

# WavE

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Sven-Uwe Geißen, TU Berlin

## WavE-Querschnittsthema: Salze und Reststoffe

WavE Statusseminar

17.-18.04.2018, Frankfurt a.M.

BETREUT VOM



**PTKA**  
**Projektträger Karlsruhe**  
Karlsruher Institut für Technologie

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# Inhalt

- I. Einführung in das Querschnittsthema „Salze und Reststoffe“
- II. Technologieportfolio
- III. Analytik in Konzentraten
- IV. Rechtliche Aspekte im Umgang mit Konzentraten
- V. Aussicht

# Einführung

- Bei der Wasserwiederverwendung sind Salze und Reststoffe – neben dem aufbereiteten Wasser – der zweite große Stoffstrom.
- Gemeinsame Interessen im Querschnittsthema:
  - Technologieportfolio zur Aufbereitung und Einengung von Konzentraten
  - Analytik in Konzentraten und Prozesssteuerung und -überwachung in Konzentratströmen
  - Störstoffentfernung und Wertstoffrückgewinnung aus Konzentraten (Organik, Anorganik)
  - Verwertung und Entsorgung von Reststoffen
    - Verwertungs- und Entsorgungswege
    - Genehmigungsrechtliche Aspekte

# Einführung



## PAkmem

- Internationaler Zusammenhang

Außerordentlich wichtig für Wasserversorgung in allen ariden Gebiete =>  
Brack- und Meerwasser

# Definition Konzentrate/Superkonzentrate

- *Konzentrate:*  
Stoffströme aus Aufbereitungsverfahren zur Wasserwiederverwendung hauptsächlich mit erhöhten Gehalten an Salzen (Organik und Schwermetallen)
- *Superkonzentrate:*  
Konzentrate mit Salzkonzentration  $> 8\%$  (80 g/L) bzw. einem osmotischen Druck  $> 8\%$  NaCl-Gehalt (Konzentrat nach der Umkehrosmose).



# Technologieportfolio



# Analytik in Konzentraten

# Herausforderungen der Analytik

Herausforderungen bei der Analytik in Konzentraten:

- hoher Anteil an anorganischem Kohlenstoff im Verhältnis zum organische Kohlenstoff (Summenparameter)

*Hinweis: Lösungen für TOC-Messungen bei hohen Salzgehalten, DVGW- Technologiezentrum Wasser (TZW), Dr. Oliver Happel (WavE-Projekt Re-Salt)*

- komplexe Probenmatrix
- gegenüber Wasser veränderte Stoffeigenschaften

→ Umfrage zur Konzentratanalytik unter den WavE-Partnern

→ Ausarbeitung eines Ergebnisberichts zur Konzentratanalytik




# Bewertung der Matrixanfälligkeit

Gruppe	Parameter	Analyseverfahren	Matrix-Anfälligkeit
org. Summenparameter	TOC	TOC-Analysator	+ / ++
	DOC	TOC-Analysator, LC-OCD	+ / ++
	CSB	CSB-Analysator, Küvettentest	+
anorg. Summenparameter	TIC	TOC-Analysator	+ / ++
N-/P-Verbindungen	Stickstoff-Ionen	FIA, Küvettentest	+
	ortho-Phosphat		
	Gesamtstickstoff	CLD-Analysator, Küvettentest	o / +
	Gesamtphosphor	ICP-OES (als Element), Küvettentest	+
Anionen	Cl, SO <sub>4</sub> , usw.	IC	o / +
Kationen	Mg, Ca, Fe, usw.	ICP-OES, AAS	o / +

Legende: o erfordert **keine gesteigerte** Aufmerksamkeit bei Probenbehandlung und Analyse gegenüber „normalen“ Proben  
+ erfordert **gesteigerte** Aufmerksamkeit bei der Probenvorbereitung und Analyse  
++ erfordert **hohe** Aufmerksamkeit bei der Probenvorbereitung und Analyse, ggf. Methodenmodifikation notwendig

# Ergebnisbericht

**WavE**

Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik  
Institut für Technischen Umweltschutz 

**Ergebnisbericht – Analytik in Konzentraten**

WavE Querschnittsthema: Salze und Reststoffe

Fachlicher Betreuer: Prof. Geißen, TU Berlin

**Einleitung**

Zu den gemeinsamen Interessen verschiedener Projekte der BMBF-Fördermaßnahme WavE im Rahmen des Querschnittsthemas „Salze und Reststoffe“ werden u.a. die Analytik in Konzentraten sowie Parameter zur Prozesssteuerung und Überwachung in Konzentratströmen gezählt. Um die Herausforderungen bei der Analytik von Konzentraten sicher, verlässlich und zwischen den WavE-Projekten vergleichbar durchführen zu können, wurden von den teilnehmenden Projekten Fragebögen zu den Themen „Labor-Analyseverfahren mit Einschätzung der Zuverlässigkeit“ und „Analyseverfahren zur Prozessüberwachung mit Einschätzung der Zuverlässigkeit“ ausgefüllt. Im Folgenden werden die Fragebögen ausgewertet und Lösungsvorschläge für die Herausforderungen der Konzentratanalytik formuliert.

**Hintergrund**

Konzentrate kommen aus der Aufbereitung von Prozesswässern und enthalten Komponenten aus der Produktion sowie Zusatzstoffe aus der Wasseraufbereitung. In den Konzentraten kommt es zu einer Anreicherung von Organik, Salzen und Metallen sowie weiteren Komponenten. In Abhängigkeit von den aufzubereitenden Abwässern und den Prozessschritten der Konzentratbehandlung können sich unterschiedliche Zusammensetzungen in Bezug auf das Verhältnis von organischen und anorganischen Komponenten ergeben.

Herausforderungen bei der Analytik können z.B. durch einen hohen Anteil an anorganischem Kohlenstoff im Verhältnis zum organischen Kohlenstoff (Summenparameter), eine komplexe Probenmatrix oder gegenüber Wasser veränderte Stoffeigenschaften verursacht werden.

**Allgemeine Herausforderungen bei der Analytik von Konzentraten**


In Konzentraten liegen oft deutlich höhere Konzentrationen vor, als die durch die Messbereiche der Analysegeräte abgedeckten Konzentrationsbereiche. Auch können die Stoffeigenschaften (Viskosität, Dichte) deutlich erhöht sein. Dadurch und durch Matrixeffekte sind häufig hohe Verdünnungen notwendig, sodass u.U. die unteren Messbereiche des zu bestimmenden Analyts nicht ausreichen.

Aus den oft notwendigen sehr hohen Verdünnungen bei der Analytik von Konzentraten kann ein großer Einfluss der Verdünnungsfaktoren auf die Ergebnisberechnung entstehen.

**Bewertung der Matrixanfälligkeit verschiedener Analyseverfahren**

In Tabelle 1 werden Analyseverfahren, die im Rahmen des Querschnittsthemas „Salze und Reststoffe“ mehrfach verwendet werden mit der Bewertung ihrer Matrixanfälligkeit bei der

**WavE**

Fachgebiet Umweltverfahrenstechnik  
Institut für Technischen Umweltschutz 

Konzentratanalytik, zusammengefasst. Die Zahl in Klammern gibt an, in wie vielen Projekten das entsprechende Verfahren für die Analytik von Konzentraten eingesetzt wird (2 bis 5 Projekte). Auf Verfahren, die nur in einzelnen Projekten eingesetzt werden, wird in diesem Bericht nicht eingegangen. Die ausgefüllten Fragebögen sind in Anhang I zu finden.

Tab. 1: Bewertung der Analyseverfahren hinsichtlich ihrer Matrixanfälligkeit

Analyseverfahren	Bewertung der Matrixanfälligkeit		
	o	+	++
TOC-Analysator	0 (4)	2 (4)	2 (4)
TNb-Analysator (CLD)	1 (2)	1 (2)	0 (2)
ICP-OES	0 (3)	3 (3)	0 (3)
AAS	1 (2)	1 (2)	0 (2)
IC	2 (5)	2 (5)	1 (5)
Küvettenests	0 (2)	2 (2)	0 (2)

**Legende:**

- o erfordert keine gesteigerte Aufmerksamkeit bei Probenbehandlung und Analyse gegenüber „normalen“ Proben
- erfordert gesteigerte Aufmerksamkeit bei der Probenvorbereitung und Analyse
- ++ erfordert hohe Aufmerksamkeit bei der Probenvorbereitung und Analyse, ggf. Methodenmodifikation notwendig

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, wird die Matrixanfälligkeit der verschiedenen Analyseverfahren oft ähnlich eingeschätzt, z.B. wurden Analysen mit dem TOC-Analysator mit einer erhöhten Anfälligkeit bewertet. Bei diesem Verfahren ist für Konzentrate eine gesteigerte (+) oder hohe Aufmerksamkeit (++) bei der Probenvorbereitung und Analytik erforderlich, u.U. ist eine Methodenmodifikation notwendig. Im folgenden Abschnitt werden entsprechend der Bewertungen und im Rahmen der Auswertung der Fragebögen zur Laboranalytik in Konzentraten (s. Anhang I Tab. A1.1 – A1.7) Hinweise zur Probenaufbereitung und Analyse formuliert.

**Hinweise und Empfehlungen zur Vorgehensweise bei der Konzentratanalytik**

Basierend auf den Ergebnissen der Telefonkonferenz vom 12.06.2017 und den Fragebögen zur Laboranalytik in Konzentraten (s. Anhang I Tab. A1.1 – A1.7) werden Hinweise zur Probenaufbereitung und zu den in Tabelle 1 aufgeführten Analyseverfahren gegeben. Des Weiteren werden Lösungsvorschläge für häufig auftretende Herausforderungen formuliert. Hierbei werden lediglich allgemeine Hinweise gegeben, eine spezifische Anpassung an das jeweilige Konzentrat – auch unter Berücksichtigung der für die Analytik eingesetzten Geräte (Angaben zu Herstellern und Messbereichen, s. Anhang I Tab. A1.1 – A1.7) – ist ggf. individuell vorzunehmen.

**TOC-Analysator (Bewertung: + – ++)**

Bei Analysen mit dem TOC-Analysator sind der pH-Wert in den Proben, die Salzkonzentrationen (insbesondere die Chlorid-Konzentration, NaCl 5 – 15 Gew.-%), das Verhältnis von TOC/TIC sowie Schaumbildung besonders zu beachten.

Ausfällungen bei Ansäuerung sind möglich, insbesondere bei proteinhaltigen Abwässern.

- > Die Proben sind zu verdünnen um Ausfällungen zu reduzieren.

WavE QST „Salze und Reststoffe“; Ergebnisbericht – Analytik in Konzentraten Seite 1

WavE QST „Salze und Reststoffe“; Ergebnisbericht – Analytik in Konzentraten Seite 2

In Vorbereitung:

- Umfrage an die Hersteller von Laboranalysegeräten und Prozessmesstechnik
- Ergänzung des Ergebnisberichtes um das Fachwissen der Experten

# Umfrage zur Analytik in Konzentraten

- Umfrage in Form eines 30-minütigen Telefoninterviews

## Inhalt:

- Laboranalyseverfahren für Konzentrate
- Prozesssteuerung und -überwachung in hochkonzentrierten Strömen



WavE

Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

DECHEMA  
Gesellschaft für Chemische Technik  
und Maschinenbau e.V.

**Umfrage zur Analytik in Konzentraten**

**BMBF-Fördermaßnahme WavE:  
Querschnittsthema: Salze und Reststoffe**

Vorsitz: Prof. Geißen, TU Berlin

Haben Sie Erfahrungen in der Laboranalytik und/oder der Prozessmesstechnik hochkonzentrierter wässriger Ströme? Dann möchten wir Sie bitten, an unserer Umfrage „Analytik in Konzentraten“ in Form eines ca. 30 minütigen Telefoninterviews teilzunehmen.

**Worum geht es?**

Salze und Reststoffe, d.h. die Konzentrate aus der Abwasserbehandlung, sind bei der Wasserwiederverwendung neben dem aufbereiteten Wasser eine weitere große Stoffstrom. Die Analytik in diesen hochkonzentrierten Strömen stellt eine besondere Herausforderung dar. Sie ist in der Praxis unerlässlich für den weiteren Umgang mit Konzentraten. Darüber hinaus liefert sie in Verbindung mit der Prozessmesstechnik wichtige Parameter zur Prozesssteuerung und -überwachung. Auch für die Entwicklung neuer Prozesse und Technologien zur Wasserwiederverwendung und Behandlung von Reststoffströmen ist die Analytik in Konzentraten von grundlegender Bedeutung.

**Umfrage zur Analytik in Konzentraten**

Zu diesem Thema möchten wir im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme WavE (s. u.) einen aktuellen Überblick gewinnen. Wir bitten Sie daher an unserer **Umfrage zu Analyseverfahren für Konzentrate** in Form eines ca. 30-minütigen Telefoninterviews teilzunehmen. Im Folgenden haben wir die Inhalte des geplanten Interviews kurz zusammengefasst:

**Inhalte des Telefoninterviews:**

In einem 30-minütigen Telefoninterview möchten wir Sie über die folgenden Punkte befragen:

**(a) Laboranalytik**

Da es sich bei der Analyse von Abwasserparametern um ein sehr weites Feld handelt, haben wir zwei Beispiel-Abwässer ausgewählt und möchten Sie fragen, ob Sie bei den folgenden Randbedingungen einen (oder mehrere) der aufgeführten Werte messen können?

**Beispiel 1:** Es handelt sich um ein Konzentrat aus der Umkehrosmose, welches eine sehr hohe Pufferkapazität aufweist und flüchtige Kohlenstoffverbindungen enthält. Welche der folgenden Parameter können Sie messen?

Physikalische Parameter	Summenparameter	Einzelparameter
pH 7,5	CSB 800 mg · L <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> 5.700 mg · L <sup>-1</sup>
Leitfähigkeit 25 mS · cm <sup>-1</sup>	DOC 250 mg · L <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup> 20 mg · L <sup>-1</sup>
	TIC 180 mg · L <sup>-1</sup>	Al <sup>3+</sup> 0,5 mg · L <sup>-1</sup>
	N <sub>ges</sub> 25 mg · L <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup> 8.000 mg · L <sup>-1</sup>
	AOX 2,2 mg · L <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 550 mg · L <sup>-1</sup>

WavE QST „Salze und Reststoffe“: Fragebogen – Analytik in Konzentraten

# Genehmigungsrechtliche Aspekte

# Genehmigungsrechtliche Aspekte

## Situation:

- Rechtliche Einordnung von Konzentraten aus der Wasseraufbereitung sowie Qualitätsanforderungen unklar

06. Juni 2018 in Frankfurt a.M. / DECHEMA

## WavE-Diskussionsforum „Genehmigungsrechtliche Aspekte im Umgang mit Konzentraten und Reststoffen“

- ermöglicht einen offenen Austausch der WavE-Partner mit externen Fachleuten (z.B. von Behörden und Entsorgungsunternehmen)

# Genehmigungsrechtliche Aspekte

## Vorläufige Inhalte der Veranstaltung

- rechtliche Anforderungen für die Wiederverwendung von Wertstoffen, die aus Abwasser zurückgewonnen werden
- Überblick zu den Ergebnissen der TZW-Diskussionsreihe „Konzentrateinleitung versus Gewässerschutz – Wasserversorger im Spannungsfeld“
- Erfahrungen, Einschätzung, Perspektiven aus Behördensicht
- Abfallmanagement in der Großindustrie
- Beispiele und Erfahrungen bei der Konzentratentsorgung

# Ausblick

- Gemeinsame Interessen im Querschnittsthema:
  - Technologieportfolio zur Aufbereitung und Einengung von Konzentraten
  - Analytik in Konzentraten und Prozesssteuerung und -überwachung in Konzentratströmen
  - Störstoffentfernung und Wertstoffrückgewinnung aus Konzentraten (Organik, Anorganik)
  - Verwertung und Entsorgung von Reststoffen
    - Verwertungs- und Entsorgungswege
    - Genehmigungsrechtliche Aspekte

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**

**Wave**

BETREUT VOM



**PTKA**  
**Projektträger Karlsruhe**  
Karlsruher Institut für Technologie

[www.bmbf-wave.de](http://www.bmbf-wave.de)

GEFÖRDERT VOM



**Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung**

DECHEMA e.V.  
Dr. Thomas Track/Dr. Christina Jungfer  
E-Mail: [thomas.track@dechema.de](mailto:thomas.track@dechema.de)  
[christina.jungfer@dechema.de](mailto:christina.jungfer@dechema.de)

TU Berlin, FG Umweltverfahrenstechnik  
Prof. Dr.-Ing. Sven-Uwe Geißen  
E-Mail: [sven.geissen@tu-berlin.de](mailto:sven.geissen@tu-berlin.de)