem Prozess UV/Persulfat untersucht. Die ausgewählten Spurenstoffe entsprechen der Liste B-2017 der „Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination“ des Spurenstoffkompetenz-zentrums Baden-Württemberg.

Zur Beurteilung der Elimination und theoretischen Berechnung der Eliminationsleistung wurde zunächst eine Literaturrecherche durchgeführt, um die bekannten Reaktivitätskonstanten der Spurenstoffe mit Ozon, Hydroxylradikalen und Sulfatradikalen zu ermitteln. In der Literatur sind keine Werte für die Reaktivität der Sartane und der Benzotriazole mit Sulfatradikalen bekannt, des Weiteren ist die Reaktivität der Sartane mit Hydroxylradikalen unbekannt. Auf Grund dessen erfolgte die Bestimmung der Reaktionskinetik der Stoffe Candesartan, Irbesartan, Benzotriazol, 4/5-Methylbenzotriazol und Chlorbenzotriazol mit Hydroxyl- und Sulfatradikalen bei pH 7. Ziel war es, mittels der Daten der Reaktionskinetik und der Ozon- und Hydroxylradikalexposition den Abbau der Spurenstoffe theoretisch vorherzusagen. In Abbildung 35 sind die Ergebnisse dargestellt, im Vergleich zur gemessenen Elimination bei 0,5 mg O₃ / mg DOC. Die theoretische Elimination stimmt gut mit der tatsächlichen Elimination überein bei Substanzen, die entweder sehr gut mit Ozon und Hydroxylradikalen reagieren (Sulfamethoxazol, Metoprolol, Carbamazepin, Methyl-Benzotriazol) oder gar nicht mit Ozon und schlecht mit Hydroxylradikalen reagieren (Amidotrizoesäure, Iopamidol, Iohexol und PFOA). Bei Substanzen, die nur mäßig mit Ozon reagieren und deren Abbau im Wesentlichen durch die Reaktivität mit Hydroxylradikalen bestimmt wird, liegen die gemessenen Eliminationsraten meist unterhalb der theoretisch berechneten.

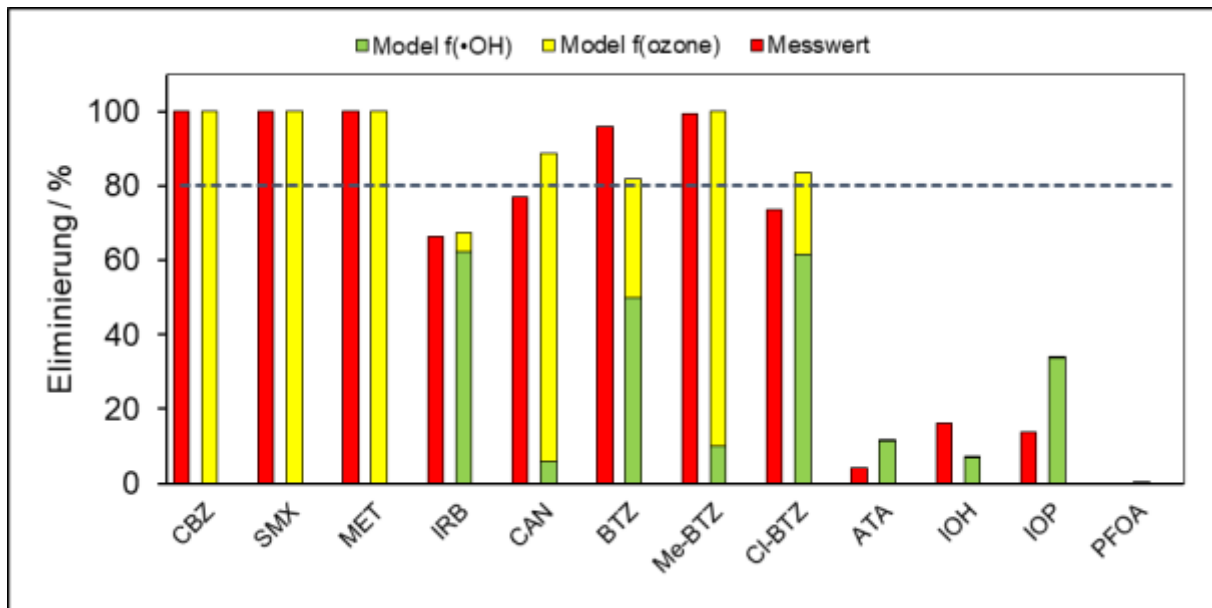


Abbildung 35: Vergleich der gemessenen und theoretischen Elimination der Spurenstoffe mit Ozon und Hydroxylradikalen bei einer Ozondosis von 0,5 mg O₃ / mg DOC im Konzentrat A; gestrichelte Linie markiert das von der Koms NRW angenommene Behandlungsziel einer 80%igen Spurenstoff-Elimination

Des Weiteren wurde das Bromatbildungspotenzial in beiden oxidativen Verfahren untersucht. Konzentrat A hat eine niedrigere Bromidkonzentration (98 µg/L) als Konzentrat B (749-950 µg/L) und somit ein niedrigeres Bromatbildungspotenzial. Beim UV/Persulfat-Verfahren wurde innerhalb von 30 min Bestrahlungszeit keine Bromatbildung bei beiden Konzentraten beobachtet (Tabelle 11). Die Ozonung von Konzentraten hat ein höheres Bromatbildungspotenzial als die UV/Persulfat-Behandlung und steigt mit zunehmender Ozondosierung. Die Bromatbildung bei einer Ozondosis von 0,5 mg O₃ / mg DOC liegt aber noch unterhalb des Umweltgrenzwert von 50 µg/L Bromat.

Tabelle 11: Konzentration an Bromid und Bromat vor und nach Ozonung bzw. UV/Persulfat Aufbereitung (BG = Bestimmungsgrenze, Bromid BG = 10 µg/L, Bromat BG = 1 µg/L)

Ozon Dosis [mg O ₃ / mg DOC]	Konzentrat A		Konzentrat B	
	Bromid	Bromat	Bromid	Bromat
	[µg/L]			
0	98	<BG	749	<LOD
0.1	103	<BG	737	<LOD
0.5	104	4	756	10
1.0	65	56	52	45
1.6	41	85	88	77
UV/Persulfat 30 min	<BG	3	950	5

Für den Vergleich von Ozonung und UV/Persulfat unter dem Aspekt des Energiebedarfs wurde der Energiebedarf für die 80%ige Elimination von Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Iohexol berechnet (Tabelle 12). Sulfamethoxazol wurde als repräsentative Substanz der Reaktivitätsgruppe I (sehr reaktiv mit Ozon) und als lichtempfindliche Verbindung mit hoher Sulfatradikal Reaktivität ausgewählt. Benzotriazol gehört zur Gruppe II (weniger reaktiv gegenüber Ozon und hoch reaktiv mit Hydroxylradikalen) und ist mäßig lichtempfindlich mit einer mäßigen Reaktivität mit Sulfatradikalen. Iohexol gehört zur Gruppe IV (ozonrefraktär und mäßig reaktiv mit Hydroxylradikalen) und ist lichtempfindlich mit einer hohen -Reaktivität gegenüber Sulfatradikalen ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Für die 80%ige Elimination aller drei Verbindungen im Konzentrat A ist ein höherer Energiebedarf für die Ozonung als für den UV/Persulfat-Prozess notwendig. Der berechnete Energiebedarf bei der Ozonierung von Benzotriazol ist erwartungsgemäß 5-mal höher als bei der Sulfamethoxazol-Elimination, da Benzotriazol weniger reaktiv gegenüber Ozon ist. Iohexol liegt aufgrund der hohen erforderlichen Ozondosierung oberhalb einer praktikablen Anwendung. Im Falle der UV/Persulfat-Behandlung ist der Energiebedarf für die Eliminierung der Verbindungen in beiden Konzentraten gleich. Außerdem verbraucht die UV/Persulfat-Behandlung für die Eliminierung von 80 % Sulfamethoxazol vergleichbare Energie wie die Ozonung. Bei der Benzotriazol-Eliminierung ist der durchschnittliche Energiebedarf der UV/Persulfat-Behandlung für beide Konzentrate niedriger als bei der Ozonung. Der größte Unterschied im Energiebedarf zeigt sich bei der Eliminierung von Iohexol. Die UV/Persulfat-Behandlung verbraucht 10-mal weniger Energie als die Ozonierung von 80 % Iohexol. Außerdem liegt der Energiebedarf für die IOH-Eliminierung mit UV/Persulfat in der gleichen Größenordnung wie für die Eliminierung von Sulfamethoxazol.

Tabelle 12: Energiebedarf in kWh/m³ für die 80% Eliminierung von SMX, BTZ, und IOH in der Ozonung oder UV/Persulfat Behandlung.

Stoff	Konzentrat	EEO [kWh/m ³ /order]	
		Ozonung	UV/Persulfat
SMX	A	0.76	0.38
	B	0.29	0.55
BTZ	A	3.02	1.35
	B	1.44	1.69
IOH	A	7.92	0.57
	B	5.76	0.51

II.3.2 Konzentrataufbereitung mittels Fällungs- und Hybridverfahren

II.3.2.1 Fällungsverfahren

Das von der Cornelsen Umwelttechnologie GmbH entwickelte Fällungsmittel PerfluorAd, ursprünglich als Oberflächenwirkstoff auf einem nachhaltigen Trägermaterial konzipiert, wird bereits seit einigen Jahren auch in großtechnischen Anlagen als flüssiges Wasserreinigungsmittel gegen PFAS-Kontaminationen eingesetzt. Dabei wird das Verfahren normalerweise als Reinigungsstufe zum Schutz und zur Standzeitverlängerung nachgeschalteter Aktivkohlefilter eingesetzt. Der Wirkstoff wird in spezifischen Mengen zum Wasserstrom dosiert und fällt dort insbesondere anionische fluorierte bzw. teils auch nichtfluorierte Tenside aus. Dabei ist der Wirkstoff unempfindlich gegenüber problematischen Wassermatrices, z.B. bei hoher DOC- oder Salzbelastung. Im Rahmen dieses Projektes sollte das PerfluorAd-Verfahren gezielt für PFAS-belastete Konzentrate aus der Trinkwassergewinnung mittels Umkehrosmose eingesetzt werden. Diese Konzentrate unterscheiden sich erheblich von üblichen kontaminierten Grundwässern, da sie neben der -zumeist recht geringen- PFAS-Belastung durch hohe Salz- und AS-Frachten gekennzeichnet sind.

Der Wirkstoff PerfluorAd wurde im Labormaßstab am Konzentrat 5 getestet, das Gesamt-PFAS-Konzentrationen von ca. 1,5 µg/l aufwies (siehe Kap. II.1.2). Neben der insgesamt geringen Konzentration zeigte das Konzentrat als weitere Besonderheit einen über 50%igen Anteil an kurzkettigen PFAS (PFBA, PFPeA und PFHxA), die normalerweise nur schwer eliminiert

werden können. Die Konzentrat-Proben wurden zunächst mit unterschiedlichen PerfluorAd-Konzentrationen (zwischen 20 und 150 mg/l Wirkstoff) behandelt und anschließend analysiert. Dabei konnte als erstes Ergebnis festgestellt werden, dass das Verfahren an sich anwendbar ist und zu einer erheblichen Reduktion der untersuchten PFAS führte. Es zeigten sich jedoch große Unterschiede in der Erfassung der einzelnen PFAS-Substanzen. Während die in geringen Mengen enthaltenen Perfluorsulfonsäuren und die Hauptkomponente PFOA schon mit kleinen PerfluorAd-Mengen nahezu vollständig entfernt wurden, lagen die Eliminierungsraten für die kurzkettigen PFAS je nach Anzahl der C-Atome nur bei maximal 30-70%. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den folgenden Abbildungen dargestellt:

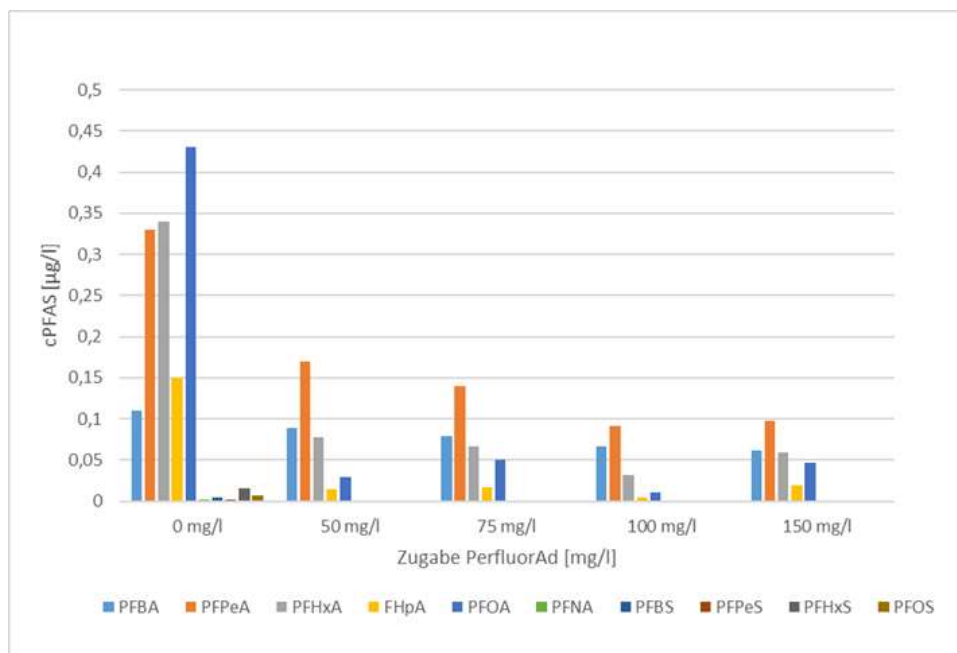


Abbildung 36: Abnahme der Konzentrationen der im UO-Konzentrat 5 enthaltenen PFAS

Bei der Betrachtung der in der Abbildung 36 dargestellten PerfluorAd-Konzentrationen und den in Abbildung 37 gezeigten Eliminierungsraten erkennt man, dass bei 100 mg/l PerfluorAd für nahezu alle PFAS die beste Eliminierung erreicht wird. Das zeigt, dass sich Labortests vor der Wasserbehandlung anbieten, um eine Über- oder Unterdosierung des Wirkstoffes zu vermeiden.

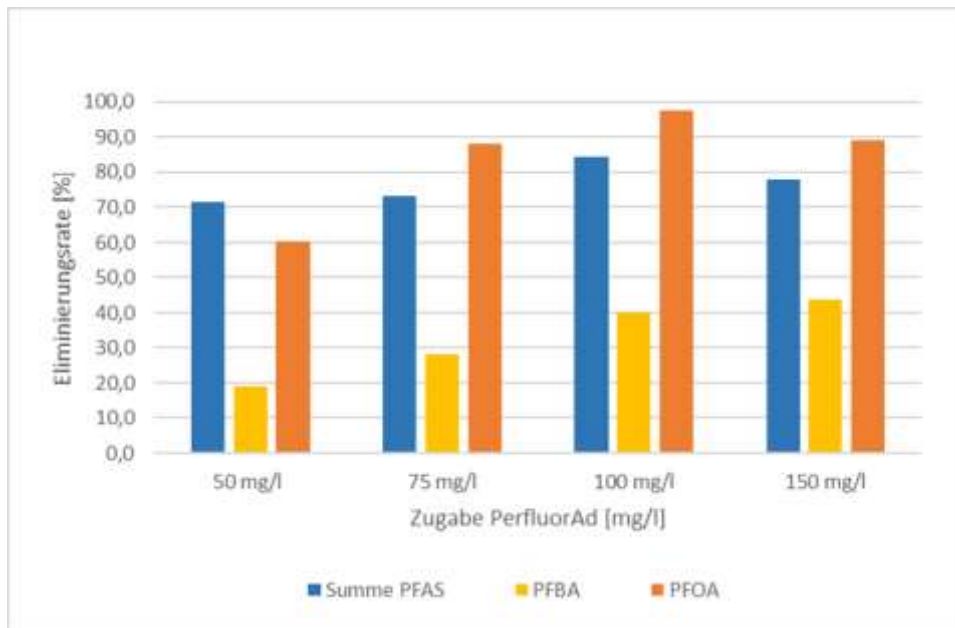


Abbildung 37: Eliminierungsraten für die Summe PFAS, PFBA und PFOA zum Vergleich

Neben der Behandlung der PFAS wurde zusätzlich auch ein mit Medikamentenrückständen gespicktes UO-Konzentrat untersucht. Dabei konnte ermittelt werden, dass auch anionische Spurenstoffe, wie Diclofenac und Candesartan mit PerfluorAd entfernt werden. Diese Substanzen konnten zu ca. 80% zusätzlich zu den PFAS aus dem Wasser eliminiert werden und auch einige weitere Spurenstoffe mit anionischen Gruppen wurden in geringerem Maße eliminiert. Allerdings erhöht sich dadurch der Verbrauch des Wirkstoffes, was bei der Behandlung solcher Wässer im Vorfeld abzuklären ist. Weitere Ergebnisse und vertiefende Betrachtungen hierzu sind in einem ausführlichen Teilbericht auf der Projekthomepage zu finden (Egner und Stenert, 2022).

Es zeigte sich in diesem Projekt, dass PerfluorAd je nach PFAS-Zusammensetzung des UO-Konzentrates und gewünschtem Reinigungsergebnis in passenden Konzentrationen individuell für das zu behandelnde Wasser auch bei geringen Schadstoffkonzentrationen zugesetzt werden kann. Ein weiteres Ergebnis war, dass ein daraus resultierender Wirkstoffüberschuss bis auf wenige mg/l aus dem Wasser ausfällt, was durch den Zusatz gängiger Flockungsmittel noch verbessert werden kann. Das ist insbesondere für Einleitgenehmigungen in Oberflächengewässer ein wichtiger Aspekt.

Diese Ergebnisse stellen wichtige Grundlagen für die weitere Verbesserung des Wirkstoffes PerfluorAd hinsichtlich der Reaktion mit kurzkettigen PFAS dar. Diese können in den nächsten

Jahren durch Zersetzung von in Böden und Grundwasser eingebrachten Precursor-Substanzen vermehrt zum Problem für die Trinkwassergewinnung werden.

II.3.2.2 Hybridverfahren Pulverkohle - Ultrafiltration

Das Hybridverfahren Pulverkohle in Kombination mit einer Ultrafiltration (PAK-UF) wurde ebenfalls im Hinblick auf die Entfernung von Spurenstoffen aus Konzentraten untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, die Eliminationsleistung für verschiedene Spurenstoffe bei unterschiedlicher Pulverkohlezugabe sowie bei unterschiedlicher organischer Belastung der Konzentrate zu ermitteln.

Die Versuche wurden an einem Labormembranprüfstand mit einem Konzentrat aus einem Wasserwerk (Konzentrat C, PFAS-haltig \sum PFAS = 1,5 µg/L) durchgeführt. In das Konzentrat wurden verschiedene Spurenstoffe aus den Stoffgruppen Korrosionsschutzmittel, Arzneimittelwirkstoffe und Röntgenkontrastmittel mit einer Ausgangskonzentration im Bereich von 0,7 – 1 µg/L zu dotiert. Als PAK-Dosis wurden praxisübliche Zugabemengen von 5 bzw. 20 mg/L verwendet. Die PAK-Zugabe erfolgte als Einmaldosierung zu Beginn des Filtrationszyklus. Die Spurenstoffgehalte wurde zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während des Filtrationsbetriebes im Anlagenzulauf und im Filtrat analytisch erfasst. Die Beschaffenheit des Konzentrats einschließlich der vorliegenden Spurenstoffe und der Versuchsaufbau sind Anhang 5 dargestellt. Die analytische Bestimmungsgrenze für die untersuchten Einzelsubstanzen lag bei 0,02 µg/L bzw. für die Stoffgruppe der PFAS bei 0,001 µg/L.

In Abbildung 38 ist exemplarisch der Rückhalt für die untersuchten Spurenstoffe im PAK-UF-Prozess bei einer PAK-Dosis von 20 mg/L dargestellt. Es zeigte sich, dass gut adsorbierbare Stoffe wie Korrosionsschutzmittel und einige Arzneimittelwirkstoffe über das gesamte Filtrationsintervall weitestgehend zurückgehalten werden. Mittelmäßig adsorbierbare Arzneimittelwirkstoffe und eher schlecht adsorbierbare Substanzen, wie z.B. die Stoffgruppe der Röntgenkontrastmittel werden bis zu einer Filtrationszeit von 50 min noch zu über 80 % zurückgehalten. Amidotrizoesäure und die perfluorierten Verbindungen brechen im PAK-UF-Prozess hingegen deutlich schneller durch. Bei der Stoffgruppe der PFAS wird nur für PFOA bis zu einer Filtrationszeit von 50 min eine Elimination von über 80 % erreicht, während für die kurzkettigen Vertreter PFBA, PFPeA und PFHxA kein nennenswerter Rückhalt im PAK-UF-Prozess festgestellt wurde.

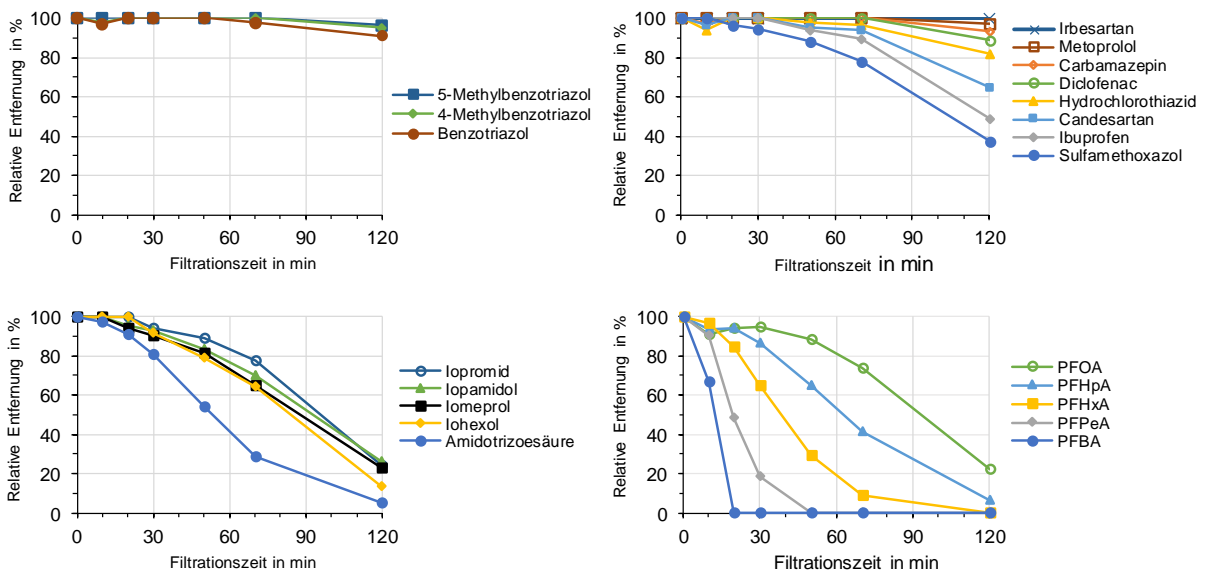


Abbildung 38: Rückhalt von unterschiedlichen Spurenstoffen im PAK-UF-Prozess bei einer PAK-Dosis von 20 mg/L

In Abbildung ist die ermittelte Gesamtelimination für eine niedrige und eine hohe PAK-Dosis von 5 bzw. 20 mg/L sowie für einen erhöhten DOC-Gehalt im Konzentrat (5 mg/L vs. 30 mg/L) dargestellt. Es wird deutlich, dass der Aufbereitungserfolg des PAK-UF-Verfahrens stark von den vorliegenden Substanzen im Konzentrat abhängt. Bei einer niedrigen PAK-Dosis von 5 mg/L wurde nur eine Gesamtelimination von unter 50 % für die Summe aller im Konzentrat vorliegenden Spurenstoffe erreicht. Für eine Gesamtelimination von > 80 % war dagegen eine vergleichsweise hohe Zugabemenge von 20 mg/L erforderlich. Bei der Behandlung eines Konzentrats mit einem hohen Gehalt an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen, wie sie z.B. bei der Aufbereitung huminstoffhaltiger Wässer mittel NF/UF vorliegen, wurde eine im Mittel um 20 bis 30 % verminderte Eliminationsleistung festgestellt.

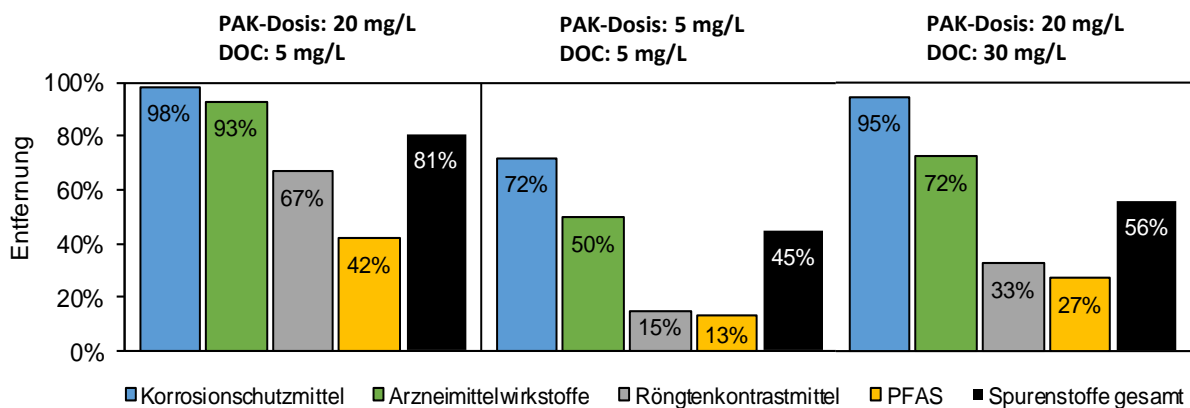


Abbildung 39: Gesamtelimination der Spurenstoffe aus dem Konzentrat innerhalb einer Filtrationszeit von 120 min

Eine ausführlichere Beschreibung der Versuche und der erzielten Ergebnisse ist in einem externen Teilbericht auf der Projekthomepage zu finden (Egner und Stenert, 2022).

II.3.2.3 Bewertung

Das PerfluorAd-Fällungsverfahren wurde individuell für die Eliminierung von PFAS aus Wasser durch die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH entwickelt. Somit empfiehlt sich der Einsatz nur bei UO-Konzentraten, die bei der Trinkwassergewinnung in derart belasteten Gebieten anfallen und eine deutliche PFAS-Kontamination aufweisen.

Das Verfahren ist auch bei hohen Salz- und Organikfrachten einsetzbar und langkettige PFAS, können mit Eliminierungsraten von >95% aus dem Wasser entfernt werden. Die Möglichkeit, den Flüssigwirkstoff angepasst an Wassermatrix und Schadstoffbelastung zu dosieren, kann zu Kostenersparnis durch die massive Entlastung nachfolgender Reinigungsstufen, z.B. Aktivkohlefilter, führen. Einschränkend muss man jedoch beachten, dass sich der Einsatz von PerfluorAd eher bei höheren PFAS-Belastungen lohnt, da der zusätzliche apparative Aufwand derzeit noch recht hoch ist. Bei gleichzeitig geringen Kontaminationen kann eine ausschließliche Behandlung mit Aktivkohle letztlich wirtschaftlicher sein.

Das Hybridverfahren PAK-UF ist prinzipiell geeignet, sehr gut und gut adsorbierbare Spurenstoffe aus Konzentraten zu entfernen. Bei hohen spezifischen PAK-Zugabemengen von 20 mg/L wurde für solche Stoffe eine Elimination von > 80 % bis hin zu einem vollständigen Rückhalt erzielt. Grundsätzlich hat das PAK-UF-Verfahren den Vorteil, dass die PAK-Zugabemenge z.B. an Belastungsschwankungen im Konzentrat angepasst werden kann. Allerdings erfordert das Verfahren im Vergleich zur klassischen Aktivkohlefiltration eine deutlich komplexere Anlagentechnik und einen höheren Betriebs- und Überwachungsaufwand.

Eine Abschätzung des Betriebsaufwands (u.a. für Reinigungs- und Wartungsarbeiten) sowie z.B. der Membranersatzkosten ist im Vorfeld schwierig, da für das PAK-UF-Verfahren keine Langzeitbetriebserfahrungen bei der Konzentratbehandlung vorliegen und derzeit noch wenig über das Langzeitverhalten bzw. die Lebensdauer von UF-Membranmodulen beim Betrieb mit PAK-Dosierung bekannt ist. PAK-Fouling im Membranmodul, z.B. infolge von Betriebsstörungen, kann dabei die Leistungsfähigkeit des Membranverfahrens negativ beeinflussen. Für einen erfolgreichen Einsatz der Technologie in der Konzentratbehandlung wäre weiterhin eine Anpassung des Spülregimes an die Randbedingungen bei der Konzentratbehandlung erforderlich.

II.3.3 Konzentrataufbereitung mittels Aktivkohle

Die Konzentratbehandlung mittels Aktivkohlefiltration wurde an einer großtechnischen Filteranlage untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, die Aufbereitungswirksamkeit gegenüber relevanten Wasserinhaltsstoffen zu ermitteln und den Aufwand für die Konzentratbehandlung abzuschätzen. Dabei sollte auch untersucht werden, ob der Anlagenbetrieb z.B. durch Kalkausfällungen bei der Konzentratbehandlung beeinträchtigt wird.

Die Untersuchungen fanden im Wasserwerk Oberwald der Stadtwerke Baden-Baden an einer Aktivkohlefilteranlage zur Konzentratbehandlung statt, die seit dem Jahr 2018 zur PFAS-Entfernung in Betrieb ist. Abbildung zeigt ein Foto der Aktivkohlefilterstufe. Die Aktivkohlefilterstufe umfasst insgesamt drei Filterkessel mit einer Filterfläche von jeweils ca. 8 m² und einem Schüttvolumen pro Filter von knapp 20 m³. Im Untersuchungszeitraum war stets nur ein Filter in Betrieb und die Aktivkohlefilteranlage wurde je nach Trinkwasserbedarf mit einem Durchsatz von 50 bis 100 m³/h Konzentrat beaufschlagt. Daraus ergaben sich Filtergeschwindigkeiten zwischen 6 und 12 m/h und eine EBCT von 12 bis 24 min. In den Sommermonaten war die Anlage nahezu durchgehend in Betrieb, während in den Wintermonaten ein intermittierender Betrieb mit relativ langen Stillstandzeiten von bis zu 20 h vorlag. Die jährlich behandelte Konzentratmenge betrug ca. 300.000 m³. Weitere anlagentechnischen Details zu den Konzentratbehandlungs- und Transportanlagen sowie die Beschaffenheit des Konzentrats sind im Anhang 6 dargestellt.



Abbildung 40: Aktivkohlefilterstufe zur Konzentratbehandlung

Nachfolgend sind die Untersuchungsergebnisse zusammengefasst dargestellt. Eine ausführlichere Beschreibung und Diskussion der einzelnen Ergebnisse ist in einem externen Teilbericht auf der Projekthomepage zu finden (Egner u. Sacher, 2023).

II.3.3.1 Rückhaltevermögen relevanter Wasserinhaltsstoffe

Durch die Aufnahme von Durchbruchkurven für die einzelnen PFAS (vgl. Abbildung) wurde für den Aktivkohlefilter eine Filterlaufzeit von 7.000 bis 8.000 BV ermittelt, bis PFOA in einer Konzentration oberhalb des geforderten Einleitungsgrenzwertes von 0,1 µg/L das Filterbett durchbricht. Die Filterlaufzeit ist als vergleichsweise kurz einzustufen. Als Ursache dafür kommt der Gehalt an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen im Konzentrat mit einem DOC von ca. 5 mg/L in Betracht. Die Gesamtentfernung für die Summe der PFAS im Konzentrat lag bei ca. 70 %. Im Untersuchungszeitraum ergaben sich je nach tatsächlichem spezifischem Durchsatz beim Wechsel der Aktivkohle Filterlaufzeiten von 6.000 bis 8.000 BV und je nach Anlagendurchsatz Standzeiten zwischen 3 und 8 Monaten. Damit waren zwei bis drei Aktivkohlewechsel pro Jahr erforderlich.

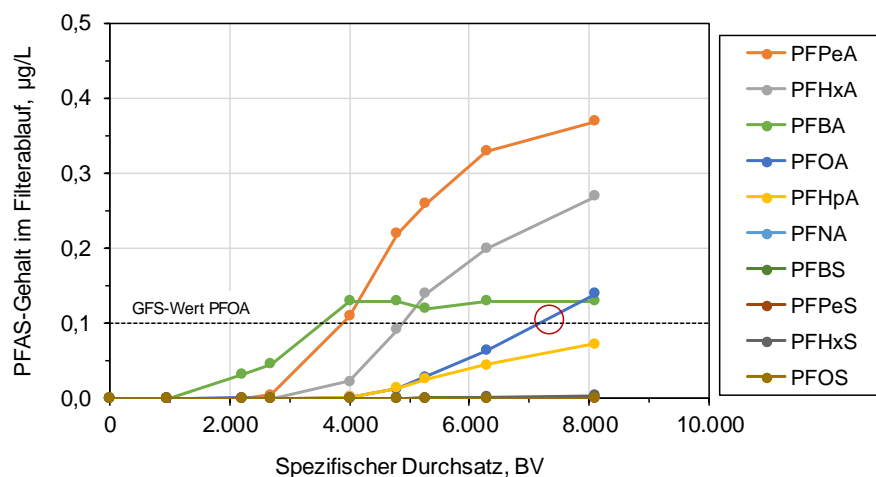


Abbildung 41: Durchbruchkurve für PFAS am Aktivkohlefilter

Der AS-Wirkstoff DTPMP lag im Konzentrat in einer Konzentration von ca. 2 bis 2,5 mg/L vor. Nach der Behandlung des Konzentrats mit Aktivkohle war DTPMP nur noch in sehr geringen Konzentrationen im Bereich von 0,05 bis 0,12 mg/L nachweisbar. Eine adsorptive Elimination konnte aufgrund des nahezu konstanten Gesamtphosphorgehaltes im Zu- und Ablauf der Anlage ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde ein Anstieg des ortho-Phosphatgehaltes während der Aktivkohlefiltration festgestellt, was zu der Annahme führt, dass möglicherweise eine Transformation oder ein (teilweiser) Abbau von DTPMP im Aktivkohlefilterbett stattfindet.

II.3.3.2 Betriebliche Aspekte

Der im UO-Prozess zugegebene AS soll im vorliegenden Fall auch Ablagerungen von Calciumcarbonat in den Konzentratbehandlungs- und Transportanlagen verhindern. Da in den ersten Betriebsmonaten der Anlage sehr starke Verbackungen im Aktivkohlefilter auftraten, wird die UO-Anlage derzeit mit einer ca. doppelt so hohen AS-Dosierung betrieben wie bei der Inbetriebnahme, d.h. mit einer Produktzugabe von ca. 3 mg/L (0,8 mg/L Produkttrockenmasse). Seither wurden keine derartig starken Verbackungen im Aktivkohlefilter beobachtet. Inwieweit die starken Verbackungen im Aktivkohlefilter auf die geringe Antiscalantdosierung oder auf besondere Ereignisse nach Inbetriebnahme der Anlage zurückzuführen sind, kann rückblickend nicht geklärt werden.

Im Untersuchungszeitraum (bei erhöhter Dosierung von AS) wurden während des Filtrationsbetriebes keine nennenswerten Betriebsprobleme durch Kalkausfällungen in der Aktivkohlefilteranlage beobachtet. Der Filterwiderstand blieb während eines Filterlaufes auf einem relativ konstanten Niveau. Die Parameter des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts wurden durch die Konzentratbehandlung nicht wesentlich beeinflusst.

Bei den Aktivkohlewechsell, insbesondere nach intermittierendem Betrieb und längeren Filterstandzeiten, wurden jedoch stellenweise leichte Verbackungen im Aktivkohlefilter festgestellt. Ein vollständiges Absaugen der Aktivkohle war dann nicht möglich und es war ein manuelles Ausspülen der Aktivkohle erforderlich. Dementsprechend war der zeitliche und personelle Aufwand für den Aktivkohlewechsel erhöht. Nach einem fast durchgehenden Betrieb in den Sommermonaten und kürzeren Filterstandzeiten war ein Absaugen der Aktivkohle weitestgehend möglich.

Die optische Inspektion der Konzentratleitung mittels Kamerabefahrung nach 2 und 4 Betriebsjahren ergab, dass der Zustand der Konzentratleitung in Ordnung ist und derzeit noch kein Handlungsbedarf besteht.

Die spezifischen Betriebskosten für die Konzentratbehandlung mittels Aktivkohle wurden unter Berücksichtigung der Betriebsmittelkosten für die Kohlebeschaffung und -entsorgung, des erforderlichen Analyse- und Überwachungsaufwandes, der Personalkosten für die Anlagenbetreuung sowie der Energiekosten für den Betrieb der Aktivkohlefilteranlage auf ca. 0,2 € pro m³ Konzentrat abgeschätzt (Stand 2020).

II.3.3.3 Bewertung

Auf der Grundlage der Untersuchungen wird die Behandlung des Konzentrats mit Aktivkohle wie folgt bewertet:

Die Konzentratbehandlung mit Kornaktivkohle ist grundsätzlich geeignet, adsorbierbare Spurenstoffe aus Konzentraten zu entfernen. Der Behandlungserfolg und die erzielbaren Filterlaufzeiten sowie der damit verbundene Betriebsmitteleinsatz hängen stark von den im Konzentrat vorliegenden Spurenstoffen und den geforderten Einleitgrenzwerten für die einzelnen Stoffe ab. Ein hoher Gehalt an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen, wie er in Konzentraten in Abhängigkeit vom Rohwasserseitigen Organikgehalt durchaus auftreten kann, führt erfahrungsgemäß zu kürzeren Filterlaufzeiten. Dies gilt insbesondere bei der Aufbereitung huminstoffhaltiger Grundwässer.

Ein Vorteil bei der Aktivkohlefiltration gegenüber anderen verfahrenstechnischen Ansätzen zur Konzentratbehandlung ist die einfache Ausführung der Anlagentechnik und der vergleichsweise geringe zusätzliche Betriebs- und Überwachungsaufwand. Erste Erfahrungen aus einer großtechnischen Konzentratbehandlungsanlage zeigen, dass zumindest bei erhöhter AS-Dosierung vor der UO-Anlage keine größeren Betriebsprobleme durch Kalkausfällungen zu erwarten sind.

Langzeitbetriebserfahrungen oder Erfahrungen mit Konzentraten, die ein deutlich höheres Calcitabscheidevermögen aufweisen, liegen jedoch noch nicht vor. Im vorliegenden Fall liegt das Calcitabscheidevermögen knapp unter 600 mg/L; üblich sind 500 bis 1.000 mg/L. Je nach Betriebsweise können Verbackungen im Aktivkohlefilterbett nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese führen zu einem erhöhten Betriebs- und Kostenaufwand.

Weiterer Forschungsbedarf zur Schließung bestehender Wissenslücken wird in folgenden Punkten gesehen:

- Die Langzeitstabilität des Verfahrens ist aufgrund der bisherigen Betriebszeiten von ca. vier bis fünf Jahren nicht bekannt. Im Betrieb auftretende Probleme und deren Ausmaß auf den Betrieb oder ein besonderer Aufwand beim Wechsel der Aktivkohle sollten weiterhin dokumentiert werden. Der Zustand der Anlagenteile, insbesondere der Konzentratleitung sollte in regelmäßigen Abständen überprüft werden.
- Ein Betrieb der UO-Anlage mit einer reduzierter AS-Dosierung (abhängig von der Beschaffenheit des Zulaufwassers) ist anzustreben und sollte versuchsweise erprobt werden. Etwaige Auswirkungen auf den Betrieb der Anlage sind zu dokumentieren. Sollte ein reduzierter AS-Einsatz zu Betriebsproblemen in der Konzentratbehandlung führen, ist eine zusätzliche AS-Dosierung direkt vor der Aktivkohlefilteranlage zu prüfen.
- Inwieweit der AS-Wirkstoff DTPMP im Aktivkohlefilter transformiert oder sogar (teilweise) abgebaut wird, ist derzeit unklar. Es sollten Untersuchungen zur Transformation bzw. zum Abbau von DTPMP während der Aktivkohlefiltration unter Berücksichtigung

der möglichen Bildung von phosphorhaltigen Transformationsprodukten durchgeführt werden.

II.3.4 Aufkonzentrierung der Konzentrate

Für die Konzentrate der verschiedenen Standorte wurden angepasste Prozessvorschläge entwickelt, um drei grundlegende Ziele zu verfolgen. Erstens sollte die Wasserausbeute durch weitere Aufkonzentrierung erhöht werden. Zweitens wurde die Abtrennung der Härtebildner mittels ionenselektiver Prozesse integriert, um die Wirtschaftlichkeit von Minimal Liquid Discharge (MLD) oder Zero Liquid Discharge (ZLD) zu verbessern. Drittens wird die Gewinnung möglichst sortenreiner Salze angestrebt. Das allgemeine Schema der Konzentratbehandlung mittels Aufkonzentrierung ist in Abbildung 42 dargestellt.

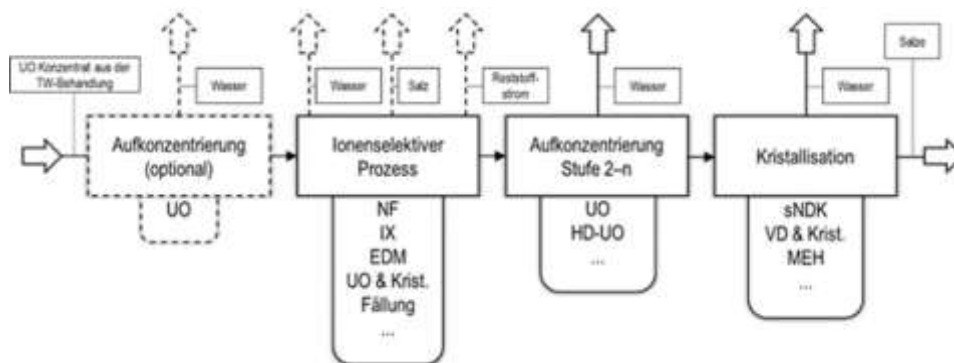


Abbildung 42: Grundlegendes Schema der Konzentratbehandlung bis zum MLD

Wenn die Konzentrate aus der Enthärtung stammen, sind sie i.d.R. bereits übersättigt und die Härtebildner werden nur durch AS in Lösung gehalten. Dennoch kann eine Aufkonzentrierung des Trinkwasserkonzentrates mittels UO durch Säurezugabe zur pH-Wert-Kontrolle möglich sein. Die Dosierung weiterer AS wurde nicht berücksichtigt, da die Reinheit der Salze dadurch beeinträchtigt wird. Falls Gips- oder Silikat-Scaling die Aufkonzentrierung verhindern oder die Aufkonzentrierung bis zum MLD/ZLD angestrebt wird, kann ein ionenselektiver Prozess eingesetzt werden. Diese Verfahren ermöglichen die frühzeitige Ausschleusung von Härtebildnern und somit eine erhöhte Wasserausbeute sowie die Rückgewinnung verschiedener Salze. Anschließend folgen die Aufkonzentrierung mittels membranbasierter Verfahren. Im letzten Prozessschritt werden Salze durch Verdunstung oder Verdampfung bis zur Kristallisation abgetrennt. Verschiedene Verfahren wie herkömmliche Verdampfung, Multi-Effect Humidification, selektive Niedertemperatur-Destillation-Kristallisation, usw. können eingesetzt werden.

Die praktischen Versuche fokussierten sich auf die ionenselektiven Verfahren, da sie einen entscheidenden Schritt in der Konzentratbehandlung darstellen. Die weitere Aufkonzentrie-

nung wurde nur bedingt untersucht, da häufig davon ausgegangen werden kann, dass die Ionenzusammensetzung hierbei nicht wesentlich verändern, sondern lediglich das Konzentrationsniveau erhöht wird. Die Salzabtrennung wurde ausschließlich durch Modellierung abgebildet, basierend auf guten Übereinstimmungen zwischen Versuchs- und Modellierungsergebnissen aus vorherigen Untersuchungen (Stankov, 2022). Die ausführliche Darstellung aller Ergebnisse ist im Ergebnisbericht zu diesem Arbeitspaket auf der Projekthomepage zu finden (Kieselbach et al., 2023). Im Folgenden werden die Ergebnisse der Prozessentwicklung für die Ziele der Erhöhung der Wasserausbeute und der Salzgewinnung durch MLD am Beispiel vom Standort für Konzentrat C vorgestellt. Hier fallen etwa 820 m³/d Trinkwasserkonzentrat an.

II.3.4.1 Prozesse zur Erhöhung der Wasserausbeute

Für die Erhöhung der Trinkwasserausbeute können UO und NF mit Säurezugabe zur pH-Wert Einstellung auf 6,8 eingesetzt werden, wenn Calcit-Scaling wie in Konzentrat C der begrenzen- de Faktor ist. Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Ausbeute von 80% in der UO möglich ist, was jedoch zu einer hohen Entsorgungsmenge von 164 m³/d Konzentrat führen würde. Daher wird eine Verdampfung (VD) bis zum MLD zur Volumenreduktion für den Prozess vorgeschlagen, siehe Abbildung 43.

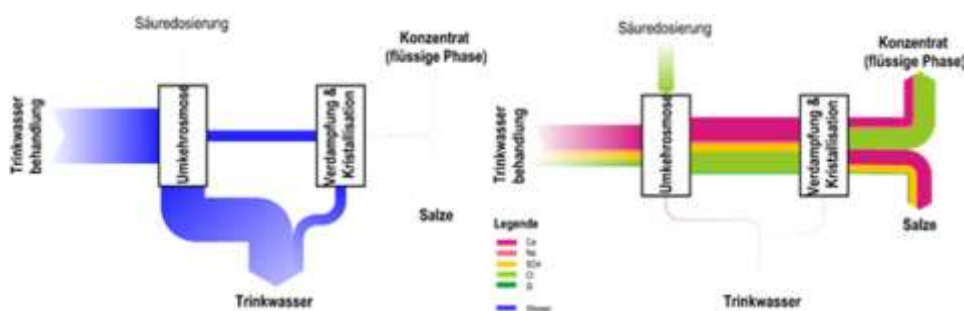


Abbildung 43: Sankey-Diagramm für Volumenströme (links) und ausgewählte Ionen (rechts) in Prozess 1.1 – UO 80% mit Säurezugabe und VD

Das Volumen nach der UO ist stark reduziert, die Ionenfracht erhöht sich allerdings durch die Säurezugabe. Bei der VD wird angenommen, dass eine möglichst reine erste Fraktion an Salzen oder einem Salzgemisch abgetrennt und die VD gestoppt wird, bevor ein weiteres Salz ausfallen würde. Die Entsorgungsmenge nach der VD beträgt 0,7 m³/d Sole und 680 kg/d Salz. Um den Energiebedarf zu reduzieren, wird die UO mit 90% Ausbeute als alternative Prozessvariante betrachtet, wodurch der Zulauf zur VD auf 82 m³/d reduziert wird (Abbildung 44).

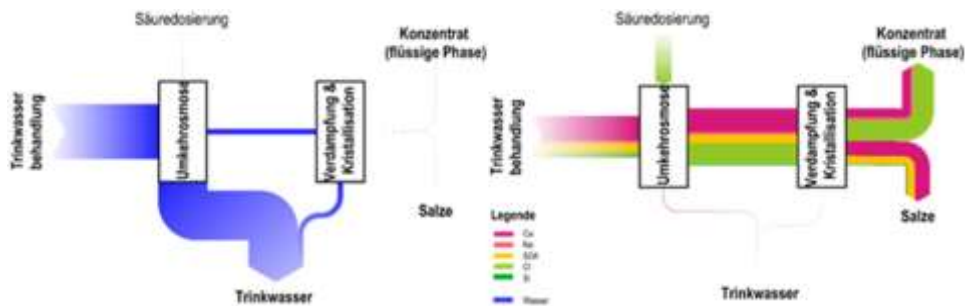


Abbildung 44: Sankey-Diagramm für Volumenströme (links) und ausgewählte Ionen (rechts) in Prozess 1.2 – UO 90% mit Säurezugabe und VD

Eine NF-Membran kann anstelle der UO verwendet werden. Abbildung 45 zeigt das Sankey-Diagramm für den Prozess 2 mit 80% Ausbeute. Die NF reduziert die Salzfracht im Zulauf zur VD und die Entsorgungsmengen betragen 0,3 m³/d Sole und etwa 520 kg/d Salz.

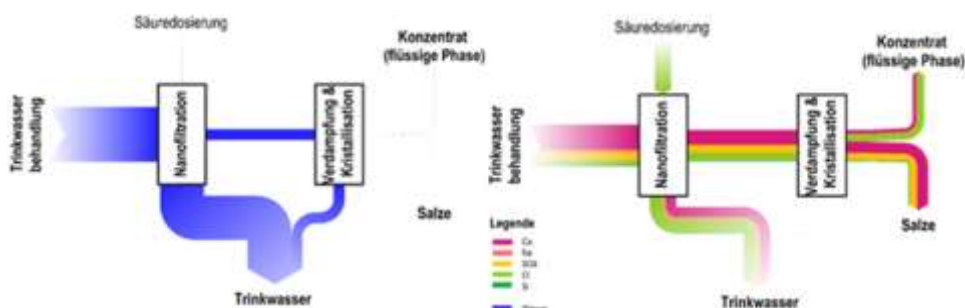


Abbildung 45: Sankey-Diagramm für Volumenströme (links) und ausgewählte Ionen (rechts) in Prozess 2 – NF 80% mit Säurezugabe und VD

Die NF hat Vorteile wie einen geringeren Energiebedarf durch den geringeren Transmembrandruck, allerdings ist auch der Rückhalt geringer. Wenn es bei der Trinkwasserbehandlung ausschließlich um die Enthärtung geht, kann der Ionenrückhalt ausreichend sein, um die Trinkwasserqualität im Permeat zu gewährleisten. Wenn aber die Entfernung von Spurenstoffen hinzukommt, ist eine NF ungeeignet. Es ist auch empfehlenswert, AS sparsam einzusetzen, um die Belastung im Trinkwasser gering zu halten. In der Konzentratbehandlung ist dies noch wichtiger als in der Trinkwasserbehandlung selbst. Die Auswahl der NF-Membran erfordert die Bestimmung geeigneter Trenngrenzen im Einzelfall.

Die Zusammensetzungen der abtrennbaren Salzfraktionen aus diesen nichtselektiven Prozessen zur Erhöhung der Wasserausbeute sind ähnlich und bestehen aus einem Salzgemisch, siehe Abbildung 46.

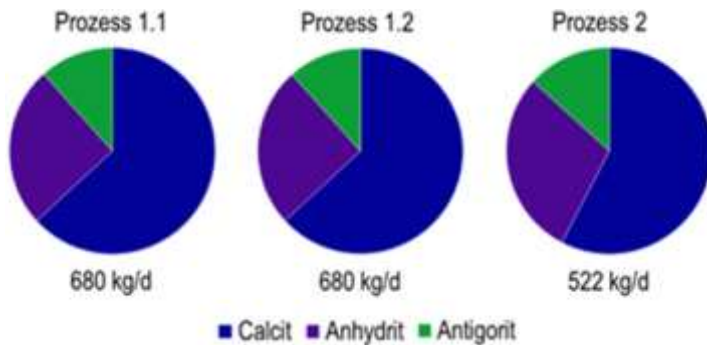


Abbildung 46: Zusammensetzungen der Salzfraktionen aus der Verdampfung nicht selektiver Prozesse

Die Prozesse 1.1 und 1.2 unterscheiden sich nur in der UO-Ausbeute. Prozess 2 trennt weniger Calcit ab (300 kg/d) als Prozess 1 (430 kg/d), da Calcium in der NF nur zu 50% zurückgehalten wird. Der Anteil von Calcit im Salzgemisch liegt bei 63% bzw. 58%, gefolgt von Anhydrit (25–29%) und Antigorit (12–13%). In MLD-Prozessen werden vor allem die Härtebildner abgetrennt, während gut lösliche Ionen nahezu vollständig in Lösung bleiben. Bei einer Weiterentwicklung zu ZLD-Prozessen können weitere Salzfraktionen mit höheren Kosten abgetrennt werden, die auch die gut löslichen Komponenten enthalten können.

II.3.4.2 Prozesse zum Minimal Liquid Discharge mit Salzgewinnung

Wenn Gips- oder Silikat-Scaling die Aufkonzentrierung auf Ausbeuten > 80% beschränkt, wird ein ionenselektiver Prozess erforderlich, um die Konzentrate behandeln zu können. Dies gilt auch, wenn ein MLD-Prozess angestrebt wird und Salze abgetrennt werden sollen. Die Ausschleusung von Härtebildnern ermöglicht nicht nur höhere Ausbeuten in der UO und damit eine effektivere VD, sondern beeinflusst auch die Zusammensetzung der Salze.

In Abbildung 47 ist der Prozess für den Kationenaustauscher mit anschließender UO und VD dargestellt. Die Enthärtung ermöglicht eine hohe Wasserausbeute in der UO und der geringe zu behandelnde Konzentratstrom wirkt sich positiv auf die Wirtschaftlichkeit der VD aus.

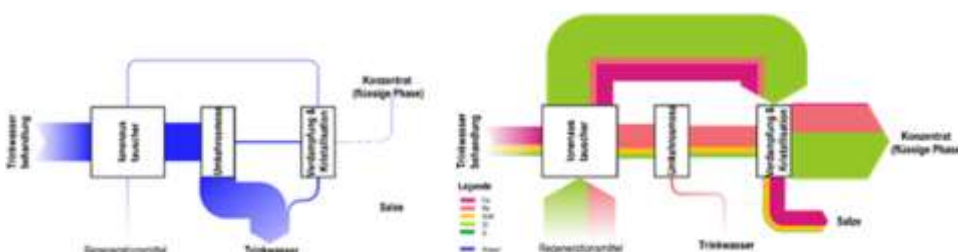


Abbildung 47: Sankey-Diagramm für Volumenströme (links) und ausgewählte Ionen (rechts) in Prozess 3 – IX mit UO 95% und VD

Ein Nachteil dieses Prozesses ist die große Salzfracht, die durch die Regeneration des Ionenaustauscherharzes in den Prozess eingebracht wird. Ein möglicher Ansatz zur Behandlung

dieses Reststoffstroms besteht darin, das beladene Regenerat der VD zuzuführen. Es ist jedoch zu beachten, dass dadurch nicht nur der Zulauf für das thermische Verfahren erhöht wird, sondern auch die Reinheit der abtrennbaren Salze abnimmt. Daher sollten zukünftig weitere Möglichkeiten zur Behandlung des Regeneratstroms untersucht werden, wie z.B. die Fällung im Regeneratstrom oder ob der Konzentratstrom aus der UO zur Regeneration des Ionenaustauschs verwendet werden kann. Hierbei müssen die Anforderungen an die Reinheit des Regenerationsmittels gemäß DIN EN 973 berücksichtigt werden. Eine andere Möglichkeit zur Abtrennung von Härtebildnern ist die Co-Fällung mit Magnesium bei pH 11 zur Silikatentfernung. Abbildung 48 zeigt das zugehörige Sankey-Diagramm.

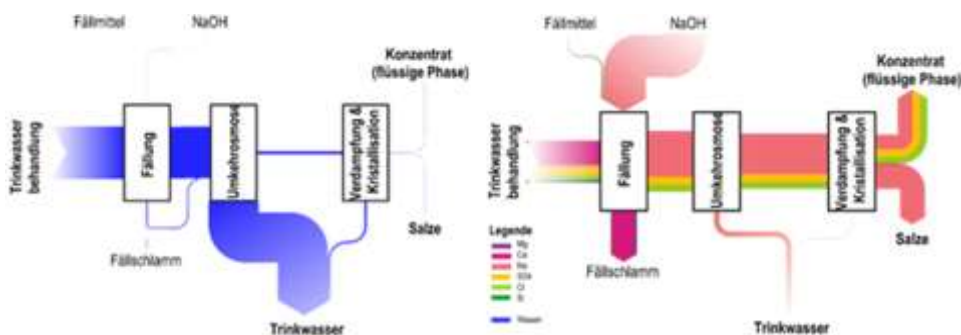


Abbildung 48: Sankey-Diagramm für Volumenströme (links) und ausgewählte Ionen (rechts) in Prozess 4 – Mg-Fällung mit UO 95% und VD

Im Vergleich zu Prozess 3 wird durch die Fällung eine deutlich geringere Salzfracht eingetragen. Auch ist der Anteil der in der flüssigen Phase verbleibenden Ionen im Ablauf der Kristallisation geringer. Eine Entwässerung des Fällschlammes reduziert die Entsorgungsmenge. Die Fällung durch Belüftung zur Abtrennung von Calcit wurde ebenfalls untersucht. Hier entsteht ein Fällschlamm mit hohem Calcitanteil (s. Abbildung 49), der möglicherweise verwertet werden kann, anders als in Prozess 4.

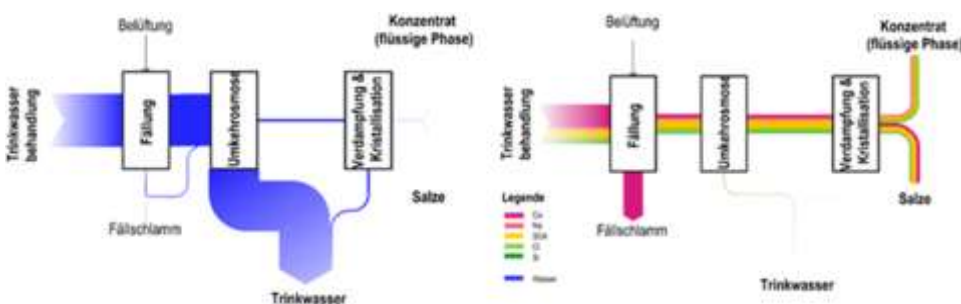


Abbildung 49: Sankey-Diagramm für Volumenströme (links) und ausgewählte Ionen (rechts) in Prozess 5 – Fällung durch Belüftung mit UO 95% und VD

Insgesamt findet in Prozess 5 keine Aufsatzung statt, was ein großer Vorteil ist. Aber es verbleibt ein größerer Anteil von Calcium im Ablauf der Fällung und das wirkt sich nachteilig auf die rückgewinnbaren Salze aus.

Ein Reststoffstrom von 15–18 m³/d fällt in allen ionenselektiven Prozessen an und muss behandelt (z.B. entwässert) oder entsorgt werden. Der Unterschied liegt u.a. im Einsatz von Zusatzstoffen sowie den Mengen und der Art der abtrennbaren Salze, siehe Abbildung 50.

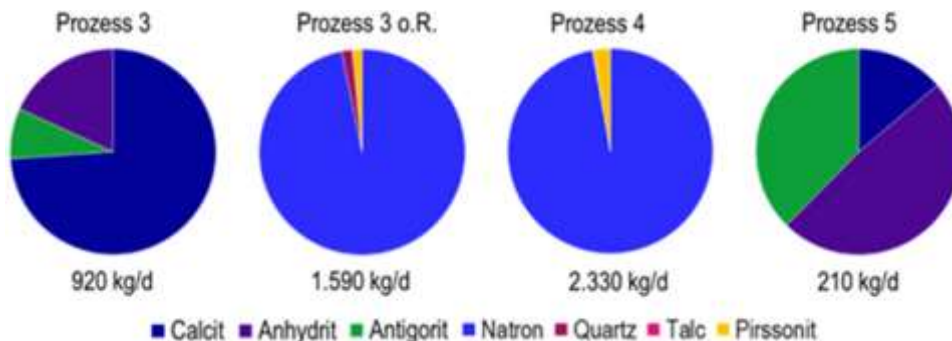


Abbildung 50: Zusammensetzungen der Salzfraktionen aus der Verdampfung ionenselektiver Prozesse

Wie bereits angesprochen, wirkt sich die Zuführung des Regeneratstroms negativ auf die Salzgewinnung aus. Zur Veranschaulichung wurde auch die Salzfraktion dargestellt, die aus Prozess 3 gewonnen werden kann, wenn der Regeneratstrom nicht mit verdampft wird (Prozess 3 o.R.) In diesem Fall muss aber ein anderer Umgang mit dem beladenen Regenerat gefunden werden. Ebenso wie in Prozess 4 kann so Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) mit einem Anteil von rund 97% im Salzgemisch abgetrennt werden. Dieser Prozess ermöglicht eine hohe Reinheit und die Gewinnung eines Natriumsalzes, was für die Verwertung gegenüber Calcit von Vorteil ist. In Prozess 3 und 5 werden die gleichen Salze wie in den nichtselektiven Prozessen abgetrennt, da auch hier die Härtebildner in die Verdampfung gelangen. In Prozess 5 wird Calcit schon im Vorfeld durch Belüftung abgetrennt. Dies führt zu einer höheren Reinheit des abgetrennten Calcits (765 kg/d) in der Fällung und die verbleibende Menge an Salzen aus der VD ist daher mit 210 kg/d deutlich geringer.

Sonderfall Elektrodialyse Metathese (EDM)

Die EDM ist ein Verfahren, bei dem zwei Konzentrate mit unterschiedlichen Zusammensetzungen entstehen, was vorteilhaft mit Blick auf die Salzgewinnung in MLD/ZLD Prozessen sein kann. Allerdings eignet sich das entstehende Diluat nicht für den Einsatz als Trinkwasser, da kein Organikrückhalt stattfindet. Im Rahmen der Konzentratbehandlung wurde daher die Integration der EDM in die Trinkwasseraufbereitung betrachtet, wobei die Rückführung des EDM Diluats vor die UO der Trinkwasserbehandlung berechnet wurde. Die Ergebnisse zeigen nur geringfügige Auswirkungen auf die UO, einschließlich geringer Erhöhungen des Betriebsdrucks um 0,1 bar und der Leitfähigkeit. Da Sulfat größtenteils im EDM Diluat verbleibt, steigt auch die Sulfatkonzentration im UO-Zulauf an, was zu Scaling führen könnte. Insgesamt wird

der Einsatz der EDM als interessant eingestuft, weshalb weitere Untersuchungen, insbesondere Pilotstudien, empfohlen werden. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass sich der Einsatz bei einem hohen Verhältnis von ein- zu mehrwertigen Ionen als besonders vielversprechend erwiesen hat.

II.3.4.3 Fazit zur Prozessentwicklung

Die UO mit pH-Kontrolle durch Säurezugabe eignet sich gut für die Erhöhung der Trinkwasserausbeute in Konzentrat C mit Calcit-Scaling. Prozess 3 ist der wirtschaftlichste, erzeugt aber ein Salzgemisch mit nur 63% Calcit. Wenn die Gewinnung sortenreiner Salze angestrebt wird, kann Prozess 3 angepasst werden, um die Wertigkeit des Salzes zu steigern. In diesem Fall steigen aber die Kosten und es sollte ein Vergleich mit Prozess 4 vorgenommen werden. Eine Verwertung des Salzes sollte möglich sein, um die zusätzlichen Prozessschritte zu rechtfertigen. In allen Prozessen wird die Verfügbarkeit von Trinkwasser um etwa 20% auf 9.730 m³/d erhöht. Die Kosten für die MLD-Prozesse liegen im Bereich von 0,40–0,60 €/m³ Trinkwasser (Kieselbach et al., 2023). Die Konzentratproblematik ist nach aktuellem Wissen lösbar, nur sind die Kosten momentan entsprechend hoch. Es ist gut denkbar, dass es in ariden Regionen zukünftig nicht um die Höhe der Wasserkosten, sondern in erster Linie um die Verfügbarkeit von Wasser gehen wird, da viele verschiedene Wassernutzer (Industrie, Landwirtschaft, Bevölkerung, Umwelt) versorgt werden müssen.

II.3.5 Recycling von Polycarboxylaten

II.3.5.1 Beschreibung des Verfahrens

Ziel dieses Teilarbeitspaketes war es, Erkenntnisse zur Entfernung von AS auf Polycarboxylat-Basis aus dem Konzentratstrom der Umkehrosmose sowie zu deren möglicher Rückführung in den Feedstrom des Membranprozesses zu gewinnen. Dies sollte durch Ultrafiltration des UO Konzentrats umgesetzt werden. Für die Bestimmung niedriger Konzentrationen in den UF-Permeaten sollten Fluoreszenz-gelabelte Polycarboxylate eingesetzt werden.

Geeignete AS aus Polycarboxylaten wurden identifiziert und mit einem fluoreszierenden Monomer markiert. Die Versuche zum Recycling von Polycarboxylaten mit einer 5 kDa Ultrafiltration (UF)-Membran zeigten niedrigen Rückhalt (basierend auf Fluoreszenzmessungen) von 23 %. Diese Versuche wurden mit einer 1 kDa UF-Membran und einer Filtration durch eine Amicon-Membranzelle bei 2 bar wiederholt. Der Rückhalt, der durch die Messung des TOC im

Feed und im Permeat bestimmt wurde, lag bei etwa 55 % und damit ebenfalls viel niedriger als erwartet.

Parallel hatte die Analyse der auf Polyacrylsäure basierenden AS () gezeigt, dass das kommerzielle P-freie AS ein breites Spektrum an Molekülgrößen aufweist, bis in den Bereich deutlich unter 500 Da. Daher ist ein Recycling mit einer UF-Membran aufgrund des wesentlich zu geringen Rückhalts nicht möglich. Die kleinen Moleküle des AS unter 500 Da (insbesondere 100-300 Da) können potenziell auch durch eine NF/UF-Membran durchtreten. Daher bestand das neue Ziel des Arbeitspakets darin, die Wirksamkeit der verschiedenen Molekulargewichtsfractionen des AS Polyacrylsäure und ihre Nebeneffekte zu untersuchen. Dazu hat das TZW zwei Fraktionen des AS hergestellt, die hauptsächlich Moleküle über bzw. unter 500 Da enthalten.

II.3.5.2 Ergebnisse

Das kommerzielle PAA-AS und die zwei Fraktionen wurden zuerst auf ihren TOC (Total Organic Carbon)-Gehalt bei verschiedenen Konzentrationen (TS je L Lösung) untersucht. Wie Abbildung 51 zeigt, besteht beim AS-Produkt und beiden Fraktionen eine lineare Korrelation zwischen TOC und Produktkonzentration.

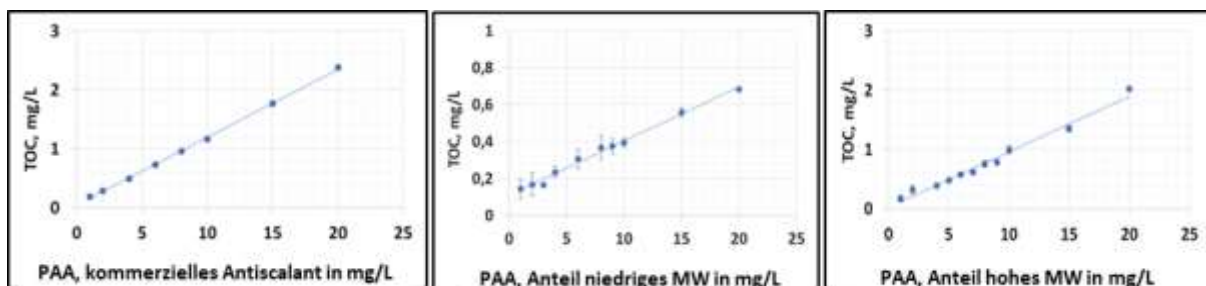


Abbildung 51: TOC-Charakterisierung von kommerziellem PAA-AS sowie dem Anteil mit niedrigem Molekulargewicht (≤ 500 Da) und dem Anteil mit hohem Molekulargewicht (≥ 500 Da)

Da sich die Fraktionen in der Anzahl und Länge ihrer Kohlenstoffketten unterscheiden, wurde die Wirksamkeit der AS auf der Basis der gleichen TOC-Dosierung verglichen. Für den Vergleich wurde eine TOC-Konzentration von 0,5 mg/L gewählt. Wie Abbildung 52 zeigt, weist die niedermolekulare Fraktion eine geringe bis keine Wirkung gegen Sulfat- ($SI_{\text{Gips}} \approx 0,72$) und Karbonatscaling ($SI_{\text{Calcit}} \approx 2,06$) auf; d.h., dass die Wirkung des kommerziellen AS-Produktes hauptsächlich von der hochmolekularen Fraktion bestimmt wird.

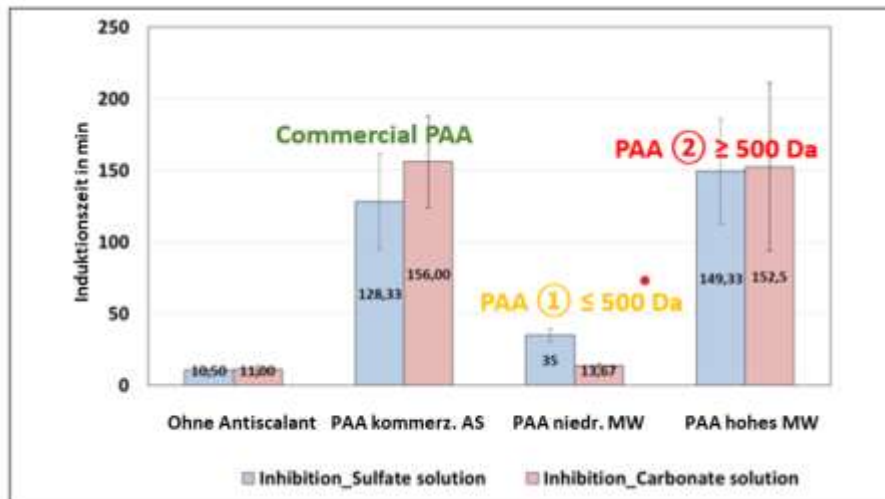


Abbildung 52: Wirksamkeit von kommerziellem PAA-AS und den beiden Fraktionen gegen 68 mM Na₂SO₄ und CaCl₂ & 33mM NaHCO₃ und CaCl₂ bei einer Dosierung von 0,5 mg TOC/L; Temperatur 11 °C; Induktionszeit bei einem Trübungsanstieg von 1 NTU im Becherglas-Rührtest.

Die schlechte Wirksamkeit der niedermolekularen Fraktion wurde auch in Crossflow-Membrantests bestätigt, sowohl bei CaSO₄-Scaling als auch bei CaCO₃-Scaling. Zusätzliche REM-Analysen der Membranen haben ebenfalls gezeigt, dass nur die hochmolekulare Fraktion zu ähnlich Scaling-freier Membranoberfläche führt wie das AS-Produkt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Bioverfügbarkeit der AS-Fractionen. Messungen des AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff) mittels Gesamtzellzahlbestimmung in der Durchflusssyztometrie haben gezeigt, dass die niedermolekulare Fraktion höhere AOC-Werte verursacht. Dieser Anteil des AS-Produktes könnte also ein Risiko für Biofouling bedeuten. Da die niedermolekulare Fraktion auch leichter membrangängig ist und daher in höheren Konzentrationen im Trinkwasser nach UO/NF zu erwarten ist, ergeben sich hier Ansatzpunkte für verbesserte AS-Produkte.

II.3.6 Zusammenfassende Bewertung der Konzentratbehandlungsverfahren

Es wurden verschiedene Verfahren zur Entfernung von Störstoffen aus dem Konzentrat (Oxidation, PerfluorAd, PAK-UF, Aktivkohlefiltration), zur weiteren Aufkonzentrierung von Konzentraten (NF/UO, Ionenaustausch-NF/UO, Elektrodialyse-Metathese) sowie zur Rückgewinnung von Polyacrylsäuren mittels UF aus dem Konzentrat untersucht, bewertet und weiterentwickelt.

Im Anhang 7 ist ein tabellarischer Überblick über die Aufbereitungsziele, die wesentlichen Einflussfaktoren, die Marktreife, die benötigten Betriebsmittel und Reststoffe sowie die Vor- und Nachteile und den weiteren Forschungs- und Entwicklungsbedarf der einzelnen Verfahren zu finden. Die wichtigsten Ergebnisse für die einzelnen Verfahren sind nachfolgend zusammengefasst.

Oxidation

- Eine Reduktion der Konzentration der Antiscalantwirkstoffe in den Konzentraten war mit Ozon und AOP-Verfahren auf Basis von Sulfatradikalen möglich. Eine vollständige Mineralisierung wurde auch bei hohen Zugabemengen an Oxidationsmittel nicht erreicht.
- Die Entfernung von Spurenstoffen ist mit beiden Verfahren möglich, der Behandlungserfolg hängt jedoch stark von der Reaktivität der Spurenstoffe mit den Oxidationsmitteln ab. Chemisch inerte Substanzen wie z.B. PFOA konnten mit dem AOP-Verfahren nicht entfernt werden.
- Einfluss der Konzentrat-Matrix: Die Anwesenheit von natürlichen organischen Bestandteilen im Konzentrat sowie Chlorid und Karbonat reduzieren die Eliminationsleistung. Eine hohe Bromidkonzentration im Konzentrat begrenzt den Einsatz von Ozon durch die Bromatbildung. Beim AOP-Verfahren wurde keine Bromatbildung beobachtet.

Fällung mit PerfluorAd

- Eine Entfernung von PFAS aus Konzentraten mit PerfluorAd war möglich, wobei langkettige Vertreter der PFAS wie z.B. PFOA sehr gut (> 90 %) und kurzkettige Vertreter (z.B. PFBS) auch bei hohen Zugabemengen deutlich schlechter entfernt wurden.
- Einfluss der Konzentrat-Matrix: Das Verfahren ist robust gegenüber einem hohen Gehalt an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen oder einem hohen Salzgehalt.
- Der apparative Aufwand des Verfahrens ist für die Behandlung der eher gering mit PFAS belasteten Konzentrate als vergleichsweise hoch zu bewerten und erscheint im Vergleich z.B. zur AK-Filtration derzeit noch nicht wirtschaftlich.

Hybridverfahren PAK-UF

- Spurenstoffentfernung: Mit hohen Pulverkohledosierungen konnten insgesamt über 80 % der Spurenstoffe aus dem Konzentrat entfernt werden. Dabei wurden gut adsorbierbare Substanzen nahezu vollständig entfernt, während z.B. kurzkettige PFAS oder sehr polare Verbindungen nur unzureichend zurückgehalten wurden.
- Einfluss der Konzentrat-Matrix: Ein hoher Gehalt an natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen reduziert den Aufbereitungserfolg trotz sehr kurzer Kontaktzeiten zwischen Konzentrat und Aktivkohle deutlich.
- Die flexible Dosierung von Pulverkohle ermöglicht z.B. eine Prozessanpassung an Belastungsschwankungen im Konzentrat, ist aber im Vergleich zur Aktivkohlefiltration im laufenden Betrieb deutlich aufwendiger und erfordert eine komplexere Anlagentechnik.

Aktivkohlefiltration

- Die Filterlaufzeiten bis zur Überschreitung des standortspezifischen Einleitgrenzwertes für PFOA von 0,1 µg/L im Filterablauf (Zulaufkonzentration 0,4 bis 0,5 µg/L) betragen 7.000 bis 8.000 BV (ca. 3-8 Monate; 2-3 Aktivkohlewechsel pro Jahr).
- Der Antiscalantwirkstoff DTPMP war im Ablauf des Aktivkohlefilters nur noch in sehr geringen Konzentrationen von 0,05 bis 0,12 mg/L (Zulaufkonzentration 2 bis 2,5 mg/L) nachweisbar. Eine adsorptive Elimination fand nicht statt. Ein Anstieg des Orthophosphatgehaltes im Filterablauf deutet auf eine Transformation von DTPMP im Aktivkohlefilterbett hin.
- Zumindest bei hoher Dosierung von Antiscalant im Zulauf der UO-Anlage traten keine größeren Betriebsprobleme durch Kalkausfällungen bei der Behandlung und Ableitung des Konzentrats auf.
- Die Betriebskosten betragen ca. 0,2 € pro m³ Konzentrat (Stand 2020).

Weitere Aufkonzentrierung der Konzentrate

- Eine weitere Aufkonzentrierung der Konzentrate zur Erhöhung der Gesamtausbeute ist grundsätzlich möglich, wobei die Abtrennung der Härtebildner bzw. die Vermeidung weiterer Ausfällungen im Aufbereitungsprozess ein wesentlicher Schritt ist.
- Bei der Aufkonzentrierung mittels UO kann dieser Schritt z.B. durch pH-Wert-Kontrolle mittels Säuredosierung, Ausfällung der Härtebildner durch Belüftung oder den Einsatz von Ionenaustauschern erfolgen.
- Bis zu 99 % des Wassers und bis zu 43 % der Ionen können für 4,3 bis 7,7 €/m³ Konzentrat zurückgewonnen werden. Der Aufwand für eine weitere Aufkonzentrierung ist i.d.R. nicht gerechtfertigt, wenn alternative Entsorgungswege der Konzentrate zur Verfügung stehen.

Recycling von Polycarboxylaten

- Bei der Abtrennung der Polycarboxylate aus dem Konzentrat durch die Ultrafiltration wurde je nach Trenngrenze der verwendeten Membranen ein Rückhalt zwischen 23 und 53 % erreicht.
- Der ermittelte Rückhalt war unerwartet niedrig und ist vor allem auf den hohen Anteil an niedermolekularen Polycarboxylaten in kommerziellen Antiscalants zurückzuführen.
- Ein Recycling der Polycarboxylate aus dem Konzentrat ist derzeit nicht effizient möglich.

Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verfahren in Abhängigkeit vom Aufbereitungsziel und den im Einzelfall vorliegenden Randbedingungen bei der Behandlung von Konzentraten wirksam sein können. Die Untersuchungsergebnisse, z. B. zur Eliminationsleistung von Spurenstoffen, zu den dafür erforderlichen Einsatzmengen an Behandlungsmitteln oder zu den überschlägig ermittelten Betriebskosten, können als Orientierung für Überlegungen zur Konzentratbehandlung herangezogen werden.

Allerdings liegen für die einzelnen Verfahren keine langjährigen Betriebserfahrungen (z. B. zu Betriebsstabilität, Betreuungs- und Wartungsaufwand) bei der Konzentratbehandlung vor und die Ergebnisse aus den Kurzzeitversuchen lassen nur sehr begrenzte Aussagen über eine Anwendung der Verfahren bei der Konzentratbehandlung zu. Da die Erfahrungen aus der Trinkwasseraufbereitung nicht ohne weiteres auf die Konzentratbehandlung übertragen werden können, sind auch in der Trinkwasseraufbereitung etablierte Verfahren wie beispielsweise die Aktivkohlefiltration, die Oxidation oder der Einsatz von NF/UF-Membranen hinsichtlich der Konzentratbehandlung dem Stand der Forschung zuzuordnen.

Darüber hinaus ist zu beachten, dass Aspekte wie ein hoher Bedarf an Zusatzstoffen, ein zusätzlicher Betriebs- und Überwachungsaufwand und insbesondere bei ZLD-Technologien ein sehr hoher Energiebedarf sowie eine anspruchsvolle Prozessführung bei der weiteren Behandlung und Ableitung des stark calcitabscheidenden Konzentrats dafür verantwortlich sind, dass die Konzentratbehandlung ökonomisch und ökologisch häufig nicht sinnvoll einsetzbar ist. Zudem steht dem ökologischen Nutzen der Maßnahme ein zusätzlicher ökologischer Fußabdruck (Logistik der Aufbereitungsstoffe und Reststoffe, Rohstoffe, Energie etc.) gegenüber.

II.4 Ökotoxikologische und humantoxikologische Bewertung

Um Wirkstoffe und technische Produkte von AS sowie Konzentrate umfassend ökotoxikologisch und humantoxikologisch zu charakterisieren, wurde eine ganzheitliche Biotestbatterie in KonTriSol angewandt, die verschiedene Endpunkte auf unterschiedlichen biologischen Organisationsebenen kombiniert. Die Biotestbatterie umfasst hierbei sowohl akute als auch mechanismusspezifische Analysemethoden, die in *in vivo* und *in vitro* Ansätzen durchgeführt wurden. Auf diese Weise können Proben ohne Vorkenntnis über die chemischen Inhaltsstoffe untersucht und die Mischungstoxizität erfasst werden. Eine Mischungstoxizität spielt gerade in komplexen Umweltproben eine bedeutende Rolle, da diese eine Vielzahl an Substanzen beinhalten können, die in ihrer Mischung eine andere öko- und humantoxikologische Wirkung haben können als die Betrachtung von Einzelsubstanzen. Zu solchen komplexen Proben zählen auch die hier untersuchten UO-Konzentrate (mit oder ohne technische AS-Produkte). Daher ist es empfehlenswert neben einer chemischen Analyse einzelner Schadstoffe bioanalytische Verfahren anzuwenden, um eine potenzielle Belastung durch Konzentrate und/oder AS zu bewerten.

Die akute (kurzzeitige) Toxizität wurde auf organismischer Organisationsebene mit der „aquatischen Trias“ untersucht. Diese ist durch drei Stellvertreterorganismen einer Nahrungskette repräsentiert und umfasst den akuten Algenwachstums-Hemmtest mit *Raphidocelis subcapitata*, den akuten Daphnien-Immobilisationstest mit *Daphnia magna* und den akuten Fischembryo-Toxizitätstest mit *Danio rerio* in frühen, tierversuchsfreien Entwicklungsstadien.

Neben der ökotoxikologischen Wirkung wurde ebenfalls die Humantoxizität mittels mechanismusspezifischer *in vitro*-basierter Testsysteme untersucht. Dazu wurden die Endpunkte Genotoxizität (Mikrokerntest mit HepG2 Leberkarzinomzellen) und Mutagenität (AMES-Fluktuationsstest mit *Salmonella typhimurium* TA98/100) sowie das endokrine Potential (östrogenes, anti-östrogenes, androgenes, anti-androgenes Potential, jeweils mittels CALUX® Testsysteme in U2OS Zellen) untersucht. Um eine Maskierung der endokrinen und der genotoxischen Wirksamkeit durch eine potentielle zytotoxische Wirkung der Proben zu vermeiden, wurde im Vorfeld für jede der genutzten Zelllinien ein Zytotoxizitätstest (MTT-Test) durchgeführt (Details zu den durchgeführten akuten und mechanismusspezifischen Tests siehe Kapitel II.4.2).

II.4.1 Probenübersicht und Probenaufbereitung der (öko)toxikologischen Untersuchungen

II.4.1.1 AS (Wirkstoffe und technische Produkte)

Für die öko- und humantoxikologischen Untersuchungen wurden AS mit Phosphonat- und Polyacryl-basierten (PAA) Wirkstoffen ausgewählt (Tabelle 13), die auch in den untersuchten Konzentraten (siehe Tabelle 14) enthalten waren und eine hohe Praxisrelevanz haben. Eines der untersuchten Produkte enthielt sowohl ein Phosphonat- als auch ein Polyacrylsäure-basiertes AS (Mischprodukt).

Um ein besseres Verständnis über den Einfluss der Polyacrylsäure-Kettenlängen auf die Ökotoxizität zu erlangen, wurde im Daphnien-Immobilisationstest ein technisches Produkt (Polyacrylsäure 2) in zwei Größenfraktionen aufgetrennt:

- Fraktion 1: PAA < 500 Da ("Kleinfraktion")
- Fraktion 2: PAA > 500 Da ("Großfraktion").

Im Rahmen des Projekts wurden alle Phosphonat-basierten AS-Lösungen chemisch analytisch mittels IC-ESI-Ms/Ms (Bestimmung von AS siehe Kapitel II.2.2.1) untersucht, um den tatsächlich vorhandenen Wirkstoffgehalt zu quantifizieren. Aufgrund der fehlenden chemisch-analytischen Methode wurden die Polyacrylsäure-basierten AS nicht quantifiziert und als nominale Konzentrationen angegeben.

Aufgrund von testspezifischen Verdünnungsfaktoren wurden die AS in den mechanismusspezifischen *in vitro* Biotests bis ca. 150 mg/L getestet, während in den Organismus-basierten *in vivo* Biotests bis zu einer maximalen Konzentration von ca. 800 mg/L getestet wurde (genaue Testkonzentrationen siehe Anhang 9).

Tabelle 13: Übersicht der untersuchten AS-Wirkstoffe und technischen Produkte

AS-Klassifizierung	Wirkstoff	Technisches Produkt
Phosphonat-basierte AS	DTPMP	TP DTPMP
	ATMP	TP ATMP
	PBTC	TP PBTC
Polyacrylsäure-basierte AS	Polyacrylsäure	TP Polyacrylsäure 1
		TP Polyacrylsäure 2
		Kleinfraction TP Polyacrylsäure 2 < 500 Da
		Großfraction TP Polyacrylsäure 2 > 500 Da
Mischprodukt		TP Polyacrylsäure und DTPMP

II.4.1.2 Konzentrate

In Kontrisol wurden insgesamt drei Realkonzentrate aus in Deutschland betriebenen Anlagen mit unterschiedlichen Wirkstoffen untersucht (Tabelle 14, Konzentrate A bis C). Um einen direkten Vergleich eines Konzentrates mit und ohne Einsatz von AS zu ermöglichen, wurde eine Laboranlage verwendet, die ein Konzentrat mit und ohne Einsatz eines Polyacrylsäure-basierenden AS produzierte (D1 und D2).

Für die Testung der Konzentrate in den mechanismusspezifischen Tests wurden die Proben angereichert, da es ansonsten zu Ausfällungen in Verbindung mit dem verwendeten Medium kam. Es wurden jeweils zwei Anreicherungs-faktoren getestet. Nach Verdünnung mit dem Testmedium betragen diese das 400- sowie 200-fache der nativen Probe.

Tabelle 14: Übersicht der untersuchten Konzentrate.

Konzentrat	enthaltener AS
A	ATMP
B	Polyacrylsäure + DTPMP
C	DTPMP
D1	Polyacrylsäure
D2	ohne AS

II.4.1.3 Behandelte Wässer

Neben den AS und den reinen Konzentraten wurden auch solche untersucht, die mittels Ozon und PerfluorAd (Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen, Deutschland) nachbehandelt wurden. Auf diese Weise wurde betrachtet, ob diese Nachbehandlungsstrategien zu einer Verringerung der ökotoxikologischen Effekte führten. Dazu wurden zum einen die AS Wirkstoffe PBTC und DTPMP mit Ozon behandelt (siehe Kapitel II.3.1.1). Weiterhin wurde eine PFAS-Fällung mittels PerfluorAd in einem mit PFAS belastetem Konzentrat vorgenommen (siehe Kapitel II.3.2.1).

II.4.1.4 Probenaufbereitung und -lagerung

Phosphonate sind bekanntlich starke Komplexbildner, was zu eine Komplexierung von Nährstoffen in Medien für die organismischen Tests führen könnte. Ein Nährstoffentzug würde zu falsch positiven Effekten in den Biotests führen, die nicht auf den Wirkstoff als solcher zurückführbar wären. Um die potenziell toxischen Effekte der Komplexierung der AS-Wirkstoffe und der technischen AS-Produkte auszuschließen (Tabelle 13), wurden diese in KonTriSol vor den öko- und humantoxikologischen Untersuchungen **mit Calcium abgesättigt**. Da Calcium auch natürlicherweise in UO-Konzentraten in hohen Konzentrationen vorkommt, eignet es sich sehr gut für die Absättigung (detaillierte Methodik siehe Anhang 9). Da die Absättigung der AS zu einer starken **Ansäuerung** führte, wurde der pH-Wert in den einzelnen Biotests entsprechend den Anforderungen der jeweiligen Organismen/Zellen (mit NaOH, HCl) angepasst. Eine Anpassung des pH-Werts führte in einigen Fällen zu Präzipitationen. In den hier durchgeführten Versuchen wurde eine pH Anpassung daher nur dann vorgenommen, wenn in den unteren Testkonzentrationen, bei denen das Testmedium den pH der AS auspuffern konnte, kein Effekt festgestellt wurde.

In gezielten Zusatzversuchen innerhalb des KonTriSol Projekts wurde eine geeignete Lagerungsstrategie für die Ca-abgesättigten AS-Proben herausgearbeitet, die sowohl für die bioanalytische als auch chemisch-analytische Methoden geeignet ist und daher eine gemeinsame Untersuchung erlaubt. Es ist zu beachten, dass sich die beste Lagerungsstrategie je nach Zieluntersuchung für Konzentrate und AS-Lösungen unterscheiden kann, wodurch separate Empfehlungen für beide Probentypen erarbeitet wurden.

Als **Lagerungsgefäße** für die AS-Lösungen wurden in KonTriSol Polyethylene (PE) und Polystyrol (PS)-Gefäße empfohlen, da im Gegensatz zu Aluminium oder Glas keine Absorption der AS zu beobachten und somit eine stabilere Probenlagerung möglich ist. Es ist jedoch besonders bei endokrinen Tests zu beachten, dass aufgrund der möglichen Kontamination der Probe

mit endokrin-wirksamen Additiven, ein toxischer Effekt durch das Probenmaterial ausgeschlossen werden muss. Daher wurden die Konzentrate in Glasgefäßen gelagert. Hier überwiegt das Argument, dass komplexe Konzentrate neben sehr geringen Konzentrationen von AS verschieden lipophile Mikroschadstoffe enthalten können, die eine sehr hohe Relevanz für ökotoxikologische Effekte haben und nachweislich deutlich weniger an der Glasoberfläche absorbieren.

Neben der Untersuchung der geeigneten Probegefäße wurden zudem der Einfluss der **Lagerungstemperatur** untersucht. Da die AS-Lösungen in Reinstwasser angesetzt wurden und keine Relevanz von zusätzlichen, ökotoxikologisch relevanten Mikroschadstoffen besteht, wurde eine Lagerung bei 4°C gewählt. Komplexe Proben, die eine Mischung an Mikroschadstoffen enthalten, wurden aufgrund der Instabilität der Mikroschadstoffe bei -20°C gelagert. Allerdings zeigte sich, dass es bei einer Lagerung der Konzentrate bei -20 °C zu Ausfällung kam und somit eine Unterschätzung der AS-Konzentrationen nicht ausgeschlossen werden konnte. Daher wurde eine Lagerung bei 4°C bevorzugt. Somit ist es empfehlenswert die (öko)toxikologische und chemische Untersuchung von Konzentraten innerhalb kurzer Zeit durchzuführen, um die **Lagerungsdauer** und somit den potenziellen Abbau von etwaigen Mikroschadstoffen so gering wie möglich zu halten.

II.4.2 Kurzbeschreibung der Biotestbatterie

II.4.2.1 In-vivo Testverfahren

Tabelle 15: Übersicht der untersuchten ökotoxikologischen Endpunkte, sowie der verwendeten *in vivo* Testverfahren.

Ökotoxikologischer Endpunkt	<i>in-vivo</i> Testverfahren	Norm/Guideline
Wachstumshemmung	Algen-Wachstumshemmtest	DIN EN ISO 8692:2012
Mobilität, akute Toxizität	Daphnien-Immobilisationstest	DIN EN ISO 6341 (2012)
Akute Toxizität, Entwicklungstoxizität	Fischembryo-Toxizitätstest	DIN EN ISO 15088 (2009)

Algen-Wachstumshemmtest (*Raphidocelis subspicatus*)

Der Algen-Wachstumshemmtest mit der einzelligen Grünalge *Raphidocelis subcapitata* (Primärproduzent) wurde als Teil der akuten Biotestbatterie nach DIN EN ISO 8692:2012 zur Untersuchung der Wachstumshemmung durchgeführt. Die Alge ist als Primärproduzent im limnischen Nahrungsnetz von großer Bedeutung, da sie vielen Organismen als Nahrung dient. Der Test dauert 72 h und betrachtet somit nicht nur den Organismus selbst, sondern auch die Vermehrungsfähigkeit, so dass dieser Test als chronisch einzustufen ist.

Die Wachstumshemmung wird anhand der *in vivo*-Chlorophyll-Fluoreszenz gemessen. Der Algen-Wachstumshemmtest wird, abweichend von der Norm, in 24-Well-Mikrotiterplatten durchgeführt. Dies ist im Vergleich zu dem Ansatz mit den Kolben ein einfaches und schnelles Verfahren und ermöglicht einen höheren Probanddurchsatz (Eisentraeger et al. 2003). Die Quantifizierung der Wachstums-Hemmung wird anhand einer mitgeführten, unbelasteten Kontrolle vorgenommen.

Daphnien-Immobilisationstest (*Daphnia magna*)

Der akute Daphnien-Immobilisationstest wurde nach DIN EN ISO 6341 (2012) durchgeführt, um die akute Toxizität auf Primärkonsumenten feststellen zu können. Dazu werden Neonate Süßwasserkrebse der Art *Daphnia magna* eingesetzt, die aus einer drei bis vier Wochen alten Zucht stammen. Diese wurden mit verschiedenen Konzentrationen der AS-Wirkstoffe und deren technischen Produkte sowie den Konzentraten belastet. Nach 24 h bzw. 48 h werden die immobilen (schwimmunfähigen) Daphnien notiert und der prozentuale Anteil der immobilen Daphnien berechnet.

Fischembryo-Toxizitätstest (*Danio rerio*)

Der Fischembryo-Toxizitätstest mit dem Zebrafisch (*Danio rerio*) ist ein DIN-Verfahren (DIN EN ISO 15088 (2009)), mit dessen Hilfe die toxische Wirkung unterschiedlicher Proben auf die Entwicklung des Zebrafisches ermittelt werden kann. Hierbei handelt es sich um eine Alternativmethode zu Tierversuchen, da frühe Lebensstadien genutzt werden (tierversuchsfrei bis 120 Stunden nach Befruchtung), die bis zum Stadium der selbstständigen Ernährung rechtlich nicht zu den Tierversuchen zählen. Damit ersetzte der FET bereits 2005 den akuten Fischtest mit der Goldorfe in der Abwasserbewertung. Ausgewertet werden subletale (Unter- und Fehlentwicklungen, keiner oder schwacher Herzschlag, Wirbelsäulendeformationen etc.) und letale Effekte alle 24 h bis 120 h nach Befruchtung (hpf; hours post fertilization).

Light–Dark Transitiontest (*Danio rerio*)

Mit dem Light–Dark-Transition-Test (LDT-Test) mit *Danio rerio* Embryos können Verhaltensveränderungen ausgelöst durch die Belastung mit Chemikalien oder Umweltproben im *Danio rerio* untersucht werden. Bei dem LDT-Test handelt es sich um eine der am häufigsten genutzten Testmethoden um das Verhalten der Fischlarven zu untersuchen (Legradi et al., 2015). Hierdurch können bereits in einem sehr niedrigem, nicht akut wirksamen Konzentrationsbereich Rückschlüsse auf die eventuelle Neurotoxizität einer Probe gezogen werden. Bei dem Test werden die Embryos kurz nach der Befruchtung mit der Probe belastet. Nach 96 hpf erfolgt die Untersuchung des Verhaltens. Dafür werden die geschlüpften Larven Hell- und Dunkelreizen ausgesetzt, ihr Schwimmverhalten (total distance moved) aufgezeichnet und anschließend statistisch ausgewertet (Shapiro-Wilk Test und anschließend Kruskal-Wallis Test).

II.4.2.2 *In-vitro* Testverfahren

Tabelle 16: Übersicht der am IWW untersuchten humantoxikologischen Endpunkte sowie der verwendeten *in-vitro* Testverfahren

Toxikologischer Endpunkt	<i>in-vitro</i> Testverfahren	Norm/Guideline
Zytotoxizität	MTT-Test	DIN EN ISO 10993-5 (2009)
Östrogene Wirkung	ER α -CALUX®	ISO 19040-3 (2018)
Anti-östrogene Wirkung	anti-ER α -CALUX®	-
Androgene Wirkung	AR-CALUX®	-
Anti-androgene Wirkung	anti-AR-CALUX®	-
Gentoxizität	<i>in-vitro</i> Mikrokerntest	OECD-Richtlinie Nr. 487
Mutagenität	Ames-Fluktuationstest	ISO 11350 (2012)

MTT-Test (ER α -, AR, Hep-G2-Zellen)

Der MTT-Test nach DIN EN ISO 10993-5 (2009) wurde als Vortest herangezogen, um eine zytotoxische Wirkung der jeweiligen Probe auszuschließen. Dadurch wird eine Überlagerung des eigentlichen Endpunktes und somit die Wahrscheinlichkeit für falsch negative bzw. falsch positive Ergebnisse in den CALUX®-Testsystemen und dem Mikrokerntest reduziert.

Die Methode beruht auf der Reduktion des löslichen, gelben Tetrazoliumsalzes 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium-bromid (MTT) zu einem blau-violetten, unlöslichen Formazan, durch im Mitochondrium lokalisierten Dehydrogenasen. Da die Reduktion des MTT

nur in lebenden Zellen stattfindet, ist diese metabolische Aktivität ein Maß für die allgemeine Zellschädigung (Zytotoxizität).

Für den ER- und AR-CALUX sowie den *in-vitro* Mikrokerntest wurde eine Zellvitalität von mindestens 80 % als maßgebend angenommen um falsch negative Effekte auszuschließen. Um im anti-ER- und anti-AR-CALUX falsch positive Ergebnisse auszuschließen, wurden lediglich Effekte bei einer Zytotoxizität < 1 % berücksichtigt.

(anti)-ER-CALUX® und (anti)-AR-CALUX®

Die CALUX® Testverfahren (BioDetection System b.v. Amsterdam, Niederlande) wurden eingesetzt, um Auswirkungen von Substanzen, wie den AS-Wirkstoffen und deren technischen Produkte sowie der Konzentrate, auf das endokrine System von Organismen zu detektieren (ISO 19040-3 (2018)). Daher werden solche Substanzen auch endokrine Disruptoren (ED) genannt. Viele ED sind in der Lage an Rezeptoren des endokrinen Systems zu binden und diese zu aktivieren oder zu blockieren und damit das Hormonsystem von Organismen zu beeinflussen. Die CALUX® Testverfahren sind in der Lage, solche Stoffe zu identifizieren. CALUX® steht hierbei für Chemical activated luciferase gene expression. Die stabil transfizierten U2OS-Zelllinien (humane Osteosarkom-Zelllinie) sind gentechnisch so verändert, dass sie neben einem Rezeptor ein so genanntes Reporter gen enthalten. Bindet eine endokrin aktive Substanz (Agonist) an den jeweiligen Rezeptor (ER α - bzw. AR-CALUX) in der Zelle, wird daraufhin das entsprechende Gen abgelesen und im Anschluss auch das Reporter gen. Dieses Gen kodiert für das Enzym Luciferase, welches Luciferin unter Erzeugung von Licht umsetzt. Die Leuchtintensität korreliert direkt mit der Menge der an den Rezeptor gebundenen Substanz. Um die Blockierung des Rezeptors (anti-ER α - bzw. anti-AR-CALUX) durch Antagonisten zu detektieren, wird die Schwächung der Leuchtintensität einer definierten Menge einer agonistisch wirkenden Referenzsubstanz ermittelt.

***in-vitro* Mikrokerntest (HepG2-Zellen)**

Der *in-vitro* Mikrokerntest wurde nach OECD-Richtlinie Nr. 487 mit eukaryotischen HepG2-Zellen durchgeführt. Mit ihm lassen sich DNA-Schäden, wie Chromosomenschäden (klastogener Effekt) und Schäden des Spindelapparates (aneugener Effekt) an sich teilenden Säugerzellen durch Einwirkung genotoxischer bzw. mutagener Substanzen nachweisen (Kirkland et al. 2011). Mikrokerne stellen, von einer eigenen Kernmembran umschlossene, Chromosomen-Bruchstücke oder ganze Chromosomen dar, die mit Hilfe von DNA-Färbung detektiert werden können.

Ames-Fluktuationstest (*Salmonella typhimurium* TA98/100)

Der Ames-Fluktuationstest nach ISO 11350 (2012), dient dem Nachweis mutagener Wirkpotentiale von Chemikalien und Testsubstanzen und erfasst irreversible, vererbare DNA-Schäden. Die hier verwendeten Histidin-abhängigen *Salmonella typhimurium* Stämme TA 98 und TA 100 besitzen eine Leseraster- (TA 98) bzw. eine Basenpaarsubstitutionsmutation (TA 100) im Histidin-Operon und können Histidin nicht mehr synthetisieren. Somit können sie lediglich auf Histidin-haltigem Medium wachsen. Durch Einwirkung mutagener Substanzen können sie die Fähigkeit zur Histidinsynthese zurückerlangen und folglich wieder in Histidin-freiem Medium wachsen. Da einige Substanzen erst durch eine Metabolisierung mutagen werden, wird der Test zusätzlich unter Zugabe von Leberenzymen (S9) durchgeführt, um den Sauerstoffwechsel nachzubilden.

Statistische Auswertung

Sofern eine Konzentrations-Wirkungsbeziehung in den Biotests ermittelt wurde, wurden sogenannte Effektkonzentrationen abgeleitet. Dies stellt eine bekannte Kenngröße in der Ökotoxikologie dar und erlaubt die Identifikation von Expositionskonzentrationen, die x% Effekt in der untersuchten Anzahl an Daphnien/Fischen etc. auslösen (EC_x/IC_x). Diese wurden mit der Software Prism 9 (GraphPad Software, San Diego, California USA, www.graphpad.com) mittels einer nichtlinearen 4-Parameter Regression mit variabler Steigung (Gleichung: $Y = 1/(1+10^{((\text{Log}EC_{50}-X) \cdot \text{HillSlope}))}$); top=100, bottom=0) berechnet.

II.4.3 Öko- und humantoxikologische Bewertung von Antiscalants

Zur Untersuchung der Wirkweise der AS-Wirkstoffe sowie der technischen Produkte wurde eine umfassende öko- und humantoxikologische Bewertung durchgeführt. Dazu wurden sowohl gängige Phosphonat-basierte AS-Wirkstoffe (DTPMP, ATMP und PBTC) als auch dazugehörige technische Produkte und ein Polyacrylsäure-basierter AS Wirkstoff mit zwei Polyacrylsäure-basierten technischen Produkten untersucht. Außerdem wurde ein Mischprodukt basierend auf einem Polyacrylsäure AS und DTPMP in die Untersuchungen mit einbezogen. Um den Einfluss der Polyacrylsäure-Kettenlängen zu untersuchen, wurde eines der beiden Polyacrylsäurepolymer AS in zwei Größenbereiche fraktioniert (> 500 Da und <500 Da). Die Proben wurden hinsichtlich einer potenziellen akuten und mechanismusspezifischen Toxizität untersucht (vgl. Tabelle 15, Tabelle 16).

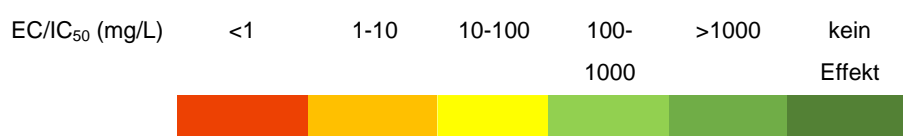
Bewertung der AS-Wirkstoffe

Bei Betrachtung der Ergebnisse der **Phosphonat-** und **Polyacryl-basierten AS** zeigte sich, dass insbesondere die Stellvertreterorganismen sehr empfindlich auf die untersuchten AS reagierten (Höchstkonzentration ca. 800 mg/L), während die sehr sensitiven mechanismusspezifischen Tests (*in vitro*) im getesteten Konzentrationsbereich (ca. 100 mg Wirkstoff/L) keine cytotoxischen, endokrinen und genotoxischen Wirkungen zeigten (Tabelle 15, Erhobene EC/IC₁₀ und EC/IC₂₀ Werte können dem Anhang 9 entnommen werden). Allerdings muss an dieser Stelle betont werden, dass ein direkter Vergleich der Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierten AS nur bedingt möglich ist, da die ermittelten Effektkonzentrationen der Phosphonat-basierten AS auf chemisch-analytisch gemessenen Konzentrationen basieren, während die Effektkonzentrationen für die Polyacrylsäuren, auf Grund fehlender analytischer Messmethoden auf errechneten Konzentrationen basieren.

Tabelle 17 Ökotoxikologische Charakterisierung der AS-Wirkstoffe und technischen Produkte anhand einer Biotestbatterie aus akuten (in vivo) Tests und mechanismusspezifischen (in vitro) Testmethoden.

¹getestete Konzentrationen beziehen sich auf die nominale Konzentration. ²extrapolierter Wert, außerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs. ³Konzentrationsangabe bezogen auf den DTPMP Gehalt. Die Klassifizierung der Endpunkte ist angelehnt an die Wassergefährdungsklassen.

		IC ₅₀ (mg/L) Algen Wachstums-hemmtest	EC ₅₀ (mg/L) Daphnien Immobilisations-test	EC ₅₀ (mg/L) Akuter FET (120 hpf)	EC ₅₀ (mg/L) MTT-Zytotoxizitätstest	EC ₅₀ (mg/L) Endokrine Toxizität	EC ₅₀ (mg/L) AMES-Fluktuationstest	EC ₅₀ (mg/L) Mikrokernstest
Standards	ATMP	8,56						
	DTPMP	0,25	>11000 ²					
	PBTC	75,87	>1200 ²					
	Polyacrylsäure	481 ¹	59,69					
Technisches Produkt	TP ATMP	7,52						
	TP DTPMP	0,14	>2500 ²					
	TP PBTC	93,93	>1100 ²					
	TP Polyacrylsäure 1	>1500 ^{1,2}	129,2 ¹					
	TP Polyacrylsäure 2	254,10 ¹	461,31 ¹					
	TP Polyacrylsäure und DTPMP	0,31 ³	>4000 ^{2,3}					



Insbesondere für die **Grünalge *Raphidocelis subcapitata*** konnte eine deutliche Wachstumshemmung nach Belastung mit den Phosphonat-basierten AS beobachtet werden. Dabei zeigte eine Belastung der Algen mit dem AS DTPMP konzentrationsabhängig (IC₅₀: 0,25 mg/L) die deutlichste Wachstumshemmung, gefolgt von dem AS ATMP (IC₅₀: 8,56 mg/L) und PBTC (IC₅₀: 75,87 mg/L). Im Gegensatz dazu reagierten die Algen tendenziell weniger sensitiv auf die Polyacrylsäure-basierten AS als auf die Phosphonat-basierten AS.

Beim Vergleich der ermittelten Effektkonzentrationen mit den in realen Konzentrationen enthaltenen DTPMP-Konzentrationen zeigte sich, dass die Effekte auf die Grünalge *Raphidocelis subcapitata* im umweltrelevanten Bereich liegen. So konnten in den Jahren 2020 und 2021 DTPMP in Konzentrat C von 2 bzw. 1,2 mg/L DTPMP gemessen werden, während der IC₁₀-

Wert bei 0,08 mg/L lag. Daher lässt sich ein negativer Effekt nach Eintrag von Konzentraten, die DTPMP beinhalten, in den Vorfluter nicht ausschließen.

Ein Vergleich der in KonTriSol erhobenen Daten mit Literaturdaten für exponierte Stellvertreterorganismen der aquatischen Trias stellte sich als schwierig heraus, da bisher nur wenige Studien mit vergleichbaren Untersuchungsansätzen für AS öffentlich verfügbar sind. Neben einer geringen Anzahl an verfügbaren Vergleichsdaten waren zum Teil die Methodenbeschreibungen der in der Literatur untersuchten AS sehr lückenhaft, was einen Vergleich mit den in KonTriSol erhobenen Daten ebenfalls erschwert. Die Mehrheit der Literaturdaten existieren für die AS-Wirkstoffe ATMP und DTPMP. Für Polyacrylsäure-basierte Wirkstoffe wurden, nach unserem aktuellen Kenntnisstand, keine umfangreichen Daten bezüglich einer potenziellen toxischen Wirkung erhoben und veröffentlicht.

Übereinstimmend mit den in KonTriSol erhobenen Daten konnte eine besonders hohe Sensitivität von Phosphonat-basierten AS gegenüber Algen ebenfalls von Jaworska et al. (2002) beobachtet werden. So wurde in dieser Studie ein NOEC-Wert (No Observed Effect Concentration) nach 96 h-Belastung gegenüber DTPMP von 0,63 mg/L für *Raphidocelis subcapitata* ermittelt. Damit liegt der NOEC-Wert in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie der hier ermittelte IC₁₀-Wert für *Raphidocelis subcapitata* (0,13 mg/L). Auch für ATMP wurde in der gleichen Studie eine Effektschwelle im ähnlichen Konzentrationsbereich identifiziert, der ermittelte NOEC-Wert (96 h) lag bei einer ATMP-Konzentration von 7,4 mg/L für die Alge *Raphidocelis subcapitata*, was ebenfalls im Bereich der hier ermittelten IC₁₀-Konzentrationen liegt (2,53 mg/L) (vgl. Anhang 9). Für PBTC wurde in der Literatur ein IC₅₀-Wert (72 h) von 140 mg/L angegeben (unbekannte Algenart) (Gesellschaft Deutscher Chemiker, 2002 zitiert nach Knepper, 2003). Damit wird der Wirkstoff PBTC in der Literatur nach 72 h als etwas weniger toxisch gewertet als in KonTriSol (75,87 mg/L). Da in der Vergleichsstudie weder Angaben über die untersuchte Algenart noch über die genaue Testmethode vorliegen, kann nur bedingt eine Aussage über die Unterschiede getroffen werden. Allerdings kann schon eine andere untersuchte Art zu den hier gezeigten Unterschieden in der Effektstärke von PBTC beitragen.

In einer Studie von Wang et al. (2020) konnte gezeigt werden, dass eine Nährstoff-Komplexierung durch das AS DTPMP (hier erfolgte keine Absättigung mit Calcium) das Wachstum der Alge *Scenedesmus sp* negativ beeinflussen kann. In dieser Studie konnte die toxische Wirkung von DTPMP auf die Komplexierung von Eisen und den daraus resultierenden Eisen-nährstoffmangel zurückgeführt werden. Die ermittelten IC₅₀-Werte für *Scenedesmus sp* (10 Tage) lagen hier für DTPMP zwischen 27,1 und 35,7 mg/L. Um die potenziellen Komplexeigenschaften zu reduzieren, wurden die Proben in KonTriSol zuvor mit Calcium abge-

sättigt. Trotz der erfolgten Calcium-Absättigung wurden allerdings im KonTriSol-Projekt niedrigere Effektkonzentrationen von DTPMP nach Belastung von *R. subcapitata* (IC_{50} TP DTPMP: 0,14 mg/L und (IC_{50} Wirkstoff DTPMP): 1,24 mg/L) nachgewiesen. Diese doch deutlichen Unterschiede in der Effektstärke kann an einer unterschiedlichen Sensitivität der gewählten Algenspezies liegen. Allerdings sollte die Möglichkeit einer komplexierenden Eigenschaft, trotz Absättigung, nicht gänzlich vernachlässigt werden. Hier besteht daher weiter Forschungsbedarf hinsichtlich der algentoxischen Wirkung.

Die Untersuchungen der Mobilität der Daphnien zeigte insgesamt einen geringeren Effekt der untersuchten Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierten Wirkstoffe. Interessanterweise zeigte sich ein gegensätzliches Bild bezogen auf die Sensitivität der untersuchten AS. Während bei den Algen der Polyacrylsäure-basierte AS-Wirkstoff lediglich in sehr hohen Konzentrationen einen Effekt (IC_{50} : 481 mg/L) zeigte, waren die Daphnien-Neonaten vergleichsweise sensitiv gegenüber einer Exposition mit Polyacrylsäure-basierten AS-Wirkstoff mit einem EC_{50} -Wert von 59,7 mg/L. Wie bereits erwähnt, ist ein direkter Vergleich der Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierten AS nur bedingt möglich, da die ermittelten Effektkonzentrationen der Phosphonat-basierten AS auf analytisch gemessenen Konzentrationen basieren, während die Effektkonzentrationen für die Polyacrylsäuren, auf Grund fehlender analytischer Messmethoden, auf errechneten Konzentrationen basieren.

Im Fall der Daphnien-Immobilisierung wurde in der Literatur eine stärkere toxische Wirkung der Phosphonat-basierten Wirkstoffe berichtet als in KonTriSol berechnet. So lagen in einer Studie von Jarowska et al. (2002) die ermittelten EC_{50} -Werte für DTPMP bei *Daphnia magna* zwischen 242–667 mg/L und für ATMP (24-48 h) zwischen 190–297 mg/L. Wie bereits beschrieben kann hier nicht abschließend beurteilt werden, wodurch diese beschriebenen Unterschiede zu Stande kommen. Auch in dieser Studie wurden keine genauen Angaben zur Methodik gemacht (mögliche Ca Absättigung oder pH Anpassung), was einen Vergleich deutlich erschwerte. Bei ATMP und dem untersuchten technischen Produkt wurde innerhalb des KonTrisol-Projekts im getesteten Konzentrationsbereich (ATMP TP ab 740 mg/L; ATMP ab 800 mg/L) kein Effekt festgestellt. Somit konnte keine Konzentrations-Wirkungsbeziehung erstellt werden und kein EC_{50} -Wert extrapoliert werden.

Die untersuchten AS wiesen im getesteten Konzentrationsbereich im Testmedium einen sauren pH-Wert auf, der zwischen 2,5 und 4,9 lag und sich damit außerhalb des pH-Toleranzbereiches von Daphnien befand. Daher musste vor Testbeginn der pH-Wert der Testlösungen mit NaOH auf $6,2 \pm 0,2$ angepasst werden (vgl. Kapitel II.4.1.4). Dies führte bei allen getesteten

AS in den Testkonzentrationen zu deutlichen Ausfällungen, die insbesondere bei den Phosphonat-basierten AS auftraten. Diese Ausfällungen könnten die gelöste Konzentration der AS im Testmedium verringert haben, was zu einer Unterschätzung des ökotoxikologischen Potentials führen könnte. Allerdings könnten neben den AS auch Calcium, oder andere Mineralien aus dem Testmedium ausfallen. Um hier eine genauere Aussage treffen zu können wäre daher eine Analyse der Ausfällung notwendig.

Neben der Untersuchung der potentiellen AS-Effekte auf Algen und Daphnien wurden auch potentielle **Effekte auf Fischembryonen und -larven im Fischembryo-Toxizitätstest (FET)** untersucht. Im FET zeigte sich, dass weder die untersuchten Phosphonat- noch die Polyacrylsäure-basierten AS akut toxische Effekte auf die Embryonalentwicklung von *D. rerio* im getesteten Konzentrationsbereich hatten (getestete Höchstkonzentration bei Phosphonat- und Polyacrylsäure-AS: ca. 800 mg/L). Nach aktuellem Kenntnisstand sind keine Literaturdaten über eine potenzielle Toxizität der getesteten AS gegenüber *D. rerio* verfügbar. Für die Regenbogenforelle *Oncorhynchus mykiss* existieren jedoch Literaturdaten, die vermuten lassen, dass *O. mykiss* sensitiver gegenüber AS ist als die hier untersuchte Fischart *D. rerio*. Für *O. mykiss* wurden für DTPMP LC₅₀-Werte nach 96 h Exposition im Bereich zwischen 180 und 252 mg/L (Jaworska et al., 2002) ermittelt.

Im Light-Dark Transition Test wurde bei dem maximal getesteten AS-Anteil von 80 % AS im Testmedium durch die phosphatbasierten AS keine signifikante Beeinträchtigung des Verhaltens der 96 hpf alten *D. rerio* Larven festgestellt. Jedoch war nach der Belastung mit dem Mischprodukt mit Polymer und DTPMP ein leichter Trend zu einer hyperaktiven Schwimmbewegung erkennbar (siehe Anhang 9). Eine Beeinträchtigung des Schwimmverhaltens in morphologisch unauffälligen Larven kann auf allgemeinen physiologischen Stress oder auf neurotoxische Effekte hindeuten. Um die Trends eindeutig einem toxischen Mechanismus zuordnen zu können, müssen weitere detaillierte Untersuchungen durchgeführt werden.

Auch hier sollte berücksichtigt werden, dass es bei der Testdurchführung zu deutlichen Ausfällungen durch eine pH-Wert-Anpassung bei allen getesteten AS kam. Dies könnte, wie bereits bei den Daphnien beschrieben, zu einer Unterschätzung des ökotoxikologischen Potentials führen.

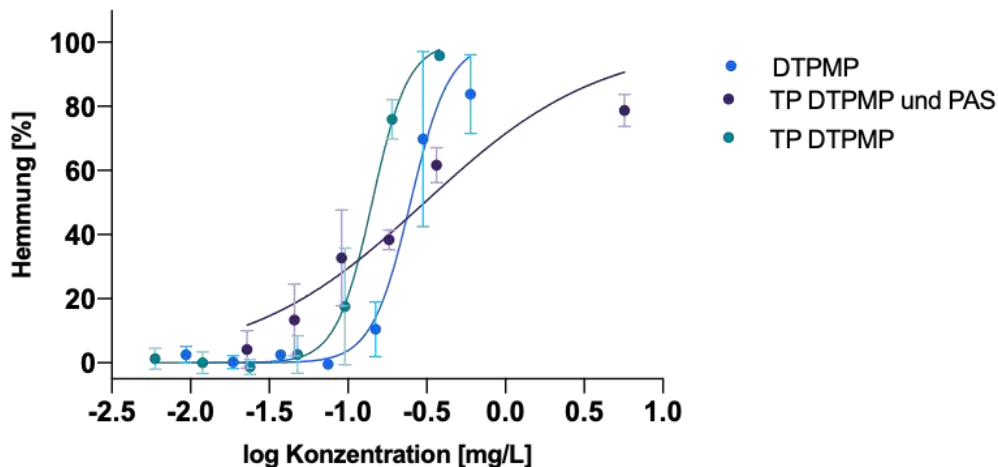
Im KonTriSol-Projekt wurden neben den Untersuchungen der AS hinsichtlich des akuten Potentials zudem die Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierten AS hinsichtlich einer **zytotoxischen, endokrinen, genotoxischen und mutagenen Wirkung** untersucht. Hierbei konnte keine zytotoxische Wirkung der untersuchten AS bis zu einer getesteten Höchstkonzentration

von ca. 100 mg/L festgestellt werden. Somit ist eine mögliche Maskierung der mechanismusspezifischen Effekte (wie der endokrinen Wirksamkeit) durch eine zytotoxische Wirkung bis zu der getesteten Höchstkonzentration ausgeschlossen. Auch in den andere genannten mechanismusspezifischen Untersuchungen (Endokrinität, Mutagenität und Gentoxizität) wurden im genannten Konzentrationsbereich keine Effekte nachgewiesen.

Bewertung der technischen AS-Produkte im direkten Vergleich mit AS-Wirkstoffen

Im KonTrisol-Projekt wurde neben der Bewertung der reinen Wirkstoffe zudem ein besonderes Augenmerk auf den Vergleich der Wirkstoffe mit den entsprechenden technischen Produkten gelegt.

Hier wurde vor allem bezüglich einer **Algentoxizität** ein in etwa vergleichbares Toxizitäts-Ranking zwischen den Wirkstoffen und den technischen Produkten beobachtet. Die stärkste Algen Wachstumshemmung zeigte demnach das TP DTPMP (IC_{50} : 0,14 mg/L) gefolgt von TP ATMP (IC_{50} : 7,52 mg/L), TP PBTC (IC_{50} : 93,93 mg/L) und der TP Polyacrylsäuren 1 und 2 ($IC_{50}>200$ mg/L). Beim Vergleich der Polyacrylsäure-basierten AS sowie der technischen Produkte konnte beobachtet werden, dass die Polyacrylsäure 1 eine deutlich schwächere Algentoxizität (IC_{50} : 1515 mg/L) aufwies als der reine Wirkstoff (IC_{50} : 481 mg/L). Im Gegensatz dazu zeige die Polyacrylsäure 2 eine deutliche Wachstumsinhibition mit einem IC_{50} -Wert von 208 mg/L im Vergleich zum reinen Wirkstoff. Dieses Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit eine Beurteilung nicht ausschließlich basierend auf dem reinen Wirkstoff vorzunehmen, sondern das technische Produkt in die Untersuchungen mit einzubeziehen.



Prozentuale Wachstum der belasteten Algen wurde auf das Wachstum der Negativkontrolle normiert. Drei unabhängigen Replikaten mit Standardabweichung. Nach DIN EN ISO 8692 (2012).

Abbildung 53: Algenwachstumshemmtest mit *Raphidocelis subcapitata*: 72 h Belastung mit DTPMP und DTPMP TP sowie dem Mischprodukt (DTPMP und PAA).

Auch die Betrachtung der Effekte der AS auf **Daphnien** zeigte ein ähnliches Bild der technischen Produkte und den Wirkstoffen. Es konnte insgesamt ebenfalls eine geringere Empfindlichkeit der Daphnien verglichen mit den Algen beobachtet werden, was durch die deutlich höheren ermittelten EC_{50} -Konzentrationen ersichtlich wird. Auch hier zeigte das technische Produkt, welches auf DTPMP basiert, einen deutlich stärkeren Effekt auf die Daphnien mit einem EC_{50} -Wert von 2525 mg/L im Vergleich zum reinen Wirkstoff (EC_{50} : 11176 mg/L). Eine Ausnahme stellen jedoch die Polyacrylsäure-basierten AS dar. Während bei den Algen sowohl der Polyacrylsäure-basierte Wirkstoff als auch das technische Produkte kaum Effekte induzierten, zeigte der Polyacrylsäure-basierte Wirkstoff, sowie in geringerem Ausmaß die TP 1 und 2, toxische Effekte in Daphnien. Dies deutet darauf hin, dass die Daphnien empfindlicher auf eine Belastung mit den Polyacrylsäure-basierten AS reagieren als die Algen.

Sowohl für **Fischembryonen** als auch für alle **mechanismusspezifischen Biotests** wurden keine toxischen Effekte in den untersuchten Konzentrationsbereichen beobachtet (mechanismusspezifische *in vitro* Biotests Höchstkonzentration bis ca. 100 mg/L; organismische *in vivo* Biotests bis ca. 800 mg/L)

Um einen direkten Vergleich zwischen Wirkstoff, technischem Produkt und Mischprodukt zu ermöglichen, wurden die Konzentrations-Wirkungsbeziehungen des DTPMP-Einflusses auf das Algenwachstum bezogen (Abbildung 53). Hier konnte festgestellt werden, dass das technische Produkt (IC_{50} : 0,14 mg/L) im Vergleich zum Wirkstoff DTPMP (IC_{50} : 0,25 mg/L) einen stärkeren inhibierenden Effekt auf das Algenwachstum zeigte. Die technischen Produkte bestehen neben den Wirkstoffen aus einer nicht-bekanntem Mischung verschiedener Additive.

Daher scheint die Steigerung der inhibierenden Wirkung des Algenwachstums durch die genannten Additive induziert zu sein (Abbildung 53).

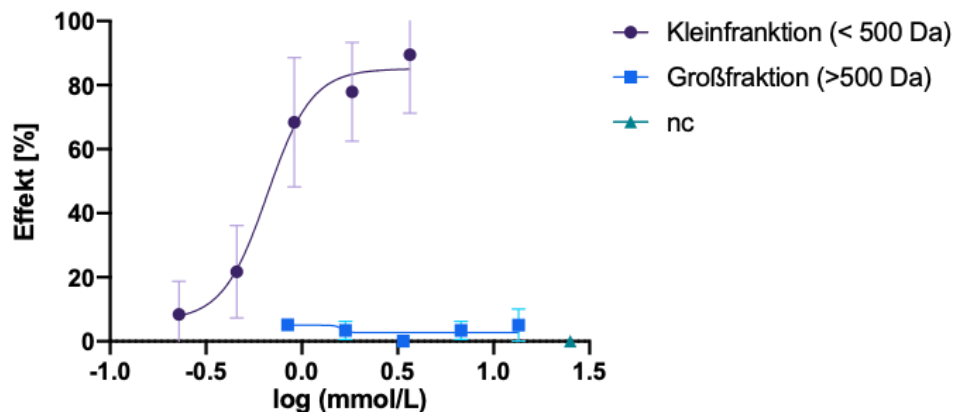
Interessanterweise zeigte das Mischprodukt, welches neben DTPMP auch Polyacrylsäuren beinhaltet, eine geringere toxische Wirkung als der reine Wirkstoff und das technische Produkt, was durch den etwas höheren EC_{50} -Wert bezogen auf die enthaltende DTPMP Konzentration beschrieben wird (EC_{50} TP DTPMP und Polyacrylsäure): 0,31 mg/L). Die leichte Reduktion der Wachstumshemmung dieses Mischprodukts könnte durch die Wirkung der Polyacrylsäure bedingt sein, da diese insgesamt eine deutlich geringere Toxizität gegenüber Algen zeigten. Dennoch ist dieser Effekt nicht per se vorherzusagen, da komplexe Mischungseffekte eine Rolle spielen können. Es ist bekannt, dass eine Mischung eine andere Wirkung hervorrufen kann als Einzelsubstanzen und sich die Wirkung entsprechend verstärken oder abschwächen kann (Heys et al. 2016). Um ein AS-Produkt ökotoxikologisch zu bewerten, sollte daher nicht allein der reine Wirkstoff ökotoxikologisch untersucht werden, sondern ebenfalls die Formulierung des AS-Produktes, da diese einen stärkeren oder geringeren ökotoxikologischen Effekt haben könnte als der Wirkstoff allein.

Vergleich der Polyacrylsäure-Fractionen

Polyacrylsäure-basierte AS beinhalten verschieden lange Polymerketten. Um zu untersuchen, ob diese unterschiedlichen Kettenlängen auch Unterschiede hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkung zeigen, wurden zwei Fraktionen der Polyacrylsäure 2 erstellt (< 500 Da und > 500 Da, siehe Kapitel II.2.2.2) und im Daphnien-Immobilisationstest untersucht, da sich hier die Daphnien als sensitivste Spezies herausgestellt hatten.

Die getestete Höchstkonzentration der Fraktionen (Großfraktion: 13,496 mmol/L; Kleinfraction: 3,656 mmol/L), die in den Test eingesetzt wurden, entsprach dabei den Anteilen, in denen sie kurz- und langkettigen Polyacrylsäuren im technischen Produkt vorliegen. Hier zeigte sich, dass die Kleinfraction (< 500 Da) in der getesteten Höchstkonzentration (3,656 mmol/L) zu einer 100 % Immobilisierung der Daphnien führte, während die Großfraktion (> 500 Da) selbst in der höchsten getesteten Konzentration (13,496 mmol/L) keinen Effekt auf die Mobilität der Daphnien hatte (Abbildung 54).

Die Wirkung auf die Daphnien-Mobilität der Polyacrylsäure 2 geht somit von der Kleinfraction aus. In der Literatur sind nur wenig Daten zur Toxizität von Polyacrylsäuren gegenüber Daphnien zu finden. Mondellini et al. (2022) haben bis zu einer Höchstkonzentration ungeladener PAA von 50 mg/L keinen akuten Effekt auf die Mobilität von Daphnien feststellen können. Im Vergleich dazu liegt der EC_{50} -Wert des Polyacrylsäure-Wirkstoffs bei den in KonTriSol erhobenen Daten bei 59,69 mg/L.



Dargestellt ist der Mittelwert mit Standardabweichung von drei unabhängigen Replikaten. nc: Negativkontrolle. Nach OECD 202 (2004).

Abbildung 54: Daphnien-Immobilisationstest mit Neonaten von *Daphnia magna* [%] nach 48 h Exposition mit der Kleinfraktion (< 500 Da) und der Großfraktion (> 500 Da) der Polyacrylsäure 2.

Bei den getesteten Polyacrylsäure- basierten AS handelt es sich um wasserlösliche Polymere. Während die Effekte von solchen "flüssigen" Polymeren auf die Umwelt meist schlecht untersucht sind, steigt ihre Produktionsmenge durch die weit verbreitete Verwendung in Verpackungen, Pharmazeutika, Körperpflegeprodukten und Kosmetik stetig an (Huppertsberg et al. 2020). Aufgrund unzureichender Analysemethoden für den Nachweis der wasserlöslichen Polymere ist wenig über ihr Schicksal in der Umwelt und ihre Umweltkonzentrationen bekannt, wobei auf Grund der hohen Produktionsmenge anzunehmen ist, dass ihre Konzentration in der Umwelt steigt (Huppertsberg et al. 2020). Um eine Umweltgefährdung durch steigende Gesamtkonzentrationen von wasserlöslichen Polymeren, wie den hier untersuchten Polyacrylsäuren auszuschließen, sind weiterführende Forschungen bezüglich ihres Verhaltens in der Umwelt und ökotoxikologische Untersuchungen notwendig. Ähnlich wie die Phosphonat-basierten AS, könnten auch die Polyacrylsäure-basierten AS zur Migration von Schwermetallen, oder sogar von organischen Schadstoffen beitragen, wie es für wasserlösliche Polymere beschrieben ist (Julinová, Vaňharová, and Jurča 2018). Daher besteht dringender Forschungsbedarf hinsichtlich chemischer Analysemethoden und umfangreiche ökotoxikologische Bewertungen, die über die hier dargestellten Untersuchungen hinaus gehen.

II.4.3.1 Zusammenfassende Bewertung der AS

Zusammenfassend stellten sich insbesondere die *in vivo* Testmethoden als sehr sensitiv gegenüber Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierten AS heraus. Vor allen wurden Effekte im Algenwachstums-Hemmtest und Daphnien-Immobilisationstest beobachtet. Bei den *in vitro* Tests, die insbesondere für die Humantoxizität relevant sind, wurden bis zu einer getesteten Konzentration von ca. 100 mg/L keine Effekte festgestellt. Insgesamt stellen die Untersuchungen der AS im oberen getesteten Konzentrationsbereich bis zu 1000 mg/L in den *in vivo* Testmethoden zwar ein worst-case Szenario dar, jedoch wurden durch die untersuchten Verdünnungsstufen durchaus Effekte im umweltrelevanten Bereich detektiert. Somit können die angewandten Biotests einerseits Teil einer protektiven Risikobewertung darstellen, aber auch reale Expositionen bewerten.

Anhand der berechneten 50 % Effekt-Konzentrationen der AS-Standards und der entsprechend technischen Produkte lässt sich folgendes Toxizitätsranking für die Phosphonat-basierten AS erstellen:

TP DTPMP > DTPMP > TP DTPMP und Polyacrylsäure > TP ATMP > ATMP > PBTC >= TP PBTC

Basierend auf diesem Ranking scheint das AS mit dem Wirkstoff PBTC und dessen technisches Produkt öko- und humantoxikologisch am unbedenklichsten zu sein. Das technische Produkt, welche auf dem Wirkstoff DTPMP beruht, sowie der Wirkstoff selbst, zeigten dagegen, vor allem in den organismischen akuten Tests, die stärksten Effekte. Dabei konnten vor allem Effekte auf das Wachstum der Algen in solchen Konzentrationen festgestellt werden wie auch in Konzentraten nachgewiesen wurden (IC₁₀ für TP DTPMP: 0,08 mg/L).

Wie bereits beschrieben, ist es aufgrund der begrenzten chemischen Analytik für Polyacrylsäuren nur bedingt möglich die Phosphonat- und Polyacrylsäure-basierten AS zu vergleichen. Daher wurde für die Polyacrylsäure-basierten AS ein separates Toxizitätsranking basierend auf der nominalen Wirkstoffkonzentration erstellt:

TP Polyacrylsäure und DTPMP > Polyacrylsäure Standard > TP Polyacrylsäure 1 und 2

Hier zeigte sich der stärkste toxische Effekt auf die Stellvertreterorganismen nach Belastung der Organismen mit dem Mischprodukt (Polyacrylsäure mit DTPMP), was vermutlich auf die Wirkung des DTPMPs zurückzuführen ist. Die technischen Produkte 1 und 2 hatten einen geringeren Effekt als der Wirkstoff allein im Falle der für Polyacrylsäureexposition sensitiven Daphnien.

Die in KonTriSol erhobenen Daten zeigen, dass für zukünftige öko- und humantoxikologische Charakterisierung von AS-Produkten nicht allein die Toxizitätsdaten des Wirkstoffes herangezogen werden sollten, sondern außerdem die Formulierung getestet werden sollte. Zwar waren die Algen für die meisten AS der sensitivste Organismus, bei der Polyacrylsäure waren jedoch die Daphnien sensitiver. Dies zeigt, dass man die Wirkung von AS auf verschiedene Organismen nicht generalisieren kann, und daher eine breit aufgestellte Biotestbatterie wichtig ist. Zwar zeigten die mechanismusspezifischen Tests keine Effekte, aber auf Grund ihrer hohen Sensitivität und ihrer humantoxikologischen Relevanz (auch in Bezug auf mögliche AS-Rückstände im Permeat) sollten auch sie unbedingt für eine Bewertung neuer AS-Formulierungen herangezogen werden da die zusätzlich enthaltenen Additive nicht bekannt sind und daher keine allgemeingültige Aussage der hier untersuchten technischen Produkte für alle technischen Produkte getroffen werden kann. Da AS auch in geringen, umweltrelevanten Konzentrationen eine Wirkung auf das Algenwachstum haben können, zur Eutrophierung der Gewässer und zur Migration von Metallen beitragen könnten, sollte es weiterhin ein Fokus der Forschung sein, den AS-Anteil im Konzentrat zu verringern.

Es bleibt des Weiteren zu beachten, dass die bioanalytische Testung der AS von einer chemischen Analyse begleitet werden sollte, um die Realkonzentrationen zu überprüfen, da verschiedene Faktoren wie Sorption an Gefäßmaterial und Ausfällung die bioverfügbare Konzentration beeinträchtigen.

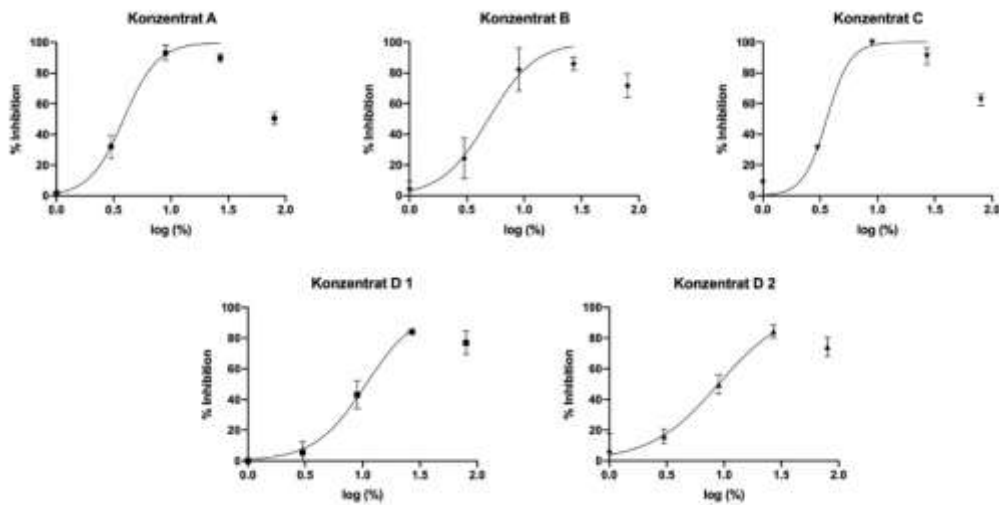
Zudem wurden in KonTriSol Empfehlungen zu Vorbereitungen der Proben (siehe AS-Absättigung) und Lagerungsstrategien erarbeitet. Diese sollten für zukünftige Untersuchungen als Grundlagen herangezogen werden, da sie die Ergebnisse maßgeblich beeinflussen.

II.4.4 Öko- und humantoxikologische Bewertung von Konzentraten

Neben der umfangreichen öko- und humantoxikologischen Bewertung der AS, wurden im KonTrisol-Projekt zudem drei Real-Konzentrate aus UO/NF Anlagen aus Deutschland unter Verwendung unterschiedlicher AS und ein Konzentrat aus einer laborbetriebenen Pilotanlage untersucht. Bei den eingesetzten AS handelte es sich um ein technisches Produkt auf ATMP-Basis (Konzentrat A), ein Mischprodukt basierend auf einer Polyacrylsäure und DTPMP (Konzentrat B) und ein technisches Produkt basierend auf DTPMP (Konzentrat C). Die Pilotanlage im Labormaßstab wurde einerseits mit einem technischen Produkt auf Polyacrylsäure-Basis betrieben (Konzentrat D1). Andererseits wurde ein Konzentrat aus dieser Pilotanlage ohne Einsatz eines AS generiert (Konzentrat D2). Die Versuche mittels Pilotanlage erlaubten eine bessere Bewertung der Rolle von AS in Konzentraten.

Die öko- und humantoxikologischen Untersuchungen zeigten in Übereinstimmung mit den AS auch bei den Konzentraten eine besondere Sensitivität der akuten organismischen Tests. Dabei war erneut die Grünalge *Raphidocelis subcapitata* die sensitivste Spezies gegenüber einer Belastung mit den nativen (unbehandelten) Konzentraten. Neben Effekten auf die Mobilität von Daphnien (*D. magna*) konnten hier ebenfalls akute Effekte im Fischembryotoxizitätstest mit *D. rerio* (verfrühter Schlupf) nach Belastung mit den Konzentraten beobachtet werden (Tabelle 18).

Zusätzlich zu den Untersuchungen der akuten Effekte wurden die Konzentrate ebenfalls hinsichtlich einer potentiellen humantoxikologischen Wirkung untersucht. Für diese sehr sensitiven Mechanismus-spezifischen Tests (*in vitro*) mussten die Konzentrate angereichert werden (200- und 400-fach), da es ansonsten auf Grund von Ausfällungen nicht möglich war die Konzentrate in Zelltests zu untersuchen. Die Belastung der Zellen mit Konzentrat-Extrakten führte für die Konzentrate A, B und C zu einer sehr geringen detektierbaren endokrinen Aktivität, die jedoch aufgrund des marginalen Ausschlags nicht quantifiziert werden konnte und daher vernachlässigbar gering zu werten ist. Eine zytotoxische, genotoxische oder mutagene Wirkung durch die Konzentrate konnte nicht festgestellt werden.



Das Wachstum der belasteten Algen wurde auf das Wachstum der Negativkontrolle normiert. Dargestellt sind der Mittelwert und die Standardabweichung von drei unabhängigen Replikaten. Nach DIN EN ISO 8692 (2012).

Abbildung 55: Wachstumsinhibition [%] nach Belastung mit UO-Konzentraten im Algenwachstums-Hemmtest mit *Raphidocelis subcapitata* nach 72 h.

Eine 50%-ige Inhibition des Algenwachstums (IC_{50}) der Konzentrate A, B und C wurde bei einer Verdünnung der Konzentrate auf ca. 4% beobachtet (Abbildung 55). Auch Konzentrate D1 (mit AS) und D2 (ohne AS) lagen mit leicht höheren IC_{50} -Werten (11 bzw. 9 % des Konzentrats) und damit mit geringerer Toxizität im ähnlichen Effektbereich.

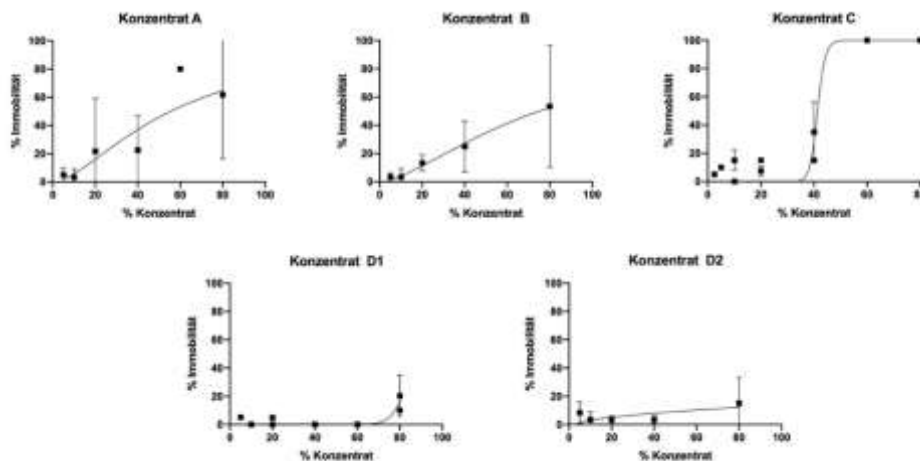
Für die Konzentrate A, B und C wurde eine AS-Begleitanalytik durchgeführt, sodass sich die Effektkonzentration in Wirkstoffgehalt ausdrücken ließen (siehe Tabelle 18). Auch hier wurden IC_{50} -Werte in ähnlichem Wirkungsbereich von ca. 0,01 – 0,06 mg Wirkstoff/L berechnet. Es fiel allerdings auf, dass die vorab untersuchten technischen Produkte (ohne Konzentrat; siehe Abschnitt ökotoxikologische Bewertung von AS) insgesamt eine geringere Toxizität aufwiesen als der in den Konzentraten berechnete AS-Anteil. Somit zeigt sich, dass in den Konzentraten neben den AS weitere Stoffe zu der beobachteten Toxizität beitragen. Diese Diskrepanz der Toxizität zwischen technischem Produkt und Konzentrat war besonders in Konzentrat A (Different Toxizität AS und Konzentrat = Faktor 121) auffällig. Dieses Ergebnis zeigt, dass nicht nur AS-Wirkstoff und AS-technisches Produkt (siehe Schlussfolgerung vorheriger Abschnitt), sondern auch das Konzentrat durch den Einfluss der Rohwasserzusammensetzung untersucht werden sollten. Auch die nahezu identischen geringen Effekte des Konzentrates D1 und 2 aus dem gleichen Rohwasser mit und ohne AS-Zudosierung (Konzentrat D1 mit AS, D2 ohne AS) betont den Einfluss von anderen Rohwasserinhaltsstoffen auf das Algenwachstums unabhängig von AS.

Es bleibt jedoch zu beachten, dass neben anderen Spurenstoffen in Konzentraten, die zu den zu beobachteten Effekten auf Algen führen könnten, auch die unnatürlich erhöhte Salzkonzentration in Konzentraten toxisch für Algen gewesen sein könnte. Während Vorversuche mit NaCl bei Leitwerten bis zu 2,5 mS/cm keinen Einfluss auf das Algenwachstum zeigten, müssten höhere Leitwerte, die für die Konzentrate A und B relevant sind noch weiter untersucht werden. Bei Leitwerten von 1356 und 1248 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (entsprechend des Leitwerts von Konzentrat C) konnte kein Effekt auf das Algenwachstum durch einen erhöhten Leitwert beobachtet werden. Innerhalb einer komplexen Mischung wie der der Konzentrate kann der Anteil des Leitwerts, bzw. des Salzgehalts an der toxischen Wirkung trotzdem eine relevante Rolle einnehmen.

Tabelle 19: Vergleich des IC₅₀ Werte der getesteten AS TP im Algenwachstumshemmtest mit den auf den Wirkstoffgehalt berechneten IC₅₀ Werte der Konzentrate

	Konzentrat			Technisches Produkt AS	Faktor: IC ₅₀ AS TP in mg/L/ IC ₅₀ des Konzentrats in mg Wirkstoff /L
	Wirkstoffgehalt im Konzentrat 2022 in mg/L	IC ₅₀ in % Konzentrat	IC ₅₀ in mg Wirkstoff im Konzentrat /L	Gemessener IC ₅₀ AS TP in mg/L	
Konzentrat A (ATMP TP)	1,6	3,87	0,062	7,52	121,5
Konzentrat B (Mischprodukt DTPMP, Polyacrylat)	0,2	4,89	0,010	0,14	14,32
Konzentrat C (DTPMP TP)	1,2	3,61	0,043	0,31	7,16

Nach Belastung der Daphnien-Neonaten mit den Konzentraten konnte ebenfalls ein Effekt auf die **Mobilität der Daphnien** beobachtet werden. Dabei lagen die EC₅₀-Werte zwischen 41 % (Konzentrate A) und 75 % (Konzentrat B). Im Gegensatz dazu konnte für die Konzentrate D1 und D2 kein EC₅₀-Wert auf Grund der sehr geringen Toxizität ermittelt werden.



Dargestellt ist der Mittelwert und die Standardabweichung von drei bis vier unabhängigen Replikaten. Nach OECD 202 (2004). nc: Negativkontrolle.

Abbildung 56: Daphnien-Immobilisationstest mit Neonaten von *Daphnia magna* [%] nach 48 h Exposition mit UO-Konzentraten.

Wie bereits für die AS-Wirkstoffe und technischen Produkte beschrieben, kommt es auch bei den Untersuchungen der Konzentrate zu Kristallbildung/Ausfällung während des Versuchs mit Daphnien. Es wurde eine deutliche Kristallbildung auf dem Carapax und den Filterbeinchen der Daphnien, vermutlich durch die in den Konzentraten enthaltenen Salze, beobachtet. Die Salzkristalle der Konzentrate könnten die beobachtete Immobilität der Daphnien durch physikalische Wirkung erklären. Eine toxische Wirkung durch eine Salinitätssteigerung (und damit osmotischen Stress) wurde in Zusatzversuchen ausgeschlossen. Eine NaCl Konzentration von 4,13 g NaCl/L (Grenzleitwert von 8,9 mS/cm) führte zu keiner Beeinträchtigung der Daphnienmobilität, was bereits deutlich über dem Leitwert der Konzentrate liegt (Konzentrat A: 3,25 mS/cm, Konzentrat B: 5,5 mS/cm, Konzentrat C: 2,2 mS/cm). Demnach ist Salz potentiell insbesondere durch die Kristallbildung problematisch.

Aufgrund der geringen Toxizität der einzeln untersuchten technischen Produkte gegenüber Daphnien (Tabelle 18 und Tabelle 20) ist ein Beitrag der AS zur Gesamtoxizität zwar gering, kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden.

Außerdem sollte beachtet werden, dass UO-Konzentrate komplexe Mischungen sind, die neben den genannten AS und Salzen zusätzlich eine Vielzahl an anthropogenen Spurenstoffen enthalten, die ebenfalls zu den beobachteten Effekten auf die Mobilität der Daphnien beigetragen haben könnten.

Tabelle 20: Vergleich des EC₅₀ Werte der getesteten AS TP im Daphnien Immobilisationstest mit den auf den Wirkstoffgehalt berechneten EC Werte der Konzentrate.

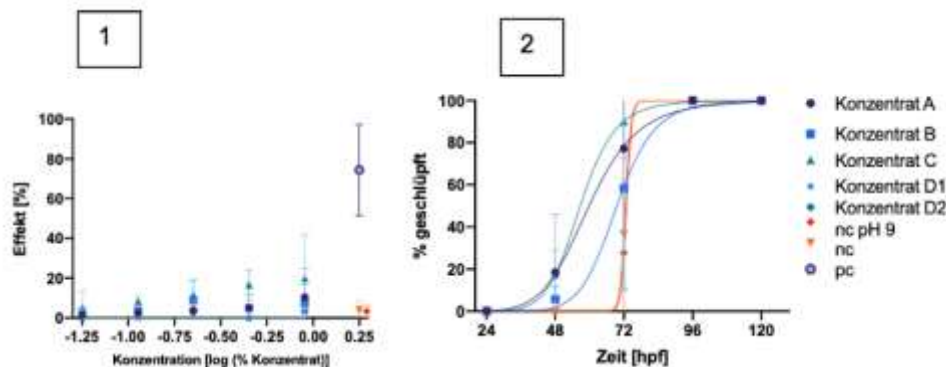
	Konzentrat			Technisches Produkt AS	Faktor: EC ₅₀ AS TP in mg/L/ EC ₅₀ des Konzentrats in mg Wirkstoff /L
	Wirkstoffgehalt im Konzentrat 2022 in mg/L	EC ₅₀ in % Konzentrat	EC ₅₀ in mg Wirkstoff im Konzentrat /L	Gemessener EC ₅₀ AS TP in mg/L	
Konzentrat A (ATMP TP)	1,6	55,4	0,89	-	-
Konzentrat B (Mischprodukt DTPMP, Polyacrylat)	0,2	75,19	0,15	>2500	16666
Konzentrat C (DTPMP TP)	1,2	41,32	0,496	4000	8064

Die untersuchten Konzentrate zeigten keine oder lediglich sehr geringe akut toxische Effekte auf Zebrafischembryonen nach 120 hpf im **akuten Fischembryo-Toxizitätstest**. Die beobachteten Effekte bewegten sich überwiegend im natürlichen Schwankungsbereich von unbelasteten Kontrollen, lediglich Konzentrat C führte zu ca. 20% akut toxischen Effekten in der höchsten Konzentration, was leicht oberhalb der Schwankung der unbelasteten Kontrolle lag. Zu den beobachteten Effekten zählten hier vor allem die Koagulation der Zebrafischembryonen (bereits nach 24 hpf). Vereinzelt konnten auch Effekte auf das Herz-Kreislaufsystem in Form von Pericardödemen beobachtet werden. Durch die zusätzliche Testung einer basischen pH-Kontrolle (pH 9 ± 0.2) konnte ausgeschlossen werden, dass die leichten beobachteten Effekte auf den in den Konzentraten vorhandenen erhöhten pH-Wert (außerhalb der DIN EN ISO 15088 (2009) von pH 7,8 bis 8,6) zurückzuführen sind. Da die AS alleine (siehe Kapitel II.4.1.1) keine embryotoxische Wirkung zeigten, ist die geringe akut toxische Wirkung der Konzentrate vermutlich auf andere Bestandteile des Konzentrats zurückzuführen. Zusätzliche Versuche mit erhöhten Salzkonzentrationen für Zebrafischembryonen als Süßwasserspezies zeigten, dass bei einem Grenzwert von 2 ms/cm (NaCl) (entspricht dem Leitwert-Bereich der hier untersuchten Konzentrate) bereits geringe akut toxische Effekte die hauptsächlich das Herz-Kreislaufsystem betreffen, beobachtet werden konnten. Obwohl der Zebrafisch eine recht salztolerante Spezies darstellt (Lawrence 2007), könnten also erhöhte Salzkonzentrationen die Effekte erklären. Wie bereits in den vorherigen Biotestergebnissen beschrieben ist jedoch auch hier

zu beachten, dass Konzentrate komplexe Mischungen darstellen, die neben AS und Salzen noch weitere Mikroschadstoffe enthalten können, die toxische Wirkungen haben können.

Trotz ausschließlich marginaler akut toxischer Effekte auf die Embryonalentwicklung wurde allerdings für die Konzentrate A, B und C ein verfrühter Schlupf der belasteten Embryonen bereits nach 48 hpf beobachtet (Schlupf unbelasteter Embryonen zwischen 72 und 96 hpf), während die Embryonen der Konzentrate D1 und D2 keinen verfrühten Schlupf aufwiesen. (Abbildung 57). Der verfrühte Schlupf könnte mit der erhöhten Konzentration an Salzen in den Konzentraten zusammenhängen (Ord 2019). Dies würde auch den unbeeinträchtigten Schlupf bei Belastung mit den Konzentraten D erklären, da hier der Gesamtleitwert der Probe deutlich geringer war.

Bei dem Effekt der Konzentrate auf das Schwimmverhalten von *D. rerio* wurde im LDT-Test keine signifikante Beeinträchtigung des Schwimmverhaltens von *D. rerio* festgestellt. Jedoch sind verschiedene Trends in den Daten erkennbar, die eine leichte Veränderung der Schwimmaktivität bei Belastung mit den Konzentraten zeigen. Bei Konzentrat A (AS: TP auf ATMP-Basis, bei 22,5 % Konzentratanteil) und C (AS auf DTPMP Basis, bei 45 % Konzentratanteil) wurde ein leichter Trend zur Hyperaktivität in der Dunkelphase festgestellt. Bei Konzentrat B in dem das Mischprodukt aus DTPMP und dem Polymer enthalten war, war ein Trend zur Hypoaktivität zu erkennen (bei 90 % Konzentratanteil). Dies widerspricht den Ergebnissen, der Einzeltestung des AS Mischproduktes im LDT-Test. Hier wurde ein leichter Trend zur Hyperaktivität beobachtet. Bei dem direkten Vergleich zwischen Konzentrat D1 mit AS (Polyacrylsäure TP2, bei 90 % Konzentratanteil) und D2 ohne AS zeigte lediglich das Konzentrat mit AS einen Trend zur Hyperaktivität, während das Konzentrat ohne AS keine Auffälligkeiten zeigte. Das uneinheitliche Bild der Verhaltens Beeinträchtigung von *D. rerio* Larven im LDT-Test zeigt den weiteren Forschungsbedarf.



Dargestellt ist der Mittelwert und die Standardabweichung von drei unabhängigen Replikaten. Nach DIN EN ISO 15088 (2009). nc: Negativkontrolle; nc pH9: Negativkontrolle eingestellt auf den pH 9; pc: Positivkontrolle.

Abbildung 57: Fischebryotoxizitätstest mit *D. rerio* Embryonen und Larven nach Belastung mit UO-Konzentraten; prozentualer Anteil der beobachteten Effekte nach 120 hpf [1], und geschlüpfter Embryonen in Abhängigkeit von der Zeit [2].

Die Konzentrate wurden in angereicherter Form in zwei Konzentrationen (200- und 400-fach) auch auf ihre **mechanismusspezifischen Wirkungen** hin untersucht. Um eine Maskierung der mechanismusspezifischen Effekte durch eine zytotoxische Wirkung der Konzentrate im Vorfeld auszuschließen, wurde der MTT-Test mit den untersuchten Konzentraten durchgeführt. Hier wurden keine Effekte der angereicherten Konzentrate auf die Zellviabilität in den beiden angereicherten Proben festgestellt. Zudem konnte in keiner der untersuchten fünf Konzentraten ein gentoxisches und mutagenes Potential beobachtet werden. Bei der Betrachtung des endokrinen Potentials wurde einerseits kein östrogenes oder androgene Aktivität ($LOD_{ER-CALUX} = 0,022$ ng 17- β -Östradiol-Äquivalente/L bzw. $LOD_{AR-CALUX} = 0,50$ ng Dihydrotestosteron-Äquivalente/L) festgestellt. Andererseits konnte eine anti-androgene Wirkung für die Konzentrate A (ATMP), B (Mischprodukt DTPMP, Polyacrylat) und C (DTPMP) zwar detektiert ($>LOD_{anti-AR-CALUX} = 32,2$ ng Flutamid-Äquivalente/L), aber aufgrund der niedrigen Konzentration nicht quantifiziert ($<LOQ_{anti-AR-CALUX} = 106,5$ ng Flutamid-Äquivalente/L) werden. Bei Konzentrat C wurde zusätzlich eine anti-östrogene Aktivität $<LOQ_{anti-ER-CALUX} = 12,83$ μ g Tamoxifen-Äquivalente/L detektiert. Im Gegensatz dazu konnte weder ein anti-östrogenes noch anti-androgenes Potential nach Belastung der Zellen mit den Proben D1 (Polyacrylat) und D2 (ohne AS) detektiert werden. Hormon-ähnlich wirkende Substanzen können bereits in sehr geringen Konzentrationen einen Effekt auf die Reproduktion und somit auf Populationen von aquatischen Organismen haben (Kidd et al. 2007; Schmitt et al. 2013). Wodurch die Belastung der Konzentrate A, B und C mit anti-androgenen und im Fall von Konzentrat C auch mit anti-östrogenen Spurenstoffen stammt, ist unklar. Wie in den vorherigen Abschnitten diskutiert, könnten andere Mikroschadstoffe diese leichten Effekte hervorgerufen haben.

Zusammenfassende Bewertung der Konzentrate

Insgesamt fällt auf, dass die Konzentrate A, B und C hinsichtlich einer akuten und mechanismusspezifischen Wirkung Effekte im ähnlichen Konzentrationsbereich zeigten. Dabei zeigten die Konzentrate, die ATMP (Konzentrat A), ein Mischprodukt basierend auf einem Polyacrylat und DTPMP (Konzentrat B) oder DTPMP (Konzentrat C) beinhalteten eher eine etwas stärkere Wirkung als die beiden Konzentrate D1 (Polyacrylat) und D2 (ohne AS). Dies könnte damit zusammenhängen, dass das Rohwasser der Konzentrate A, B, und C ein Grundwasser darstellt, während das verwendete Rohwasser der Konzentrate D1 und D2 ein Leitungswasser ist. Bei Leitungswasser handelt es sich im Gegensatz zu Grundwasser um Wasser, das bereits entsprechend der Trinkwasserqualitätsnormen aufbereitet worden sind und somit eine genormte Menge an Salzen und gegebenenfalls nur äußerst wenig Schadstoffe enthalten darf. Vermutlich ist die wesentlich geringere Wirksamkeit der Konzentrate D1 und D2 im Vergleich zu den Konzentraten A, B, und C darauf zurückzuführen, dass hier bereits aufgereinigtes Leitungswasser verwendet wurde.

Weiterhin wurde kein relevanter Unterschied in der Wirkung von Konzentrat D1 (Polyacrylat TP 2) und dem Konzentrat D2 (ohne AS) festgestellt. Daher kann ein negativer Einfluss des Polyacrylsäure-basierten AS gegenüber den untersuchten Organismen und in den mechanismusspezifischen Zelltests ausgeschlossen werden.

Insgesamt kann aus den Konzentrat-Untersuchungen in KonTriSol abgeleitet werden, dass es für die Bewertung von AS und UO-Anlagen immer empfehlenswert ist, nicht nur die Einzelkomponenten sondern auch das Rohwasser ökotoxikologisch zu charakterisieren. Ein Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Effekte zeigte, dass AS-enthaltene Konzentrate durchaus toxische Effekte auslösen können. In einer Studie von Feiner et al. (2015) hingegen wurde bei Amphipoden gezeigt, dass ein UO-Grundwasser-Konzentrat mit phosphatfreien AS nach 168 h Exposition zu einer 100 % Mortalität geführt hat, während das Konzentrat ohne AS keinen Effekt auf die Amphipoden hatte. Diese unterschiedlichen Ergebnisse könnten zum einen durch die Wahl des Testorganismus zu erklären sein. Zum anderen war Belastungszeit 168 h deutlich länger als die Belastungszeiten der hier durchgeführten Tests, was zu deutlichen Unterschieden hinsichtlich der beobachteten Toxizität geführt haben könnte.

Zusätzlich sollte in für eine gesamtheitliche Bewertung von Konzentraten eine chemische Begleitanalytik für Mikroschadstoffe durchgeführt werden.

Verknüpfung der Einleitbedingungen mit den öko- und humantoxikologischen Ergebnissen

Um die im Labor erhaltenen Ergebnisse ebenfalls ins Feld extrapolieren zu können wurden die Einleitbedingungen (siehe Kapitel II.5) mit den ökotoxikologischen Untersuchungen verknüpft. Auf diese Weise soll eine Abschätzung erfolgen, ab welcher Verdünnung und welcher Konzentration der AS noch Effekte zu erwarten wären.

Wie die Analyse der Einleitbedingungen in Kapitel II.5 gezeigt hat, kommt es bei der Einleitung der Konzentrate in den Vorfluter nicht direkt zu einer Volldurchmischung. Diese wird erst, je nach Gewässer, nach einigen hundert Metern erreicht.

Wie in Kapitel II.4.4 und II.4.5 gezeigt werden konnte, reagieren besonders Algen sensitiv auf die Exposition gegenüber Konzentraten und den darin eingesetzten AS. So konnten IC_{10} -Werte für Algen im Bereich zwischen 1,74 (Konzentrat B) und 3,46 % (Konzentrat D1) Konzentratanteil berechnet werden. Vergleicht man nun die hier ermittelten Effektdaten mit den modellierten Gewässerkonzentrationen (AP 4.4, Kapitel II.5) der AS im Vorfluter für Standort B bei MNQ, dann befinden sich diese im Bereich von potentiell wirksamen Effektkonzentrationen ($>IC_{10 \text{ Algen (TP DTPMP)}}$: 0,08 mg/L). Hierbei hängt die Fahnenlänge, bei der ein Effekt auf das Algenwachstum allein durch die AS-Belastung zu erwarten wäre, von der Ausgangskonzentration des AS im unverdünnten Konzentrat ab. Demnach wäre am Beispiel der gemessenen DTPMP-Menge in den Jahren 2020 (2 mg/L) und 2021 (1,2 mg/L) bis zu einer Fahnenlänge zwischen 125 und 150 m bzw. zwischen 25-125 m ein Effekt auf das Algenwachstum möglich. Bei einer Volldurchmischung allerdings wäre die modellierte AS-Konzentration unter der Wirkschwelle, wodurch vermutlich keine akut toxischen Effekte zu erwarten sind. Jedoch ist diese Extrapolation auf die Feldsituation ein sehr idealisiertes Szenario, das speziell für ein bestimmtes Gewässer bei MNG berechnet wird und nicht auf sämtliche Gewässer übertragen werden kann. Zudem handelt es sich bei Konzentraten um komplexe Mischung, die in ihrer Summe zu einem stärkeren Effekt auf die Organismen im Vorfluter führen können, weshalb die Betrachtung eines AS alleine nicht ausreichend ist. Weiterhin beruht das MNQ-Modell auf den Klimadaten der letzten 10 Jahre bei mittlerem Niedrigwasserabfluss. Die letzten Jahre zeigten aber deutlich, dass gerade kleinere Gewässer in einigen Regionen in den Sommermonaten immer häufiger nahezu trockenfallen, so dass die hier durchgeführte Berechnung das tatsächliche ökotoxikologische Risiko unterschätzen könnte.

Zudem sollte der Einfluss des Salzgehaltes der Konzentrate auf die Gewässer in die Gefährdungsbeurteilung mit einbezogen werden, da eine Veränderung des Salzgehaltes von Süßwasser die Gewässerbiodiversität beeinflusst kann. Insbesondere in Verbindung mit der Auf-

konzentrierung von Salzen und Schadstoffen durch eine vermehrte Verdunstung von Fließgewässern durch die Erderwärmung könnte dies in Zukunft ein immer relevanteres Problem werden. Außerdem könnte es durch die Einleitung von Konzentraten in den Vorfluter zu kalkigen Verkrustungen der Gewässersohle kommen (LUBW, 2019) und so bevorzugt einen negativen Effekt auf sedimentlebenden Organismen (Macrozoobenthos) haben. Solche Untersuchungen wurden nach unserem Wissen bisher allerdings noch nicht durchgeführt, wodurch ein hier noch Forschungsbedarf besteht.

II.4.5 Öko- und humantoxikologische Bewertung von behandelten Wässern

Im KonTriSol-Projekt wurden neben der Untersuchung der Toxizität der AS und deren technischen Produkte sowie der Konzentrate auch zwei Behandlungsstrategien für AS und PFAS-kontaminierte Konzentrate untersucht und betrachtet, ob solche Nachbehandlungen ökotoxikologische Effekte reduzieren können (Tabelle 21). Daher wurden zum einen Ozon für die Behandlung von AS und zum anderen PerflourAd als PFAS-Flockung (Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, Essen, Deutschland) eingesetzt.

Bei der **Ozonung** reagiert das eingeleitete Ozon (O_3) entweder selektiv mit elektronenreichen Molekülstrukturen oder mit den Wassermolekülen zu OH-Radikalen, die wiederum unselektiv mit dem im Wasser gelösten Substanzen reagieren. Auf diese Weise können aber, neben dem Abbau von Schadstoffen, auch Transformationsprodukte gebildet werden, die öko- und humantoxikologisch eine größere Relevanz zeigen als die Muttersubstanz. Bei den hier untersuchten AS Wirkstoffen DTPMP und PBTC wurde durch die Ozonung insgesamt eine reduzierte Toxizität der AS gegenüber den Stellvertreterorganismen *R. subcapitata* und *D. magna* beobachtet (Tabelle 21). Bei PBTC konnte kein Effekt mehr nach der Ozonierung auf das Algenwachstum festgestellt werden, während PBTC ohne Ozonbehandlung einen IC_{50} -Wert von 75,87 mg/L zeigte. Auf die Mobilität der Daphnien konnten ebenfalls nach einer Ozonierung keine Effekte mehr beobachtet werden. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Effekte auch ohne vorherige Behandlung mit Ozon sehr gering waren. Gleiches betrifft die Effekte auf die Embryonalentwicklung des Zebraäbrlings. Auch hier konnte weder vor noch nach einer Ozonbehandlung Effekte beobachtet werden. Die Untersuchungen der akuten Toxizität weisen daher nicht auf eine Bildung von Transformationsprodukten durch den Ozoneinsatz hin.

Neben der Untersuchung der akuten Effekte wurden die Behandlungsstrategien ebenfalls hinsichtlich mechanismusspezifischer Endpunkte untersucht. Hier wurden weder vor noch nach einer Ozonbehandlung Effekte von DTPMP und PBTC bezüglich einer zytotoxischen, muta-

genen oder der genotoxischen Wirkung beobachtet, so dass auch die Bildung von Transformationsprodukten an dieser Stelle ausgeschlossen werden kann. Jedoch führte die Ozonbehandlung von PBTC zu einer anti-östrogenen Wirkung von 21,1 ng Tamoxifen-Äquivalenten/L, so dass hier die Entstehung von Transformationsprodukten, welche eine hormonähnliche Wirkung haben, nicht ausgeschlossen werden kann. Insgesamt zeigte die Ozonbehandlung einen eher positiven Effekt und reduzierte die nachgewiesenen organismischen Effekte der AS.

Die Behandlung von Abwasser mittels Ozon stellte sich in verschiedenen Projekten als vielversprechende vierte Reinigungsstufe heraus (u.a. Wolf et al. 2022, Finckh et al. 2022). So konnte beispielsweise von Finckh et al. (2022) eine Reduktion wassergelöster Mikroschadstoffe um mehr als 50 % nach einer Ozonbehandlung ermittelt und damit verbunden eine Reduktion von öko- und humantoxikologischen Effekten beobachtet werden. Durch die komplexe Zusammensetzung der Konzentrate sollten demnach nicht alleine die AS mit Ozon nachbehandelt werden, sondern das gesamte Konzentrat, um die Wechselwirkungen der verschiedenen Stoffe und damit verbunden auch eine potentielle Bildung von Transformationsprodukten mit in die Untersuchungen einzubeziehen.

Es ist bekannt, dass immer mehr Wässer mit PFAS kontaminiert sind (Baluyot, Reyes, and Velarde 2021; Hu et al. 2016), so dass eine Behandlung der Konzentrate mit PerflourAd (PAd) Flockung für PFAS-belastete Konzentrate untersucht wurde. Das hier untersuchte Konzentrat hatte eine gesamte PFAS-Belastung von 1,93 µg/L (davon 0,65 µg/L PFOA und 0,01 µg/L PFOS). Für die Flockungsreaktion wurde PAd bis zu einer Konzentration von 20 mg PAd/Liter in das Konzentrat gegeben. Zudem wurde das Lösungsmittel Dipropylenglycol (DPG; 3 mg/L), welches in der PAd Formulierung Einsatz findet in die ökotoxikologischen Untersuchungen miteinbezogen, um einen toxischen Effekt dieser Substanz auszuschließen. Weiter wurde das PerflourAd in einer 15 % Lösung mit DPG getestet, was in einer Konzentration von 20 mg PAd/L resultierte und auch im Konzentrat eingesetzt wird.

Die 20 mg/L PAd Lösung wurde verdünnt in Leitungswasser untersucht. Nach der Behandlung des Konzentrats konnten in allen akuten Tests Effekte beobachtet werden. So konnte ein IC₅₀ nach Belastung der Algen von 46,68 % (9,33 mg PAd/L) und ein EC₅₀ von 21,55 % (4,31 mg PAd/L nach Belastung der Daphnien ermittelt werden. Zudem wurden signifikante Schlupfverzögerung der Zebrabärblingslarven beobachtet (Tabelle 21). Auch im MTT-Test mit humanen U2OS-Zelllinien konnten zytotoxische Effekte beobachtet werden. Für die im (anti)-ER-CALUX verwendete Zelllinie wurde ein IC₅₀ von 7,6 mg PAd/L berechnet.

In den Untersuchungen zur mechanismusspezifischen Toxizität wurden keine endokrinen, mutagenen oder gentoxischen Effekte durch die PAd Lösung beobachtet.

Für das Lösungsmittel DPG allein konnten keine akuten und mechanismusspezifischen Wirkungen festgestellt werden. Damit trägt DPG nicht zur Wirkung von PAd in Leitungswasser bei. Die Untersuchungen des unbehandelten Konzentrats zeigte einen Effekt auf das Algenwachstum, mit einem IC_{50} -Wert von 11,25 % Konzentratanteil. Nach der Flockungsreaktion mit PAd hatte das Konzentrat eine ähnliche inhibierende Wirkung auf das Algenwachstum (IC_{50} : 13,30 %). Die Daphnien und Zebrafischembryonen zeigten weder nach Belastung mit dem unbehandelten Konzentrat noch nach der Flockungsreaktion mit PAd negativen Effekte. Insgesamt hat sich somit die Wirkung des Konzentrats nach der Fällungsreaktion mit PerflourAd nicht verringert.

PFAS gehören zu den persistenten, toxischen und mobilen Substanzen, wodurch sie zu den sogenannten „ewigen Chemikalien“ gehören und langfristig in der Umwelt akkumulieren. Die toxikologischen Eigenschaften von PFAS sind zum Teil noch unsicher. Die Daten weisen aber auf eine Vielzahl von möglichen adversen Effekten, wie Schilddrüsenerkrankungen, Krebs, erhöhte Cholesterin Werte, verringerte Fruchtbarkeit und diverse Effekte auf das ungeborene Kind (European Environment Agency, 2019). Somit ist eine Freisetzung von PFAS in die Umwelt unbedingt zu vermeiden. Auch wenn die hier untersuchten Biotests keine Verringerung der Toxizität des Konzentrates durch die PFAS Fällung mit PAd gezeigt haben, sollten PFAS-belastete Konzentrate daher behandelt werden, um eine weitere Einführung von PFAS in die Umwelt und damit eine Steigerung der Umweltbelastung durch PFAS zu vermeiden.

Tabelle 21: Untersuchung der Wirkung von Behandlungsstrategien auf AS und Konzentrate

Dargestellt sind die 50 %ige Effektkonzentration (EC₅₀/IC₅₀). ¹Wert ist extrapoliert, da er oberhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs. ²Werte beziehen sich auf die untersuchte PerflourAD Konzentration. LW: Leitungswasser; DPG: Dipropylenglycol.

		IC ₅₀ 72 h Algen Wachstums-hemmtest	EC ₅₀ 48 h Daphnien immobilisations-test	Akuter FET (120 hpf)	MTT - Zyrototoxizitätstest	Endokrine Toxizität	AMES - Fluktuationsstest	Mikrokentest
Kein Ozon	DTPMP	0,25	>11000 ¹ mg/L					
	PBTC	75,87 mg/L	>1200 ¹ mg/L					
Ozon	DTPMP	1,24 mg/L						
	PBTC	-				21,1 ngTE/L		
PerflourAd	Konzentrat	11,25 %						
	Konzentrat Reaktion PerflourAd	13,30 %						
	PerflourAd LW	46,68 % (9,33 mg /L) ²	21,55 % (4,31 mg /L) ²	Schlupf	7,6 mg/L ²			
	DPG							

Effekt: stark kein Effekt

II.5 Einleitbedingungen optimieren

II.5.1 Einführung

Die Einleitung von Konzentraten kann aufgrund der mitgeführten Stoffe v.a. innerhalb der Mischzone im direkten Abstrom der Einleitstelle eine Belastung für das Fließgewässer darstellen. Die Art und Weise der Einleitung kann hierbei ganz erheblich zu einer besseren Einmischung in das Fließgewässer beitragen. Um eine Verbesserung der Vermischung im Abstrom

der Konzentrat-Einleitstelle zu erreichen, wurden in diesem Projekt der Nahfeld-Transportbereich des Fließgewässers an der Einleitstelle sowie die Entwicklung verfahrenstechnischer Einleitsysteme zur Verbesserung der räumlichen und zeitlichen Vermischung des Einleitstroms mit dem Fließgewässerstrom und Verringerung der Mischzonenlänge untersucht. Dies wurde unter Anwendung der hydrodynamisch hochauflösenden CFD-Methode (Computational Fluid Dynamics) an zwei exemplarischen Standorten durchgeführt.

II.5.2 Modellaufbau

Einen guten Überblick über das Thema „Einleitungen in Fließgewässer“ bietet das Merkblatt DWA-M 544, Teil 1 und 2. Im Merkblatt werden Prozesse, Methoden und Modelle zur Ausbreitung von Einleitungen vorgestellt. Das Merkblatt bietet für die Praxis sowohl einfache Schätzformeln als auch Erläuterungen zu komplexen Modellen an. Schätzformeln können bereits einige verfahrenstechnische Fragen im Vorfeld klären, während komplexe numerische Modelle (z. B. CFD) im Nahbereich um die Einleitstelle helfen, insbesondere dann, wenn Dichteeffekte relevant werden.

CFD-Modelle bilden grundsätzlich einen endlichen Teil eines räumlichen Gebietes ab, d. h. das Modell besitzt räumliche und zeitliche Grenzen. CFD-Modelle berechnen physikalische Größen im Modellgebiet, benötigen aber Bedingungen, die bestimmte Elemente innerhalb dieses Modellgebiets sowie die Ränder des Modells ausreichend genau beschreiben. Für die CFD-Modellierung und die anschließenden Simulationen wird die CFD-Software FLOW-3D® verwendet. Folgende Einzelbausteine werden aktiviert: freie Wasseroberfläche (VoF-Modell), Turbulenzmodellierung (RNG-Modell), Energietransportmodell (variierende Wassertemperatur), Skalares Transportmodell (Salz), variable Dichte.

Die Strömungsverteilung im Fließgewässer ist unbekannt. Es wird daher ein ca. 100 m langer Abschnitt vor der Einleitung simuliert, um eine plausible Strömungsführung vor der Einleitung zu erhalten. Nach der Einleitung wird ebenfalls ein ca. 100 m langer Abschnitt simuliert. Für die ebenfalls unbekanntes Rauheit der Gewässersohle wird pauschal ein Wert von 0,02 m angesetzt. Bei dem Salz handelt es sich um einen Stoff, der „gelöst“ im Fluid vorliegt und dessen einzige aktivierte Eigenschaft die Konzentration in g/L ist. Die Ausbreitung des Salzes erfolgt über die konvektive Strömung im Fluid und die Strömungsturbulenz. Am Modellrand flussabwärts wird die Wassertiefe vorgegeben, am Modellrand flussaufwärts der Wasserzufluss, die Wassertemperatur und die Hintergrundsalkonzentration. An der Einleitungsstelle werden der Konzentratzufluss sowie die Wassertemperatur und die Salzkonzentration vorgegeben.

II.5.3 Ergebnisse Einleitbedingungen im Ist-Zustand

Bei den beiden Standorten handelt es sich um Freispiegelkonzentratedinleitungen an einer Uferseite. Die Fließgewässer, mit einer mittleren Breite von ca. 10 m, bei einer Wassertiefe von ca. 0,6 bis 1,0 m, führen das ganze Jahr Wasser. Der Mittlere Abfluss (MQ) liegt bei 1,5 bzw. 2,6 m³/s, der Mittlere Niedrigwasserabfluss (MNQ) bei ca. 0,2 bzw. 0,7 m³/s. Der mittlere Konzentratzufluss beträgt 4 bzw. 12 L/s. Die folgenden vier Abbildungen zeigen die Einleitung (Abbildung 58, schmaler Pfeil) am Standort A bei MQ (Abbildung 58) und MNQ (Abbildung 59), sowie die Einleitung am Standort B, ebenfalls bei MQ (Abbildung 60) und MNQ (Abbildung 61). Die Abbildungen zeigen den Stofftransport, der sich in sogenannten Stofffahnen vor allem entlang des Ufers bewegt. Nur in Abbildung 59 wird das Salz in Fließgewässermittle transportiert. Dies liegt sehr wahrscheinlich an Dichteeffekten, die bei MNQ in diesem Fall relevant werden. Ein wesentliches Ergebnis ist, dass die Einleitung an den Einleitstellen zu keiner Volldurchmischung des Konzentratzuflusses führt. Es ist wahrscheinlich, dass eine Volldurchmischung erst nach mehreren hundert Metern bis mehreren Kilometern im Fließgewässer erfolgt. Zudem kann es unter bestimmten Randbedingungen zu Dichteeffekten kommen, mit einem Konzentratfluss auf die Fließgewässersohle.

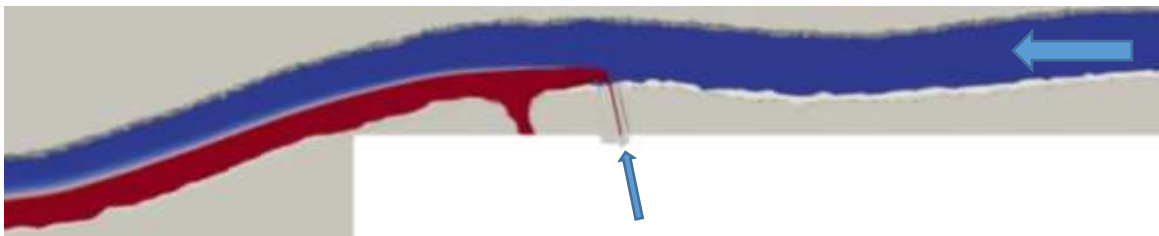


Abbildung 58: Standort A, Variante MQ; Darstellung der Salzkonzentration bei mittlerer Wassertiefe (rot: Volldurchmischung; blau: Hintergrundkonzentration)

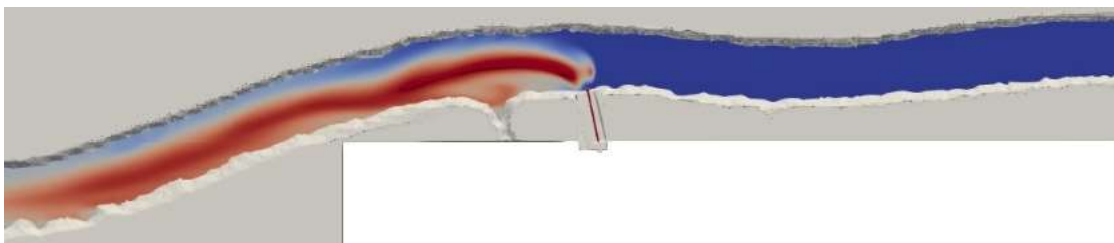


Abbildung 59: Standort A, Variante MNQ; Darstellung der Salzkonzentration bei mittlerer Wassertiefe (rot: Volldurchmischung; blau: Hintergrundkonzentration)



Abbildung 60: Standort B, Variante MQ; Blau: Hüllkurve bei Volldurchmischung



Abbildung 61: Standort B, Variante MNQ; Blau: Hüllkurve bei Volldurchmischung

II.5.4 Einleitvarianten und Ergebnisse

Als technische Maßnahmen, um die Einleitung schneller bzw. auf einer kürzeren Wegstrecke zu vermischen, wurden drei Varianten vorgeschlagen:

- Impulsrohr (Impulsstrahl): Druckleitung, die das Konzentrat waagrecht, unter dem Wasserspiegel, am Ufer oder im Fließgewässer, mit einem Einzelstrahl und hoher Fließgeschwindigkeit einleitet
- Störkörper: Einbauten im Fließgewässer (z. B. Betonklötze, Steinblöcke, Wurzeln), die zu Strömungsturbulenzen führen und das Konzentrat besser vermischen sollen
- Diffusor: Rohrleitung, die quer zur Hauptströmungsrichtung des Fließgewässers über die gesamte oder einen Teil der Gewässerbreite reicht und an der sich mehrere Öffnungen gleichverteilt befinden, aus denen das Konzentrat ausströmt

Die nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 62 bis Abbildung 66) zeigen jeweils die Salzkonzentration bei mittlerer Wassertiefe mit den Farben Rot (Volldurchmischung) und Blau (Hintergrundkonzentration).

Insbesondere die Diffusoren bewirken, bei richtigem verfahrenstechnischen Einbau, eine sehr gute Vermischung auf kurzer Wegstrecke (Abbildung 62 und Abbildung 63). Dagegen ist die Wirkung der Impulsrohre von dem Verhältnis von Einleitzufluss und Fließgewässerabfluss abhängig (Abbildung 64 und Abbildung 65). Impulsrohre sollten nur bei einem Mischverhältnis $> 1:100$ ($> 1\%$ Konzentratzufluss) eingesetzt werden. Störkörper sollten nur als zusätzliche Maßnahme in Erwägung gezogen werden, da eine vollständige Vermischung einen größeren Eingriff bedeutet und diese außerdem Hindernisse bei Hochwasserereignissen darstellen (Abbildung 66).

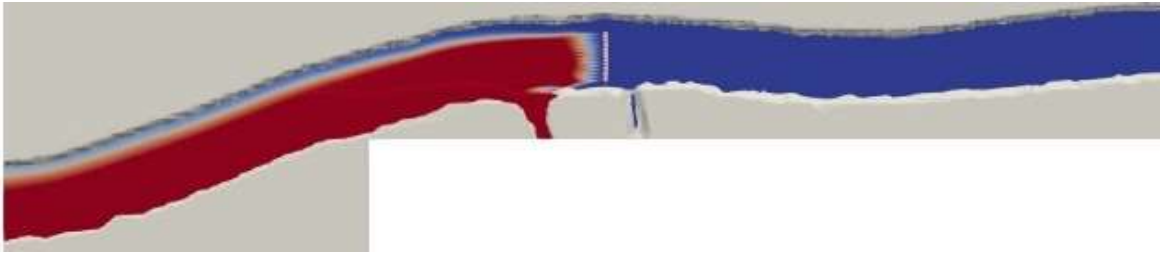


Abbildung 62: Standort A, Variante Diffusor MQ

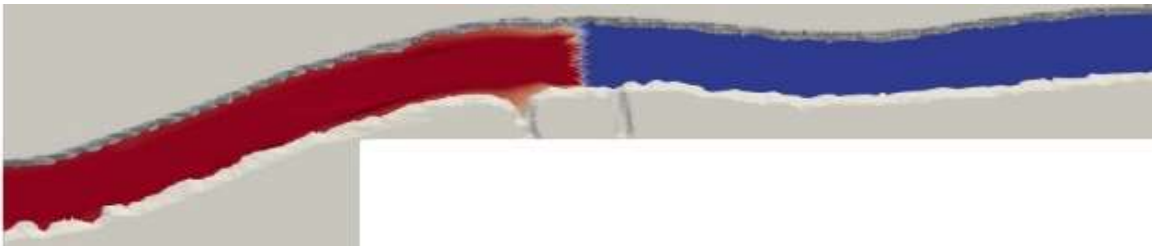


Abbildung 63: Standort A, Variante Diffusor MNQ

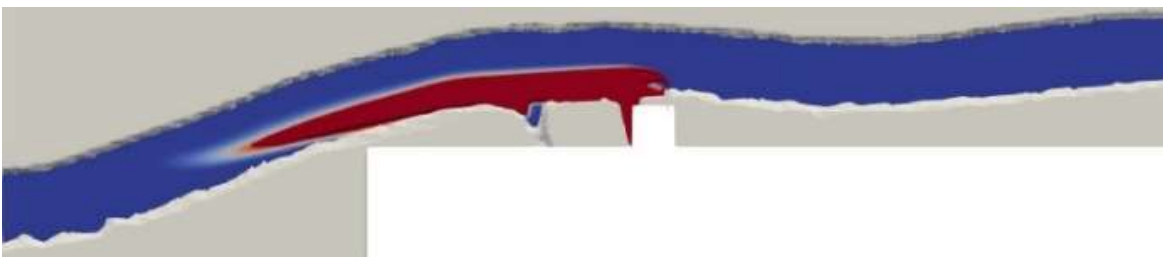


Abbildung 64: Standort A, Variante Impulsrohr MQ

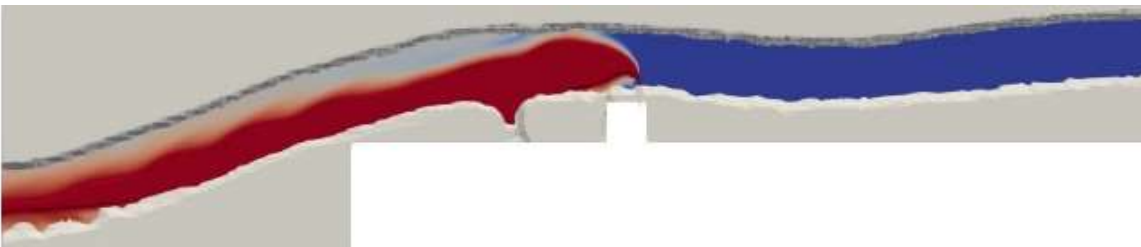


Abbildung 65: Standort A, Variante Impulsrohr MNQ

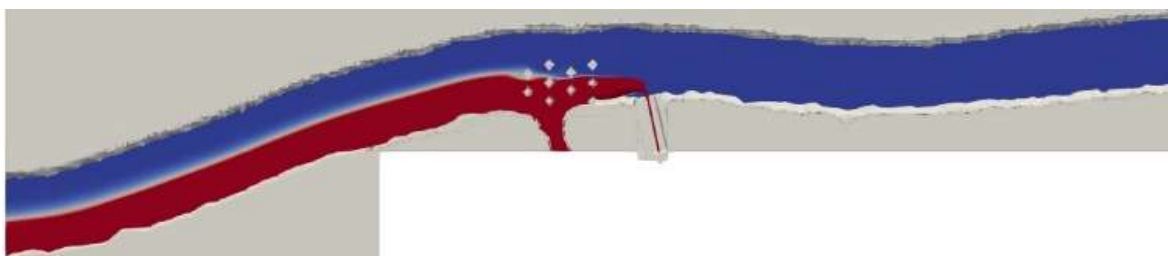


Abbildung 66: Standort A, Variante Störkörper MQ

II.5.4.1 Empfehlungen für die Gestaltung von Einleitstellen

Die nachfolgenden Vorschläge zielen darauf ab, die gelösten Stoffe im Konzentrat auf möglichst kurzer Fließstrecke im Fließgewässer zu vermischen:

- Der Uferbereich an der Einleitstelle sollte verfahrenstechnisch eindeutig konstruiert sein, z. B. als Betonbauwerk, um eindeutige Fließverhältnisse herzustellen. Naturnahe Bauten, die eine technische Planung erschweren, sollten unterbleiben.
- Eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Konzentratfahne und Fließgewässer, z. B. in Fließgewässermitteln, ist für eine schnelle Durchmischung von Vorteil.
- Eine ufernahe, senkrechte Einleitung durch Strömung oder Dichteeffekte sollte nicht erfolgen, um eine Konzentratansammlung an der Fließgewässersohle (Transfer in den Untergrund möglich) zu vermeiden.
- Für eine Vermischung mit Impulsrohr (Impulsstrahl) ist ein Mindestmischverhältnis $> 1:100$ ($> 1\%$ Konzentrateinleitung), besser $1:20$ ($> 5\%$ Konzentrateinleitung) erforderlich.
- Diffusoren können das Konzentrat sehr gut verteilen. Die technische Konstruktion kann im oder über dem Fließgewässer angeordnet werden. Die technische Umsetzung der Durchflussgleichverteilung ist im Detail zu berechnen und nachzuweisen.
- Störkörper im Fließgewässer können bei der Vermischung helfen, sind aber nur als zusätzliche Maßnahme vorzusehen.

Eine ausführliche Beschreibung aller durchgeführten Modellierungen und Ergebnisse sind in einem Teilbericht zu diesem Arbeitspaket auf der Projekthomepage zu finden (Sonnenburg, 2023).

II.6 Genehmigungspraxis

II.6.1.1 Ergebnisse einer Analyse der behördlichen Praxis

In einem bundesländerübergreifenden Erfahrungsaustausch zwischen Vertretern von Wasserversorgungsunternehmen, Genehmigungsbehörden, Rechtsexperten und aus der Forschung wurde die derzeitige Genehmigungspraxis anhand von Beiträgen zur behördlichen Vorgehensweise im Umgang mit Einleitgenehmigungen für Konzentrate und anhand von Praxisbeispielen aus der Wasserversorgung diskutiert.

Ein wesentliches Hemmnis bei der Erteilung von Einleitgenehmigungen ist das Fehlen von Entscheidungs- und Bewertungsgrundlagen, die eine fachgerechte Beurteilung unterstützen. Dies und mangelnde Erfahrungen bei der Beurteilung von Konzentrateinleitungen aufgrund geringer Fallzahlen pro Behörde bzw. Fachplaner führen zu großen Unsicherheiten bei den Behörden im Genehmigungsverfahren, insbesondere bei der Beurteilung von Konzentrateinleitungen in kleinere Fließgewässer, und führen zu verschärften Anforderungen an Konzentrateinleitungen. Darüber hinaus ist der Stand der Technik für den Einsatz von AS unklar und alternative Vorgehensweisen im Umgang mit Konzentraten, wie z.B. Möglichkeiten der Konzentratbehandlung sind nicht ausreichend beschrieben, sodass offene Fragen im Genehmigungsverfahren verbleiben.

Die Heterogenität bei der Beurteilung von Konzentrateinleitungen, die sich auch nochmal in den Ergebnissen einer Abfrage bei Anlagenbetreibern zu den Einleitungsbedingungen wiederfindet (vgl. Anhang 8), sowie die im Laufe des Genehmigungsverfahrens geänderten Anforderungen wurden von den Wasserversorgern als problematisch bewertet. Dies zeigt, wie wichtig einheitliche Entscheidungsgrundlagen und Handlungsempfehlungen für zu künftige Genehmigungsverfahren sind. Die Ergebnisse zur toxikologischen Bewertung von AS werden als wichtiger Baustein für die Beurteilung von Konzentrateinleitungen angesehen.

Darüber hinaus wurden die rechtlichen Anforderungen an die Konzentrateinleitung, die im Genehmigungsverfahren zu prüfen sind, zusammengestellt und die grundsätzlichen Alternativen zur direkten und indirekten Einleitung für die Konzentratentsorgung recherchiert. Eine Übersicht über alternative Entsorgungsmöglichkeiten, deren Vorteile und Herausforderungen ist in Anhang 8 dargestellt. Die Ergebnisse dieser Recherchen sind in die harmonisierte Strategie „Beurteilung von Konzentrateinleitungen - Informationen für Behörden und Wasserversorger“ eingeflossen (siehe nachfolgendes Kapitel).

II.6.1.2 Empfehlungen für eine harmonisierte Strategie

Um Behörden, Planungsbüros und Wasserversorgern eine Entscheidungshilfe für zukünftige Genehmigungsverfahren an die Hand zu geben, wurde eine Bewertungsgrundlage für die Beurteilung der Genehmigungsfähigkeit von Konzentrateinleitungen nach derzeitigem Kenntnisstand erarbeitet. Das Dokument mit dem Titel „Beurteilung von Konzentrateinleitungen - Informationen für Behörden und Wasserversorger“ ist auf der Projekthomepage (Egner et al., 2023) abrufbar.

Grundlage für dieses Dokument waren die Arbeiten der Arbeitspakete 2-4 (Antiscalants, Konzentratbehandlung, Toxikologische Bewertung) sowie die Ergebnisse des Arbeitspaketes 5 zur Analyse der behördlichen Praxis. Darüber hinaus wurde als Erkenntnisquelle die Fachinformation aus Baden-Württemberg für Wasserbehörden zur Beurteilung von Konzentrateinleitungen aus der Trinkwasserenthärtung (LUBW, 2019) als derzeit einzige verfügbare Praxishilfe herangezogen. Die einleitungsrelevanten Ergebnisse aus KonTriSol wurden zudem in einem Austausch mit Behördenvertretern und Wasserversorgern in einem Workshop 2 vorgestellt, um die Bedeutung der Ergebnisse für das Genehmigungsverfahren zu diskutieren und eine praxisorientierte Darstellung der Ergebnisse zu gewährleisten. Das Dokument informiert über folgende Schwerpunkte

- Prinzip Umkehrosmose / UO zur zentralen Enthärtung
- Antiscalants
- Umgang mit Konzentraten
- Allgemeine Hinweise zum Genehmigungsprozess
- Rechtliche Anforderungen
- Beurteilung von Konzentrateinleitungen

Für die Beurteilung von Konzentrateinleitungen wird eine einheitliche Vorgehensweise empfohlen, mit der geprüft werden kann, ob die Konzentrateinleitung mit den emissionsseitigen Anforderungen an das Konzentrat und den immissionsseitigen Anforderungen an den aufnehmenden Vorfluter vereinbar ist oder ob weitergehende Betrachtungen erforderlich sind. Das vorgeschlagene Prüfschema kann für alle Praxisfälle als Arbeitshilfe herangezogen werden, wobei zu beachten ist, dass im Einzelfall je nach örtlichen Randbedingungen die Situation und mögliche Auswirkungen durch die Konzentrateinleitung nicht hinreichend beurteilt werden können und daher einzelfallspezifische Betrachtungen erforderlich sein können.

Trotz der in KonTriSol erfolgten Arbeiten zur Verbesserung der derzeitigen Genehmigungspraxis bleibt das Spannungsfeld Konzentrateinleitung versus Umweltschutz bestehen. Aktueller Forschungsbedarf wird in der Schaffung einer langjährigen Datenbasis zu den Auswirkungen von Konzentrateinleitungen in die Vorfluter bestehender Anlagen gesehen.

II.7 Ganzheitliche Bewertung – Transfer in die Praxis

In AP6 erfolgte die ganzheitliche Bewertung der Technologieoptionen sowie die Analyse des Marktpotenzials und Transferoptionen in ausgewählte Länder. Für die Auswahl der im Einzelfall geeigneten und realisierbaren Projekt-Technologien wurden technisch-ökonomisch-ökologische Indikatoren entwickelt und spezifisch für ausgewählte Technologieoptionen angewendet. Ein Leitfaden zur Entscheidungsunterstützung bündelt die Erkenntnisse aus der ganzheitlichen Bewertung (konzeptionell, quantitativ, qualitativ) und leitet Entscheidungshilfen für die Technologieauswahl ab. Als weiteres zentrales Arbeitsergebnis fasst ein Bericht zu Marktpotenzial und Transferstrategie die erwartbaren Marktpotenziale aggregiert zusammen und identifiziert potenzielle Zielländer für die Transferstrategie.

II.7.1 Bewertungsrahmen und -ergebnisse für Technologieoptionen

Die Bewertung der Technologieoptionen erfolgte auf Basis einer Mustervergleichsrechnung für in Deutschland gängige Aufbereitungsverfahren zur Enthärtung von Trinkwasser aus ökonomischer und ökologischer Sicht. Dazu werden die etablierten Verfahren der Umkehrosmose (LPRO), Schnellentcarbonisierung (SEC) und des sog. Carbon Dioxide Regenerated Ion Exchanger (CARIX) sowie mögliche technologische Neuerungen für die Umkehrosmose betrachtet.

Methodisch erfolgte eine Kostenvergleichsrechnung sowie eine Ökobilanzierung für die drei Umweltwirkungen der Versauerung, Eutrophierung und Erderwärmung. Weiterhin wurde ein Workshop zur qualitativen Wirkungsabschätzung von Innovationen im Bereich der Umkehrosmose sowie eine qualitative Analyse der Vor- und Nachteile verschiedener Möglichkeiten der Konzentrataufbereitung durchgeführt.

Zusammenfassend zeigt sich für die Mustervergleichsbewertung anhand des Indikators der Kosten sowie der drei ökologischen Indikatoren vereinfacht folgende Entscheidungsmatrix (s. Tabelle 22). Die Entscheidungsmatrix offenbart somit auch Zielkonflikte, die aufzeigen, dass vor allem von den spezifischen Rahmenbedingungen und Präferenzen des Entscheiders abhängig ist, welches Verfahren für den spezifischen Standort als am vorteilhaftesten einzustufen ist.

Details sind dem Leitfaden (Strehl et al., 2023) zu entnehmen.

Tabelle 22: Vereinfachte Entscheidungsmatrix für den ganzheitlichen Verfahrensvergleich

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

II.7.2 Leitfaden und Entscheidungshilfe zur Technologieauswahl

Die Bewertungs- und Analyseergebnisse sind in Form von Schlussfolgerungen für die Entscheidungsunterstützung zusammengefasst, um Entscheidern die Auswahl von Technologieoptionen für eine vertiefte Umsetzungsprüfung (insb. in der Vorplanung) zu erleichtern. Dazu wurden die Erkenntnisse in Form eines Entscheidungsbaums für die Technologieauswahl bei Betrachtung eines Entscheidungskriteriums (s. Abbildung 67) miteinander verknüpft und aufbereitet.

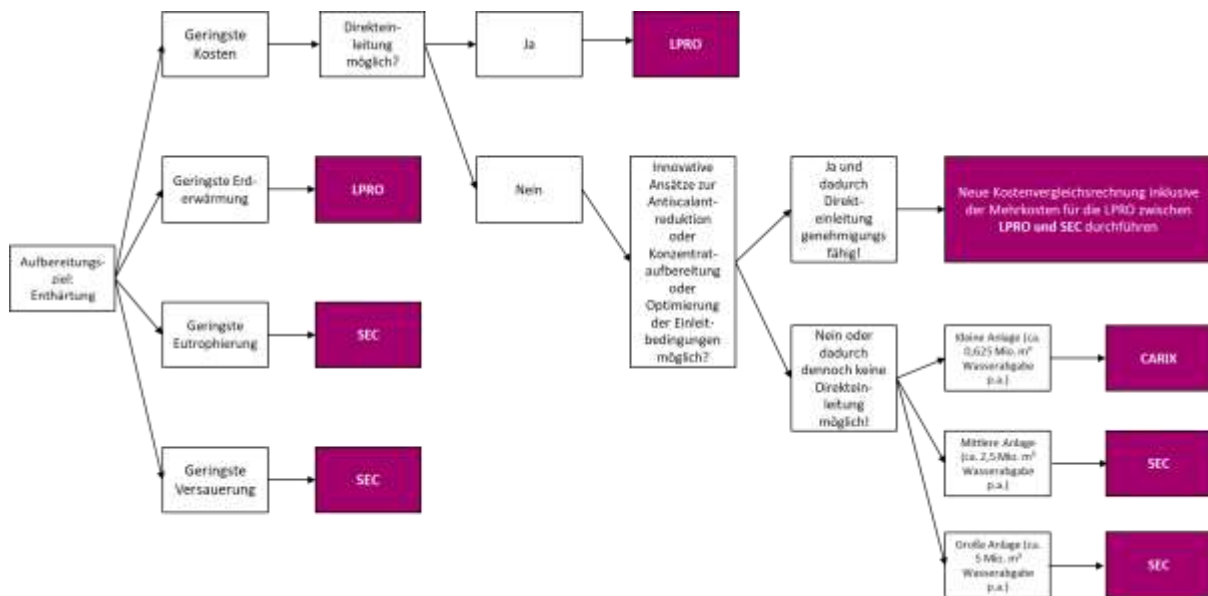


Abbildung 67: Entscheidungsbaum für die Auswahl einer Enthärtungstechnologie anhand eines Kriteriums

In KonTriSol wurden für eine Mehrzielentscheidung alle Bewertungsergebnisse semi-quantitativ und gleichgewichtet aggregiert, um für jede Kombinationsmöglichkeit der vier Entscheidungskriterien (geringe Kosten, geringe Erderwärmung, geringe Eutrophierung sowie geringe Versauerung) eine Empfehlung aufzeigen zu können. Hier können standortspezifisch Anpassungen der Gewichtungsfaktoren vorgenommen werden, sofern entsprechende Rahmenbedingungen aus der Praxis in der ganzheitlichen Bewertung so besser abgebildet werden können. Im Ergebnis des in KonTriSol durchgeführten gleichgewichteten Mehrzielvergleichs (semi-quantitativ) zeigt sich auf Basis der im Projekt verfügbaren Informationen, dass die SEC für die meisten Kriterienkombinationen die empfehlenswerte Technologie zu sein scheint (vgl. Tabelle 9 im Leitfaden (Strehl et al., 2023)).

Die Vielschichtigkeit der ganzheitlichen Bewertung verdeutlicht die Notwendigkeit einer multi-kriteriellen Entscheidungsunterstützung für die Auswahl einer „optimalen Enthärtungstechnologie“. Die KonTriSol-Mustervergleichsrechnungen und Anwendung o.g. Indikatoren zeigen, dass eine singuläre Empfehlung für eines der betrachteten Aufbereitungsverfahren umso komplexer wird, je mehr betrachtete Zielindikatoren (geringe Kosten, geringer CO₂-Fußabdruck, geringe Eutrophierung, geringe Versauerung) im Fokus stehen. Die Berücksichtigung besonderer standortspezifischer Informationen oder Rahmenbedingungen bei der Entscheidungsfindung ist im Einzelfall sehr spezifisch, sodass dieses Ergebnis als eine grundlegende Orientierung zu verstehen ist.

II.7.3 Transferstrategie und Marktpotenziale

Markteintrittsstrategien für den Transfer von Innovationen im Konzentratmanagement wurden für potenzielle Zielländer weltweit auf Basis von drei Strategien (Fokus „entwickelte RO-Märkte“, Fokus „unterentwickelte RO-Märkte“, Fokus „RO-Märkte an der Schwelle“) untersucht. Im ersten Schritt erfolgte eine Markt- und Wettbewerbsanalyse auf Basis verfügbarer Quellen und der Datenbank DesalData mit Fokus auf weltweite Anwendungen. Zusammenfassend zeigt sich, dass der Markt für die Inlandentsalzung bereits stark gewachsen ist und damit auch die Notwendigkeit für umweltfreundliches, innovatives Konzentratmanagement. Das identifizierte Wachstum lässt sich über die bestehenden Inlandentsalzungskapazitäten abbilden und zeigt, dass insb. Länder des Nahen Ostens aber auch die USA diese Technologien schon verstärkt nutzen. In Europa kann Spanien als Vorreiter bezeichnet werden. Die gegenwärtige Marktstruktur auf Länderebene diente als Ausgangspunkt für die Analyse von Zielmärkten mit zukünftig hohem Potenzial.

Zur Identifikation von Zukunftsmärkten wurden für den Ländervergleich entsprechende Indikatoren zur Beschreibung der Merkmale Wasserstress, Entwicklungsstand des Landes, wirtschaftliche Lage, physikalische Gegebenheiten der Länder sowie die aktuelle Nutzung von Umkehrosmose-Technologie herangezogen.

Die Analyse des Marktpotenzials für diese o.g. drei Strategien erfolgte anhand dieser Indikatoren. Es wurden öffentlich zugängliche Datenquellen genutzt sowie die kostenpflichtige Datenbank DesalData herangezogen. Details zu den genauen Indikatoren und Daten sind in Strehl et al. (2023) erläutert. Als Ergebnis wurde mithilfe dieser Indikatoren eine Länderrangfolge erstellt, welche in absteigender Reihenfolge die gemäß der quantitativen Analyse am besten bewerteten Länder darstellt. Die gesamte Liste umfasst je Markteintrittsstrategie insgesamt 20 Länder.

Für die Eintrittsstrategie „Fokus auf entwickelte RO-Märkte“ ergibt der Ländervergleich als Top 5 die Zielmärkte in Saudi-Arabien, Kasachstan, Belgien, USA und Luxemburg als aussichtsreich. Für die zweite Eintrittsstrategie mit dem „Fokus auf unentwickelte RO-Märkte“ empfehlen sich unter den TOP 5 Kandidaten des Vergleichs die Länder Luxemburg, Tschechische Republik, Nord-Mazedonen, Armenien und Aserbaidschan. In der dritten Eintrittsstrategie wird der Fokus auf „RO-Märkte an der Schwelle gelegt“. Hier zeigen sich für die Analyse mit allen Indikatoren sowie dem Indikator für geplante Anlagen folgende Top 5 Kandidaten: Luxemburg, Schweiz, Saudi-Arabien, Kasachstan und die USA. Alternativ kann für diese Strategie auch nur die Kennzahl der geplanten Anlagen als quantitatives Indiz für einen lohnenden Markt herangezogen werden. In diesem Falle sollten Saudi-Arabien, Singapur, USA, Irak und Süd-Afrika näher betrachtet werden.

Um vielversprechende Zukunftsmärkte für die Forschung rund um die Umkehrosmose zur Inlandsentsalzung für Trinkwasserzwecke allgemein zu empfehlen, wurde ergänzend die bibliometrische Analyse durchgeführt. Hier zeigen sich die USA auf Rang 1, gefolgt von China, Australien, Spanien und Südkorea unter den Top 5. Deutschland liegt hier auf Platz 6. Für Forschungsk Kooperationen bezüglich der Umkehrosmose lohnen sich also diese Länder als Forschungsmarkt (sowie wiederum die komplette Liste der Top 20). Erfolgsträchtige Forschungsmärkte für das Thema rund um die Konzentratbehandlung und umweltfreundliche Technik für die Umkehrosmose wiederum sind der Top 5 nach die USA, Australien, China, Spanien und Belgien. Deutschland liegt hier auf Rang 8.

Neben den oben genannten quantitativen Analysen wurden ebenso qualitative Entwicklungstrends identifiziert, welche den Bedarf für ein verbessertes Konzentratmanagement zukünftig erhöhen können. Diese lassen sich unter drei Strängen zusammenfassen: Eine strengere Regulierung der Einleitung von RO-Konzentrat in die Meere, weiteres Wachstum der Entsalzung von Brackwasser und steigender Bedarf der RO für Industrie und Wasserwiederverwendung.

Ergebnisse der Marktanalyse

Die Marktanalyse hat gezeigt, dass sich der Markt für die Entsalzung mittels der Umkehrosmose bereits stark entwickelt hat. In den letzten Jahren hat die Umkehrosmose im Vergleich zu alternativen Entsalzungstechnologien Marktanteile gewonnen. Damit steigt auch der Bedarf für ein umweltfreundliches Konzentratmanagement. Gemessen an der bestehenden Kapazität für die Inlandsentsalzung zeigt sich die Vorreiterrolle in Singapur, zumindest in Bezug auf die Kapazität pro Einwohner. Weiterhin sind insbesondere der Nahe Osten und Länder wie Saudi-Arabien und Qatar die bestimmenden Märkte. Im Westen fallen Spanien sowie die USA als bestehende Märkte ins Gewicht.

Einordnung der Transferstrategien

Für den Eintritt in neue Märkte, welche neben der bestehenden Inlandsentsalzungskapazität auch Indikatoren wie Wasserstress, Human-Development-Index (HDI), Gross-National-Income (GNI), Bevölkerung, und der Landmasse im Verhältnis zur Küstenlinie berücksichtigt, zeigt sich ein differenziertes Bild. Für die Eintrittsstrategie „Fokus auf entwickelte RO-Märkte“ ergibt der Ländervergleich als Top 5 die Zielmärkte in Saudi-Arabien, Kasachstan, Belgien, USA und Luxemburg als aussichtsreich. Diese Länder (sowie die weiteren unter den Top 20 enthaltenen Länder) sollten also für einen Markteintritt geprüft werden, wenn Umwelttechnik zum Konzentratmanagement für bestehende RO-Anlagen in internationale Märkte transferiert werden soll.

Für die zweite Eintrittsstrategie mit dem „Fokus auf unentwickelte RO-Märkte“ empfehlen sich unter den TOP 5 Kandidaten des Vergleichs die Länder Luxemburg, Tschechische Republik, Nord-Mazedonen, Armenien und Aserbaidshan. Diese Regionen sollten demnach für einen Markteintritt im Fokus stehen, wenn nicht nur das Know-How zur Umwelttechnik im Konzentratmanagement, sondern auch für komplett neue RO-Anlagen internationalisiert werden soll.

In der dritten Eintrittsstrategie wird der Fokus auf „RO-Märkte an der Schwelle gelegt“. Hier zeigt sich für die Analyse mit allen Indikatoren sowie dem Indikator für geplante Anlagen folgende Top 5 Kandidaten: Luxemburg, Schweiz, Saudi-Arabien, Kasachstan und die USA. Demnach sollten diese Länder näher betrachtet werden, wenn der Fokus auf Schwellenmärkten liegt und hierbei auch Wert auf Indikatoren wie Wasser Stress usw. gelegt wird. Alternativ kann für diese Strategie auch nur die Kennzahl der geplanten Anlagen als quantitatives Indiz für einen lohnenden Markt herangezogen werden. In diesem Falle sollten Saudi-Arabien, Singapur, USA, Irak und Süd-Afrika näher betrachtet werden.

Bibliometrische Analyse ergänzt Ergebnisse zur Transferstrategie

Um vielversprechende Zukunftsmärkte für die Forschung rund um die Umkehrosmose zur Inlandsentsalzung für Trinkwasserzwecke allgemein zu empfehlen, wurde die bibliometrische Analyse mit internationalem Recherchefokus ergänzend durchgeführt. Diesen Ergebnissen folgend liegt die USA auf Rang 1, gefolgt von China, Australien, Spanien und Südkorea unter den Top 5. Deutschland liegt hier auf Platz 6. Für Forschungsk Kooperationen bezüglich der Umkehrosmose lohnen sich also besonders diese Länder als Forschungsmarkt. Potenzielle Forschungsmärkte für das Thema rund um die Konzentratbehandlung und umweltfreundliche Technik für die Umkehrosmose wiederum sind der Top 5 nach die USA, Australien, China, Spanien und Belgien. Deutschland liegt hier auf Rang 8.

Marktpotenziale noch nicht ausgeschöpft

Hinsichtlich weiterer, qualitativ nennbarer Entwicklungsszenarien sind folgende, sich nicht gegenseitig ausschließende Optionen für Entsalzungstechnologien zukünftig für Transferstrategie als erfolversprechend einzuordnen:

1. Strengere Regulierung der Einleitung von RO-Konzentrat in die Meere mit steigendem Bedarf für umweltfreundliche, Konzentrat steuernde Technologie
2. Entsalzung von Brackwasser als wachsender Trend kann die Marktchancen für die Umkehrosmose ggf. positiv beeinflussen
3. Entsalzung mit RO für Industrie oder Wasserwiederverwendung in verschiedenen Industrien insb. bei Bedarf von Reinstwasser. Ein weiterer Treiber unter diesem Punkt ist der wachsende Markt für die Abwasserwiederverwendung.

Diese qualitativ identifizierten Entwicklungstrends sind bei Transferstrategien in neue Märkte mit zu berücksichtigen.

III. Voraussichtlicher Nutzen / Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Erkenntnisse aus KonTriSol können helfen, die Auswirkungen von Konzentrateinleitungen besser zu verstehen und zu bewerten. Das betrifft vor allem die Ergebnisse rund um die AS, die Einleitbedingungen und die Konzentratbehandlungsmöglichkeiten.

Insbesondere die Erkenntnisse zur chemischen Zusammensetzung und zur Toxizität von AS sowie deren Wirkung im Aufbereitungsprozess und zum Rückhalt in den Membrananlagen sind von hoher Bedeutung für die Auswahl von unschädlichen Produkten. Sie können darüber hinaus bei der Weiter- und Neuentwicklung von AS Berücksichtigung finden. Es werden außerdem Möglichkeiten der Reduzierung eingesetzter AS-Mengen aufgezeigt, die von Anlagenplanern und -betreibern berücksichtigt werden können, um die Wahrscheinlichkeit von negativen Umweltauswirkungen zu reduzieren und Einleitgenehmigungen zu erhalten.

Für die Planung von Gewässereinleitungen ist es weiterhin wichtig, dass Einleitstellen so angelegt werden, dass Vermessungen und Berechnungen bezüglich Verdünnung, Ausbreitung, Sedimentation usw. möglich sind. In KonTriSol wurden dafür wichtige Grundlagen erarbeitet, die von Wasserversorgern und Planern beachtet werden sollten.

Der Vergleich der NF/VO-Verfahren mit alternativen Technologien liefert Wasserversorgern und Planern einen schnellen Überblick über den Stand der Technik und wertvolle Hilfestellungen für die Anlagenplanung.

Die Forschungsergebnisse zu möglichen Verfahren der Konzentratbehandlung stellen eine gute Basis dar, um bei Bedarf eine für den Standort geeignete Technologie auswählen zu können (u.a. Anlagengröße, Konzentratqualität, verfügbare Energiequelle). Diese muss dann noch entsprechend gezielt angepasst werden.

Mit der Fachinformation für Behörden und Wasserversorger erhalten alle beteiligten Stakeholder eine praxisrelevante, strukturierte Zusammenfassung zum Umgang mit den Konzentraten aus der Trinkwasseraufbereitung. Hier sind alle neuen Erkenntnisse aus KonTriSol enthalten.

Insbesondere alle Erkenntnisse zu den AS werden in das neue Arbeitsblatt W236 ("Nanofiltration und Niederdruckumkehrosmose in der zentralen Trinkwasseraufbereitung") des technischen Regelwerks des DVGW aufgenommen, so dass Sie bei der Planung von NF/VO-Anlagen beachtet werden.

Die in KonTriSol beteiligten Hersteller und Anwender, die im Rahmen der Forschungsarbeiten auch eigene innovative Produkte getestet und weiterentwickelt haben, sind wertvolle Multiplikatoren des erarbeiteten Know-hows. Sie verkaufen etablierte Produkte und Technologien und

haben ein ausgewiesenes Eigeninteresse an den Projekterkenntnissen für eigene Produkte und zukünftige Marktstrategien.

Hinsichtlich der wissenschaftlichen Verwertung bieten die Forschungspartner über ihr großes Netzwerk eine Einbindung der Projektergebnisse in verschiedene Gremien und Veranstaltungen, was branchenübergreifende Nutzungsfelder eröffnet und die Verbreitung des Know-how aus dem Projekt vorantreibt.

Nachfolgend werden die Verwertungsperspektiven für alle Projektpartner beschrieben.

III.1 IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH

IWW arbeitet in verschiedenen Fachgremien des DVGW aktiv mit, u.a. im Normungsausschuss „Wasseraufbereitungsverfahren“ sowie in diversen Projektkreisen (z.B. PK Aufbereitungsstoffe, PK Nanofiltration). Über den im DIN-DVGW-Gemeinschaftsfachbereich Trinkwasser angesiedelten DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) wird auch die Ergebnisverwertung in der Normung ermöglicht. Im Rahmen seiner zahlreichen Beratungs-, Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten hat IWW außerdem ständig die Möglichkeit, neueste Erkenntnisse direkt in die Praxis der Wasserversorgung einzubringen und umzusetzen. IWW arbeitet eng mit beratenden Ingenieurbüros zusammen und kann hier eine Multiplikatorenrolle einnehmen. Im Rahmen der fortlaufend von IWW organisierten nationalen und internationalen Veranstaltungen (Tagungen, Konferenzen, Seminare, Kolloquien) bestehen weitere vielfältige Möglichkeiten, neue Erkenntnisse zu präsentieren und an die Praxisanwender zu vermitteln.

III.2 DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

Das Technologiezentrum Wasser als Forschungseinrichtung des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) wird die Ergebnisse aus dem Forschungsvorhaben nutzen, um zur Verbreitung der wissenschaftlich-technischen Erkenntnisse beizutragen. Dies erfolgt durch Information der Fachöffentlichkeit im Rahmen von Vorträgen auf Veranstaltungen (Konferenzen, Kolloquien, Tagungen) und Publikationen in Fachorganen. Über die Mitarbeit in DVGW-Gremien fließen die Erkenntnisse aus dem Projekt auch in die Normungsarbeit ein. Darüber hinaus wird das TZW während seiner wissenschaftlich-technischen Kooperationen mit Wasserversorgungsunternehmen und Behörden über Ergebnisse des Vorhabens informieren und in die Praxis überführen.

III.3 DVGW-Forschungsstelle TUHH

Die DVGW-Forschungsstelle TUHH bietet als gemeinnützige Institution wissenschaftliche Beratung von WVU insbesondere für den norddeutschen Wassersektor an. Die Projektergebnisse zur Wirkung von AS und die entwickelten Tests zur AS-Auswahl werden in zukünftigen Beratungsarbeiten verwertet. Auch die weiteren Ergebnisse und neuen Kontakte stärken die Wissensbasis für die Beratungsarbeit.

Die DVGW-Forschungsstelle ist bestens vernetzt in alle DVGW-Gremien, die das Regelwerk und technische Merkblätter für die Unternehmen der deutschen Wasserwirtschaft entwickeln und regelmäßig aktualisieren. Damit werden die Projektergebnisse durch die Gremienarbeit langfristig in das DVGW-Regelwerk integriert. Der DVGW hat hohes Interesse an den Ergebnissen aus KonTriSol sowie einer Weiterführung der Untersuchungen insbesondere zu phosphatfreien und alternativen AS.

Die Projektergebnisse gehen weiterhin durch Betreuung studentischer Arbeiten und Lehrveranstaltungen des verbundenen Instituts in die Ausbildung ein. Im Rahmen von KonTriSol wurden sechs studentische Arbeiten durchgeführt, weiterhin ist eine Promotionsarbeit in Vorbereitung. Ergebnisse zur Wirkungsanalyse von AS wurden bereits in der Fachzeitschrift „Vom Wasser“ veröffentlicht (Kaushik et al., 2022a). Eine weitere Fachpublikation zu Wirkung und Nebeneffekten phosphatfreier AS ist in Vorbereitung. Der Wissenstransfer zu einem breiten Spektrum an Fachleuten und Praxisanwendern wird durch Präsentation der Ergebnisse auf zahlreichen Tagungen und auf der eigenen Veranstaltung der DVGW-Forschungsstelle (Trinkwasserkolloquium 2021) erreicht:

- Jahrestagungen 2021 und 2022 der Wasserchemischen Gesellschaft
- Jahrestreffen 2022 der ProcessNet – Fachgruppe
- IWA World Water Congress & Exhibition 2022 (Kaushik et al., 2022b)
- 18th Aachener Membran Kolloquium 2022 (Kaushik et al., 2022c)
- Elsevier International Congress on Separation and Purification Technology 2022 (Kaushik et al., 2022d)
- 10th IWA Membrane Technology Conference & Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse 2023

III.4 Goethe-Universität Frankfurt am Main

Die Projektergebnisse zur öko- und humantoxikologischen Wirkung von AS und Konzentraten werden in die etablierten Netzwerke der im Projekt involvierten Wissenschaftler*innen Prof. Dr. Henner Hollert, Dr. Sabrina Schiwy, Dr. Sarah Johann und Dr. Gerhard Schertzinger (IWW) eingebracht. Hierunter fallen unter anderem das europäische NORMAN Netzwerk für neue und relevante Umweltschadstoffe (NORMAN network on emerging environmental substances). Weiterhin fließen die in KonTriSol entwickelten Test- und Lagerungsstrategien von wässrigen AS- und Konzentratproben in den Fachausschuss Ökotoxikologische Bewertungen der Wasserchemischen Gesellschaft ein (Leiterin Dr. Sabrina Schiwy), in welchem ebenfalls das Umweltbundesamt mit dem Fachgebiet II 3.6 „Toxikologie des Trink – und Badebeckenwassers“ vertreten ist.

Weiterhin konnte das Projekt zur wissenschaftlichen Ausbildung beitragen. Im Rahmen des AP4 wurden an der Goethe Universität drei Bachelorarbeiten betreut. Zudem fließen die Ergebnisse in eine Promotion ein, die derzeit erstellt wird. Im Rahmen der Mastermodule „Umwelttoxikologie“ und „Evolutionsökologie und Umweltanalytik“, welche von Studierenden aus 2 Studiengängen (MSC. Umweltwissenschaften, MSC. Ökologie und Evolution) besucht werden, fließen die Projektergebnisse außerdem in die Grundlehre der Universität ein.

Aktuell werden die Ergebnisse aus AP4 für internationale Fachpublikationen vorbereitet. Diese Publikationen werden einen hohen wissenschaftlichen Stellenwert einnehmen, da aktuell nur sehr wenig Literatur zur ökotoxikologischen Wirksamkeit von AS und Konzentraten zur Verfügung steht. Das Ziel ist es zwei Fachartikel über die Inhalte des AP4 zu verfassen.

Die öko- und humantoxikologischen Ergebnisse aus KonTriSol wurden bereits auf folgenden nationalen und internationalen Tagungen vorgestellt und veröffentlicht, um den Wissenstransfer an Fachpublikum und Praxisanwender zu gewährleisten:

- 12th Young Environmental Scientists (YES) meeting 2023 in Landau (Vortrag, Carolin Bertold)
- WavE Konferenz 2023 in Frankfurt (Poster)
- Workshop zur Genehmigungspraxis für Konzentrateinleitungen 2023, TZW in Karlsruhe (Vortrag, Dr. Sabrina Schiwy)
- Jahrestagung der Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe 2023 Dublin, Irland (Poster)

- Jahrestagung der Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe 2022 in Kopenhagen, Dänemark (Poster)
- DVCW Forum Wasseraufbereitung 2021 in Mühlheim an der Ruhr (Vortrag, Dr. Sabrina Schiwy)
- Jahrestagung der Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) Europe 2021 Online (Poster)
- 23. Trinkwasserkolloquium Hamburg – Forschung und Praxis in der Trinkwasserversorgung 2021 in Hamburg (Vortrag, Dr. Sabrina Schiwy)
- Workshop zur Genehmigungspraxis für Konzentrateinleitungen 2020, TZW in Karlsruhe (Vortrag, Dr. Sabrina Schiwy)

III.5 Universität Duisburg-Essen: Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik

Gewonnenen Erkenntnisse zum diskontinuierlichen Betrieb als Closed-circuit Reverse osmosis (CCRO) sowie zu Grundlagen und zur Früherkennung vom Membran-Scaling wurden in die Vorlesung Membrane Technology des Masterstudiengangs „Management and Technology of Water and Waste Water MTW₃“ integriert. Auch die im Projekt gesammelten Erfahrungen zur software-gestützten Auslegung (z.B. LewaPlus von Lanxess und WAVE von DuPont) werden an die Studierenden durch eine Übung in Membrane-Technology sowie der Möglichkeit der Integration von Software-Auslegungen in Abschlussarbeiten weitergegeben.

Insgesamt wurden fünf studentische Abschlussarbeiten (drei Master- und zwei Bachelor-Arbeiten) im Rahmen von Kontrisol angefertigt. Darüber hinaus werden die untersuchten Möglichkeiten des Betriebs ohne Antiscalante und insbesondere der CCRO-Betrieb elementarer Bestandteil der Dissertation des Projektarbeiters Martin Futterlieb sein. Die Einreichung der Dissertation ist für das Jahr 2024 geplant.

Eine Kommunikation der Ergebnisse an Praxisanwender und die wissenschaftliche Fachwelt erfolgte durch verschiedene Vorträge auf nationalen und internationalen Konferenzen sowie der Publikation in wissenschaftlichen Journalen (siehe Kapitel V). Momentan sind weiterhin zwei Publikationen zur Veröffentlichung in wissenschaftlichen Journalen in der Vorbereitung.

Die gewonnene Expertise aus Kontrisol wird und wurde bereits zur Akquise von Folgeprojekten genutzt. Beispielsweise werden die Erkenntnisse zur CCRO derzeit im BMBF geförderten Projekt „DEFEAT PFAS“ genutzt, um kontaminierte Grundwässer möglichst weit und ohne den Einsatz von Antiscalanten aufzukonzentrieren. Weiterhin werden momentan in einer Anschubfinanzierung des Zentrums für Wasser und Umweltforschung (ZWU) in Kooperation mit

der EGLV, Möglichkeiten des Einsatzes der CCRO zur weitergehenden Abwasserreinigung getestet. Die Anschubfinanzierung dient zur Vorbereitung eines Vollantrags beim Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Darüber hinaus wurden verschiedene Projektanträge, in denen die CCRO (z.B. zur Grubenwasseraufbereitung) und die Scaling-Früherkennung eine tragende Rolle spielen, eingereicht bzw. befinden sich in der Vorbereitung, (eingereicht: BMBF WASA, in der Vorbereitung: Willy-Hager-Stiftung).

Als Obmann des Arbeitskreises „Dichte Membranen“ bringt Prof. Panglisch die Ergebnisse derzeit in die Ausarbeitung des DVGW Arbeitsblattes W236 (technische Regel zum Einsatz der Nanofiltration und Umkehrosiose in der Trinkwasseraufbereitung) ein.

III.6 Universität Duisburg-Essen: Instrumentelle Analytische Chemie

Die Machbarkeit einer oxidativen Behandlung von Umkehrosiose-Konzentraten konnte gezeigt werden. Der dafür benötigte Energieaufwand ist allerdings erheblich und hängt von den zu eliminierenden AS und Spurenstoffen sowie der Konzentrat Zusammensetzung ab. Die Notwendigkeit einer guten Charakterisierung der zu behandelnden Matrix vor einer großskaligen Implementierung wurde deutlich.

Die Projektergebnisse werden in die Netzwerke der im Projekt involvierten Wissenschaftler*innen Prof. Dr. Holger Lutze und Prof. Dr. Torsten Schmidt eingebracht. So fließen sie z. B. in die Beteiligung an einer geplanten DFG-Forschungsgruppe zum Verhalten von AS im Wasserzyklus ein. Im Rahmen der wissenschaftlichen Ausbildung wurden im Projekt zwei Bachelorarbeiten und zwei Masterarbeiten durchgeführt. Die Projektbearbeiterin Frau Dr. Xenia Mutke hat ihre Promotion im Juli 2023 erfolgreich abgeschlossen und arbeitet nun als Expertin bei den Stadtwerken Düsseldorf. Die Ergebnisse ihrer Arbeit zu den N-freien und N-haltigen AS wurden 2023 in renommierten internationalen Zeitschriften publiziert, eine weitere Publikation zum oxidativen Abbau von Spurenstoffen in Konzentraten wurde 2023 eingereicht.

Als weiteren Bestandteil des Wissenstransfers wurden Ergebnisse aus KonTriSol auf mehreren Tagungen vorgestellt.

III.7 Technische Universität Berlin

Angesichts der weltweit steigenden Bevölkerungszahl, der Verschmutzung und Übernutzung der Wasserkörper sowie des Klimawandels ist es sowohl politisch als auch gesellschaftlich besonders wichtig, dass auch in Deutschland Lösungen für die weltweit immer stärker auftretende Wasserknappheit entwickelt werden. Die Konzentratbehandlung und -verwertung sind

entscheidend für eine nachhaltige Wasseraufbereitung. Dies betrifft sowohl industrielles Wasserrecycling als auch alle membranbasierten Wasseraufbereitungen wie Trink- und Prozesswasser aus unterschiedlichen Ressourcen sowie Kühlwasser. In KonTriSol wurden technische Lösungen für Grundwässer mit unterschiedlichen Herausforderungen entwickelt und bewertet. Die TU Berlin wird die gewonnenen Kenntnisse für weitere F&E Arbeiten und in der Lehre nutzen. Da die Konzentratbehandlung allgemein, aber auch mit dem Ziel der Gewinnung von Wertstoffen, weiterhin an Bedeutung zunimmt, werden die Erfahrungen und die Weiterentwicklung der Bewertungswerkzeuge (Simulationsmodelle, usw.) in KonTriSol fortgesetzt. Dies erfolgt bereits in den laufenden Projekten HighRec, und WEISS_4PN. Hier werden gesammelte Erfahrungen und Modelle angewendet und evaluiert, auch um die modellbasierte Prozessauslegung und die Übertragbarkeit weiter zu verbessern. Die Ergebnisse werden ebenfalls genutzt, um eine Maßstabsvergrößerung in den Demonstrationsanlage zu akquirieren. Neben der Untersuchung von Brackwasser (wie in HighRec) gibt es auch in ariden Regionen im Ausland Grundwässer mit geringeren Salzkonzentrationen (z.B. abhängig von der Tiefe der Grundwasserleiter), sodass nicht nur eine direkte Übertragbarkeit der KonTriSol Ergebnisse gegeben ist, sondern auch die Chance auf eine Validierung bei gleichzeitiger Maßstabsvergrößerung besteht. Im Unterschied zum Standort Deutschland ist der Wasserstress deutlich höher und die Konzentratbehandlung ist u.U. keine Frage der Kosten, sondern der Notwendigkeit.

Ergebnisse aus KonTriSol haben bereits zur Beteiligung in weiteren Forschungsvorhaben geführt und werden dies auch zukünftig ermöglichen.

Veröffentlichungen und Beiträge auf Tagungen und Workshops flankieren die Ergebnisverwertung.

III.8 Cornelsen Umwelttechnologie GmbH

Die Cornelsen Umwelttechnologie GmbH ist im Bereich Planung, Bau und Wartung von Wasserreinigungsanlagen tätig. Darüber hinaus wurde das PerfluorAd-Verfahren als selektive Fällungsmethode für PFAS entwickelt. Es wird seit einigen Jahren sehr erfolgreich im Bereich der Grund- und Abwasserreinigung sowie zur Dekontamination der Löschmitteltanks von Feuerwehrfahrzeugen und stationären Löschanlagen eingesetzt.

In das Verbundprojekt Kontrisol konnten die langjährigen Erfahrungen aus beiden Bereichen, Anlagenbau und PFAS-Eliminierung eingebracht und ausgebaut werden. Durch den Bau der CCRO-Versuchsanlage wurden neue Erkenntnisse im Bereich der auf Umkehrosmose basierenden Wasserreinigungsanlagen gesammelt. Bislang war die Cornelsen Umwelttechnologie

GmbH hier noch nicht tätig, könnte aber mit dem erworbenen Wissen in Zukunft Kunden auf diesem Gebiet ansprechen.

Der zweite Teilbereich des Projektes bezog sich auf die Eliminierung von Schadstoffen, hier explizit PFAS, die im Umkehrosmosekonzentrat deutlich angereichert auftreten können. Damit kann das Konzentrat ohne Behandlung nicht mehr in ein Oberflächengewässer eingeleitet werden. Durch die Arbeiten wurde das Augenmerk auf die besondere Beschaffenheit des verwendeten UO-Konzentrates gelenkt, das neben der hohen Salzlast auch noch eine spezifische PFAS-Zusammensetzung mit > 50% Anteil an Kurzkettern aufwies. Diese stellen bislang eine Herausforderung für sämtliche Reinigungsverfahren dar, auch für das PerfluorAd-Verfahren. So konnten durch das Kontrisol-Teilprojekt "Fällungsverfahren" nützliche Erkenntnisse zur optimalen Dosierung des Wirkstoffes für diese spezifische Anwendung aber auch zu weiteren verfahrenstechnischen Aspekten gewonnen werden. Diese fließen nun in Folgearbeiten zur Weiterentwicklung des Wirkstoffes und der Reaktortechnik ein, damit dem Markt absehbar ein verbessertes Verfahren zur effektiveren Eliminierung der Kurzketter angeboten werden kann.

III.9 LAGOTEC GmbH

Die Firma LAGOTEC ist Entwickler und Produzent von Sensoren zur Erkennung und Überwachung von biologischen und mineralischen Ablagerungen in industriellen Wasserkreisläufen. Ziel und Anwendungsgebiet der Sensoren ist zum einen die kontinuierliche Zustandsüberwachung des Wasserkreislaufes und zum anderen die Integration der Sensordaten in entsprechende Regelkreise zur Kontrolle und Minimierung der erfassten Ablagerungen. Im KonTriSol-Projekt konnten wertvolle praktische Erkenntnisse in dem für LAGOTEC neuen Feld der technischen Wasseraufbereitung mittels Umkehrosmosemembrananlagen gewonnen werden. Durch die Integration des Kalksensors in die CCRO-Versuchsanlage erhielt LAGOTEC detaillierte Einsicht in den technischen Aufbau von Umkehrosmosemembrananlagen und die durch auftretende Ablagerungen typischen Probleme und Herausforderungen für Betreiber. Die im Projekt angestrebte Konzeption und Konstruktion eines selbstreinigenden Sensors zur Erfassung von Kalkablagerungen und Abreinigung mittels Ultraschall konnte erfolgreich umgesetzt und getestet werden. In Zusammenarbeit mit der Universität Duisburg-Essen wurde zudem erfolgreich ein Versuchsstand zur Evaluierung von Scaling unterschiedlicher Wässer und Testung von Anti-Scalanten entwickelt und getestet. Die aus dem KonTriSol-Projekt gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse bedeuten für LAGOTEC eine Erweiterung des Anwendungsspektrums von Ablagerungssensoren im Bereich der technischen Wasseraufbereitung. Zusätzlich konnten durch diese Ergebnisse bereits bestehende Produkte optimiert und um neue Funktionen erweitert werden. Anlagenbetreiber verfügen durch die Ablagerungssensoren von

LAGOTEC über neue Möglichkeiten zur kontinuierlichen Zustandsüberwachung und zur Optimierung der Dosierung von Anti-scalanten mit erheblichen ökonomischen und ökologischen Vorteilen. LAGOTEC wird seine Forschung und Produktentwicklung in diesem Bereich mit einigen der Projektpartner in der Zukunft fortführen.

III.10 Solenis Technologies Germany GmbH

Solenis ist global tätig, mit dem Ziel verschiedenste Wasserprozesse zu behandeln, größtmögliche Wassereinsparungen zu erreichen und damit zur Verringerung der globalen Wasserknappheit beizutragen. Der Herstellung von Trinkwasser mittels Umkehrosmose Membranverfahren wird zukünftig auch in Deutschland von großer Bedeutung sein und somit hat Solenis kontinuierliches Interesse diese Technologie und deren Behandlungsstrategien zu verbessern und voranzutreiben, und gleichzeitig dabei mögliche Umweltaspekte mit einzubeziehen.

Die Ausarbeitung der Ergebnisse innerhalb des Projektes ist für Solenis von großer Bedeutung. Die Ergebnisse bieten uns sehr gute Ansatzpunkte im Hinblick auf Entwicklungen, Methoden und Forschungsprojekte im Rahmen der Membran-AS. Wir werden basierend auf den bestehenden Daten zielgerichtet AS testen, das Projekt hat dazu fundamentale Informationen bezüglich des Verhaltens der einzelnen Rohstoffe geliefert. Zudem wurden innerhalb des Projektes auch weitere Punkte thematisiert, die für uns von zentraler Bedeutung sind. Diese sind u.a. Betrachtungen mittels LCA (Life-Cycle-Assessment), aber auch die ökotoxikologische Betrachtung /biologische Abbaubarkeit der Produkte. Wir werden unsere Forschung am Standort Krefeld zu u.a. polymerbasierten Produkten weiterführen und werden die gelieferten Ergebnisse komplementär zu Rate ziehen. Die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern hat uns Einsicht gegeben in den derzeitigen Stand der Entwicklungen innerhalb des deutschen Trinkwassermarktes und wir möchten diese Partnerschaften innerhalb Deutschlands aufrechterhalten und die Forschung diesbezüglich vorantreiben.

III.11 WTS SUEZ Deutschland GmbH

Die SUEZ Deutschland GmbH produziert nicht nur Equipment und Chemikalien für die Wasseraufbereitung, sondern plant und betreibt Anlagen zur Wasseraufbereitung. Der Einsatz von Chemikalien ist daher nicht immer erwünscht, oder sollte aus ökonomischen Gründen geringgehalten werden. Daher sind die Untersuchungen am Closed-Circuit Prozess besonders interessant, da diese Untersuchungen versuchen, die Dosierung von AS zu vermeiden. Wir erhoffen uns mit diesen Erkenntnissen, wenn wir eine neue Anlage für Kunden konzipieren oder eine Anlage für einen Kunden betreiben, einen Vorteil, da Kosten bei der Chemikaliendosie-

nung eingespart werden können. Da der Closed-Circuit Prozess in der verwendeten Form patentiert ist, Suez sich aber des Potenzials des Prozesses bewusst ist, wird an einem alternativen Prozess gearbeitet. Auch dieser Prozess nutzt die kinetische Trägheit der Salzausfällung, um höhere Ausbeuten ohne oder mit einem geringeren Einsatz von AS zu erreichen. Es ist geplant, diesen Prozess im nächsten Jahr vorzustellen, sowohl in Artikeln als auch auf Konferenzen. Die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse zur maximalen Ausbeute ohne Zugabe von AS werden dort einfließen und erwähnt werden.

III.12 Delta Umwelt-Technik GmbH

Die DELTA Umwelt-Technik GmbH liefert und betreibt Anlagen zur Wasser- und Prozesswasseraufbereitung, die technisch und wirtschaftlich optimal an die Aufgabenstellung angepasst werden. Unsere langjährige Erfahrung in der Wasseraufbereitung spiegelt sich im modularen Aufbau unserer Anlagen wider. Somit ist eine hohe Flexibilität gegenüber Änderungen der Betriebsparameter gewährleistet. Delta optimiert Wasserkreisläufe in der Produktion und setzt anlagentechnische Lösungen betriebssicher um.

Zunehmende Wasserknappheit sowie steigende Rohstoff-, Entsorgungs- und Energiekosten setzen unsere Kunden zunehmend unter Druck. Im Projekt KonTriSol wurden unter anderem Möglichkeiten zur Aufkonzentrierung von Konzentraten und zur Reduzierung von Scaling auf den Membranen untersucht. Die Arbeit an diesen Fragestellungen liefert gute Ansatzpunkte im Hinblick auf die Entwicklung von Verfahren, flüssige Abfälle in Verfahren zu reduzieren. Die Möglichkeit Salze aus dem Wasser separat abzutrennen, bietet sowohl in der Trinkwasseraufbereitung als auch in der Prozesswasseraufbereitung große Potentiale. Es führt zur Entlastung folgender Prozessschritte, senkt die Kosten für Energie, reduziert den Einsatz chemischer Zusatzstoffe und ermöglicht ganz neue Behandlungskonzepte.

Durch intensive F&E hat die DELTA Umwelt-Technik GmbH bereits in der Vergangenheit innovative Verfahren entwickelt und erfolgreich eingesetzt. Dadurch können zu wirtschaftlich günstigen Bedingungen überzeugende und kundenspezifische Lösungen angeboten werden. Erkenntnisse aus dem Projekt KonTriSol fließen bereits heute in die Entwicklung neuer Anlagen ein und bieten auch für die Zukunft große Potentiale.

IV. Während der Durchführung des Projektes bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit sind keine Fortschritte zum Thema „Konzentrate aus der Trinkwasseraufbereitung“ bekannt geworden, die das Projekt KonTriSol wesentlich beeinflusst haben.

V. Publikationen

- Egner S., Stenert V. (2022): Konzentratbehandlung mittels Fällungs- und Hybridverfahren. Ergebnisse Arbeitspaket 3.2; Projektergebnisse des BMBF-Verbundprojekts KonTriSol. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Egner S., Sacher F. (2023): Konzentratbehandlung mittels Aktivkohlefiltration. Abschlussbericht Teilarbeitspaket 3.3. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Egner, S. et al. (2023): Beurteilung von Konzentrateinleitungen - Informationen für Behörden und Wasserversorger. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Futterlieb M., Panglisch S. (2020): CCRO als innovative Betriebsweise der Umkehrosmose. Wasserwirtschaft Wassertechnik. 24-29.
- Futterlieb M. et al. (2021): Limits of High Recovery Inland Desalination: Closed-Circuit Reverse Osmosis – a Viable Option? In: Chemie Ingenieur Technik, Volume 93, Issue 9. 1359-1368. <https://doi.org/10.1002/cite.202100042>
- Futterlieb M. et al. (2022): Nanofiltration to recover NaCl from spent ion exchange regenerate brine. Conference Proceedings 18th Aachener Membran Kolloquium. Aachen, Germany, 23.-24. November
- Futterlieb M. et al. (2023): Scaling mitigation by cyclic reverse osmosis (RO) operation: Is closed-circuit RO less prone to scaling? Conference Proceedings 8th International Water Association Specialist Conference on Natural Organic Matter (NOM8) and the IWA Particle Separation Conference. Boksburg, South Africa, 3.-8. Dezember
- Johann S. et al. (2021): Ecotoxicological assessment of antiscalants from RO/NF membrane technologies and the impact of ozonation and PerfluorAd post-treatment. Abstract SETAC Europe 31ST Annual Meeting (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 3.-6. Mai 2021
- Kaushik, S.A., Wendler, B. and Ernst, M. (2022a), Comparison of scale inhibition potential of different commercial reverse osmosis antiscalants. Vom Wasser, 120 (2): 34-37. <https://doi.org/10.1002/vomw.202200008>
- Kaushik S.A., Wendler B., Ernst M. (2022b): Investigation of scaling mechanisms and scale inhibition potential of antiscalants in reverse osmosis. Proceedings IWA World Water Congress & Exhibition 2022. Copenhagen, Denmark, 11.-15. September
- Kaushik S.A., Wendler B., Ernst M. (2022c): Experimental investigation of scaling behavior and antiscalant effectiveness in reverse osmosis. Conference Proceedings 18th Aachener Membran Kolloquium. Aachen, Germany, 23.-24. November

- Kaushik S.A., Wendler B., Ernst M. (2022d): Evaluation of effectiveness of commercial antiscalants for scaling control in reverse osmosis. Proceedings Elsevier International Congress on Separation and Purification Technology. Online, 10.-14. December
- Kieselbach M., Waechter C., Oviedo I., Geißen S.U. (2023): Aufkonzentrierung der Konzentration aus der Trinkwasseraufbereitung. KonTriSol-Abschlussbericht Teilarbeitspaket 3.4; <https://kontrisol.de/ergebnisse/>; 2023
- Mutke, X.A.M., Tavichaiyuth, K., Drees, F., Lutze, H.V. and Schmidt, T.C. (2023a) Oxidation of the nitrogen-free phosphonate antiscalants HEDP and PBTC in reverse osmosis concentrates: reaction kinetics and degradation rate. Water Research, 119571.
- Mutke, X.A.M., Drees, F., Lutze, H.V. and Schmidt, T.C. (2023b) Oxidation of the nitrogen-containing phosphonate antiscalants NTMP and DTPMP in reverse osmosis concentrates: reaction kinetics and degradation rate. Chemosphere 341, 139999.
- Schwesig D (2019): KonTriSol – Membranverfahren in der Trinkwasserversorgung ermöglichen. gwf-Wasser|Abwasser 11|2019
- Strehl C., Choy J., Egner S., Kieselbach M. (2023): E6-3 Leitfaden zur Entscheidungsunterstützung für die Auswahl geeigneter Technologieoptionen. Abschlussbericht zum Teilarbeitspaket 6 <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Strehl C., Choy J., Kieselbach M (2023): E.6-5 Transferstrategie und Marktpotentialanalyse. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Sonnenburg A. (2023): Einleitbedingungen in Fließgewässern optimieren. Abschlussbericht Teilarbeitspaket 4.4. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Tuczinski M. et al. (2021): Status quo: verfahrenstechnische Optionen. Ergebnisse Arbeitspaket 1; Projektergebnisse des BMBF-Verbundprojekts KonTriSol. <https://kontrisol.de>

VI. Literatur

- Armbruster, D., Rott, E., Minke, R. et al (2020). Trace-level determination of phosphonates in liquid and solid phase of wastewater and environmental samples by IC-ESI-MS/MS. *Anal Bioanal Chem* 412, 4807–4825. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02159-5>
- Baluyot, Jobriell C., Reyes E. M., und Michael C. Velarde. (2021): 'Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) as Contaminants of Emerging Concern in Asia's Freshwater Resources'. *Environmental Research* 197:111122. doi:10.1016/j.envres.2021.111122.
- Benecke, J. (2018): Gypsum Scaling during Reverse Osmosis Desalination – Characterization and Effects of Natural Organic Matter. Dissertation TU Hamburg.
- Bennett, A. (2015): Advances in desalination energy recovery. *World Pumps*, 2015(7-8), 30-34.
- Benecke, J., J. Rozova and M. Ernst (2018). "Anti-scale effects of select organic macromolecules on gypsum bulk and surface crystallization during reverse osmosis desalination." *Separation and Purification Technology* 198: 68-78.
- Beyer, F., J. Laurinonyte, A. Zwijnenburg, A. J. M. Stams and C. M. Plugge (2017). "Membrane Fouling and Chemical Cleaning in Three Full-Scale Reverse Osmosis Plants Producing Demineralized Water." *Journal of Engineering* 2017: 6356751.
- Beyer, F., B. M. Rietman, A. Zwijnenburg, P. van den Brink, J. S. Vrouwenvelder, M. Jarzembowska, J. Laurinonyte, A. J. M. Stams and C. M. Plugge (2014). "Long-term performance and fouling analysis of full-scale direct nanofiltration (NF) installations treating anoxic groundwater." *Journal of Membrane Science* 468: 339-348.
- Carbonell, G., C. Fernández, J.V. Tarazona (2010). „ A Cost/Effective Screening Method for Assessing the Toxicity of Nutrient Rich Effluents to Algae". *Bull Environ Contam Toxicol* **85**, 72–78. <https://doi.org/10.1007/s00128-010-0035-8>
- Cooley, A. (2016): Turbocharged cost savings in RO systems. *World Pumps*, 2016(6), 36-41
- Christen, D. S. (2010). *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik - Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, Springer.
- Dördelmann O., Panglisch S (2008): Demonstration of High-performance Technologies, developed in Germany for Nitrate Removal from Drinking Water in Iran, Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 02WT0393, IWW
- Dördelmann O., Panglisch S. (2009): Nitrate Removal from Groundwater in Iran. *bbr – Fachmagazin für Leitungs- und Brunnenbau* 03 (Extra International Issue), 12 - 17.
- DVGW (2012): DVGW W 235-3 (A) Zentrale Enthärtung in der Trinkwasserversorgung – Ionenaustauschverfahren
- DuPont (2021). FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual.
- Egner S., Stenert V. (2022): Konzentratbehandlung mittels Fällungs- und Hybridverfahren. Abschlussbericht Teilarbeitspaket 3.2. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Egner S., Sacher F. (2023): Konzentratbehandlung mittels Aktivkohlefiltration. Abschlussbericht Teilarbeitspaket 3.3. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Egner, S. et al. (2023): Beurteilung von Konzentrateinleitungen - Informationen für Behörden und Wasserversorger. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>

- Epsztein, R., Nir, O., Lahav, O., & Green, M. (2015): Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration–reverse osmosis filtration scheme. *Chemical Engineering Journal*, 279, 372-378.
- European Commission. (2023): 'Eine EU-Analyse Der Umweltkatastrophe in Der Oder 2022'. *JRC Technical Reports*.
- European Environment Agency. (2019): Emerging Chemical Risks in Europe — “PFAS”. Briefing No. 12. doi: doi: 10.2800/486213.
- Feiner, M. Beggel S., Jaeger N., und Geist J. (2015): Increased RO Concentrate Toxicity Following Application of Antiscalants – Acute Toxicity Tests with the Amphipods *Gammarus Pulex* and *Gammarus Roeseli*. *Environmental Pollution* 197:309–12. doi: 10.1016/J.ENVPOL.2014.11.021.
- Futterlieb, M., I. A. M. ElSherbiny, M. Tuczinski, J. Lipnizki and S. Panglisch (2021). "Limits of High Recovery Inland Desalination: Closed-Circuit Reverse Osmosis - a Viable Option?" *Chemie Ingenieur Technik* 93(9): 1359-1368.
- Futterlieb, M., L. Lübbert, H. Abuelgasim, I. M. A. ElSherbiny and S. Panglisch (2022). Nanofiltration to recover NaCl from spent ion exchange regenerant brine. *Aachener Membran Kolloquium, Aachen*.
- Futterlieb, M. and S. Panglisch (2020). "CCRO als innovative Betriebsweise der Umkehrosiose." *wwt Wasserwirtschaft Wassertechnik*.
- Hannoschöck, N. (2018). *Wärmeleitung und -transport. Grundlagen der Wärme- und Stoffübertragung*, Springer.
- Happel, O.; Armbruster, D.; Müller, U. (2017): Untersuchungen zur Bilanzierung und Reinheitsprüfung von Phosphonaten als Antiscalants im Prozess der Membranfiltration – Abschlussbericht zum DVGW-Forschungsvorhaben W7/01/13. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, ISSN 1434-5765, Band 78, Oktober 2017.
- Happel, O.; Armbruster, D.; Müller, U., Brauch, H.-J. (2018a): Reinheitsprüfung phosphonathaltiger Antiscalants. *DVGW energie|wasser-praxis*, 4, 25-29.
- Happel, O; Armbruster, D.; Rott, E.; Minke, R.; Gast, M. (2018b): Phosphonate in der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 116(2), 53-56.
- Hasson, D.; Shemer, H.; Sher, A. (2011): State of the Art of Friendly “Green” Scale Control Inhibitors: A Review Article, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (12), 7601–7607.
- He, S., A. T. Kan and M. B. Tomson (1999). "Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C." *Applied Geochemistry* 14(1): 17-25.
- Heijman, S. G. J., Guo, H., Li, S., Van Dijk, J. C., & Wessels, L. P. (2009): Zero liquid discharge: Heading for 99% recovery in nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, 236(1-3), 357-362.
- HERA. (2004): *Human & Environmental Risk Assessment on Ingredients of European Household Cleaning Products - Phosphonates (CAS 6419-19-8; 2809-21-4; 15827-60-8)*.
- Heys, Kelly A., Richard F. Shore, M. Glória Pereira, Kevin C. Jones, and Francis L. Martin. (2016): Risk Assessment of Environmental Mixture Effects. *RSC Advances* 6(53):47844–57. doi: 10.1039/C6RA05406D.
- Hosseini-pour, E., E. Harris, H. A. El Nazer, Y. M. A. Mohamed and P. A. Davies (2023). "Desalination by batch reverse osmosis (RO) of brackish groundwater containing sparingly soluble salts." *Desalination* 566.
- Hu, Xindi C., David Q. Andrews, Andrew B. Lindstrom, Thomas A. Bruton, Laurel A. Schaidler, Philippe Grandjean, Rainer Lohmann, Courtney C. Carignan, Arlene Blum, Simona A.

- Balan, Christopher P. Higgins, and Elsie M. Sunderland. (2016): Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants'. *Environmental Science & Technology Letters* 3(10):344–50. doi: 10.1021/acs.estlett.6b00260.
- Huppertsberg, S., Zahn D., Pauelsen F., Reemtsma T., und Knepper T. P. (2020) Making Waves: Water-Soluble Polymers in the Aquatic Environment: An Overlooked Class of Synthetic Polymers? *Water Research* 181:115931. doi: 10.1016/j.watres.2020.115931.
- Hydranautics (2017). Chemical Pretreatment for RO and NF - Technical Application Bulletin No. 111.
- Hydranautics (2020). Technical Service Bulletin: Foulants and Cleaning Procedure for composite polyamide RO/NF Membrane Elements.
- IDA (2019): International Desalination Association: The IDA Water Security Handbook 2018 – 2019. Topsfield, USA
- Jeong, K., Park, M., & Chong, T. H. (2019): Numerical model-based analysis of energy-efficient reverse osmosis (EERO) process: Performance simulation and optimization. *Desalination*, 453, 10-21.
- Julinová, M., Vaňharová, L., and Jurča, M. (2018): Water-Soluble Polymeric Xenobiotics – Polyvinyl Alcohol und Polyvinylpyrrolidon – And Potential Solutions to Environmental Issues: A Brief Review. *Journal of Environmental Management* 228:213–22. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.010.
- Kahraman, N., Cengel, Y. A., Wood, B., & Cerci, Y. (2005): Exergy analysis of a combined RO, NF, andEDR desalination plant. *Desalination*, 171(3), 217-232.
- Kefford, B. J., Papas, D., Crowtherm, D., und Nugegoda, D. (2002): Are Salts Toxicants? *Australian Journal of Ecotoxicology* 8.
- Kidd, K. A., Blanchfield P. J., Mills K. H., Palace V. P., Evans R. E., Lazorchak J. M., und Flick R. W. (2007). Collapse of a Fish Population after Exposure to a Synthetic Estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 104(21):8897–8901. doi: 10.1073/PNAS.0609568104.
- Kieselbach M., Waechter C., Oviedo I., Geißen S.U. (2023): Aufkonzentrierung der Konzentrate aus der Trinkwasseraufbereitung. KonTriSol-Abschlussbericht Teilarbeitspaket 3.4; <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Kostoglou, M.; Karabelas, A.J. (2013): Modeling scale formation in flat-sheet membrane modules during water desalination, *AIChE Journal* 59 (8), 2917–2927.
- Laksono, S., I. M. A. ElSherbiny, S. Huber, A. and S. Panglisch (2020). "Fouling scenarios in hollow fiber membranes during mini-plant filtration tests and correlation to microalgae-loaded feed characteristics." *Chemical Engineering Journal*.
- Lawrence, C. (2007): "The Husbandry of Zebrafish (*Danio Rerio*): A Review." *Aquaculture* 269(1–4):1–20. doi: 10.1016/j.aquaculture.2007.04.077.
- Lee, T., A. Rahardianto and Y. Cohen (2019). "Multi-cycle operation of semi-batch reverse osmosis (SBRO) desalination." *Journal of Membrane Science*.
- Legradi, J., N. el Abdellaoui, M. van Pomeran et al. (2015). "Comparability of behavioural assays using zebrafish larvae to assess neurotoxicity". *Environ Sci Pollut Res* 22, 16277–16289 <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3805-8>
- Li, M. (2012). Optimization of multitrain brackish water reverse osmosis (BWRO) desalination. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(9), 3732-3739.

- LUBW (2015): Leitfaden Gewässerbezogene Anforderungen an Abwassereinleitungen. Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg. Karlsruhe.
- LUBW (2019): Beurteilung von Konzentrateinleitungen aus Membrananlagen für die zentrale Trinkwasserenthärtung – Fachinformationen für die Wasserbehörden.
- Manghnani, P. M. (2023). Investigation of Membrane Scaling in Reverse Osmosis operations Bachelor-Thesis, University of Duisburg-Essen.
- McGovern, R. K., & Zubair, S. M. (2014): The benefits of hybridising electro dialysis with reverse osmosis. *Journal of Membrane Science*, 469, 326-335.
- Müller, U. (2010): Einsatz von Nanofiltration und Niederdruckumkehrosmose zur Trinkwasseraufbereitung in Deutschland. *bbr – Fachmagazin für Leitungs- und Brunnenbau* 06, 54-60
- Mutke, X.A.M., Tavichaiyuth, K., Drees, F., Lutze, H.V. and Schmidt, T.C. (2023a) Oxidation of the nitrogen-free phosphonate antiscalants HEDP and PBTC in reverse osmosis concentrates: reaction kinetics and degradation rate. *Water Research*, 119571.
- Mutke, X.A.M., Drees, F., Lutze, H.V. and Schmidt, T.C. (2023b) Oxidation of the nitrogen-containing phosphonate antiscalants NTMP and DTPMP in reverse osmosis concentrates: reaction kinetics and degradation rate. *Chemosphere* 341, 139999.
- Netsch, A., H. Horn and M. Wagner (2022). "On-Line Monitoring of Biofilm Accumulation on Graphite-Polypropylene Electrode Material Using a Heat Transfer Sensor." *Biosensors-Basel* 12(1).
- Ni, M. and B. D. Ratner (2008). "Differentiating calcium carbonate polymorphs by surface analysis techniques - an XPS and TOF-SIMS study." *Surface and Interface Analysis* 40(10): 1356-1361.
- NX_Filtration (2020). Manual and standard test protocol MP025 dNF modules.
- Oh, H.-J.; Choung, Y.-K. ; Lee, S.; Choi, J.-S.; Hwang, T.-M.; Kim, J.H. (2009): Scale formation in reverse osmosis desalination: model development, *Desalination* 238 (1-3), 333–346.
- Ord, J. (2019): 'Ionic Stress Prompts Premature Hatching of Zebrafish (*Danio Rerio*) Embryos'. *Fishes* 4:20. doi: 10.3390/fishes4010020.
- Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., & Irabien, J. A. (2015): Recovery of desalination brines: separation of calcium, magnesium and sulfate as a pre-treatment step. *Desalination and Water Treatment*, 56(13), 3617-3625.
- PIM (2019): Project Initiation Management GmbH: DesalFacts – Future Desalination Technology. <https://www.desalfacts.de/>. Zugriff am 15.02.2019
- Polifke, W. and J. Kopitz (2008). Wärmeübertragung - Grundlagen, analytische und numerische Methoden.
- Pomerantz, N., Y. Ladizhansky, E. Korin, M. Waisman, N. Daltrophe and J. Gilron (2006). "Prevention of scaling of reverse osmosis membranes by "zeroing" the elapsed nucleation time. Part I. Calcium sulfate." *Industrial and Engineering Chemistry Research*.
- Rott, E., Steinmetz H., und Metzger, J. W. (2018): Organophosphonates: A Review on Environmental Relevance, Biodegradability and Removal in Wastewater Treatment Plants. *Science of The Total Environment* 615:1176–91. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.09.223.
- Ruhland A. (2004): Entscheidungsunterstützung zur Auswahl von Verfahren der Trinkwasseraufbereitung an den Beispielen Nitratentfernung und zentrale Enthärtung, TU Berlin, Dissertation Fakultät III Prozesswissenschaften

- Schmidt, C. K.; Raue, B.; Brauch, H.-J.; Sacher, F.: Trace-level analysis of phosphonates in environmental waters by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2013, 94(4), 385-398, DOI 10.1080/03067319.2013.831410.
- Schmitt, C., LaMoree M., Leonards P., Weiss J. M., und de Deckere, E. (2013): 'In Vivo Effect Confirmation of Anti-Androgenic Compounds in Sediment Contact Tests with *Potamopyrgus Antipodarum*'. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 48(5):475–80. doi: 10.1080/10934529.2013.730387.
- Schowaneck, D., D. McAvoy, D. Versteeg, and A. Hanstveit. (1996): Effects of Nutrient Trace Metal Speciation on Algal Growth in the Presence of the Chelator [S,S]-EDDS. *Aquatic Toxicology* 36(3–4):253–75. doi: 10.1016/S0166-445X(96)00807-7.
- Schulte, C., Abbas B., Engelke C., Fischer H., Henneberg S., Hentschel H., Jekel H., Jeske R., Pietsch, K., Schöll F., Schönfelder, J., Ternes, T., and Völker, J. (2022): *Fischsterben in Der Oder, August 2022. Statusbericht, Stand 30.09.2022.*
- Sewerin, T., M. G. Elshof, S. Matencio, M. Boerrigter, J. Yu and J. de Grooth (2021). "Advances and Applications of Hollow Fiber Nanofiltration Membranes: A Review." *Membranes*.
- Shaligram, S. (2011): Brackish water: Energy, costs and the use of energy recovery devices. *Filtration+ Separation*, 48(4), 28-30.
- Shirazi, S., C. J. Lin and D. Chen (2010). "Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review." *Desalination* 250(1): 236-248.
- Sohnel, O. and J. W. Mullin (1982). "Precipitation of Calcium-Carbonate." *Journal of Crystal Growth* 60(2): 239-250.
- Sonnenburg A. (2023): *Einleitbedingungen in Fließgewässern optimieren. Abschlussbericht Teilarbeitspaket 4.4.* <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Stankov C. (2022): *Erstellung und Validierung einer Simulation der Niedertemperatur-destillation-Kristallisation zur Aufbereitung von Abwasserkonzentraten.* Masterarbeit, Technische Universität Berlin, Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik, Berlin.
- Stetter D. (2013): *Die zentrale Enthärtung am Niederrhein- Fortschritte und Entwicklungen seit 1990,* energie wasser praxis 6, 2-13.
- Strehl C., Choy J., Egnér S., Kieselbach M. (2023): *E6-3 Leitfaden zur Entscheidungsunterstützung für die Auswahl geeigneter Technologieoptionen.* Abschlussbericht zum Teilarbeitspaket 6 <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Strehl C., Choy J., Kieselbach M (2023): *E.6-5 Transferstrategie und Marktpotentialanalyse.* <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Thompson, J., N. Lin, E. Lyster, R. Arbel, T. Knoell, J. Gilron and Y. Cohen (2012). "RO membrane mineral scaling in the presence of a biofilm." *Journal of Membrane Science* 415: 181-191.
- Tuczinski M., Stetter D., Egnér S. (2021): *Status quo: verfahrenstechnische Optionen.* Abschlussbericht Arbeitspaket 1. <https://kontrisol.de/ergebnisse/>
- Vanoppen, M., Stoffels, G., Demuytere, C., Bleyaert, W., & Verliefde, A. R. (2015): Increasing RO efficiency by chemical-free ion-exchange and Donnan dialysis: Principles and practical implications. *Water research*, 80, 59-70.
- Velasco, J., Gutiérrez-Cánovas C., Botella-Cruz M., Sánchez-Fernández D., Arribas P., Carbonell J. A., Millán A., and Pallarés., S. (2018). Effects of Salinity Changes on Aquatic Organisms in a Multiple Stressor Context. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 374(1764):20180011. doi: 10.1098/rstb.2018.0011.

- Wang, Xiao Xiong, Tian Yuan Zhang, Guo Hua Dao, Zi Bin Xu, Yin Hu Wu, and Hong Ying Hu. (2020): Assessment and Mechanisms of Microalgae Growth Inhibition by Phosphonates: Effects of Intrinsic Toxicity and Complexation. *Water Research* 186:116333. doi: 10.1016/J.WATRES.2020.116333.
- Warsinger, D. M., E. W. Tow, J. Swaminathan and J. H. Lienhard V (2017). "Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate." *Journal of Membrane Science*.
- Warsinger, D. M., Tow, E. W., Maswadeh, L. A., Connors, G. B., & Swaminathan, J. (2018): Inorganic fouling mitigation by salinity cycling in batch reverse osmosis. *Water research*, 137, 384-394.
- Werber, J. R., Deshmukh, A., & Elimelech, M. (2017): Can batch or semi-batch processes save energy in reverse-osmosis desalination? *Desalination*, 402, 109-122.
- Willems, W. M. (2010). *Bauphysik. Schneider - Bautabellen für Ingenieure*.

VII. Anhang

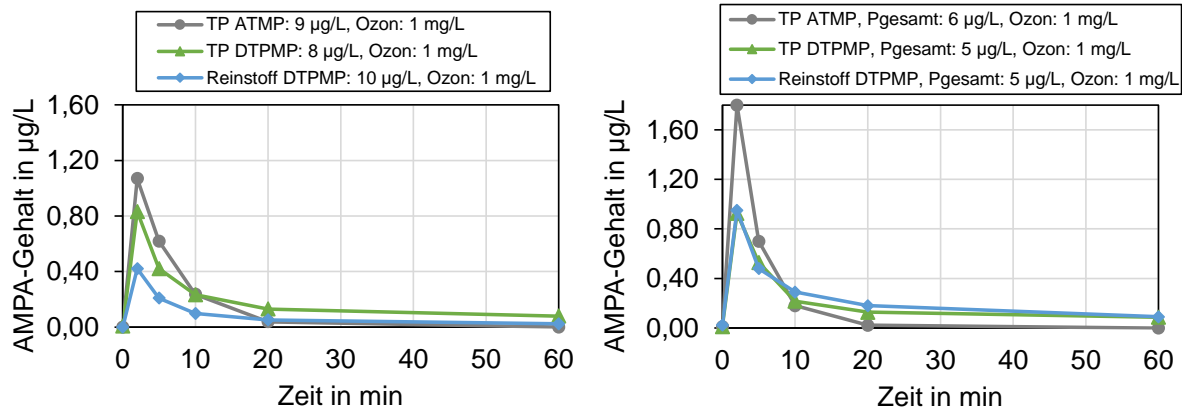
Verzeichnis der Anhänge

- Anhang 1: Übersicht von Software-Applikationen im Bereich Anwendung von NF/UF und AS (F=Freeware, K=kostenpflichtige Software, In= firmeninternes Programm)**
- Anhang 2: Precursorwirkung von Antiscalants**
- Anhang 3: Antiscalant-Rückhalt im Labortest**
- Anhang 4: Details und Daten zum CCRO-Verfahren**
- Anhang 5: Konzentratbehandlung mit dem Hybridverfahren PAK-UF**
- Anhang 6: Konzentratbehandlung mittels Aktivkohlefiltration**
- Anhang 7: Übersicht zu den untersuchten Verfahren zur Konzentratbehandlung**
- Anhang 8: Genehmigungspraxis**
- Anhang 10 Steckbriefe zu Wirksamkeitstests für Antiscalants und Steckbriefe zu Antiscalants**

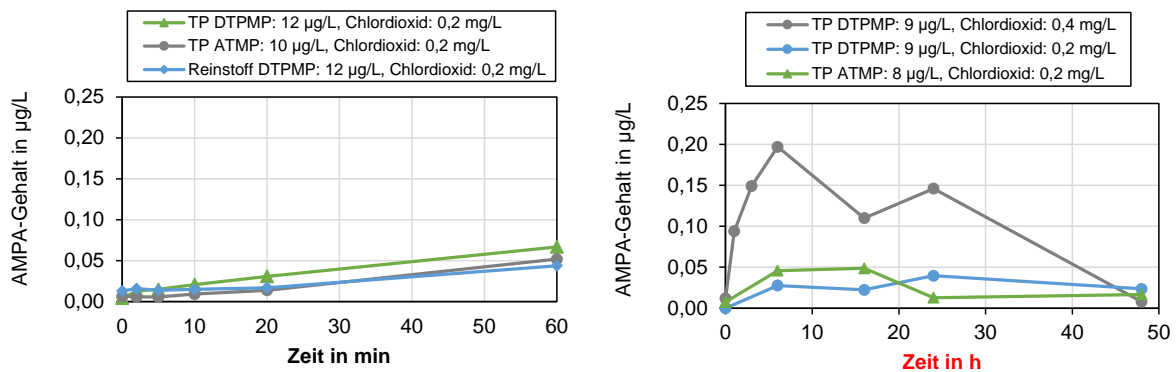
Anhang 1: Übersicht von Software-Applikationen im Bereich Anwendung von NF/RO und AS (F=Freeware, K=kostenpflichtige Software, In= firmeninternes Programm)

Name	Zugang	Unternehmen	Scalingpotenzial + AS	Auslegung NF/RO	Kostenberechnung	Lebenszyklusanalyse	Beschreibung
RPI Calculator	F	Ropur/ Toray	✓				Berechnet Toray Antiscalant-Dosierung basierend auf Wasseranalyse
Membrane Master	F (mit Anmeldung/ Freigabe)	Genesys	✓				Berechnet Sättigungsindex SI und Genesys Antiscalant mit Dosierung auf Grundlage von Betriebsdaten und detaillierter Wasseranalyse
Flodose	F (mit Anmeldung)	BWA	✓				Berechnet Flocon-Antiscalant und Dosierung basierend auf Wasseranalyse
RO Xpert	In	BASF	✓				Berücksichtigt die Feedwasseranalyse und Prozessparameter zur Berechnung des Scaling & Fouling-Potenzials bei der erforderlichen Dosierung von Sokalan UO Antiscalant
Aquolizer	In	Kurita	✓				Berechnung von Kurita Antiscalant und Dosierung auf Basis Wasserqualität
IMS Design	F	Hydronics	(✓)	✓	✓		Berechnung der Leistung von UO, NF und UF
WAVE (ehem. ROSA)	F	DuPont	✓	✓	✓		Bereitstellung von Modellen für Wasserqualität und Systemdesign für Wasser-/Abwasserbehandlungssysteme
LewaPlus	F	LAN-XESS	✓	✓	✓		Simuliert UO-Anlagen auf der Grundlage von Temperatur, Salzgehalt, Salzpassage usw., siehe Nutzung in AP 2.3
hyd-RO-dose	In	Solenis	✓	(✓)			Membranprozess kombiniert mit Scaling-Berechnung mit Antiscalant-Modellierung/Dosierung
SIMBA	K	Ifak e.V.		✓		(✓)	Modellierung und Simulation von abwassertechnischen Systemen. Regelungs- und Steuerungskonzepte können entwickelt und modelliert werden
GaBi	K	Thinkstep AG				✓	Der gesamte Lebenszyklus wird in Form eines Flussdiagramms dargestellt. Dabei werden die Prozesse und Prozessketten über Materialflüsse gekoppelt.
SimaPro	(K)	PRé Consultants				✓	Potenzielle Umweltauswirkungen von Produkten werden über den gesamten Lebenszyklus abgebildet.

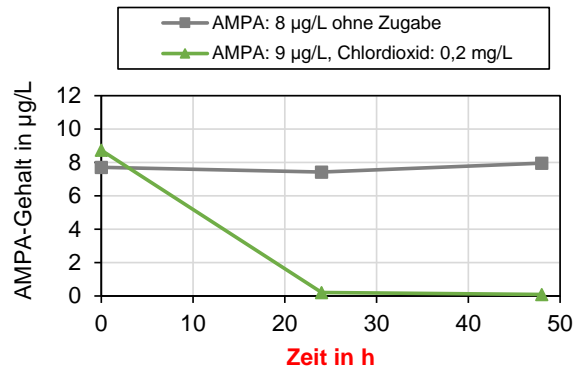
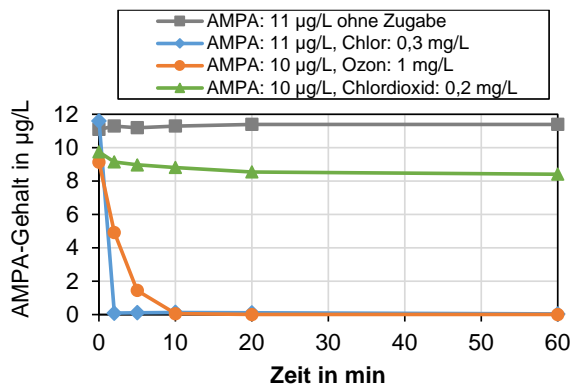
Anhang 2: Precursorwirkung von Antiscalants



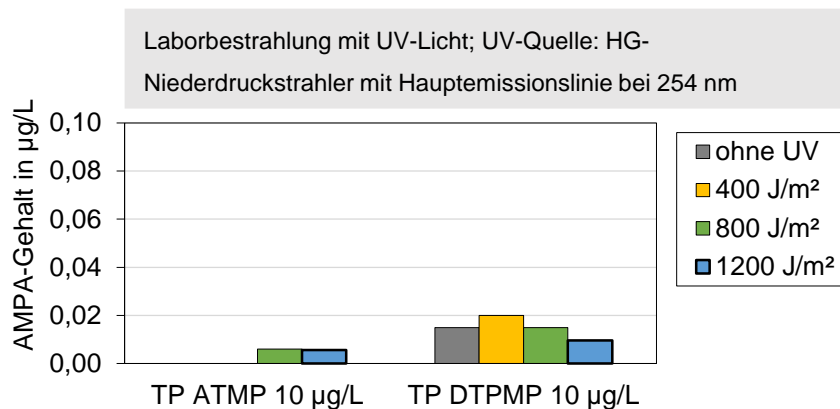
Reaktion mit Ozon: AMPA-Bildung bei der Reaktion von Ozon mit Antiscalantwirkstoffen bei gleichem Gehalt an Antiscalantwirkstoff (links) und bei gleichem Gehalt an potentiellen Vorläufersubstanzen (rechts).



Reaktion mit Chlordioxid: AMPA-Bildung bei der Reaktion von Chlordioxid mit technischen Produkten auf Basis von DTPMP und ATMP.



Umsetzung von AMPA: AMPA-Abbau bei Zugabe unterschiedlicher Desinfektionsmittel innerhalb von 1 h (links) und 48 h (rechts).



AMPA-Bildung bei der UV-Desinfektion: Laborbestrahlungen von technischen Produkten auf Basis von DTPMP und ATMP mit UV-Licht.

Anhang 3: Antiscalant-Rückhalt im Labortest



Foto Labormembranteststand (CUBE 80VA, Fa. Simatec)

Untersuchte Membranen und Antiscalants

Membrantyp (Hersteller Toray)	NaCl-Rückhalt
Offene NF-Membran	% 20 – 40
Dichte NF-Membran	% 85 – 97
UO-Membran	% 99,3
Antiscalants	
Technisches Produkt DTPMP	
Technisches Produkt ATMP	
Technisches Produkt PBTC	
Technisches Produkt Polyacrylsäure 2	

NaCl-Rückhalt der untersuchten Membranen

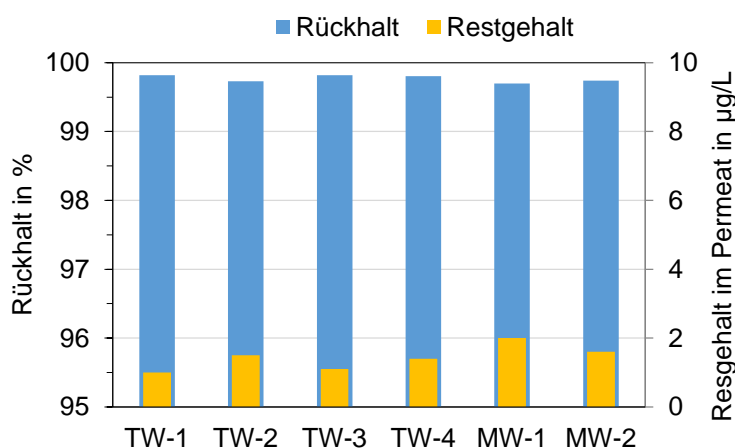
Membrantyp	NF-Membran offen				NF-Membran dicht				UO-Membran				
	Datenblatt	Cube80			Datenblatt	Cube80			Datenblatt	Cube80			
Versuchslauf		run1	run2	run3		run1	run2	run3		run1	run2	run3	
Permeatfluss	m ³ /d	7,9	0,009	0,009	0,009	6,4	0,007	0,007	0,007	46	0,009	0,009	0,009
Membranfläche	m ²	7,9	0,0085	0,0085	0,0085	7,9	0,0085	0,0085	0,0085	41	0,0085	0,0085	0,0085
Permeatfluss	m ³ /h	0,33	0,00036	0,00036	0,00037	0,27	0,00029	0,00029	0,00029	1,9	0,00036	0,00038	0,00039
Flux	L/m ² /h	42	42	43	43	34	34	34	34	46	43	45	46
Druck	bar	5,0	5,0	4,7	3,7	5,0	7,3	7,0	7,6	6,9	6,5	8,4	8,3
T	°C	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	26	25
pH		6,5-7	6,9	7,0	7,0	6,5-7	7,1	7,0	7,1	7,0	7,6	6,7	7,0
Ausbeute	%	15	1,5	1,5	1,6	15	1,5	1,5	1,5	15	1,4	1,5	1,5
NaCl-Lösung	g/L	2	1,9	2,0	1,8	2	1,9	1,9	1,9	0,5	0,5	0,5	0,5
NaCl-Rückhalt	%	20 - 40	14	20	21	85 - 97	98	98	98	99,3	99,3	99,6	99,4

Antiscalantwirkstoff-Gehalt im Feed und Permeat und der berechnete Rückhalt an den untersuchten Membranen

Membran	Feed-Druck bar	Wirkstoff	Leitfähigkeit, $\mu\text{S}/\text{cm}$		AS-Gehalt, $\mu\text{g}/\text{L}$		Rückhalt	
			Feed KA-TW	Permeat	Feed	Permeat		log
UO	5	DTPMP	696	13	1000	0,86	99,91%	3,1
		ATMP	700	13	795	2,45	99,69%	2,5
		PBTC	768	12	975	3,55	99,64%	2,4
Dichte NF	5	DTPMP	756	14	1100	1,50	99,86%	2,9
		ATMP	723	15	815	2,80	99,66%	2,5
		PBTC	716	14	970	3,85	99,60%	2,4
Offene NF	3	DTPMP	700	373	1000	8,00	99,20%	2,1
		ATMP	699	369	930	12,0	98,71%	1,9
		PBTC	722	397	925	16,0	98,27%	1,8

Ausgewählte Parameter der untersuchten Wässer am Labormembranteststand

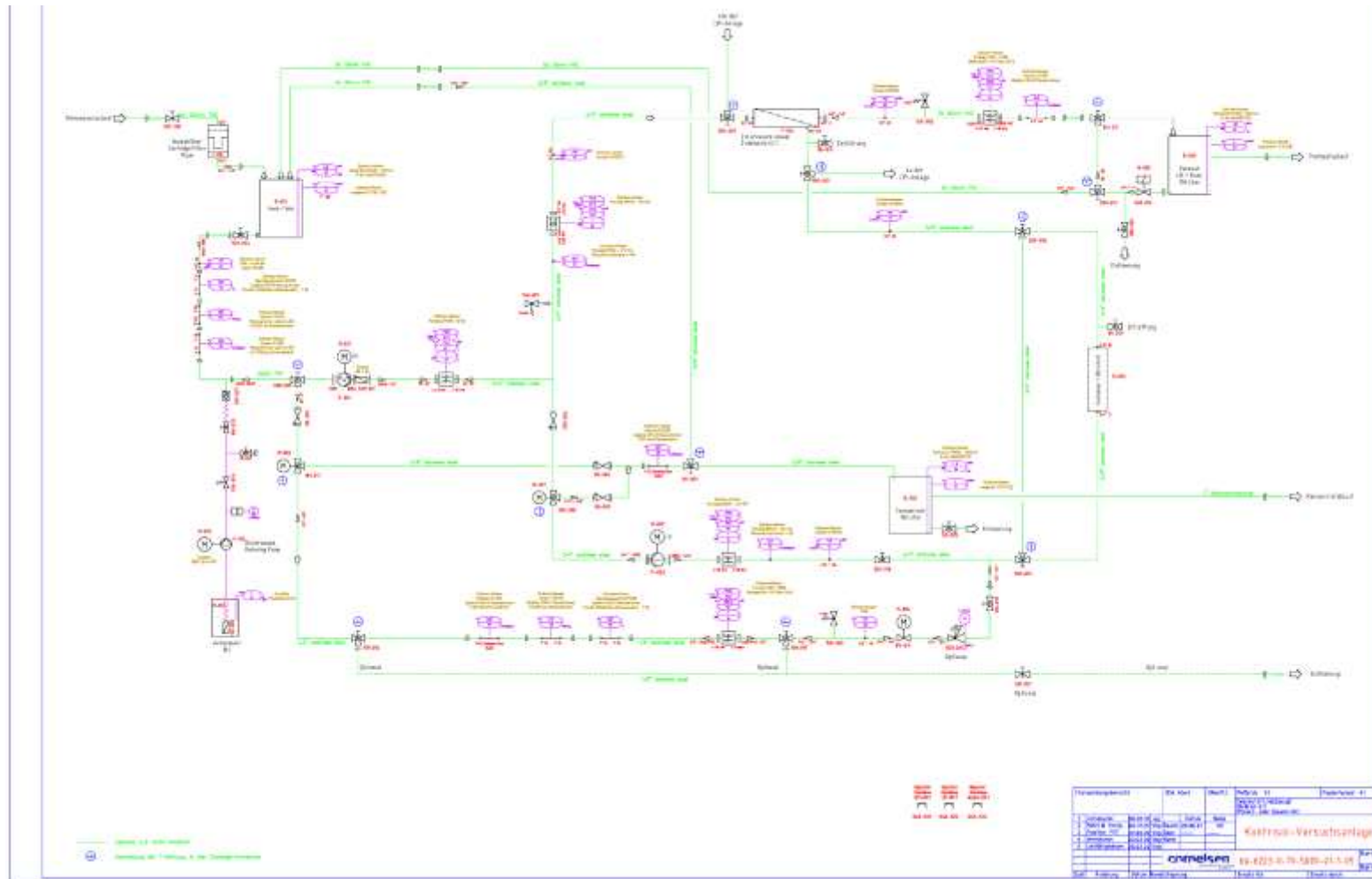
Parameter		TW-1	TW-2	TW-3	TW-4	MW-1	MW-2	min	max
Leitfähigkeit @25 °C	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1600	1770	595	721	1064	2145	595	2145
pH-Wert		7,2	7,2	7,2	7,2	7,0	7,3	7,0	7,3
Calcium	mg/L	274	104	141	111	100	220	100	274
Magnesium	mg/L	51	8	44	10	30	67	8	67
Natrium	mg/L	46	13	137	11	120	265	11	265
Chlorid	mg/L	113	19	250	48	177	390	19	390
Sulfat	mg/L	563	36	190	24	120	263	24	563
Nitrat	mg/L	36	17	1	6	0	0	0	36
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/L	5,7	5,1	5,5	5,4	5,2	11,5	5,1	11,5
Gesamthärte	mmo/L	9,0	2,9	5,4	3,2	3,7	8,2	2,9	9,0
	°dH	32	28	31	18	21	46	18	46



Rückhalt von DTPMP an einer UO-Membran und Restgehalte im Permeat bei Untersuchungen in unterschiedlichen Wassermatrices

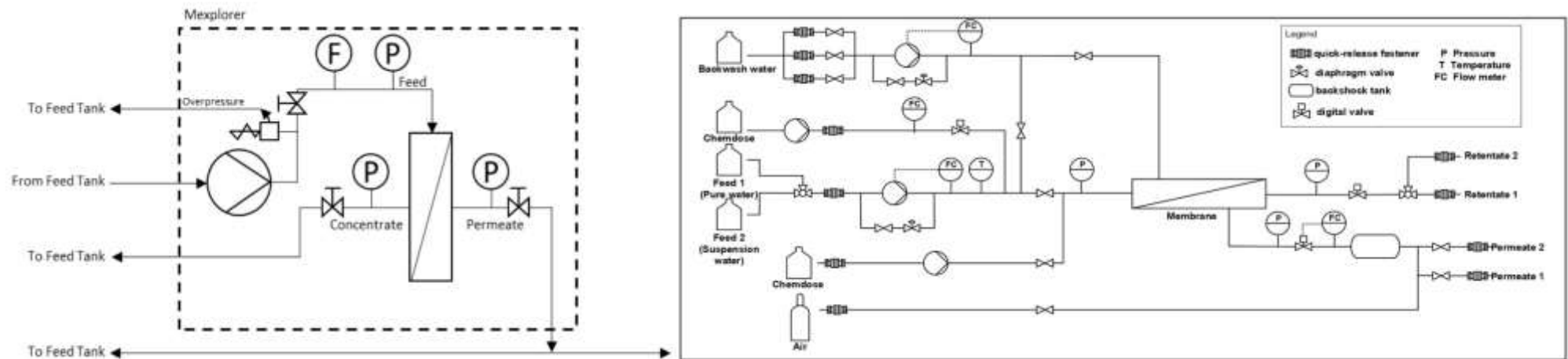
Anhang 4: Details und Daten zum CCRO-Verfahren

Versuchsanlage: Ausführliches R&I-Fließbild der Cornelsen-Anlage



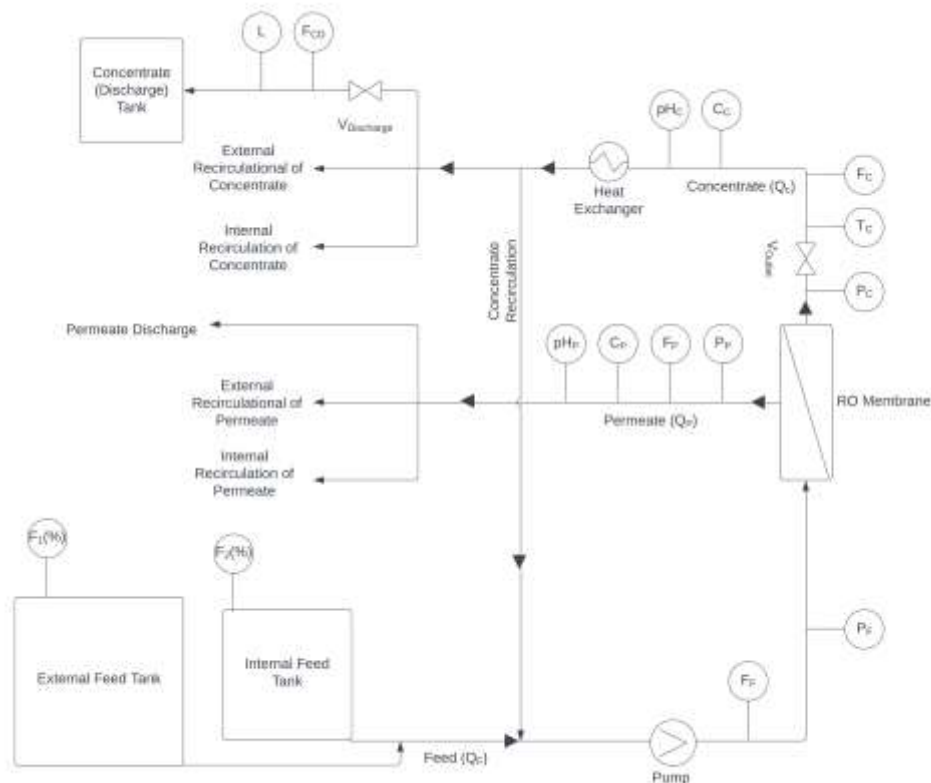
Labor-Anlagen

Das R&I-Fließbild des Mexplorers ist untenstehend dargestellt, wobei der Lagotec-Sensor in der Konzentratleitung verbaut war und der Feed-Tank gekühlt wurde. Die Anlage wurde mit der dNF40 Layer-by-Layer (LbL) Membran der Firma NX Filtration betrieben.



Mexplorer (NX_Filtration 2020) und Poseidon (Laksono et al. 2020)

R&I Fließbild der Simatec-Anlage (Manghnani, 2023)



Qualität der verschiedenen, in den Versuchen verwendeten Feeds

Feed im Technikum der MVT/WT (08/22 -05/23):

Parameter	Mittelwert	Standardabweichung	Messwerte (-)
Temperatur (°C)	17,5	2,7	39
Leitfähigkeit bei 25°C (µS/cm)	519	29	37
pH (-)	7,8	0,09	39
Na (mg/L)	21,7	0,7	36
Ca (mg/L)	81,5	9,7	36
Mg (mg/L)	4,5	0,7	36
Cl (mg/L)	36,4	10,7	8
NO ₃ (mg/L)	13,5	0,7	8
SO ₄ (mg/L)	52,9	3,2	8
TOC (mgC/L)	2,4	0,4	26
HCO ₃ (mg/L)	153	23	24

Feed im Wasserwerk Wittlaer (01/23 – 05/23):

Parameter	Mittelwert	Standardabweichung	Messwerte (-)
Temperatur (°C)	11,6	0,6	5
Leitfähigkeit bei 25°C (µS/cm)	651	20	5
pH (-)	7,3	0,03	6
Na (mg/L)	23,6	1	5
Ca (mg/L)	94,4	3,6	5
Mg (mg/L)	10,6	0,4	5
Cl (mg/L)	49,2	7,7	5
NO ₃ (mg/L)	15,3	5,5	5
SO ₄ (mg/L)	63,8	3,1	5
TOC (mgC/L)	0,9	0,3	4
HCO ₃ (mg/L)	236	9	5

Die dargestellte Feed-Analyse aus Wittlaer ist einerseits aus vor Ort genommenen Proben im Labor des IWWs als auch aus bereitgestellten Analysen der Stadtwerke Duisburg gebildet wurden.

Vorfilter Wasserwerk Wittlaer

Links: Partikel im zweiten Vorfilter, Mitte: schwarze Ablagerungen im zweiten Vorfilter (mutmaßlich Mangan), rechts: Partikel und mutmaßlich Manganablagerungen im ersten Vorfilter:



Normierung und Korrektur der Permeabilität

Die im Bericht dargestellten Permeabilitäten sind sowohl korrigiert als auch normiert dargestellt. Die Korrektur erfolgte einerseits auf eine Temperatur von 25°C, je nach Membranhersteller, entweder mittels einer Korrektur-Funktion von Suez oder DuPont, (siehe z.B. (DuPont 2021)). Weiterhin erfolgte eine Korrektur des osmotischen Drucks anhand eines empirischen Zusammenhangs der Leitfähigkeit, um den Einfluss einer sich ändernden Feed-oder Konzentration zu berücksichtigen:

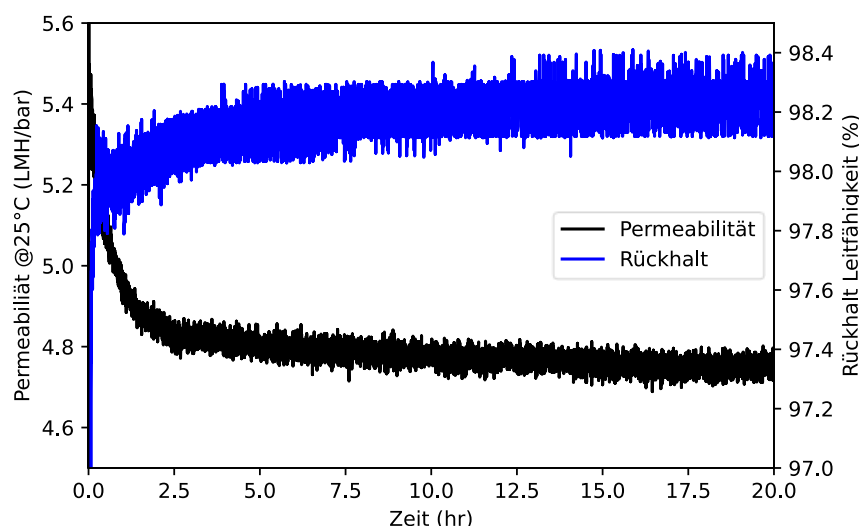
$$\pi = \frac{Lf_{25^{\circ}C}^{1.04} \cdot (T + 320)}{925.000} \text{ für } Lf_{25^{\circ}C} < 25.000 \frac{\mu S}{cm} \text{ und } T \text{ in } ^{\circ}C$$

Daraus ergibt sich die korrigierte Permeabilität (P_C) zu:

$$P_{C,25^{\circ}C} = \frac{J_P * TCF_{25^{\circ}C}}{TMP_0}$$

Die Korrektur bezüglich des osmotischen Druckes berücksichtigt nur den Anstieg der Konzentration in der Hauptströmung und keine Konzentrationspolarisationseffekte mit höheren Konzentrationen direkt an der Membran.

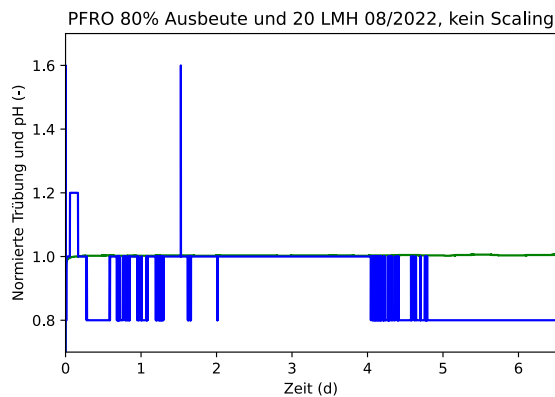
Des Weiteren wurde die Permeabilität auf die vor dem eigentlichen Versuch, z.B. nach einer Reinigung, gemessene Bezugsp permeabilität normiert, welche nach Einstellung eines Gleichgewichtes (konstanter Rückhalt, konstante Permeabilität) ermittelt wurde (siehe nachfolgende Abbildung).



Wie zu erkennen ist, steigt der Rückhalt und sinkt die Temperatur-korrigierte Permeabilität zu Beginn der Messung, was sich mit Kompaktierungseffekten erklären lässt.

Trübungssensor

Links: Schwankung der Trübung in einem Versuch ohne Scaling im Vergleich zum pH-Wert im Konzentrat. Rechts: Ablagerungen auf dem Trübungssensor



Lagotec-Sensor

Herleitung für den Wärmestrom in den gebildeten Ablagerungen (siehe Abb. oben rechts):

Da der Wärmestrom für jede Schicht unter stationären Bedingungen gleich ist, gilt (Hannoschöck 2018):

$$\dot{q} = \frac{\lambda_R}{s_R} * T_0 - T_1 = \frac{\lambda_B}{s_B} * T_1 - T_2$$

Umstellen jeweils nach ΔT liefert:

$$T_0 - T_1 = \dot{q} * \frac{s_R}{\lambda_R}$$

$$T_1 - T_2 = \dot{q} * \frac{s_B}{\lambda_B}$$

Eine Addition der Terme liefert:

$$(T_0 - T_1) + (T_1 - T_2) = T_0 - T_2$$

$$\left(\dot{q} * \frac{s_R}{\lambda_R} \right) + \left(\dot{q} * \frac{s_B}{\lambda_B} \right) = \dot{q} * \left(\frac{s_R}{\lambda_R} + \frac{s_B}{\lambda_B} \right)$$

Auflösen nach der Wärmestromdichte liefert:

$$q = \frac{T_0 - T_2}{\frac{s_R}{\lambda_R} + \frac{s_B}{\lambda_B}}$$

Beispielrechnung zur Erhöhung des Widerstands durch Belagbildung:

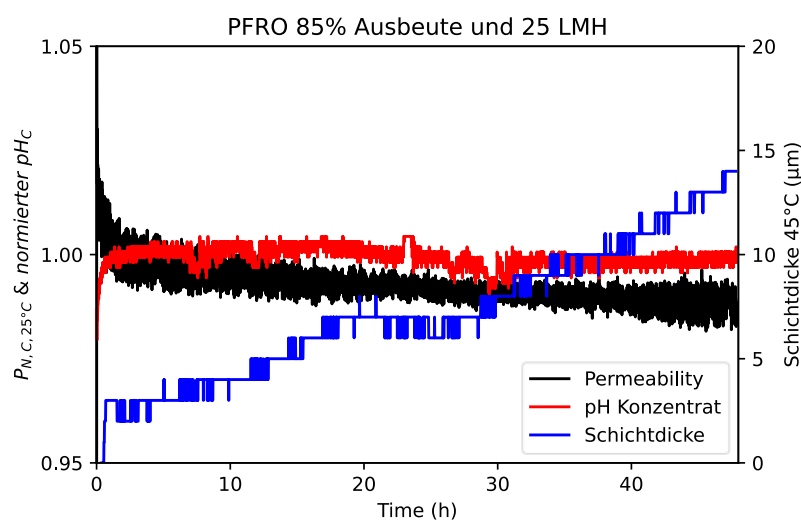
Annahme: Wärmeleitkoeffizient (λ) Stahlrohr und (weicher) Kalk-Belag: $\lambda_R \approx 50 \text{ W/(m}^*\text{K)}$ und $\lambda_B \approx 1 \text{ W/(m}^*\text{K)}$ (Willems 2010).

Für gegebene Annahmen hat bei einem 0.2 mm dicken Edelstahlrohr (s_R) eine Kalk-Ablagerung von 0.5 μm (s_B) einen Einfluss von mehr als 10% auf den Gesamtwiderstand. Bei einer Verzehnfachung der Belagdicke (5 μm) würde der Einfluss bereits mehr als 50 % betragen, obwohl die Schichtdicke des Belags Faktor 40 kleiner ist als die Dicke der Rohrleitung. Das zeigt, dass auch bei relativ geringer Ablagerung eine hohe Sensitivität gegeben ist.

Weitere Ergebnisse mit dem Lagotec-Sensor:

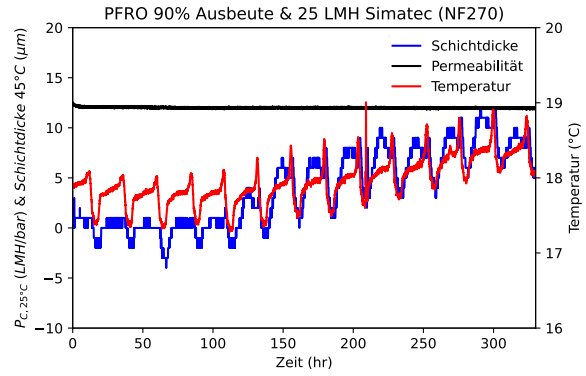
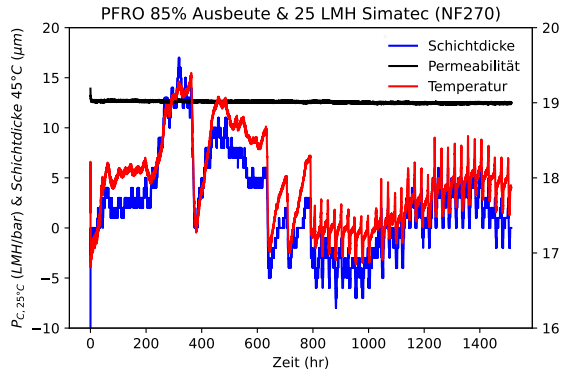
In einem weiteren Versuch bei geringerer Ausbeute (85%) wurde kein drastischer Abfall der Permeabilität festgestellt. Allerdings ist zu vermuten, dass im späteren Verlauf ein ähnlicher Abfall wie bei den Versuchen mit 90% eintreten würde, da die Permeabilität stetig und vergleichsweise schnell fällt (ca. 0,6%/d). Auch hier zeigte der Sensor von Beginn an einen linearen Anstieg der Schichtdicke, allerdings mit einer deutlich geringeren Steigung von ca. 0,3 $\mu\text{m/h}$, was wiederum gut vergleichbar mit den mit der Simatec-Anlage bei 85% Ausbeute ermittelten Versuchsergebnissen ist (0,4 $\mu\text{m/h}$)

Performance des Lagotec-Sensors bei 85% Ausbeute und 25 LMH Flux:



Wie auch bei den Versuchen mit 90% Ausbeute ist der Anstieg dennoch deutlich signifikanter als die Abnahme der Permeabilität und des pH-Werts im Konzentrat.

Die folgende Abbildung zeigt ein Beispiel für das Signal des Lagotec-Sensors im Falle, dass kein Scaling aufgetreten ist. Die Schwankung korreliert mit dem Temperaturverlauf und zeigt keinen steigenden Trend, wie er im Falle vom auftretenden Scaling beobachtet wurde:



Anhang 5: Konzentratbehandlung mit dem Hybridverfahren PAK-UF

Beschaffenheit von Konzentrat C

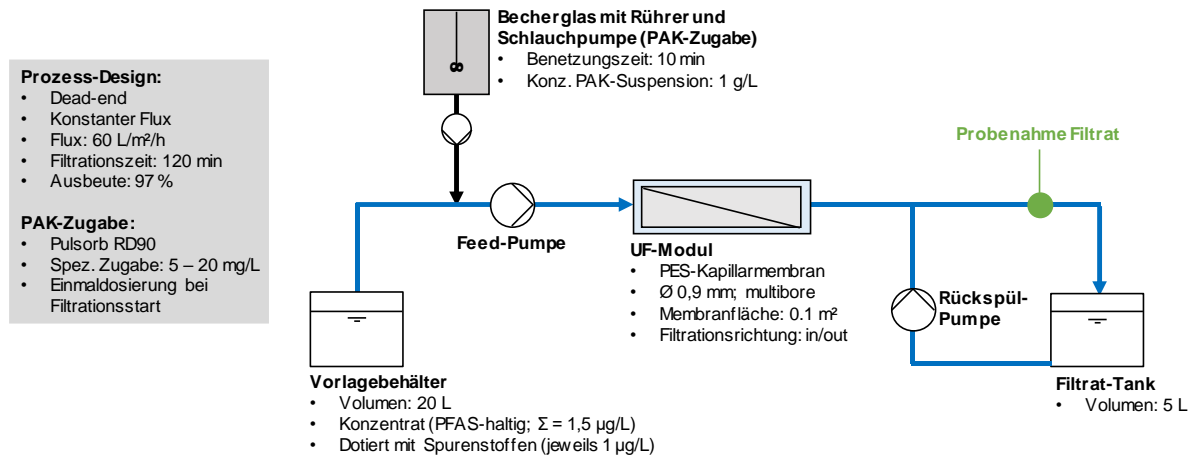
Wasserparameter		
El. Leitfähigkeit bei 25 °C	mS/cm	220
Temperatur	°C	12,0
pH-Wert		7,68
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/L	21,5
Härte	°dH	68,5
Calcitabscheidekapazität	mg/L	521
Calcium	mg/L	438
Chlorid	mg/L	87,9
Nitrat	mg/L	6,6
Sulfat	mg/L	150
Gesamtphosphor	mg P/L	0,90
TOC	mg/L	4,7
SAK-254 nm	1/m	7,3
DTPMP	mg/L	2,2

Spurenstoffe im Konzentrat C

Stoffgruppe	Einzelsubstanz	Konzentration ¹⁾ µg/L	Adsorbierbarkeit ²⁾
Korrosionsschutzmittel	Benzotriazol	0,98	gut
	4-Methylbenzotriazol	0,76	gut
	5-Methylbenzotriazol	0,79	gut
Arzneimittelwirkstoffe	Candesartan	0,75	mittel
	Carbamazepin	0,75	gut
	Diclofenac	0,66	mittel
	Hydrochlorothiazid	0,96	gut
	Ibuprofen	0,86	mittel
	Irbesartan	0,61	gut
	Metoprolol	0,81	gut
	Sulfamethoxazol	0,79	mittel
Röntgenkontrastmittel	Amidotrizoesäure	0,91	schlecht
	Iohexol	0,79	schlecht
	Iomeprol	0,70	schlecht
	Iopamidol	0,85	schlecht
	Iopromid	0,68	schlecht
PFAS	PFBA	0,12	schlecht
	PFPeA	0,33	schlecht
	PFHxA	0,34	schlecht
	PFHpA	0,15	schlecht
	PFOA	0,49	schlecht
Summe		14,1	

¹⁾ mittlere Konzentration im Feed

²⁾ Erfahrungen aus dem Trinkwassersektor



Versuchsaufbau und Betriebsparameter für den PAK-UF-Prozess

Anhang 6: Konzentratbehandlung mittels Aktivkohlefiltration

Anlagentechnische Details der Konzentratbehandlung und -ableitung

UO-Anlage		
UO-Straßen in Betrieb		2-4
Betriebszeiten	h/d	3-22
Konzentratvolumenstrom	m ³ /h	50-100
Konzentratmenge	m ³ /a	300.000
Aktivkohlefilterstufe (Aktivkohle: Cyclecarb 201 I bulk; Fa. Chemviron)		
Filterkessel (d = 3,2 m)	n =	3
Schütthöhe	m	2,5
Filterfläche jeweils	m ²	8
Schüttvolumen jeweils	m ³	20
Filtergeschwindigkeit	m/h	6-12
EBCT	min	12-24
Konzentratleitung (Material: PE-HD)		
Länge	m	1.800
Innendurchmesser	DN	130
Fließgeschwindigkeit	m/s	1-2
Aufenthaltszeit	min	15-30

Beschaffenheit des Konzentrats

El. Leitfähigkeit bei 25 °C	mS/cm	235
Temperatur	°C	11,6
pH-Wert		7,67
Säurekapazität bis pH 4,3	mmol/L	23,4
Härte	°dH	74,6
Calcitabscheidekapazität	mg/L	581
Calcium	mg/L	467
Chlorid	mg/L	76
Nitrat	mg/L	0,8
Sulfat	mg/L	156
Gesamtphosphor	mg P/L	0,97
TOC	mg/L	5,7
SAK-254 nm	1/m	7,3
DTPMP	mg/L	2,2

Mittlerer PFAS-Gehalt im Konzentrat

PFAS-Einzelsubstanzen			GFS-Wert ¹
PFBA	µg/L	0,13	10
PFPeA	µg/L	0,39	
PFHxA	µg/L	0,41	6,0
PFHpA	µg/L	0,19	
PFOA	µg/L	0,51	0,1
PFNA	µg/L	0,002	0,06
PFBS	µg/L	0,005	6,0
PFPeS	µg/L	0,002	
PFHxS	µg/L	0,02	0,1
PFOS	µg/L	0,01	0,1

¹ Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerte für das Grundwasser – Per- und polyfluorierte Substanzen (PFC). LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 28.07.2017.

Anhang 7: Übersicht zu den untersuchten Verfahren zur Konzentratbehandlung

	Oxidation		Fällung	Aktivkohle		Aufkonzentrierung		
	Ozon	AOP - Sulfatradikale	PerfluorAd	PAK-UF	AK-Filtration	NF/VO	IEX-NF/VO	EDM
Verfahren geeignet zur	Entfernung von Spurenstoffen und Antiscalants		Entfernung von PFAS und anionischen Spurenstoffen	Entfernung von Spurenstoffen		Erhöhung der Wasserausbeute und Reduzierung von Entsorgungsmengen		
Einflussfaktoren auf Erfolg der Aufbereitung	Stoffeigenschaft und Konzentration der Zielsubstanz, Alkalinität, Oxidationsmittel-Dosis, DOC,		Stoffeigenschaft und Konzentration der Zielsubstanz, PerfluorAd-Dosis	Stoffeigenschaft und Konzentration der Zielsubstanz, DOC PAK-Dosis bzw. Filterlaufzeit der Kornkohlefilter		Stoffeigenschaft und Konzentration der Härtebildner, Konzentrationsniveau allgemein, EDM: Verhältnis von ein- zu mehrwertigen Ionen		
Marktreife	Stand der Forschung (Ozon aaRdT im TW-Bereich)		Stand der Forschung (Stand der Technik bei der Löschwasserbehandlung)	Stand der Forschung (AK-Filtration aaRdT im TW-Bereich)		Stand der Forschung (NF/VO und IEX aaRdT im TW-Bereich)		
Betriebsmittel	Ozon	Persulfat, UV-Lampe	PerfluorAd, ggf. Flockungsmittel, Säure/Lauge, ggf. Aktivkohle	Membran, PAK, ggf. Flockungsmittel, Säure/Lauge	Kornkohle	Membran, Säure bzw. Antiscalant, Reinigungschemikalien	Membran, IEX-Harz, Regenerationsmittel, Säure bzw. Antiscalant, Reinigungsschemie	Membran, Säure bzw. Antiscalant, Reinwasser z.B. RO-Permeat, Reinigungsschemie
Rückstände	keine		Fällungsrückstand, ggf. beladene Aktivkohle	Spülwasser, beladene Pulverkohle	Beladene Kornkohle	Mehrfach-Konzentrat	Mehrfach-Konzentrat, IEX-Regenerat	2 Mehrfach-Konzentrate, Diluat
Vorteile	Erfahrungen aus dem TW- und Abwasser-Bereich liegen vor	Oxidation von Ozon-refraktären Stoffen, keine Bromatbildung	Keine/sehr geringe Beeinträchtigung durch hohe PFAS-Gehalte und hohe Salz- bzw. DOC-Gehalte	Flexibilität im Betrieb (z.B. Anpassung an Belastungsschwankungen)	Erste großtechnische Erfahrungen liegen vor	Erfahrungen aus TW-Bereich liegen vor	Erfahrungen aus TW-Bereich liegen vor, hohe Ausbeute durch Abtrennung der Härtebildner möglich	Umsalzung ggf. vorteilhaft für Salzgewinnung, weniger Gippscaling durch räumliche Trennung von Calcium und Sulfat
Nachteile	Bildung von Transformations- und Oxidationsnebenprodukten	Bildung von Transformationsprodukten	Hoher Reinigungs- und Wartungsaufwand	Ggf. hoher Reinigungs-, Wartungsaufwand, PAK-Fouling bei Betriebsstörungen	Erhöhte Antiscalant-Zugabe im Feed aufgrund v. Verbackungen, geringe Filterlaufzeiten	Erhöhtes Scaling-Potential	Erhöhtes Scaling-Potential	Momentan noch hohe Membrankosten
F&E-Bedarf	Standortabhängige Beurteilung der Oxidationsleistung, Bildung von phosphathaltigen Transformationsprodukten		Optimierung der Eliminierungsraten insbesondere für kurzkettinge PFAS	Langzeitstabilität, Optimierung PAK-Dosierung, Anpassung Spülregime an Randbedingungen bei der Konzentratbehandlung	Langzeitstabilität des Verfahrens, Schicksal Antiscalantwirkstoff, Betrieb bei geringer Antiscalant-Zugabe im VO-Feed	Langzeitstabilität des Verfahrens, Optimierung der Scaleinhibierung, Behandlung des Mehrfach-Konzentrates (bis hin zur Salzgewinnung) IX-NF/VO: z.B. Recycling des Regeneratstroms EDM: Nutzung des Diluates		

Anhang 8: Genehmigungspraxis

Beispiele für Einleitbedingungen aus wasserrechtlichen Bescheiden

Parameter		WW 1	WW 2	WW 3	WW 4	WW 5	WW 6	WW 7	WW 8
Abfiltrierbare Stoffe	mg/L	50	50		50	50		50	³⁾
Arsen	mg/L	0,1				0,1			
AOX	mg/L	0,2			0,1	0,2	0,1		
Temperatur	°C	25					26		
pH		6,5-8,5					6-8,5		6-8,5
Gesamt-P	mg/L	1	0,5				2		2,5
NH ₄ -N	mg/L								5
NO ₂ -N	mg/L								2
Gesamt-N	mg/L						30		20
CSB	mg/L						20		15
Spurenstoffe		PFAS ¹					PFOS ²		
Ökologisches Gutachten		x	x						
Gewässer-Monitoring				x			x		x

Entsorgungsmöglichkeiten für Konzentrate

Verfahren	Vorteile	Herausforderungen	z.B. in
Direkteinleitung in einen Vorfluter	- Kostengünstig - i. d. R. für alle Anlagengrößen geeignet	- Auswirkungen auf Gewässerbeschaffenheit - Strenge Anforderungen	D, NL, UK, USA
Indirekteinleitung in eine Abwasseranlage	- Verdünnung der Konzentrat-Matrix (aber frachtneutral)	- Meist kostenintensiv - Belegung der Aufnahmereserven v. Abwasseranlagen - Auswirkungen im Kanalnetz und Kläranlage nicht ausreichend untersucht	D, NL, UK, USA
Bewässerung, Verrieselung	- Kostengünstig - Verwertung	- Salztoleranz d. Vegetation - Einfluss auf GW-Leiter - Eher für kleine Anlagen geeignet	UK, USA
Verdunstungsbecken	- Kostengünstig	- Flächenintensiv - Hohe Verdunstungsraten / trockenes Klima erforderlich - Eher für kleine Anlagen geeignet	USA
Versickerungsbecken	- Kostengünstig	- Bodendurchlässigkeit - Einfluss auf GW-Leiter - Verbackungen im Untergrund	USA
Verpressung in salzhaltigen GW-Leiter	- Geeignet für die Inlandentsalzung, insofern salzhaltiger GW-Leiter vorhanden	- Hydrologische Kenntnisse erforderlich - Hydraulische Trennung der GW-Leiter - Komplexer Genehmigungsprozess - Kostenintensiv	USA
Weitere technische Optionen (Konzentratbehandlung)	Aufkonzentrierung, Salzurückgewinnung, Thermische Verfahren, Phytodesalination, Membranbasierte Prozesse wie z. B. Membrandestillation, Forward osmosis etc.		

Anhang 9: Ökotoxikologische Risikoanalyse

a) Absättigung der AS mit Calcium mittels Säure-Base Titrations

Die Säure-Base Titration erlaubt über die Ermittlung der titrierten Protonen in den Proben (AS Wirkstoffe und technischen Produkte) eine annähernde Bestimmung der Konzentration der Phosphonate und Polyacrylsäuren. Die Säure-Base Titration wurde durchgeführt, um die benötigte Calciummenge zum Absättigen der AS-Wirkstoffe und technischen Produkte zu bestimmen. Das beschriebene Verfahren ist für Phosphonate und Polyacrylsäuren gleich. Reinstoffen oder technischen Produkten, die nicht freie Säuren sind, werden zunächst mit Salzsäure auf einen pH von 1,5 gebracht. Ausgehend von diesem pH-Wert erfolgt die Titration mit Natronlauge. Bei der Auswertung wird nur das Volumen berücksichtigt, das zwischen pH 1,8 und dem pH-Sprung bei pH 11 liegt. Eine Phosphonsäuregruppe entspricht bei der Titration einem Äquivalent von 2 NaOH. Eine Phosphonsäuregruppe wird anschließend mit 1 Ca abgesättigt. Durch das zweifach positiv geladene Ca-Kation erfolgt bei der Absättigung der zweifach negativ geladenen Phosphonsäuregruppe ein Ladungsausgleich. Bei den Polyacrylsäuren entspricht eine Carbonsäuregruppe einer Monomereinheit (bei der Titration 1 NaOH). Polyacrylsäuren werden mit 1 Ca pro 2 Carbonsäuregruppen abgesättigt, was ebenfalls zu einem Ladungsausgleich führt. Hierbei handelt es sich um einen pragmatischen und universellen Ansatz, der sowohl für AS-Wirkstoffe (Phosphonate und Polyacrylate) und komplexere technische Produkte anwendbar ist und eine vergleichbare Calciumabsättigung erlaubt. Jedoch können bei diesem Ansatz nicht alle hochgeladenen Austauscherguppen der AS erkannt werden, und auch andere, in den Proben enthaltene schwache Säuren werden miterfasst.

b) Getestete Konzentrationsbereiche sowie IC/EC₂₀ und IC/EC₁₀ Werte

Tabelle: Ökotoxikologische Untersuchung der 50 %, 20 % und 10 % Effektkonzentration im Algenwachstumshemmtest mit *Raphidocelis subcapitata*.

Die Algen wurden für 72 h angelehnt an ISO 8692 (2012) belastet, die erhobenen EC_x Werte basieren auf drei unabhängigen Replikaten. Bei den Polyacrylsäure-basierten AS beziehen sich die getesteten Konzentrationen auf den errechneten Wirkstoffgehalt der Probe nach stöchiometrischer Titration mit Calcium. Bei den Phosphat-basierten AS (ATMP, DTPMP, PBTC) bezieht sich der getestete Konzentrationsbereich auf gemessenen Werten. *Wert ist extrapoliert, da er oberhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs liegt.

AS Wirkstoff	AS	Getesteter Konzentrationsbereich [mg/L]	IC50 [mg/L]	IC20 [mg/L]	IC10 [mg/L]
ATMP	ATMP Wirkstoff	32,445 – 0,506	8,56	3,97	2,53
	ATMP technisches Produkt	29,138 – 0,455	7,52	3,88	2,64
	DTPMP Wirkstoff	0,599 – 0,009	0,25	0,17	0,13

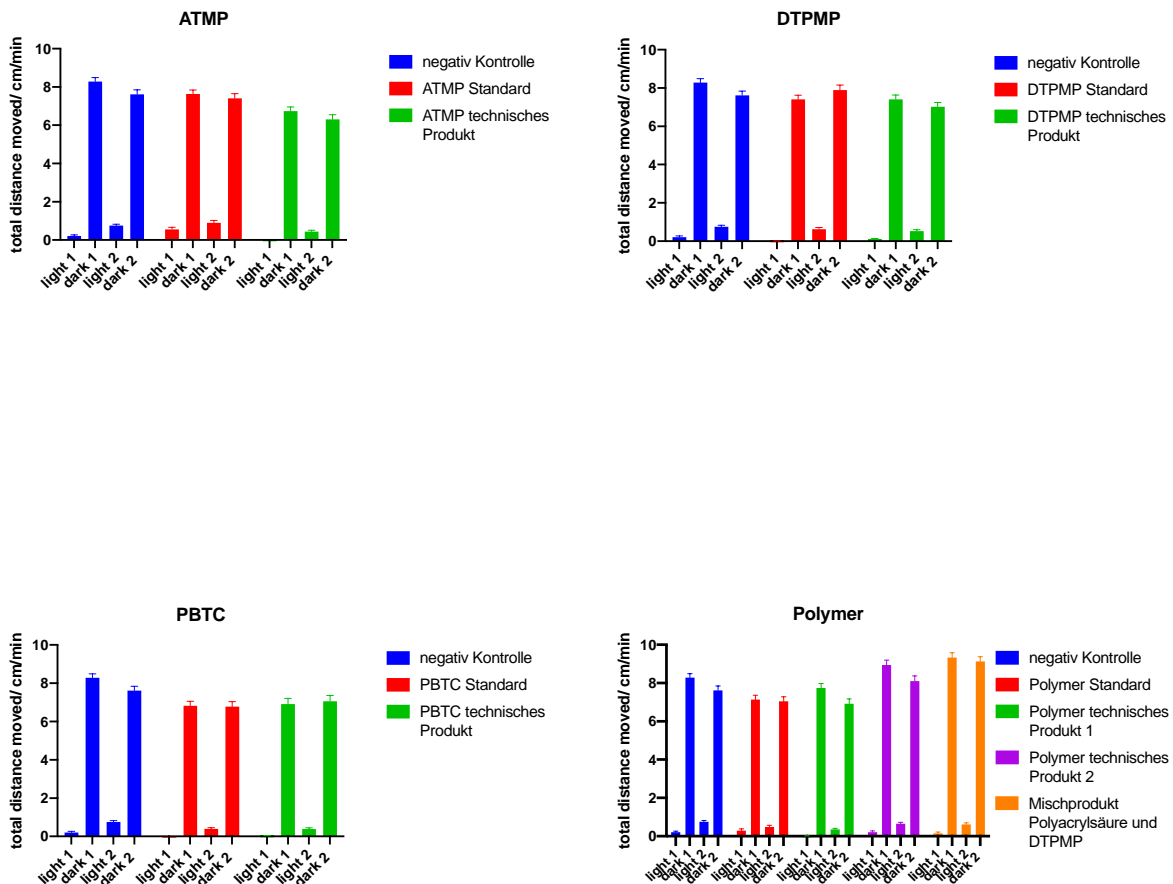
DTPMP	DTPMP technisches Produkt	0,382– 0,006	0,14	0,10	0,08
PBTC	PBTC Wirkstoff	896 – 16,8	75,87	49,43	38,48
	PBTC technisches Produkt	904 – 16,95	93,93	50,58	35,19
Polyacrylsäure	Polyacrylsäure Wirkstoff	1152,8 –16,95	481	236,60	155,66
	Polyacrylsäure technisches Produkt 1	1152,8 – 16,95	>1500 *	767,36	515,73
	Polyacrylsäure technisches Produkt 2	976 – 18,3	254,10	83,75	43,75
Mischprodukt	DTPMP und Polyacrylsäure	5,698 – 0,023	0,31	0,05	0,02

Tabelle: Ökotoxikologische Untersuchung der 50 %, 20 % und 10 % Effektkonzentration im Daphnien Immobilisationstest mit *Daphnia magna*.

Die Daphnien wurden, angelehnt an OECD 202 (2004), bei 20 °C im Dunkeln für 48 h mit der Testsubstanz belastet. Die erhobenen EC_x Werte basieren auf drei unabhängigen Replikaten mit jeweils 20 Individuen pro getestete Konzentration. Bei den Polyacrylsäure basierten AS beziehen sich die getesteten Konzentrationen auf den errechneten Wirkstoffgehalt der Probe nach stöchiometrischer Titration mit Calcium. Bei den Phosphat-basierten AS (ATMP, DTPMP, PBTC) bezieht sich der getestete Konzentrationsbereich auf gemessenen Werten *Wert ist extrapoliert, da er oberhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs liegt.

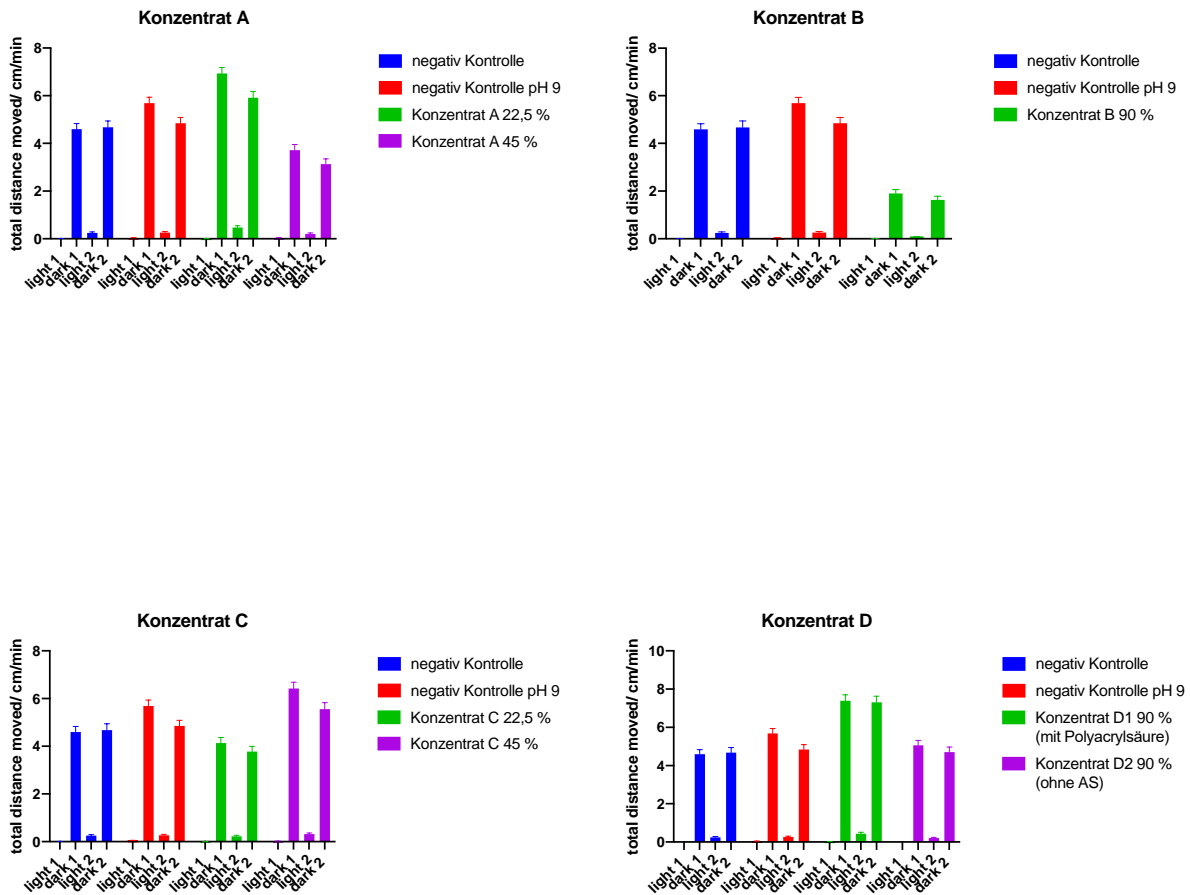
AS Wirkstoff	AS	Getesteter Konzentrationsbereich [mg/L]	EC 50 [mg/L]	EC20 [mg/L]	EC10 [mg/L]
ATMP	ATMP Wirkstoff	824 – 51,50	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte		
	ATMP technisches Produkt	740 – 46,25	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte		
DTPMP	DTPMP Wirkstoff	1064 – 6,7	>11000*	391,38	131,52
	DTPMP technisches Produkt	670 – 40	>2500*	391,38	131,52
PBTC	PBTC Wirkstoff	896 – 56	>1200*	408,64	208,94
	PBTC technisches Produkt	904 – 56,5	>1100*	444,23	252,15
Polyacrylsäure	Polyacrylsäure Wirkstoff	576,4 – 18,01	59,69	34,99	25,60
	Polyacrylsäure technisches Produkt 1	576,4 – 18,01	129,2	46,93	25,95
	Polyacrylsäure technisches Produkt 2	976 – 61	461,31	106,91	45,49
Mischprodukt	DTPMP und Polyacrylsäure	584 – 45,625	>4000*	644,17*	214,78

c) LDT – Test mit *Danio rerio*



Die *Danio rerio* Embryonen wurden kurz nach der Befruchtung in einem Expositionsgefäß mit den AS belastet. Nach 96 hpf wurden die geschlüpften Larven gewaschen und mit 200 µL in eine 96 Well Platte überführt und das Schwimmverhalten sowie die Reaktion auf wechselnde Hell-Dunkel Reize mit der Zebbox (Viewpoint- Behaviour Technology, Lyon France) aufgezeichnet und anschließend mit R und Prism (Kolmogorow-Smirnow und Kruskal-Wallis Test, GraphPad by Dotmatics, Boston USA) ausgewertet. Die hier aufgezeigten Ergebnisse basieren auf 4 unabhängigen biologischen Replikaten.

Abbildung: Schwimmverhalten von *Danio rerio* Larven nach 96 hpf im Light-Dark Transition Test nach Belastung mit Phosphatbasierten und Polyacrylsäure basierten AS.



Die *Danio rerio* Embryonen wurden kurz nach der Befruchtung in einem Expositionsgefäß mit den AS belastet. Nach 96 hpf wurden die geschlüpften Larven gewaschen und mit 200 µL in eine 96 Well Platte überführt und das Schwimmverhalten sowie die Reaktion auf wechselnde Hell-Dunkel Reize mit der ZebraBox (Viewpoint- Behaviour Technology, Lyon France) aufgezeichnet und anschließend mit R und Prism (Kolmogorow-Smirnow und Kruskal-Wallis Test, GraphPad by Dotmatics, Boston USA) ausgewertet. Die hier aufgezeigten Ergebnisse basieren auf 4 unabhängigen biologischen Replikaten.

Abbildung: Schwimmverhalten von *Danio rerio* Larven nach 96 h im Light-Dark Transition Test nach Belastung mit RO- Konzentraten.

Anhang 10: Steckbriefe zu Wirksamkeitstests für Antiscalants und Steckbriefe zu Antiscalants

Steckbrief Testverfahren 1:

Becherglas-Rührtest

- Erfasst vorwiegend Antiscalant-Wirkung auf homogenes Scaling
- Einfacher Versuchsaufbau
- Messparameter Trübung

Ziel des Becherglas-Rührtests

Dieser Test erfasst vorwiegend die Wirkung von Antiscalanten auf das homogene Scaling (Scaling in der Wasserphase). Becherglas-Rührtests sind eine einfache Methode, um die Wirksamkeit verschiedener Antiscalanten in einer bestimmten Dosierung vorab zu bestimmen. Über den Parameter „Induktionszeit“ wird die Keimbildungsphase der Scaling-Kristalle erfasst. Der Vorteil dieser Tests ist, dass sie unkompliziert mit wenig Material im Labor durchgeführt werden können. Der Test ist optimal für die Klassifizierung und Vor-Auswahl von Antiscalanten für Scaling-Salze/ Salzmischungen.

Scaling-Lösungen und Antiscalant-Dosierung

Die Stammlösungen der Scalingsalze für den Test ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$ oder $\text{NaHCO}_3 + \text{CaCl}_2$) werden durch einen $0,1 \mu\text{m}$ Cellulose-Nitrat-Filter gefiltert, um ungelöste Partikel zu entfernen und Verfälschung der Trübungsmessung zu vermeiden. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl oder NaOH auf pH 7 eingestellt. Die Stammlösungen können bei Lagerung im Kühlschrank maximal 4 Tage lang verwendet werden, mit Ausnahme der NaHCO_3 -Lösung, die vor jedem Experiment neu angesetzt werden muss. Es wird empfohlen, im Becherglasversuch übersättigte Lösungen (d. h. Konzentrationen entsprechend dem Konzentrat der UO/NF) zu verwenden, damit die Scaling- und Antiscalantwirkung in angemessener Zeit (wenige Stunden) festgestellt werden kann. Für Sulfatsalze kann z.B. $68 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ und CaCl_2 ($\text{SI}_{\text{Gips}} = 0,72$) und für Carbonatsalze z.B. 33 mM NaHCO_3 und CaCl_2 ($\text{SI}_{\text{Calcit}} = 2,06$) dosiert werden. Es können auch Lösungen mit mehreren Scalingsalzen eingesetzt werden. Für eine genaue Dosierung der Antiscalants wird die Verwendung einer Stammlösung mit 1 % Antiscalant empfohlen. Verdünnte Antiscalant-Stammlösungen können ca. 24 Stunden (gekühlt) aufbewahrt werden.

Die Antiscalanten können auf Basis der Dosierungsempfehlung des Herstellers verglichen werden oder bei gleicher Dosierung (z.B. auf Basis des Trockensubstanzgehalts). Dosierungs-

empfehlungen liefern i.d.R. die Hersteller der AS-Produkte, teils mittels entsprechender Software. Für die Dosierung gelten in Deutschland vorgeschriebene Grenzwerte nach §20 Liste der TrinkwV, 2023. Es dürfen max. 2,5 mg/L Phosphonsäuren bzw. Polycarbonsäuren (auf Basis der Trockensubstanz) dosiert werden.

Aufbau / Durchführung

Zur Bewertung des homogenen Scalings wird ein einfacher Batch-Versuchsaufbau eingesetzt, siehe Abbildung 1. Er besteht aus einem Becherglas, das die übersättigte Salzlösung und das Antiscalant enthält und mit einem Magnetrührer gerührt wird.

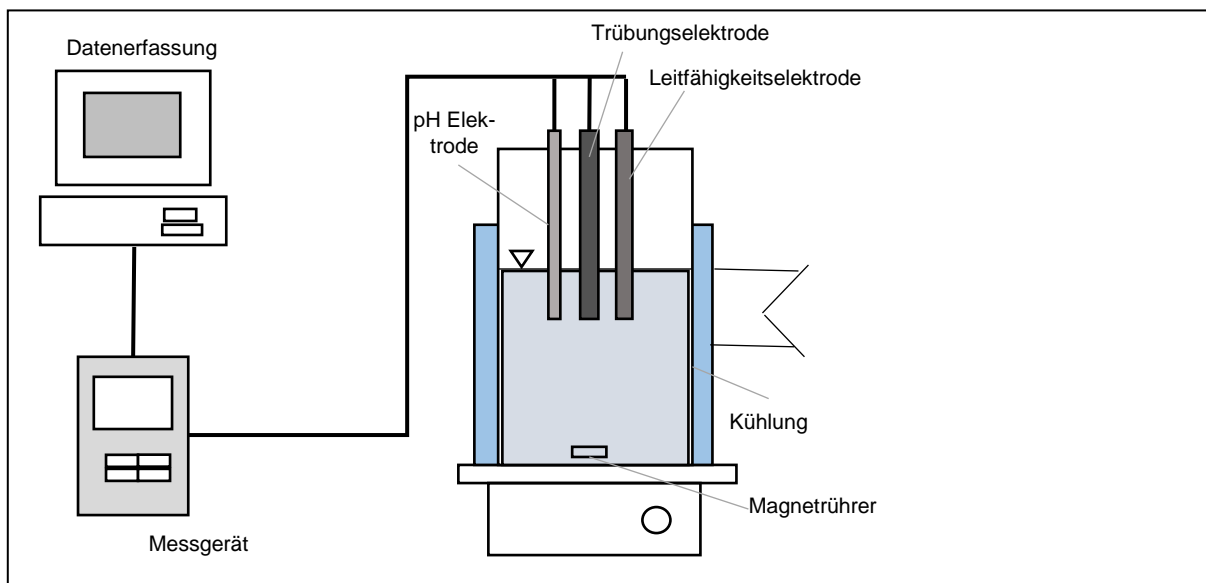


Abbildung 1: Aufbau des Becherglas-Rührtests zum homogenen Scaling

Es wird empfohlen, einen 500-ml-Glasbecher mit einem 4 cm langen Magnetrührer zu verwenden. Für reproduzierbare Ergebnisse müssen für alle Versuche die gleichen Becher- und Magnetrührer-Größen verwendet werden, da die Ergebnisse von den hydrodynamischen Bedingungen und zusätzlichen Kontaktflächen (Größe des Rührers, Elektroden usw.) abhängig sind. Das Becherglas wird durch eine Ummantelung gegen Licht abgeschirmt, damit eine genaue Trübungsmessung erfolgen kann. Es wird möglichst luftdicht abgeschlossen, um den Einfluss von atmosphärischem CO_2 zu vermeiden. Das ist insbesondere für die Untersuchung von CaCO_3 -Scaling notwendig und kann durch einen entsprechenden Deckel mit Anschlüssen für die Elektroden realisiert werden.

Die Lösung mit den Scaling-Salzen und dem jeweiligen Antiscalanten wird in das Becherglas gegeben und mittels eines temperierten Wasserbades auf 11 °C gehalten. Um potentielle Komplexbildung von Antiscalanten mit Calcium-Ionen zu vermeiden, wird das Antiscalant zuerst mit der Natriumsalz-Lösung im Becherglas zusammengegeben und dann nach Stabilisie-

rung der Temperatur-/pH-Bedingungen die Calciumsalz-Lösung zu Beginn des Versuchs hinzugefügt. Die Lösungen im Becherglas werden kontinuierlich gerührt - 100 bis 150 rpm für Sulfatlösungen und 250 rpm für Karbonatlösungen (aufgrund des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens der Salze). Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Trübung der Lösung werden minütlich aufgezeichnet (z. B. mit einem WTW-Multimeter 3630), bis zur vollständigen Ausfällung der Lösung, d.h. bis 200 NTU Trübung.

Datenauswertung

Für die Datenauswertung wird die Trübung als der empfindlichste Parameter (im Vergleich zu pH-Wert oder Leitfähigkeit) gewählt. Die Induktionszeit (t_{ind}) der Versuche ist definiert als die Zeit, in der die Trübung seit Beginn des Versuchs um 1 NTU ansteigt. Dies ist die Zeit, die zur Entwicklung der ersten Kristallkeime nach der Übersättigung benötigt wird. Es wird empfohlen, die Experimente bis zu einer Trübung von 200 NTU durchzuführen, damit zusätzlich die Kristallisationszeit (Zeit für 200 NTU Anstieg) abgeschätzt werden kann. Diese repräsentiert das weitere Kristallwachstum nach der Keimbildung und ist somit eine weitere Größe zur Wirkungsabschätzung der Antiscalants.

Ein Beispiel für die Trübungs- und pH-Ergebnisse aus zwei Testläufen mit 33 mM NaHCO_3 und CaCl_2 mit 1,5 mg/L Antiscalant (technisches Produkt, P-haltig) ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Leitfähigkeitswerte zeigten keine deutliche Veränderung und sind daher nicht dargestellt. Die Zeit bis zum Trübungsanstieg um 1 NTU dauert 38 Minuten (Durchschnitt aus 2 Versuchen) und ist die Induktionszeit. Der pH-Wert sinkt erst 8-10 Minuten nach dem Trübungsanstieg ab und wird deshalb für die Definition der Induktionszeit nicht als ausreichend empfindlich angesehen. Die Kristallisationszeit kann hier nicht ermittelt werden, da die Trübung für diese Lösungen 200 NTU nicht erreicht hat.

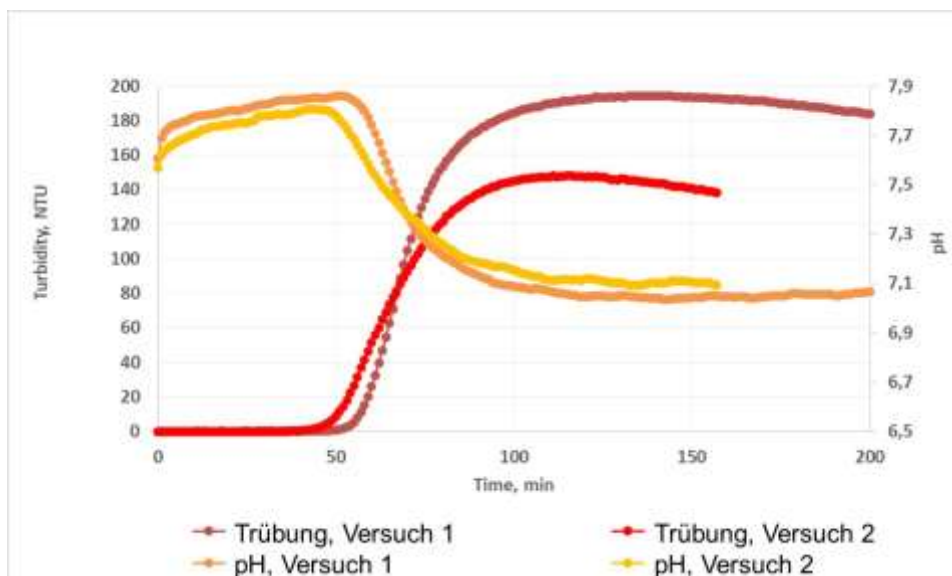


Abbildung 2: Beispiel der Messergebnisse aus zwei Becherglas-Rührtests zur Wirkung eines technischen P-haltigen AS-Produktes gegen CaCO_3 -Scaling (Wiederholung mit gleichen Parametern)

Der Test sollte mindestens zweimal durchgeführt werden, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Nach jedem Experiment werden alle Elektroden vorsichtig mit Wasser und Tüchern gereinigt, dann mindestens 20 Minuten lang in 0,5 M HCl getaucht und anschließend gründlich mit Reinstwasser abgespült.

In Abbildung 3 ist ein Beispiel für den Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Antiscalants basierend auf der Induktionszeit dargestellt. Es ist zu erkennen, wie alle Antiscalants die Induktionszeit im Vergleich zum Test ohne Antiscalant verlängern.

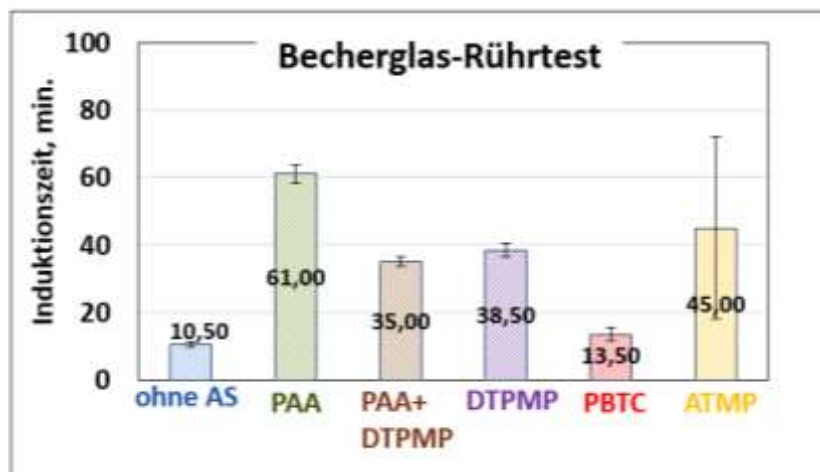


Abbildung 3: Induktionszeit verschiedener Antiscalants (technische Produkte auf Basis verschiedener Wirkstoffe, Dosierung 0,5 mg/L Trockensubstanz) gegen Gippscaling (68 mM Na_2SO_4 & CaCl_2) im Becherglas-Rührtest ($T = 11^\circ\text{C}$, $n=2$)

Beschränkungen des Becherglas-Rührtests

Der Test ist nicht repräsentativ für reale RO/NF-Bedingungen. Scaling wird auch von den Betriebsparametern der Membranfiltration beeinflusst (Überströmgeschwindigkeit, Ausbeute, Verwendung von Spacern, usw.), die in diesem Test nicht abgebildet werden. Die Wirkung des Antiscalants, die als Induktionszeit beobachtet wird, berücksichtigt also nur die Wirksamkeit für das untersuchte Salz und seine Übersättigung bzw. die Interaktion zwischen den Ionen in einer gemischten Lösung.

Zur Vermeidung von hohen Standardabweichungen bei Wiederholungsmessungen sollten unbedingt gleiche hydrodynamische Bedingungen eingehalten und die Elektroden möglichst gründlich gereinigt werden.

Steckbrief Testverfahren 2:

Schüttelbad-Test

- Erfasst vorwiegend Antiscalant-Wirkung auf homogenes Scaling
- Einfacher Versuchsaufbau
- Messparameter Gesamthärte

Ziel des Schüttelbad-Tests

Der Schüttelbad-Test dient zur vergleichenden Prüfung der Wirksamkeit von Antiscalanten. Der Test erfasst vorwiegend die Wirkung von Antiscalanten auf das homogene Scaling. Im Schüttelbad-Test werden die Lösung mit dem Kation des Scalingsalzes und die Lösung mit dem Anion des Scalingsalzes zusammengegeben, so dass die Mischung übersättigt ist. Um die Wirksamkeit von Antiscalanten zu bestimmen, werden diese in passender Dosiermenge vor der Zusammenführung beider Lösungen dazugegeben, um die Ausfällung zu verhindern. Zum Vergleich wird ein Kontrolltest ohne Zugabe von Antiscalant als Referenz durchgeführt.

Aufbau / Durchführung

Es werden eine Anionen- und eine Kationen-Lösung des Scalingsalzes, z.B. Lösungen von NaHCO_3 und CaCl_2 angesetzt, und in Schraubdeckelgläsern zusammengegeben, wo sie eine übersättigte Lösung bilden (Abbildung 1). Die Antiscalant-Zugabe erfolgt zwischen Vermischung der Anionen- und Kationenlösung. Beispielbedingungen für Tests zu Scaling durch CaCO_3 und CaSO_4 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

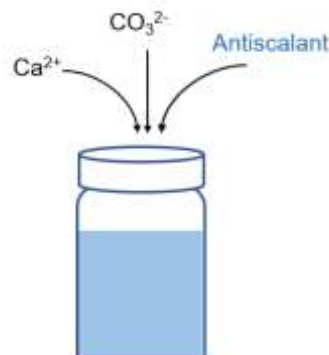


Abbildung 1: Schema Schüttelbadversuch für homogenes Scaling

Es werden jeweils Dreifachbestimmungen mit und ohne Antiscalant angesetzt und die Gläser mit verschlossenem Deckel bei fester Schüttelfrequenz und Temperatur in einem Schüttelbad über die Zeit bewegt, um eine Ausfällung zu forcieren. Wichtig ist ein geringer Luftüberstand in den Gläsern, um Ausfällungen aufgrund von CO_2 -Verlust an die Luft zu vermeiden. Nach wenigen Stunden sollte eine sichtbare Ausfällung erfolgen.

Tabelle 1: Beispielparameter für den Schüttelbadtest

Ausfällung: Salze:	CaCO₃ (für diese Anwendung Trinkwasser nicht auswertbar) (CaCl ₂ *2H ₂ O / NaHCO ₃)	CaSO₄ (CaCl ₂ *2H ₂ O / Na ₂ SO ₄)
Temperatur:	30°C	35°C
Laufzeit:	18 Std.	6 Std.
Konzentration Salz:	50 mM	68 mM
Dosierung Antiscalant:	5 ppm	1.0 ppm

Die Gläser werden dann aus dem Wasserbad entnommen und Wasserproben daraus direkt z.B. mit Spritzenvorfiltern (0,2 µm) filtriert. Die filtrierte Lösung wird z.B. mittels titrimetrischer Bestimmung mit Standard-Härtetitration mit EDTA auf zurückbleibende Kationen in der Lösung analysiert. Die Konzentration der Startlösung wird ebenfalls bestimmt.

Dosiermengen

Die Dosiermengen der Antiscalanten müssen je nach Wasserqualität und Herstellerangaben angepasst werden.

Datenauswertung

Es wird die Leistungsfähigkeit der Antiscalanten berechnet, die Salze in Lösung zu halten. Dazu wird für die Testläufe in Dreifachbestimmung die durchschnittliche Stabilisierung mit der folgenden Formel berechnet:

$$\text{Stabilisierung (\%)} = \frac{\text{Endkonzentration Kationen}}{\text{Startkonzentration Kationen}} * 100$$

Die Bewertung des Tests erfolgt über die berechnete Stabilisierung und kann graphisch wie in Abbildung 2 dargestellt werden. Für die Bewertung muss ein klarer Unterschied zwischen Referenz und Tests mit Antiscalant vorhanden sein, wie im Beispiel in Abb. 2. Die Kationenkonzentration in der Referenz sollte auf ca. 40% absinken. Innerhalb der oberen 60% kann dann die Bewertung der Antiscalanten stattfinden.

Ist die Stabilisierung in der Referenz zu hoch (zu geringe Ausfällung), muss entweder die Versuchszeit verlängert, die Temperatur erhöht oder die Salzkonzentrationen angepasst werden. Es kann ratsam sein, von der Temperatur in der betrachteten Anwendung der Membranfiltration abzuweichen, um die Tests in angemessener Zeit (wenige Stunden) abzuschließen. Sollte die Stabilisierung mit Antiscalant-Zugabe zu nah an der der Kontrolle liegen, muss die Antiscalant-Dosiermenge erhöht werden.

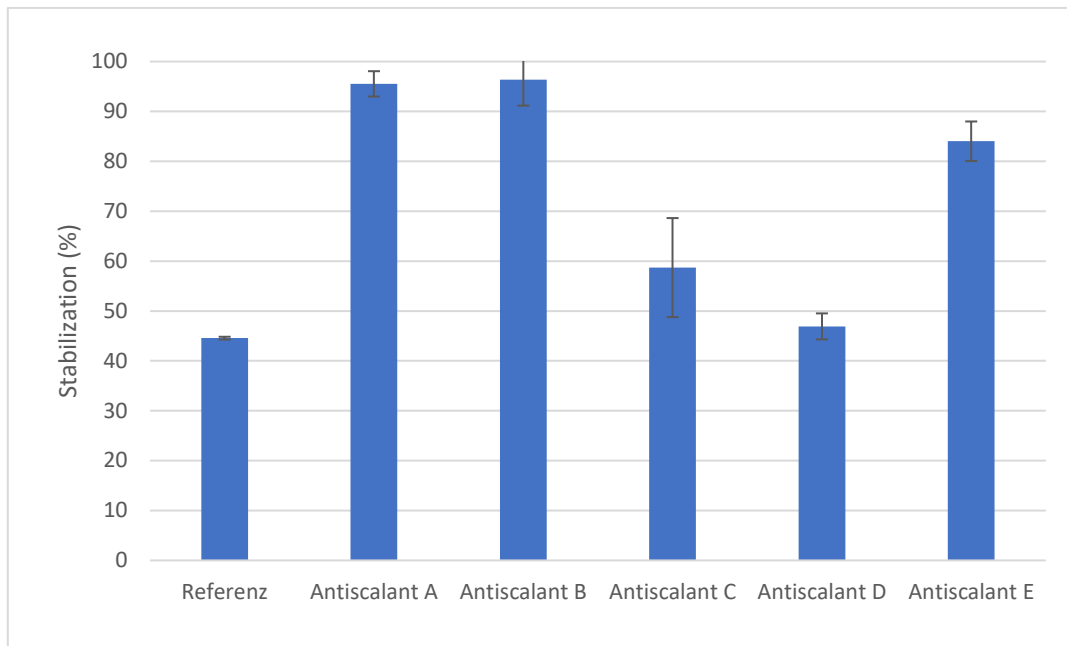


Abbildung 2: Berechnete Stabilisierung zur Auswertung des Schüttelbad-Tests zu CaSO_4 -Scaling

Bei den Carbonattests unter den in Tabelle 1 gegebenen Parametern (basierend auf der Rohwasseranalyse einer Trinkwasseraufbereitung) sind die Unterschiede in der Stabilisierung zu gering, die Ergebnisse können demnach nicht verwertet werden. Die Tests für Carbonatausfällungen müssten in diesem Fall bei stark abweichenden Parametern stattfinden (wesentlich höhere Konzentrationen und/oder höhere Temperaturen), was jedoch zu stark von den tatsächlichen Bedingungen in der Membrananlage für die Trinkwasseraufbereitung abweicht und folglich nicht repräsentativ wäre.

Beschränkungen des Schüttelbad-Tests

In diesem Test werden nur das Zusammenspiel verschiedener Konzentrationen von Kationen und Anionen und deren Verhalten in An- und Abwesenheit der Antiscalanten überprüft. Die Prozessbedingungen in der Membrananlage und ebenso Einflüsse der Kontaktmaterialien sind nicht nachstellbar. Besonders bei niedrigen Temperaturen kann die Dauer bis zur tatsächlichen Ausfällung so lang sein, dass dies durch Erhöhung der Konzentration beschleunigt werden sollte. Bei diesem Test ist ein Zusammenspiel aus Konzentrationen, Temperatur und Dauer ausschlaggebend, daher sind Vortests notwendig. Aufgrund des Versuchsaufbaus kann meist nicht bei exakt den Temperaturen oder Konzentrationen entsprechend der Anwendung der Antiscalanten in der Membranfiltration gearbeitet werden. Insbesondere beim Test von Antiscalanten zur Vermeidung von Carbonatausfällungen in der Trinkwasseraufbereitung muss eine starke Anpassung der Konzentration/Temperatur im Vergleich zu den Rohwasserparametern erfolgen, damit der Test auswertbar ist. Deshalb steht die Anwendung des Tests im Bereich Trinkwasser unter Vorbehalt.

Steckbrief Testverfahren 3:

DSL-Test (Dynamic Scale Loop)

- Erfasst vorwiegend Antiscalant-Wirkung auf heterogenes Scaling
- Labor-Messgerät mit hohen Anschaffungskosten
- Messparameter Differenzdruck

Ziel des DSL-Tests

Mit diesem Test kann die Wirkung von Antiscalanten gegenüber heterogenem Scaling untersucht werden. Im Speziellen werden Oberflächen simuliert, die ggf. die Ausfällung von Salzen beschleunigen, oft im Zusammenhang mit veränderter Oberflächentemperatur.

Eingesetzt wird ein aufwändiges Laborgerät, das unter der Bezeichnung Dynamic Scale Loop (DSL) kommerziell erhältlich ist. Die Scalinglösung wird durch eine Kapillare mit geringem Durchmesser gepumpt und der Druckanstieg vor der Kapillare, verursacht durch den reduzierten Durchmesser nach Ausfällen der Salze, wird evaluiert. Bei diesem Test ist ein Zusammenspiel aus Konzentrationen, Temperatur und Dauer, aber auch pH-Wert ausschlaggebend, daher sind Vortests notwendig. Ebenso sind die Art des Belages bzw. der Kationen- und Anionensalze zu berücksichtigen. Hier wird der DSL-Test für die Bewertung von Antiscalanten in Membrananlagen verwendet, es ist jedoch zu betonen, dass die Konditionen in Membrananlagen nicht direkt nachstellbar sind.

Aufbau / Durchführung

Zur Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Antiscalanten werden in diesem Testaufbau eine Anionen- und eine Kationen-Lösung des Scalingsalzes kurz vor einer Kapillare mit kleinem Durchmesser zusammengeführt (Abbildung 1). Zum Antiscalantvergleich wird dieser in einer der vorgelegten Lösungen dosiert.

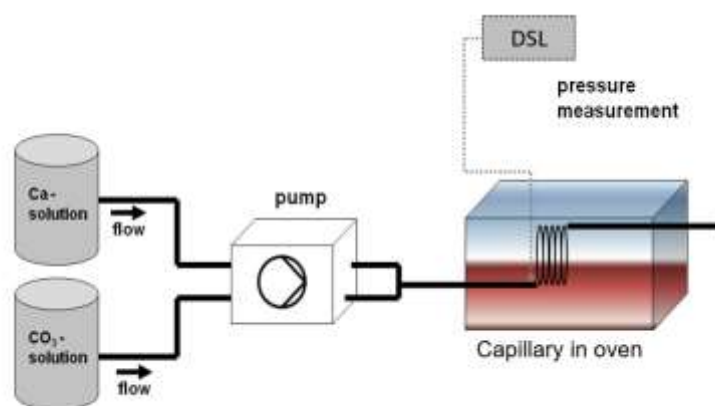


Abbildung 1: Schema DSL-Test für heterogenes Scaling

Normalerweise werden in DSL-Tests durch eine angelegte erhöhte Oberflächentemperatur die Ausfällungen in der Kapillare forciert und eine Druckänderung wird messbar. Der zu erwartende Druckanstieg ist in Abbildung 2 beispielhaft dargestellt. Der Test erfolgt in Dreifachbestimmung.

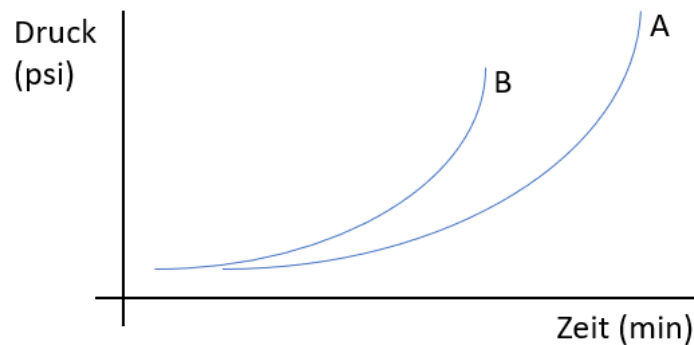


Abbildung 2: Kurven des Druckanstiegs bei (A) einem gut wirksamen, (B) einem weniger gut wirksamen Antiscalant

Es ist ratsam, die Temperatur in den Tests im Vergleich zur Membrananlage zu erhöhen. Niedrige Temperaturen entsprechend den Membrananlagen in der Trinkwasseraufbereitung verzögern die Ausfällungen und können eine zu lange Messdauer verursachen. Alternativ kann die Lösung auch mit Kationen und Anionen des Scalingsalzes und ggf. Antiscalant in einer Lösung angesetzt werden und über die Kapillare zirkuliert werden. Beispielparameter für den Test für Scaling durch CaCO_3 und CaSO_4 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Beispielparameter für den DSL-Test

Ausfällung:	CaCO_3	CaSO_4
Salze:	($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / NaHCO_3)	($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Na_2SO_4)
Temperatur:	25°C	35°C
Konzentration Salz:	33 mM	68 mM
Dosierung Antiscalant:	0.5 ppm	1.0 ppm

Dosiermengen

Die Dosiermengen der Antiscalanten müssen je nach Wasserqualität und Herstellerangaben angepasst werden.

Datenauswertung

Die Bewertung der Antiscalanten erfolgt anhand des Druckanstiegs. Als Endpunkt wird ein Enddruck gewählt, bis zu welchem das System laufen soll. Die Zeit, die benötigt wird, diesen

zu erreichen, kann für den Vergleich der Produkte bewertet werden (Abbildung 3). Je länger die Laufzeit, desto besser ist die Wirkung des Antiscalanten.

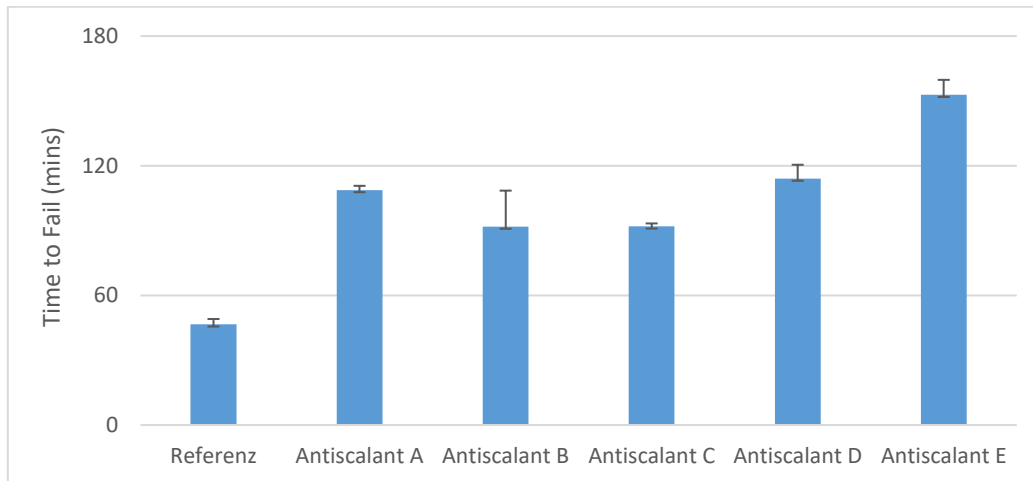


Abbildung 3: Laufzeiten der DSL-Tests mit verschiedenen Antiscalanten bei CaCO_3 -Scaling

Es wird eine Kontrolllösung ohne Antiscalant als Referenz untersucht. Sollte hier keine Ausfällung in angemessener Zeit erfolgen, müssen Temperatur oder Salzkonzentrationen angepasst werden, um die Ausfällungen zu forcieren. Die Versuche mit Antiscalant dauern länger als der Referenzversuch. Die Laufzeit der Versuche mit Antiscalant kann über die Dosiermenge des Antiscalanten reguliert werden, sollte jedoch abgrenzbar sein von der Referenz. Dies muss insbesondere bei niedrigen Antiscalantdosierungen wie in Trinkwasser-Anwendungen beachtet werden.

Reinigung

Im Projekt KonTriSol wurden herkömmliche in dem DSL-System vorgesehene Edelstahlkapillaren verwendet. Die Reinigung nach CaCO_3 -Tests erfolgte mittels HNO_3 (30 Minuten spülen mit anschließender VE-Wasserspülung 30 Minuten). Bei den CaSO_4 -Tests wurde der Enddruck niedriger gewählt, um nicht entfernbare Ablagerungen zu vermeiden und es wurde lediglich mit VE-Wasser gespült (60 min). Wiederholungen innerhalb der Versuche für CaSO_4 wurden in unterschiedlicher Reihenfolge durchgeführt, um eventuelle Einflüsse von entstandenen Ablagerungen auf die Auswertung auszuschließen.

Beschränkungen des DSL-Tests

Nachteilig sind die hohen Anschaffungskosten des DSL-Gerätes. Der DSL-Test wird normalerweise verwendet, um den Einfluss von Wärmetauschern zu simulieren. Die Ausfällungen in Membrananlagen finden aber primär durch Übersättigung statt und so bildet das DSL-System die Fragestellung nicht korrekt ab. Zudem ist das Material der Kapillare standardmäßig

Metall, Tests mit anderem Material sind jedoch prinzipiell möglich. Die DSL-Tests in KonTriSol mit einer Edelstahl-Kapillare ergaben im Vergleich zu Antiscalant-Tests mit einer Crossflow-Membrananlage ein abweichendes Ranking der Wirksamkeit der Antiscalanten.

Steckbrief Testverfahren 4:

Deadend-Membrantest (NF/RO)

- Erfasst Antiscalant-Wirkung auf heterogenes Scaling (Membranoberfläche)
- Einfacher Versuchsaufbau
- Messparameter Permeatfluss

Ziel des Deadend-Membrantests

Mit dem Deadend-Membrantest wird vornehmlich die Wirkung von Antiscalanten auf heterogenes Scaling (hier konkret Scaling auf der Membranoberfläche) erfasst. Mit dem Test kann die Wirksamkeit verschiedener Antiscalanten für Scaling-Salze/Salzmischungen bei einer bestimmten Dosierung vorab bestimmt werden, bevor sie in der UO/NF eingesetzt werden. Es wird leicht übersättigtes Wasser mit Antiscalant in einer gerührten Membrantestzelle filtriert und die Abnahme des Permeatflusses über die Zeit gemessen. Der Vorteil dieses Tests besteht darin, dass er mit einer NF/UO-Membran bei typischen Transmembrandrücken (TMP) durchgeführt werden kann und aufgrund des Deadend-Betriebs weniger Zeit benötigt als der praxisnähere Crossflow-Membrantest.

Aufbau / Durchführung

Die Bewertung des Scaling und der Antiscalant-Wirkung erfolgt in einer gerührten Hochdruck-Membrantestzelle im Deadend-Betrieb, siehe Abbildung 1. Beispiel des Aufbaus:

- Testzelle mit einer Membranfläche (RO/NF) von 14,6 cm², ohne Membranspacer, um den Effekt direkt an der Membran zu erfassen. Durch einen Magnetrührer wird die Konzentrationserhöhung an der Membran (Konzentrationspolarisation) verringert
- Betrieb im Deadend-Modus (kontinuierliche Permeatentnahme) bei konstantem TMP (bspw. über Druckstickstoff)
- Feed 300 mL
- Konstante Temperatur (Raumtemperatur)
- Der Flux wird durch das Gewicht des aufgefangenen Permeats berechnet (überwacht durch eine Waagensoftware)
- Ende des Tests: Bei konstantem Druck wird ein Abfall des Permeatflusses um 50 % als Versuchsende festgelegt

Als Feed werden die Salzlösungen und das entsprechende Antiscalant in die Testzelle gegeben. Die Zelle wird mit Rührer zusammengebaut und dicht verschlossen. Der erforderliche TMP (entsprechend der untersuchten Anwendung der Membranfiltration) wird mit der Stickstoffflasche eingestellt und der Rührer wird eingeschaltet. Das Gewicht des gesammelten Permeats wird kontinuierlich von der Waagensoftware aufgezeichnet.

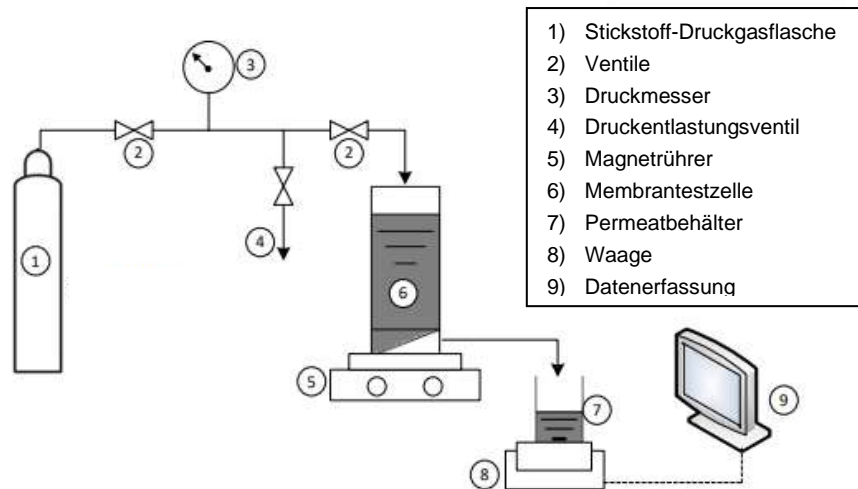


Abbildung 1: Versuchsaufbau für den Deadend-Membrantest zur Antiscalant Wirksamkeit (heterogenes Scaling)

Scaling-Lösungen / Feed

Als Feed werden leicht übersättigte Salzlösungen eingesetzt, um eine Änderung des Permeatflusses innerhalb einer angemessenen Zeit messen zu können. Es können z.B. 25 mM Na₂SO₄ und CaCl₂ für Sulfatscaling ($SI_{\text{Gips}} \approx 0,2$) und 22 mM NaHCO₃ und CaCl₂ für Carbonatscaling ($SI_{\text{Calcit}} \approx 1,06$) verwendet werden. Die Stammlösungen für den Feed (Na₂SO₄ oder NaHCO₃ und CaCl₂) werden durch einen 0,1 µm Cellulose-Nitrat-Filter gefiltert, um ungelöste Partikel zu entfernen. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl oder NaOH eingestellt. Zusammen mit den Salzlösungen wird der jeweilige Antiscalant in den Feed gegeben. Für eine genaue Dosierung der Antiscalanten wird die Verwendung einer Stammlösung mit 1 % Antiscalant empfohlen. Verdünnte Antiscalant-Stammlösungen können ca. 24 Stunden lang (gekühlt) gelagert werden.

Die Antiscalanten können auf Basis der Dosierungsempfehlung des Herstellers verglichen werden oder bei gleicher Dosierung (z.B. auf Basis des Trockensubstanzgehalts). Dosierungsempfehlungen liefern i.d.R. die Hersteller der AS-Produkte, teils auf Grundlage von Software. Für die Dosierung gelten in Deutschland vorgeschriebene Grenzwerte nach §20 Liste der TrinkwV, 2023. Es dürfen max. 2,5 mg/L Phosphonsäuren bzw. Polycarbonsäuren (auf Basis der Trockensubstanz) dosiert werden.

Datenauswertung

Beim Deadend-Membrantest wird die Veränderung des Permeatflusses über die Zeit ausgewertet. Da der Test im Deadend-Betrieb durchgeführt wird, wird der Feed kontinuierlich aufkonzentriert, und ein starkes Scaling tritt normalerweise innerhalb von 2 Stunden auf (auch

wenn Antiscalant dosiert wird). Die Antiscalant-Dosierung bewirkt einen langsameren Rückgang des Permeatflusses im Vergleich zum Versuch ohne Antiscalant (Blank-Versuch). Ein Beispiel für den Vergleich der Antiscalanten RPI 2000 und Ferrofos und den Versuch ohne Antiscalant auf Basis des Permeatflussabfalls in der Deadend-Membranzelle mit einer UO-Membran ist in Abbildung 2 dargestellt. An der Verzögerung des Permeatflussabfalls ist zu erkennen, dass der Antiscalant RPI 2000 in diesem Beispiel am besten wirkt.

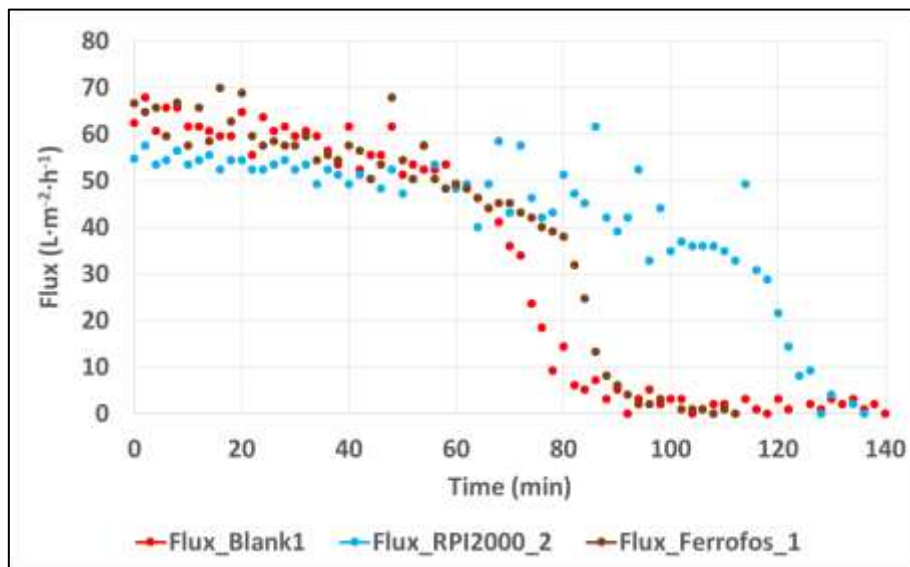


Abbildung 2: Zeitverlauf des Permeatflux in Tests verschiedener Antiscalanten (Dosierung 0,5 mg/L Trockensubstanz) gegen CaSO_4 -Scaling (25 mM Na_2SO_4 & CaCl_2) im Deadend-Membrantest (Membran DuPont CR100, TMP = 25 bar, Raumtemperatur 21 °C)

Die Reproduzierbarkeit des Tests hängt unter anderem von der Empfindlichkeit der Waage zur Messung des Permeatflusses ab. Da im Test sehr starkes heterogenes Scaling ausgelöst wird, ist der Test gut zur Identifikation von Antiscalanten mit hoher Wirksamkeit geeignet. Dagegen ist es schwierig, Antiscalanten mit ähnlicher Wirksamkeit zu bewerten.

Reinigung

Nach Scaling-Versuchen mit Sulfatsalzen wurden alle Teile mit 1%iger EDTA+ 0,1%iger NaOH-Lösung gereinigt; nach Carbonat-Scaling-Versuchen wurde eine 1%ige Citronensäure-Lösung zur Reinigung verwendet. Es wird empfohlen, alle Teile, die mit der Ablagerung in Kontakt kommen, mindestens 15 Minuten lang in die Reinigungslösung zu tauchen. Die Teile sollten dann gründlich mit Reinstwasser gewaschen und vor dem nächsten Versuch getrocknet werden.

Beschränkungen des Deadend-Membrantest

- Die Reproduzierbarkeit des Tests ist abhängig von der Empfindlichkeit der Waage und der Software, die für die Permeaterfassung verwendet wird
- Weniger aussagekräftig für Scaling durch Carbonatsalze im Vergleich zu Sulfatsalzen

- Die Temperatur der verwendeten luftdichten und unter hohem Druck befindlichen Membrantestzelle kann nicht reguliert werden

Steckbrief Testverfahren 5:

Crossflow-Membrantest (NF/RO)

- Erfasst Antiscalant-Wirkung auf homogenes und heterogenes Scaling (Membranoberfläche)
- Aufwändiger Versuchsaufbau
- Messparameter Permeatfluss

Ziel des Crossflow-Membrantests

Der Crossflow-Membrantest untersucht die Wirkung von Antiscalanten auf homogenes Scaling (in Lösung) und heterogenes Scaling (auf der Membranoberfläche). Der Test umfasst den Betrieb einer NF/RO-Anlage im Labor-/Technikumsmaßstab, wobei Flachmembranen in einer Testzelle oder Membranmodule verwendet werden können. Er dient der Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Antiscalanten in unterschiedlichen Dosierungen für das jeweilige Wasser. Der Test stellt weitgehend realistische Bedingungen für den Einsatz von Antiscalanten in realen Membrananlagen nach und erfordert einen hohen Material- und Zeitaufwand. Der Test ist sinnvoll, um praxisnah die Wirksamkeit von Antiscalanten zu überprüfen, welche sich bereits in vorgelagerten Batch-Tests (z.B. Becherglastest, DSL-Test, etc.) als geeignet erwiesen haben. Als Feed wird leicht übersättigtes Wasser (CaCO_3 , CaSO_4) mit und ohne Antiscalant verwendet, und der Rückgang der Permeatflüsse wird verglichen. Der Crossflow-Membrantest kann in Verbindung mit Untersuchungen der Membran nach der Filtration (z. B. Raster-Elektronen-Mikroskopie) zusätzlich detailliertere Einblicke in den jeweiligen Wirkmechanismus des Antiscalanten liefern.

Aufbau / Durchführung

Die Bewertung der Antiscalant-Wirkung wird mit einer im Cross-Flow betriebenen Hochdruck-Membranzelle bzw. mit einem entsprechenden Modul durchgeführt. Beispiel eines Aufbaus:

- Testzelle mit einer Membranfläche (RO/NF) von 140 cm^2 , ohne Membran-Feedspacer, um eine höhere Konzentrationspolarisation an der Membran zu induzieren
- Anlagenbetrieb bei konstantem Transmembrandruck (TMP) im Rezirkulationsmodus (Retentat und Permeat werden zurück in den Feed-Tank geführt)
- Feedvolumen 6 L
- Temperatur konstant $11 \text{ }^\circ\text{C}$ (Trinkwassertemperatur)
- Überströmungsgeschwindigkeit der Membran in der Testzelle $0,1 \text{ ms}^{-1}$
- Testende: Bei konstantem Druck wird die Abnahme des Permeatfluxes von 15% als Testende gesetzt (ggf. auch $> 20\%$)

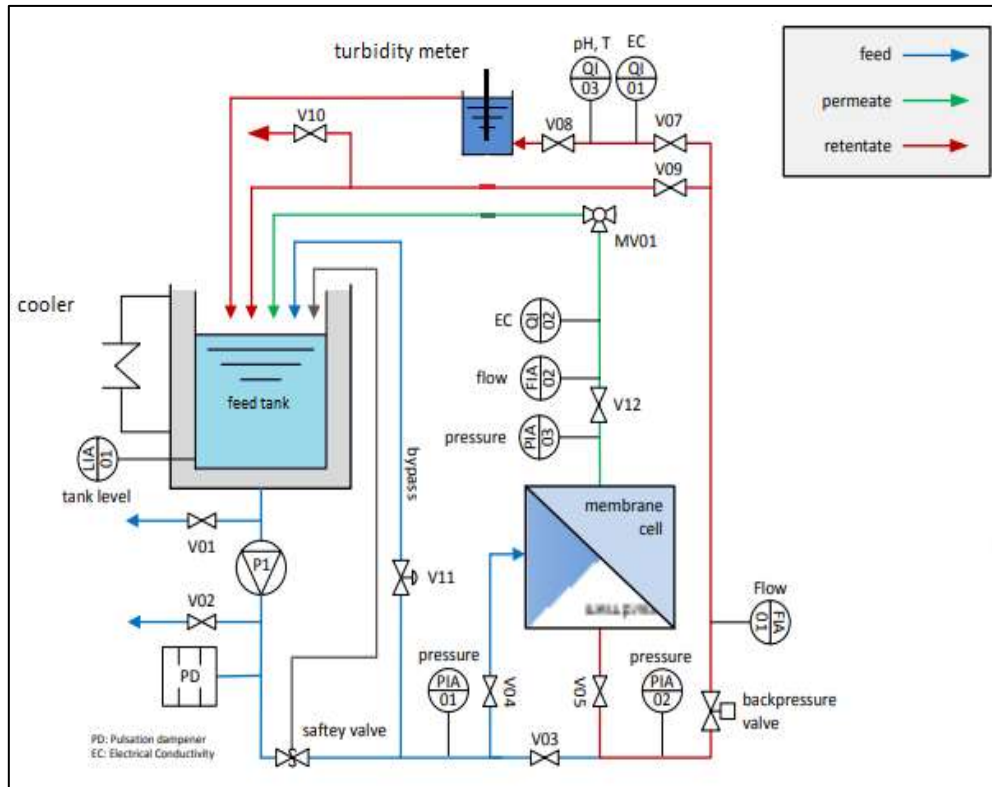


Abbildung 1: Schema einer Versuchsanlage für den Crossflow-Membrantest

Das Schema eines Aufbaus zeigt Abbildung 1. Die Überströmungsgeschwindigkeit hat einen großen Einfluss auf das Einsetzen des Scalings in der Membrananlage. Die Permeabilität wird bei niedriger Überströmungsgeschwindigkeit (vorwiegend heterogenes Scaling) stärker durch Scaling reduziert als bei hoher Überströmungsgeschwindigkeit (vorwiegend homogenes Scaling). Daher wird für die Versuche mit Antiscalanten eine niedrigere Überströmungsgeschwindigkeit ($0,1 \text{ ms}^{-1}$) verwendet.

Scaling-Lösungen / Feed

Die Anlage wird im Rezirkulationsmodus betrieben, um gleichmäßige Zulaufkonzentrationen/ Sättigungswerte aufrechtzuerhalten. Im Feed-Tank werden übersättigte Salzlösungen vorgelegt, um eine Änderung des Permeatflux innerhalb einer angemessenen Zeit feststellen zu können. Es können z.B. $25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ und CaCl_2 für Sulfatscaling ($SI_{\text{Gips}} \approx 0,2$) und 22 mM NaHCO_3 und CaCl_2 für Carbonatscaling ($SI_{\text{Calcit}} \approx 1,06$) verwendet werden. Die Stammlösungen für das Scaling-Experiment (Na_2SO_4 oder NaHCO_3 und CaCl_2) werden durch einen $0,1 \mu\text{m}$ Cellulose-Nitrat-Filter gefiltert, um etwaige ungelöste Partikel zu entfernen. Anschließend wird der pH-Wert mit HCl oder NaOH auf pH 7 eingestellt. Zusammen mit den Salzlösungen wird das jeweilige Antiscalant in den Feed gegeben. In der Literatur gibt es Hinweise darauf, dass Antiscalanten mit dem Calcium-Ion Komplexe bilden könnten. Daher wird empfohlen, das Antiscalant erst kurz vor Beginn der Filtration mit den Natrium- und Calciumsalzlösungen zu

kombinieren. Höhere Dosierungen von Antiscalanten sind normalerweise mit längeren Versuchszeiten verbunden.

Für eine genaue Dosierung der Antiscalanten wird die Verwendung einer Stammlösung mit 1 % Antiscalant empfohlen. Verdünnte Antiscalant-Stammlösungen können ca. 24 Stunden lang (gekühlt) gelagert werden.

Die Antiscalanten können auf Basis der Dosierungsempfehlung des Herstellers verglichen werden oder bei gleicher Dosierung (z.B. auf Basis des Trockensubstanzgehalts). Dosierungsempfehlungen liefern i.d.R. die Hersteller der AS-Produkte, teils auf Grundlage von Software. Für die Dosierung gelten in Deutschland vorgeschriebene Grenzwerte nach §20 Liste der TrinkwV, 2023. Es dürfen max. 2,5 mg/L Phosphonsäuren bzw. Polycarbonsäuren (auf Basis der Trockensubstanz) dosiert werden.

Datenauswertung

Da die Anlage bei konstantem Druck betrieben wird, wird die Veränderung des Permeatflux (Permeatfluss bezogen auf Membranfläche) über die Zeit beobachtet. Normalerweise entspricht eine Abnahme des Permeatflux um 10-15 % der Induktionszeit des Rührbechertests. Das bedeutet, dass nach diesem Punkt die Keimbildung abgeschlossen ist und die Kristalle weiterwachsen, was zu einer weiteren Permeatfluxabnahme mit der Zeit führt. Allerdings ist die Bewertung von Antiscalanten bei einem Membrantest unter Crossflow-Betrieb aufgrund der unterschiedlichen Hemmmechanismen der Antiscalanten komplex. In einigen Fällen gibt es kombinierte Mechanismen der Inhibierung (Threshold-Effekt, gefolgt von Kristalldeformation oder Dispersion), sodass die Beobachtung der 15% Flux-Abnahme allein nicht ausreicht, um die Wirkung des Antiscalant-Produktes zu bewerten. Der Versuch wird 10 Stunden lang durchgeführt, und die Permeatflux-Stabilisierung mit Antiscalant wird mit dem Permeatflux im Versuch ohne Antiscalant verglichen. Ein Abfall des Permeatflux um 30-50 % ist ein klares Anzeichen, dass der Antiscalant nicht wirkt.

Es wird empfohlen, geringe Dosierungen von Antiscalanten zu verwenden (z. B. 0,5 ppm Trockenmassegehalt), um verschiedene Produkte effektiv vergleichen zu können. Zusätzlich kann die Messung der Trübungs- und Leitfähigkeitswerte im Retentat, je nach Empfindlichkeit der Messungen, die frühere Erfassung des Scaling ermöglichen. Obwohl die mittlere Aufenthaltsdauer der Lösung in der Praxis viel geringer ist als im vorgeschlagenen Aufbau, kann die Situation in der Versuchsanlage als Worst-Case-Szenario hinsichtlich des Auftretens von Scaling angesehen werden.

Ein Beispiel für einen Vergleich verschiedener Antiscalanten basierend auf dem Permeatflux-Abfall in der beschriebenen Membranzelle mit RO-Membran ist in Abbildung 2 dargestellt. Es

ist zu erkennen, dass der Antiscalant auf Basis von Polyacrylsäure (PAA) am besten wirkt (beste Stabilisierung des Permeatflux).

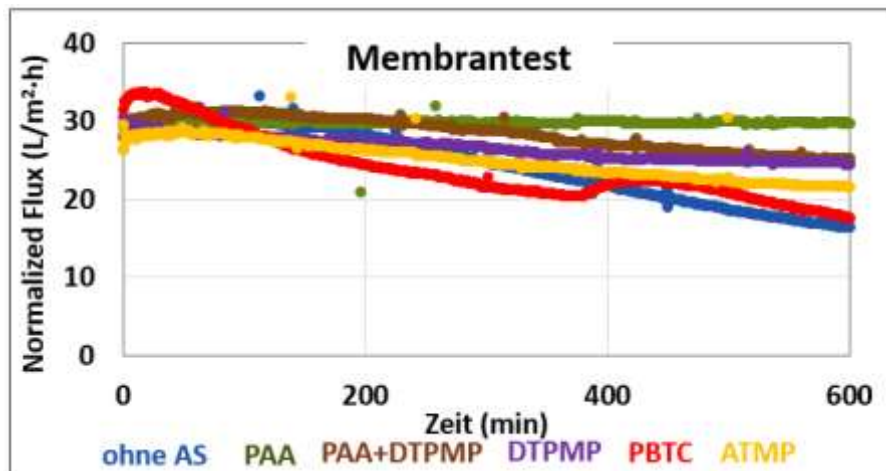


Abbildung 2: Zeitverlauf des Permeatflux mit verschiedener Antiscalants (technische Produkte auf Basis verschiedener Wirkstoffe, Dosierung 0,5 mg/L Trockensubstanz) mit Calciumsulfatlösung (25 mM Na₂SO₄ & CaCl₂) in der Membrananlage im Rezirkulationsmodus (Flachmembran DuPont CR100, TMP = 25 bar, T = 11 °C); Normalized Flux: geringe Abweichungen des Startwertes zur Vergleichbarkeit arithmetisch korrigiert

Die Experimente in der Versuchsanlage werden hauptsächlich dazu verwendet, das Ranking der Wirksamkeit verschiedener Antiscalanten z.B. aus Becherglas-Tests zu überprüfen. Ein tieferes Verständnis für die Wirkungsweise der Antiscalanten kann durch Versuche mit unterschiedlichen Dosierungen, gefolgt von einer Untersuchung der Membran (z.B. REM-Bilder) gewonnen werden.

Reinigung

Säure oder saure Reiniger nach Anwendungsempfehlung für CaCO₃, Rezirkulierung, anschließendes ausreichendes Spülen der Anlage bis zum Erreichen des Ausgangs-pH-Wertes des Wassers.

Beschränkungen des Crossflow-Membrantests

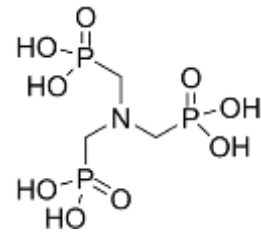
- Abweichend von realen Anlagen wird das Wasser rezirkuliert, daher Überschätzung des Bedarfs an Antiscalant
- Aufwändiger Versuchsaufbau
- Lange Versuchsdauer (ca. 10 Stunden)

Steckbrief Antiscalant: ATMP-basiert (Aminotrimethylenphosphonsäure)

Wirkstoff

ATMP, Aminotrimethylenphosphonsäure

Molekülmasse 299 g/mol



Analytik – Methodenverfügbarkeit

- Messmethode verfügbar und etabliert
- IC-ICP-MS und IC-ESI-TOF bzw. im Spurenbereich IC-ESI-MS/MS

Wirksamkeit gegen Carbonat-Scaling

- Sehr wirksam gegen Carbonatscaling, Wirkung schon bei niedriger Dosierung (z.B. 0,5 mg TS/L)

Wirksamkeit gegen Sulfat-Scaling

- Geeignet gegen Sulfatscaling bei höheren Dosierungen (z. B. ab 1 mg TS/L) durch Keimbildungshemmung

Wirkung als Precursor für unerwünschte AMPA-Bildung

- AMPA kann bei der Reaktion mit den Desinfektionsmitteln Chlor, Chlordioxid und Ozon aus dem Wirkstoff ATMP gebildet werden
- Das AMPA-Bildungspotential bei ATMP ist tendenziell höher als bei DTPMP

Oxidative Abbaubarkeit

- sehr reaktiv mit Ozon, Hydroxyl- und Sulfatradikalen
- gut abbaubar in der Ozonung

(Öko-)Toxikologie

Um den Antiscalantwirkstoff ATMP und das technische Produkt mit dem Wirkstoff ökotoxikologisch umfassend zu charakterisieren, wurde eine breitgefächerte Biotestbatterie angewandt. Diese Biotestbatterie deckt sowohl die akut toxischen Wirkungen auf Stellvertreterorganismen (Alge, Daphnie, Fisch) und eukaryotische Zellen, als auch Mechanismus-spezifische Endpunkte (endokrine, mutagene und gentoxische Wirkung) ab (siehe Tabelle 1).

Tabelle 23: Ökotoxikologische Charakterisierung des Antiscalant Wirkstoffes ATMP und eines technischen Produktes. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung kann dem Abschlussbericht des Projekt KonTriSol entnommen werden. Die getesteten Konzentrationen beziehen sich auf den gemessenen Wirkstoffgehalt der Probe.

Biotest	Durchführung angelehnt an folgende Guideline*	ATMP Wirkstoff		ATMP technisches Produkt	
		Getestete Konzentrationen	EC/IC50	Getestete Konzentrationen	EC/IC50
Algenwachstumshemmtest (<i>Raphidocelis subcapitata</i>)	DIN EN ISO 8692 (2012)	32,445 mg/L – 0,506 mg/L	8,56 mg/L	29,138 mg/L – 0,455 mg/L	7,52 mg/L
Daphnien Immobilisationstest (<i>Daphnia magna</i>)	OECD 202 (2004)	824 mg/L- 51,50 mg/L	Keine signifikanten akuten toxischen Effekte	740 mg/L- 46,25 mg/L	Keine signifikanten akuten toxischen Effekte
Akuter Fischembryotoxizitätstest (verlängert bis 120 hpf) (<i>Danio rerio</i>)	DIN EN ISO 15088 (2009)	927 mg/L- 57,94 mg/L	Keine signifikanten akuten toxischen Effekte	832,50 mg/L – 52,03 mg/L	Keine signifikanten akuten toxischen Effekte
Zytotoxizität, MTT-Test (HepG2- und U2OS-Zellen)	DIN EN ISO 10993-5 (2009)	Höchstkonzentration: 103 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 92,5 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Endokrine Wirkung, ER/AR/anti-ER/anti-AR CALUX® (U2OS-Zellen)	ERα-CALUX®: ISO 19040-3 (2018)	Höchstkonzentration: 103 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 92,5 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Mutagene/Genotoxische Wirkung: Ames-Fluktuationstest (<i>Salmonella typhimurium</i> , Stämme TA98 und TA100 ± S9) Mikrokerntest (HepG2- Zellen)	Ames-Test: ISO 11350 (2012) Mikrokerntest: OECD-Richtlinie Nr. 487	Höchstkonzentration: 103 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 92,5 mg/L	Keine signifikanten Effekte

Rückhalt in Membranfiltration (RO / NF)

- Rückhalt an UO-Membran (99,3 % NaCl-Rückhalt): 99,69 % ca. 2,5 log-Stufen
- Rückhalt an NF-Membran (97 % NaCl-Rückhalt): 99,66 % ca. 2,5 log-Stufen
- Rückhalt an NF-Membran (20-40 % NaCl-Rückhalt): 98,71 % ca. 1,9 log-Stufen

* Bestimmung im Laborteststand mit Flachmembranen (Feedkonzentration Wirkstoff: 1 mg/L, Flux: 21 L/m²/h, Überströmung: 0,2 m/s, Ausbeute 1 %, Wassermatrix Karlsruher Leitungswasser, Temperatur 10-12 °C). Rückhalt hängt von diversen Faktoren (Versuchsbedingungen, Wassermatrix, Flux, Ausbeute, etc.) ab und kann je nach Versuchsbedingung abweichen.

Hinweise/Anmerkungen

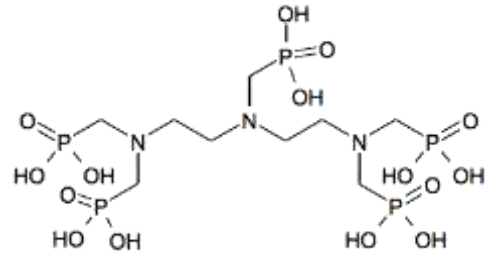
- Handelsprodukte können neben dem Nennwirkstoff phosphorhaltige Nebenbestandteile aufweisen. Diese sind z.T. strukturell ähnlich zum Nennwirkstoff und sind auf im Herstellungsprozess nicht umgesetzte Ausgangsstoffe oder auf Zwischenprodukte aus unvollständig abgelaufenen Reaktionen bzw. Nebenprodukte aus Konkurrenz-Reaktionen während der Synthese zurückzuführen.
- ATMP ist schlecht an Aktivkohle adsorbierbar

Steckbrief Antiscalant: DTPMP-basiert Diethylentriaminpenta(methylen-phosphonsäure)

Wirkstoff

DTPMP Diethylentriaminpenta(methylen-phosphonsäure)

Molekülmasse 573,2 g/mol



Analytik – Methodenverfügbarkeit

- Messmethode verfügbar und etabliert
- IC-ICP-MS und IC-ESI-TOF bzw. im Spurenbereich IC-ESI-MS/MS

Wirksamkeit gegen Karbonat-Scaling

- Weniger wirksam als ATMP gegen Karbonatscaling (geringe keimbildungshemmende Wirkung)

Sulfat-Scaling

- Geeignet gegen Sulfatscaling bei höheren Dosierungen (z.B. ab 1 mg TS/L)
- Mittelmäßige Wirkung

Wirkung als Precursor für unerwünschte AMPA-Bildung

- AMPA kann bei der Reaktion mit den Desinfektionsmitteln Chlor, Chlordioxid und Ozon aus dem Wirkstoff DTPMP gebildet werden
- Das AMPA-Bildungspotential bei DTPMP ist tendenziell niedriger als bei ATMP

Oxidative Abbaubarkeit

- sehr reaktiv mit Ozon, Hydroxyl- und Sulfatradikalen
- gut abbaubar in der Ozonung

(Öko-)Toxikologie

Um den Antiscalantwirkstoff DTPMP und das technische Produkt mit dem Wirkstoff ökotoxikologisch umfassend zu charakterisieren, wurde eine breitgefächerte Biotestbatterie angewandt. Diese Biotestbatterie deckt sowohl die akut toxischen Wirkungen auf Stellvertreterorganismen (Alge, Daphnie, Fisch) und eukaryotische Zellen, als auch Mechanismus-spezifische Endpunkte (endokrine, mutagene und gentoxische Wirkung) ab (siehe Tabelle 1).

Tabelle 24: Ökotoxikologische Charakterisierung des Antiscalant Wirkstoffes DTPMP und eines technischen Produktes. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung kann dem Abschlussbericht des Projekt KonTriSol entnommen werden. Die getesteten Konzentrationen beziehen sich auf den gemessenen Wirkstoffgehalt der Probe. *Wert ist extrapoliert, da er oberhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs liegt.

Biotest	Durchführung angelehnt an folgende Guideline*	DTPMP Wirkstoff		DTPMP technisches Produkt	
		Getestete Konzentrationen	EC/IC50	Getestete Konzentrationen	EC/IC50
Algenwachstumshemmtest (<i>Raphidocelis subcapitata</i>)	DIN EN ISO 8692 (2012)	0,599 mg/L – 0,009 mg/L	0,25 mg/L	0,382 mg/L – 0,006 mg/L	0,14 mg/L
Daphnien Immobilisationstest (<i>Daphnia magna</i>)	OECD 202 (2004)	1064 mg/L – 6,7 mg/L	>11000 mg/L *	670 mg/L-40 mg/L	>2500 mg/L *
Akuter Fischembryotoxizitätstest (verlängert bis 120 hpf) (<i>Danio rerio</i>)	DIN EN ISO 15088 (2009)	1197 mg/L – 75 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte	764 mg/L – 47,7 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte
Zytotoxizität, MTT-Test (HepG2- und U2OS-Zellen)	DIN EN ISO 10993-5 (2009)	Höchstkonzentration: 133 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 84,9 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Endokrine Wirkung, ER/AR/anti-ER/anti-AR CALUX® (U2OS-Zellen)	ERα-CALUX®: ISO 19040-3 (2018)	Höchstkonzentration: 133 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 84,9 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Mutagene/Genotoxische Wirkung: Ames-Fluktuationstest (<i>Salmonella tryphimurium</i> , Stämme TA98 und TA100 ± S9) Mikrokerntest (HepG2-Zellen)	Ames-Test: ISO 11350 (2012) Mikrokerntest: OECD-Richtlinie Nr. 487	Höchstkonzentration: 133 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 84,9 mg/L	Keine signifikanten Effekte

Rückhalt in Membranfiltration (RO / NF)

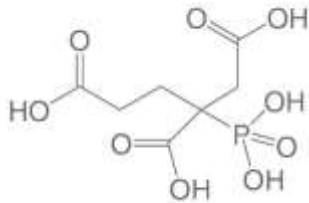
- Rückhalt an UO-Membran (99,3 % NaCl-Rückhalt): 99,91 % ca. 3,1 log-Stufen
- Rückhalt an NF-Membran (97 % NaCl-Rückhalt): 99,86 % ca. 2,9 log-Stufen
- Rückhalt an NF-Membran (20-40 % NaCl-Rückhalt): 99,20 % ca. 2,1 log-Stufen

* Bestimmung im Laborteststand mit Flachmembranen (Feedkonzentration Wirkstoff: 1 mg/L, Flux: 21 L/m²/h, Überströmung: 0,2 m/s, Ausbeute 1 %, Wassermatrix Karlsruher Leitungswasser, Temperatur 10-12 °C). Rückhalt hängt von diversen Faktoren (Versuchsbedingungen, Wassermatrix, Flux, Ausbeute, etc.) ab und kann je nach Versuchsbedingung abweichen.

Hinweise/Anmerkungen

- Handelsprodukte können neben dem Nennwirkstoff phosphorhaltige Nebenbestandteile aufweisen. Diese sind z.T. strukturell ähnlich zum Nennwirkstoff und sind auf im Herstellungsprozess nicht umgesetzte Ausgangsstoffe oder auf Zwischenprodukte aus unvollständig abgelaufenen Reaktionen bzw. Nebenprodukte aus Konkurrenz-Reaktionen während der Synthese zurückzuführen.
- DTPMP ist schlecht an Aktivkohle adsorbierbar

Steckbrief Antiscalant: PBTC-basiert (2-Phosphonbutan-1,2,4-tricarbonsäure)



Wirkstoff

PBTC 2-Phosphonbutan-1,2,4-tricarbonsäure

Molekülmasse 270,13 g/mol

Analytik – Methodenverfügbarkeit

- Messmethode verfügbar und etabliert
- IC-ICP-MS und IC-ESI-TOF bzw. im Spurenbereich IC-ESI-MS/MS

Wirksamkeit gegen Karbonat-Scaling

- Sehr wirksam gegen Karbonatscaling

Sulfat-Scaling

- Geringe Wirksamkeit gegen Sulfatscaling

Wirkung als Precursor für unerwünschte AMPA-Bildung

- Aus strukturellen Gründen ist aus PBTC keine AMPA-Bildung möglich (Stickstoff – freies Antiscalant)

Oxidative Abbaubarkeit

- mäßig reaktiv mit Hydroxyl- und Sulfatradikalen, daher mäßig abbaubar mittels UV/Per-sulfat oder UV/H₂O₂ (AOP-Verfahren)
- nicht reaktiv mit Ozon, daher schlecht abbaubar in der Ozonung

(Öko-)Toxikologie

Um den Antiscalantwirkstoff PBTC und das technische Produkt mit dem Wirkstoff ökotoxikologisch umfassend zu charakterisieren, wurde eine breitgefächerte Biotestbatterie angewandt. Diese Biotestbatterie deckt sowohl die akut toxischen Wirkungen auf Stellvertreterorganismen

(Alge, Daphnie, Fisch) und eukaryotische Zellen, als auch Mechanismus-spezifische Endpunkte (endokrine, mutagene und gentoxische Wirkung) ab (siehe Tabelle 1).

Tabelle 25: Ökotoxikologische Charakterisierung des Antiscalant Wirkstoffes PBTC und eines technischen Produktes. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung kann dem Abschlussbericht des Projekt KonTriSols entnommen werden. Die getesteten Konzentrationen beziehen sich auf den gemessenen Wirkstoffgehalt der Probe. *Wert ist extrapoliert, da er oberhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs liegt.

Biotest	Durchführung angelehnt an folgende Guideline*	PBTC Wirkstoff		PBTC technisches Produkt	
		Getestete Konzentrationen	EC/IC50	Getestete Konzentrationen	EC/IC50
Algenwachstumshemmtest (<i>Raphidocelis subcapitata</i>)	DIN EN ISO 8692 (2012)	896 mg/L- 16,8 mg/L	75,87 mg/L	904 mg/L – 16,95 mg/L	93,93 mg/L
Daphnien Immobilisationstest (<i>Daphnia magna</i>)	OECD 202 (2004)	896 mg/L - 56 mg/L	>1200 mg/L*	904 mg/L - 56,5 mg/L	>1100 mg/L*
Akuter Fischembryotoxizitätstest (verlängert bis 120 hpf) (<i>Danio rerio</i>)	DIN EN ISO 15088 (2009)	1008 mg/L - 63 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte	1017 mg/L - 63,5 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte
Zytotoxizität, MTT-Test (HepG2- und U2OS-Zellen)	DIN EN ISO 10993-5 (2009)	Höchstkonzentration: 112 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 113 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Endokrine Wirkung, ER/AR/anti-ER/anti-AR CALUX® (U2OS-Zellen)	ERα-CALUX®: ISO 19040-3 (2018)	Höchstkonzentration: 112 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 113 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Mutagene/Genotoxische Wirkung: Ames- Fluktuations-test (<i>Salmonella typhimurium</i> , Stämme TA98 und TA100 ± S9) Mikrokerntest (HepG2-Zellen)	Ames-Test: ISO 11350 (2012) Mikrokerntest: OECD-Richtlinie Nr. 487	Höchstkonzentration: 112 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: 113 mg/L	Keine signifikanten Effekte

Rückhalt in Membranfiltration (RO / NF)

- Rückhalt an UO-Membran (99,3 % NaCl-Rückhalt): 99,64 % ca. 2,4 log-Stufen

- Rückhalt an NF-Membran (97 % NaCl-Rückhalt): 99,60 % ca. 2,4 log-Stufen
- Rückhalt an NF-Membran (20-40 % NaCl-Rückhalt): 98,27 % ca. 1,8 log-Stufen

** Bestimmung im Laborteststand mit Flachmembranen (Feedkonzentration Wirkstoff: 1 mg/L, Flux: 21 L/m²/h, Überströmung: 0,2 m/s, Ausbeute 1 %, Wassermatrix Karlsruher Leitungswasser, Temperatur 10-12 °C). Rückhalt hängt von diversen Faktoren (Versuchsbedingungen, Wassermatrix, Flux, Ausbeute, etc.) ab und kann je nach Versuchsbedingung abweichen.*

Hinweise/Anmerkungen

- Handelsprodukte können neben dem Nennwirkstoff phosphorhaltige Nebenbestandteile aufweisen. Diese sind z.T. strukturell ähnlich zum Nennwirkstoff und sind auf im Herstellungsprozess nicht umgesetzte Ausgangsstoffe oder auf Zwischenprodukte aus unvollständig abgelaufenen Reaktionen bzw. Nebenprodukte aus Konkurrenz-Reaktionen während der Synthese zurückzuführen.
- PBTC ist schlecht an Aktivkohle adsorbierbar

Steckbrief Antiscalant: Polyacrylsäure-basiert

Wirkstoff

PAA Polyacrylsäure

Als Antiscalant-Wirkstoff werden PAA mit mittleren Molekülmassen in der Größenordnung von 1000 Da bis 10.000 Da eingesetzt. Die Produkte können jedoch eine sehr breite Molmassenverteilung aufweisen.

Analytik – Methodenverfügbarkeit

- Messmethode wurde im Ansatz entwickelt, bedarf jedoch weiterer Optimierung
- IC-ICP-MS und IC-ESI-TOF bzw. im Spurenbereich IC-ESI-MS/MS

Wirksamkeit gegen Karbonat-Scaling

- Geringe Keimbildungshemmung bei niedriger Dosierung (0,5 mg TS/L), aber gute Dispersion
- Leicht verbesserte Hemmung bei höherer Dosierung (1 mg TS/L), aber sehr gute Dispersion

Sulfat-Scaling

- Gute Wirksamkeit gegen Sulfatablagerungen bei niedriger Dosierung (0,5 mg TS/L), hauptsächlich aufgrund der Dispersion
- Sehr gute Hemmung der Sulfatkeimbildung bei höherer Dosierung von 1 mg TS/L

Wirkung als Precursor für unerwünschte AMPA-Bildung

- Keine AMPA-Bildung möglich, da P– freies Antiscalant

(Öko-)Toxikologie

Um den Antiscalantwirkstoff PAA und das technische Produkt mit dem Wirkstoff ökotoxikologisch umfassend zu charakterisieren, wurde eine breitgefächerte Biotestbatterie angewandt. Diese Biotestbatterie deckt sowohl die akut toxischen Wirkungen auf Stellvertreterorganismen (Alge, Daphnie, Fisch) und eukaryotische Zellen, als auch Mechanismus-spezifische Endpunkte (endokrine, mutagene und gentoxische Wirkung) ab (siehe Tabelle 1).

Tabelle 26: Ökotoxikologische Charakterisierung des Antiscalant Wirkstoffes Polyacrylsäure und eines technischen Produktes mit diesem Wirkstoff. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsdurchführung kann dem Abschlussbericht des Projekt KonTriSol entnommen werden. Die getesteten Konzentrationen beziehen sich auf den errechneten Wirkstoffgehalt der Probe nach stöchiometrischer Titration mit Calcium. *Wert ist extrapoliert, da er oberhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs liegt.

Biotest	Durchführung angelehnt an folgende Guideline*	Polyacrylsäure Wirkstoff		Polyacrylsäure technisches Produkt 1		Polyacrylsäure technisches Produkt 2	
		Getestete Konzentrationen	EC/IC50	Getestete Konzentrationen	EC/IC50	Getestete Konzentrationen	EC/IC50
Algenwachstumshemmtest <i>(Raphidocelis subcapitata)</i>	DIN EN ISO 8692 (2012)	1152,8 mg/L - 16,95 mg/L	481 mg/L	1152,8 mg/L - 16,95 mg/L	>1500 mg/L*	976 mg/L - 18,3 mg/L	254,10 mg/L
Daphnien Immobilisationstest <i>(Daphnia magna)</i>	OECD 202 (2004)	576,4 mg/L - 18,01 mg/L	59,69 mg/L	576,4 mg/L - 18,01 mg/L	129,2 mg/L	976 mg/L - 61 mg/L	461,31 mg/L
Akuter Fischembryotoxizitätstest (verlängert bis 120 hpf) <i>(Danio rerio)</i>	DIN EN ISO 15088 (2009)	1296,9 mg/L - 81,06 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte	1296,9 mg/L - 81,06 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte	1098 mg/L - 68,63 mg/L	Keine signifikanten akut-toxischen Effekte
Zytotoxizität, MTT-Test (HepG2- und U2OS-Zellen)	DIN EN ISO 10993-5 (2009)	Höchstkonzentration: 144,1 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: ca. 144,1 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: ca. 122 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Endokrine Wirkung, ER/AR/anti-ER/anti-AR CALUX® (U2OS-Zellen)	ERα-CALUX®: ISO 19040-3 (2018)	Höchstkonzentration: 144,1 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: ca. 144,1 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: ca. 122 mg/L	Keine signifikanten Effekte
Mutagene/Genotoxische Wirkung: Ames-Fluktuationstest (<i>Salmonella typhimurium</i> , Stämme TA98 und TA100 ± S9) Mikrokerntest (HepG2-Zellen)	Ames-Test: ISO 11350 (2012) Mikrokerntest: OECD-Richtlinie Nr. 487	Höchstkonzentration: 144,1 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: ca. 144,1 mg/L	Keine signifikanten Effekte	Höchstkonzentration: ca. 122 mg/L	Keine signifikanten Effekte

Rückhalt in Membranfiltration (RO / NF)

- Kleinere Acrylsäuremoleküle durchdringen bevorzugt die Membran
- Rückhalt des derzeit quantifizierbaren Acrylats (Acrylsäureeinheiten 1-7, 160- 590 Da) an:
 - UO-Membran (99,3 % NaCl-Rückhalt): 99,68 % ca. 2,5 log-Stufen
 - NF-Membran (97 % NaCl-Rückhalt): 99,62 % ca. 2,4 log-Stufen
 - NF-Membran (20-40 % NaCl-Rückhalt): 94,83 % ca. 1,3 log-Stufen
- Tatsächlicher Rückhalt unter Berücksichtigung von Molekülen mit Acrylsäureeinheiten > 7 ist höher

Hinweise/Anmerkungen

- Kurzkettige PAA-Moleküle im Produkt tragen nicht zur Inhibition des Scalings bei und sind darüber hinaus bioverfügbar. Diese Eigenschaften sind für die Produkte kontraproduktiv.