UMWELT UND GESUNDHEIT
09/2023

Schlussbericht

# Sachverständigengutachten zur Ermittlung der derzeitigen und zukünftigen Verfügbarkeit von Eisenflockungsmitteln zur Trinkwasseraufbereitung mit den Qualitäten nach Typ 1 der DIN EN 888 (2005), 889 (2005), 890 (2012), 891 (2005)

**von:**

Anja Rohn, Dr. Andreas Nahrstedt,
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Mülheim an der Ruhr

**Herausgeber:**
Umweltbundesamt

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

UMWELT UND GESUNDHEIT 09/2023

Projektnummer 169962
FB001149

Schlussbericht

# Sachverständigengutachten zur Ermittlung der derzeitigen und zukünftigen Verfügbarkeit von Eisenflockungsmitteln zur Trinkwasseraufbereitung mit den Qualitäten nach Typ 1 der DIN EN 888 (2005), 889 (2005), 890 (2012), 891 (2005)

von

Anja Rohn, Dr. Andreas Nahrstedt,
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser
Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Mülheim an der Ruhr

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

## Impressum

**Herausgeber**
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

**Durchführung der Studie:**
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH
Moritzstraße 26
45476 Mülheim an der Ruhr

**Abschlussdatum:**
Februar 2023

**Redaktion:**
Fachgebiet II 3.3 Wasseraufbereitung
Andreas Grunert

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1868-4340

Dessau-Roßlau, Oktober 2023

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

**Kurzbeschreibung: Sachverständigengutachten zur Ermittlung der derzeitigen und zukünftigen Verfügbarkeit von Eisenflockungsmitteln zur Trinkwasseraufbereitung mit den Qualitäten nach Typ 1 der DIN EN 888 (2005), 889 (2005), 890 (2012), 891 (2005)**

In der Trinkwasseraufbereitung werden eisenhaltige Flockungsmittel eingesetzt, deren Reinheitsanforderungen in Produktnormen (DIN EN 888, 889, 890, 891) festgelegt sind. Von der zuständigen europäischen Working Group des CEN wurden im Sommer 2020 europäische Entwürfe dieser Normen mit deutlichen Verschlechterungen der Reinheitsanforderungen vorgelegt. Von Herstellerseite wurde die Verschlechterung mit einer Harmonisierung der Reinheitsanforderungen der vier Normen begründet. Dies könne eine Vereinfachung in der Anwendung darstellen. Nach Einsprüchen wurde die Argumentation angepasst. Durch die Änderungen werden Produkte mit den „alten" Reinheitsanforderungen zukünftig nicht ausreichend verfügbar sein. Die allgemeine Verschlechterung der Reinheiten normkonformer Produkte steht nicht im Einklang mit den Vorgaben der EU-Trinkwasserrichtlinie (Artikel 12 RL(EU) 2020/2184) und dem Minimierungsgebot nach § 6 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001 mit letzter Änderung 22.09.2021), die Mitgliedstaaten und Wasserversorger erfüllen bzw. beachten müssen. Aufgabe der Studie war zu prüfen, ob eine Verschlechterung der Reinheitsanforderungen gerechtfertigt ist, ob sie aufgrund von Mechanismen des freien Marktes unabwendbar ist und in welcher Weise Reinheitskriterien in den Produktnormen geändert werden können oder sollten.

Die Studie beinhaltet umfangreiche Informationen zu Bedarf und Verfügbarkeit eisenhaltiger Flockungsmittel, die auf Befragungen von deutschen und europäischen Wasserversorgungsunternehmen sowie Herstellern basieren. Die Marktsituation wurde analysiert, inklusive der Konsequenzen für Wasserversorgungsunternehmen und chemisch-technischer Möglichkeiten der Aufreinigung dieser Aufbereitungsstoffe sowie möglicher Produktalternativen.

**Abstract: Expert study to determine the current and future availability of iron flocculants for drinking water treatment with the qualities according to type 1 of DIN EN 888 (2005), 889 (2005), 890 (2012), 891 (2005)**

Ferrous flocculants are used in drinking water treatment and their purity requirements are specified in product standards (DIN EN 888, 889, 890, 891). European drafts of these standards were submitted by the responsible European Working Group of CEN in the summer of 2020 with significant deteriorations in the purity requirements. Manufacturers justified the deterioration with a harmonization of the purity requirements of the four standards. This could simplify the application. After objections, the argumentation was changed. According to this, products with the high purity requirements will no longer be sufficiently available in production and thus also on the market in the future. This deterioration of purities leads to a violation of the EU Drinking Water Directive (Article 12 RL(EU) 2020/2184). It also contradicts the minimization requirement according to § 6 of the Drinking Water Ordinance (TrinkwV 2001 with last amendment 22.09.2021). The task of the study was to examine whether a deterioration of purity requirements is justified, whether it is unavoidable due to free market mechanisms and in which way purity criteria in product standards can or should be changed.

The study includes extensive information on the demand and availability of ferrous flocculants based on interviews with German and European water utilities and manufacturers. The market situation was analyzed, including the consequences for water utilities and chemical-technical

possibilities for the purification of these treatment substances as well as possible product alternatives.

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis ..... 8
Tabellenverzeichnis ..... 8
Abkürzungsverzeichnis ..... 9
Zusammenfassung ..... 10
Summary ..... 15
1 Einleitung und Zielstellung ..... 19
2 Auswertung von Normen und Anforderungen ..... 21
2.1 Trinkwasser ..... 21
2.2 Abwasser ..... 23
3 Bedarfsabschätzung für eisenhaltige Flockungsmittel ..... 25
3.1 Ergebnisse der Umfrage unter deutschen Wasserversorgungs-unternehmen ..... 25
3.2 Ergebnisse der Umfrage unter anderen europäischen Wasserversorgern ..... 26
3.3 Ergebnisse der Befragung von Kläranlagenbetreibern durch die DWA ..... 27
3.4 Ergebnisse einer Herstellerbefragung ..... 29
4 Rohstoffe und Herstellung eisenhaltiger Flockungsmittel ..... 30
5 Verfügbarkeit eisenhaltiger Flockungsmittel ..... 32
5.1 Situation in Europa ..... 32
5.2 Situation außerhalb von Europa ..... 32
5.3 Erfahrungen von Wasserversorgern ..... 33
5.4 Produktalternativen zu eisenhaltigen Flockungsmitteln ..... 33
6 Flockungsmittel der Qualität Typ 1 ..... 36
6.1 Informationen von Herstellern und Lieferanten ..... 36
6.2 Erfahrungen von Wasserversorgern ..... 37
6.3 Auswirkungen auf die Schlammentsorgung ..... 40
7 Möglichkeiten der Entfernung von Schwermetallen aus Flockungsmitteln ..... 43
8 Fazit ..... 44
9 Quellenverzeichnis ..... 45
A Anhang ..... 47
A.1 Fragenkatalog an die Wasserversorgungsunternehmen ..... 47
A.2 Fragen an den Verband INCOPA inklusive dessen Antworten ..... 50
A.3 Ergänzende Informationen aus der Umfrage an die Wasserversorger ..... 54

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ergebnis der DWA-Umfrage bei Kläranlagenbetreibern mit Nennung des Jahresbedarfs 2022, den zum Fragezeitpunkt noch bestehenden Restbedarf für 2022 und dessen Anteil, der zum Fragezeitpunkt als nicht lieferbar (Lücke) festgestellt wurde....28

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gegenüberstellung aktueller und vorgeschlagener Höchstwerte für Verunreinigungen von Flockungsmitteln....21
Tabelle 2: Gegenüberstellung: 10 % der Grenzwerte (GW) für ausgewählte Schwermetalle gemäß TrinkwV und maximale Konzentrationserhöhung bei aktuellen und vorgeschlagenen maximalen Konzentrationen in Flockungsmitteln....22
Tabelle 3: Vergleich der Richtwerte für Verunreinigungen von Fäll-/Flockungsmitteln im Abwasserbereich (Quelle: DWA-A202) mit den vorgeschlagenen neuen Höchstwerten im Trinkwasserbereich....23
Tabelle 4: Umfrageergebnisse zu eingesetzten FM-Produkten und Mengen bei deutschen Wasserversorgungsunternehmen....25
Tabelle 5: Lieferanten von eisenhaltigen FM in Deutschland....26
Tabelle 6: Umfrageergebnisse zu eingesetzten FM-Produkten und Mengen bei anderen europäischen Wasserversorgungsunternehmen....26
Tabelle 7: Lieferanten von eisenhaltigen FM in anderen europäischen Ländern....27
Tabelle 8: Jahresbedarf*) an Fällmittelproduktgruppen in Deutschland vor den aktuellen Krisenjahren....29
Tabelle 9: Umfrageergebnisse zur Verfügbarkeit von FM Typ 1, zu aktuellen Beschaffungsschwierigkeiten und zu Preissteigerungen....38
Tabelle 10: Umfrageergebnisse zur Entsorgung der Flockungsschlämme .41
Tabelle 11: Ergebnisse der Umfrage zu eingesetzten Wirkstoff- und Dosierkonzentrationen eisenhaltiger Flockungsmittel für die Trinkwasseraufbereitung....54

# Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---|---|
| **As** | Arsen |
| **Cr** | Chrom |
| **DVGW** | Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. |
| **DWA** | Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. |
| **Fe** | Eisen |
| **FHM** | Flockungshilfsmittel |
| **FM** | Flockungsmittel |
| **Hg** | Quecksilber |
| **Ni** | Nickel |
| **TrinkwV** | Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung) |
| **UBA** | Umweltbundesamt, Dessau |

# Zusammenfassung


### Ziele

In Deutschland werden alle Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren, die zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden dürfen, in einer Liste gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) geführt. Eisen-basierte Flockungsmittel sind hier für die Verfahrensziele Flockung und Fällung zugelassen.

In dieser Liste legt das UBA für alle Aufbereitungsstoffe u. a. Reinheitsanforderungen fest, die in der Regel auf bestimmten Produkttypen beruhen, die in den einschlägigen DIN-EN-Produktnormen festgelegt wurden. Die Liste legt maximale Dosiermengen für den Einsatz dieser Aufbereitungsstoffe fest, die u. a. über die sogenannte 10-%-Regel von den Reinheitsanforderungen in den Normen abhängig sind.

Maximale Dosiermengen an Wirkstoffen dürfen für die begleitenden Verunreinigungen rechnerische Konzentrationserhöhung im Trinkwasser bis maximal 10 % des Trinkwassergrenzwertes erzeugen. Es wird konkretisiert, dass es sich bei den Grenzwerten um die Parameter der Anlage 2 der TrinkwV handelt (UBA, 2022a).

In der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie wird darüber hinaus ein Verschlechterungsverbot für Aufbereitungsstoffe vorgeschrieben.

Aufgrund der aktuell eingeschränkten Verfügbarkeit von einigen Aufbereitungsstoffprodukten auf dem Markt wurde hierzu in der aktuellen Liste gemäß § 11 TrinkwV eine zeitlich befristete Ausnahmeklausel aufgenommen (UBA, 2022a).

Für die Produktnormen der eisenhaltigen Flockungsmittel (EN 888, 889, 890, 891) wurden in der CEN Working Group des Technical Committee 164 im Jahr 2020 Entwürfe mit deutlichen Verschlechterungen der Reinheitsanforderungen vorgelegt. Von Herstellerseite wurde zunächst damit eine Harmonisierung der Reinheitsanforderung für alle Flockungsmittel angestrebt. Nach wiederholten Einsprüchen wird argumentiert, dass Produkte mit den hohen „alten“ Reinheitsanforderungen auf dem Markt nicht mehr verfügbar seien.

Das UBA hat deshalb die IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH damit beauftragt, die derzeitige und zukünftige Verfügbarkeit von eisenhaltigen Flockungsmitteln (FM) in Großgebinden in der bisherigen Qualität zu bewerten. Im Gutachten soll die Marktsituation (Trink- und Abwasser) beschrieben werden und mit ihr die Konsequenzen, die auf Wasserversorgungsunternehmen bei einer Qualitätsverschlechterung zukommen. Darüber hinaus war zu recherchieren, ob es chemisch-technische Möglichkeit zur Aufreinigung dieser Aufbereitungsstoffe gibt, und zwar unabhängig von Faktoren, die ihre Marktrelevanz beeinflussen.

### Inhalte und Arbeitsschritte

In einem ersten Arbeitsschritt wurden die aktuell vorgeschlagenen Verschlechterungen von Reinheitsanforderungen an eisenhaltige FM vom Typ 1 in den Normen DIN EN 888, 889, 890, 891 analysiert. Diese wurden auch mit den aktuell gültigen Anforderungen im Abwasserbereich verglichen.

Um die Handelsqualitäten von FM besser beurteilen zu können, ist die Kenntnis von Rohstoffen und Herstellungswegen erforderlich. Diese werden auf Basis von Angaben im Rahmen von Herstellerbefragungen und eigenen Recherchen kurz dargestellt.

Im Mittelpunkt der Studie stand eine umfangreiche Befragung von deutschen und europäischen Wasserversorgungsunternehmen sowie von Herstellern, um Informationen zu Bedarf und Verfügbarkeit der eisenhaltigen FM zu erhalten. Von 150 befragten deutschen Wasserversorgungsunternehmen gaben 31 an, keine eisenhaltigen FM einzusetzen.
18 Anwender solcher FM haben sich an der Umfrage beteiligt. Aus anderen europäischen Ländern waren es 11 Teilnehmer. Die Umfrage beinhaltete Fragen zu folgenden Sachverhalten:

- eingesetzte Produkte (Bezeichnung, Lieferant, Hersteller)
- Wirkstoff- und Dosierkonzentration
- Bedarfsmengen an Produkt pro Jahr
- Beschaffungssituation und Preissteigerung
- Erkenntnisse zur Einhaltung der Qualitätsanforderungen gemäß §-11-Liste der TrinkwV durch den FM-Lieferanten, Art des Nachweises

Auswirkungen höherer Schwermetallgehalte in FM (einschließlich derjenigen auf die Entsorgung von Schlämmen)

Die Zusammenstellung der Zielgruppe für die Befragung erfolgte mit Unterstützung des DVGW und des europäischen Wasserverbandes EurEau. Für die Befragung wurde das Online-Tool „LamaPoll“ verwendet. Mit einem Aufruf zur Beteiligung an der Umfrage in der Fachzeitschrift „DVGW energie | wasser-praxis“ wurde der Umfrage nochmals Nachdruck verliehen.

Von einer Befragung der Unternehmen auf der Abwasserseite wurde seitens der DWA abgeraten, weil die DWA aufgrund des aktuellen Fällmittelmangels eigene Befragungen durchführte. Eine Beteiligung an weiteren Umfragen war deshalb nicht zu erwarten. Einige Ergebnisse der DWA-Umfrage wurden IWW zur Verfügung gestellt und in die vorliegende Studie eingefügt.

**Ergebnisse**

Mit den vorgeschlagenen Höchstwert-Erhöhungen für einzelne Schwermetalle möchte die CEN Working Group nach eigener Aussage folgendes erreichen: Die Höchstwerte sollen mit den aktuell verfügbaren Rohstoffen bei der Herstellung realistisch erreichbar sein und einheitlich für alle FM-Produkte gelten. Aktuell werden für das FM Eisen(III)chlorid (EN 888) deutlich strengere Höchstwerte bezüglich der Schwermetalle Chrom (Cr) und Nickel (Ni) gefordert als für die anderen Eisenverbindungen (EN 889 bis 891). Grund für diese Differenzierung ist, dass die in der §-11-Liste erlaubte maximale Dosiermenge für Eisen(III)chlorid mit 12 mg/l doppelt so hoch bemessen ist wie die der anderen Eisenverbindungen mit 6 mg/l.

An der Umfrage haben sich 18 deutsche und 11 europäische Wasserversorgungsunternehmen beteiligt, die eisenhaltige FM einsetzen. Die Mehrheit der Teilnehmer verwendet Produkte mit Eisen(III)chlorid. Insgesamt ist die von den Teilnehmern eingesetzte jährliche Menge dieser FM jedoch deutlich geringer als die Menge an Eisen(III)chloridsulfat-Produkten (in Deutschland) bzw. Eisen(II)sulfat-Produkten (in Europa). Eisen(III)sulfat spielt in der deutschen Trinkwasseraufbereitung gemäß Auskunft eines FM-Herstellers und den Umfrage-Ergebnissen kaum eine Rolle. Es wird aber von zwei europäischen Umfrage-Teilnehmern eingesetzt. Für den Abwasserbereich ergab die Umfrage der DWA, dass fast 70 % der Abwassermenge in Deutschland mit Eisen(II)chlorid und Eisen(III)chloridsulfat behandelt werden.

Hauptlieferanten für eisenhaltige FM in Deutschland und Europa sind die Hersteller Kronos, Kemira und Feralco. In Europa werden jährlich rund 2 Millionen Tonnen Flockungs-/Fällungsmittel auf Eisenbasis für die Wasseraufbereitung hergestellt. Der Bedarf in Deutschland liegt bei ca. 600.000 Tonnen pro Jahr.

Die meisten Umfrageteilnehmer gaben aktuell akute Beschaffungsschwierigkeiten und extreme Preissteigerungen an. Ein Zusammenhang zwischen Lieferschwierigkeiten und Lieferanten oder auch Liefermengen konnte nicht abgeleitet werden.

Für die in der Trinkwasseraufbereitung notwendigen hohen Reinheiten von FM auf Eisenbasis müssen überwiegend Magnetit-Rohstoffe verwendet werden, die in Europa größtenteils von skandinavischen Minen geliefert werden. Die natürlichen Erzkörper haben keine gleichbleibende Qualität und die reinsten Qualitäten wurden bereits abgebaut. Die FM-Hersteller sind von diesen Rohstofflieferungen abhängig und haben darauf keinen direkten Einfluss. Sie können die hohen Anforderungen an FM teilweise nur noch durch Mischung unterschiedlicher Qualitäten erreichen. Je nach dem, aus welcher Lage eines Erzkörpers die Rohstofflieferungen stammen, können die Qualitäten unterschiedlich ausfallen. Ein russischer Magnetit-Produzent, der bisher sehr reine Rohstoffe liefern konnte, ist aufgrund des Ukraine-Krieges weggefallen.

Rohstoff zur Herstellung von FM auf Basis von Eisensulfatverbindungen (gemäß EN 889 bis 891) ist sogenanntes Grünsalz (Eisen(II)sulfat), ein Nebenprodukt der Titandioxidproduktion. Dieses weist eine gleichbleibende und unveränderte Qualität auf, die den Anforderungen der aktuellen Normen entspricht. Hier besteht aktuell lediglich das Problem der Lieferschwierigkeiten durch die Abhängigkeit vom Hauptprodukt. Sobald sich der Markt der Pigmentindustrie erholt, sollten diese FM auch wieder in der bisherigen Qualität produziert werden können.

Alle Rohstoffe (Magnetit, Titaneisenerz, Salzsäure), die für die Herstellung von eisenhaltigen FM benötigt werden, sind Koppelprodukte in Herstellungsprozessen von Produkten mit viel größeren Abnahmemengen im Vergleich zu den FM. Das heißt, es besteht eine komplette Abhängigkeit von globalen Wertschöpfungsketten, bei denen die FM-Produktion marktwirtschaftlich kaum eine bis keine Rolle spielt. Eine von Eisenerzen unabhängige Herstellung aus Sekundärrohstoffen wäre grundsätzlich möglich, allerdings würden auf diesem Weg nur mit erheblichem Mehraufwand die geforderten hohen Reinheiten erreicht.

Um die Produktverfügbarkeiten zukünftig in ausreichenden Mengen zu gewährleisten, könnten die von den Herstellern geforderten Höchstwertanpassungen sinnvoll sein. Neben den rohstoffbedingten Konzentrationserhöhungen von Ni und Cr führen auch die unterschiedlichen Anforderungen an die FM-Produkte zu zusätzlichen Problemen bei den Herstellern. Grund dafür ist, dass die verschiedenen FM-Produkte teilweise aus den gleichen Rohstoffen produziert werden.

Die Studie führt zu dem Ergebnis, dass die Forderung nach einer Anpassung der Normen mit erhöhten Höchstwerten für Schwermetallkonzentrationen in eisenhaltigen FM für Eisen(III)chlorid (EN 888) aus Herstellersicht teilweise berechtigt ist. Dies wird zumindest für die Höchstwerte der Parameter Ni und Cr so eingeschätzt. Für den Parameter Hg ist die Forderung hingegen nicht nachvollziehbar, da hier keine rohstoffbedingten Veränderungen bekannt sind. Bezüglich des Höchstwertes für As wird von den Herstellern eine „Harmonisierung“ bzw. Vereinheitlichung angestrebt: Dessen Senkung für Eisen(III)chlorid (EN 888) von 20 auf 7 mg As/kg Fe und dessen Erhöhung für die Eisensulfatverbindungen (EN889 bis 891) von 1 auf 7 mg As/kg Fe. Diese Erhöhung vom Höchstwert für die Eisensulfatverbindungen würde nicht zu einer Verletzung der 10-%-Regel führen. Für Eisen(III)chlorid mit der doppelten maximal zulässigen Fe-Dosiermenge liegt der Höchstwert

aktuell bei 20 mg As/kg Fe. Dennoch scheint keine Notwendigkeit aus Sicht der Verfügbarkeit von Eisensulfatverbindungen zu bestehen, diese Anpassung der Reinheit vorzunehmen.

Ein in Folge der Höchstwert-Erhöhungen für die Produkte unerwünschter Konzentrationsanstieg im Trinkwasser unter Nichteinhaltung der 10-%-Regel wäre theoretisch auf Basis einer reinen Mischungsrechnung für den Parameter Ni (prEN 888) bereits unter Nutzung einer mittleren Dosiermenge möglich. Bei allen anderen Schwermetallen ist dies nicht der Fall. Um einer Verletzung der 10-%-Regel vorbeugend zu begegnen, könnte prinzipiell die maximal erlaubte Dosiermenge von Fe(III)chlorid an einen bei der Herstellung einhaltbaren Höchstwert für den Ni-Gehalt im FM-Produkt angepasst werden. Doch das hätte bspw. im Kontext des vorliegenden EU-Normenvorschlags, der eine Anhebung des Höchstwerts für den Produkttyp 1 von 60 auf 300 mg Ni/kg Fe(III) vorsieht, eine Verringerung der maximal zulässigen Zugabe für das Fe(III) von 12 auf 6,6 mg/l zur Folge. Das wäre bei vielen Prozessen zur Trinkwasseraufbereitung, insbesondere solchen mit DOC-Fällung, nicht ausreichend.

Eine der Produktion vorgelagerte Reinigung von Rohstoffen für FM kann nicht empfohlen werden, da die bekannten Verfahren (Fällung, Ionenaustausch) aufwändig und mit dem Einsatz von Energie und teilweise toxikologisch bedenklichen Chemikalien (z.B. Schwefelwasserstoff) verbunden sind. Das Verhältnis von Aufwand zu Nutzen wird hierbei als schlecht eingeschätzt. Zudem müsste die Umweltverträglichkeit dieser Verfahren kritisch geprüft werden.

Die Entsorgungswege für die FM-haltigen Wasserwerksschlämme sind anlagen- und standortspezifisch. Grundsätzlich können Schwermetalle in den Rückständen die Verwertung stören, wenn dadurch beispielsweise Höchstwerte für Abgasemissionen (Zementproduktion) überschritten werden oder eine Mobilisierung in Böden nicht ausgeschlossen werden kann.

Die meisten Umfrage-Teilnehmer aus der Wasserversorgung entsorgen ihre Schlämme jedoch auf Deponien oder führen sie einer Verwertung im Kläranlagenbereich zu. Keiner der befragten Wasserversorger konnte eine Aussage dazu machen, welche Höchstwerte für Schwermetalle im Schlamm derzeit eingehalten werden müssen. Die Verträge mit den Abnehmern werden in der Regel bilateral verhandelt. Hierbei spielen u. a. Lagerungsbedingungen, Voraussetzungen der Entsorger/Verwerter und Anforderungen der lokalen Behörden eine Rolle. Für eine Verwertung im Abwasserbereich werden die vorgeschlagenen Höchstwert-Erhöhungen für Schwermetallbestandteile in den FM wahrscheinlich nicht relevant sein. Gründe dafür sind die im Vergleich zur Abwasserwirtschaft geringen Mengen und dass die Höchstwerte für Verunreinigungen in den Fällmitteln zur Abwasserbehandlung höher sind als die geforderten neuen Höchstwerte für Produkte zur Trinkwasseraufbereitung.

Als zugelassene Alternative für Fe-basierte FM, die sowohl unabhängig von Eisenerz als auch Salzsäure sind, wären aktuell nur Aluminiumsulfat-Produkte zu nennen. Diese sind aber nicht für alle Rohwässer und Aufbereitungsziele geeignet. So hat z. B. der pH-Wert des aufzubereitenden Wassers Einfluss auf die Restlöslichkeit der Metallverbindungen. Die Wasserbeschaffenheit – vor allem der DOC – wirkt sich auf den Flockenausbildungsprozess aus. Auch die angewendeten Verfahren zur Flockenabtrennung (z. B. Tiefenfiltration, Ultrafiltration, Sedimentation) spielen eine Rolle bei der Auswahl eines geeigneten FM. So ist die Flockenausbildung bei einer nachfolgenden Ultrafiltration weniger relevant, während diese bei einer nachfolgenden Tiefenfiltration oder Sedimentation von großer Bedeutung ist. Werden Flockungsmittel zur As-Entfernung eingesetzt, ist der Wirkungsgrad mit Aluminium-FM deutlich geringer.

Um von globalen Lieferketten unabhängig zu werden, müssen deshalb Forschungs- und Entwicklungsmaßnahmen in Richtung neuer alternativer FM intensiviert werden. In

Publikationen beschriebene Ansätze sind z. B. die elektro-physikalische Koagulation oder Fällung sowie Flockungshilfsmittel auf Basis von Chitin, Aspargin, Stärken oder organischen Polymeren.

## Summary


### Objectives

In Germany, all treatment substances and disinfection processes that may be used for drinking water treatment are listed in accordance with § 11 of the Drinking Water Ordinance (TrinkwV). Iron-based flocculants are permitted here for the process objectives of flocculation and precipitation.

In this list, the Federal Environmental Agency (UBA) specifies purity requirements for all treatment substances, among other things, which are generally based on specific product types defined in the relevant DIN-EN product standards. The list specifies maximum dosing quantities for the use of these treatment substances, which depend, among other things, on the purity requirements in the standards via the so-called 10% rule: Maximum dosing quantities of active substances may produce calculated increases in concentration in drinking water up to a maximum of 10% of the drinking water limit value for the accompanying impurities. It is specified that the limit values are the parameters of Annex 2 of the Drinking Water Ordinance (UBA, 2022a).

In addition, the new EU Drinking Water Directive prescribes a prohibition of deterioration for treatment substances.

Due to the currently limited availability of some treatment substance products on the market, a temporary exemption clause has been included in the current list in accordance with § 11 TrinkwV (UBA, 2022a).

For the product standards of ferrous flocculants (EN 888, 889, 890, 891), drafts with significant deteriorations of the purity requirements were presented in the CEN Working Group of Technical Committee 164 in 2020. The manufacturers' initial aim was to harmonize the purity requirements for all flocculants. After repeated objections, it is argued that products with the high "old" purity requirements are no longer available on the market. This deterioration in purity leads to a violation of the EU Drinking Water Directive (Article 4(2) in conjunction with Article 12(1)) and also contradicts the minimization requirement under Section 6 of the Drinking Water Ordinance.

UBA has therefore commissioned IWW Water Centre to evaluate the current and future availability of iron-containing flocculants (FM) in bulk containers in the current quality. The report was to describe the market situation (drinking water and wastewater) and with it the consequences that water utilities would face in case of a deterioration in quality. In addition, it was to be researched whether there are chemical-technical possibilities for the purification of these treatment substances, independent of factors influencing their market relevance.

### Content and working steps

In a first work step, the currently proposed deteriorations of purity requirements for ferrous FM of type 1 in the standards DIN EN 888, 889, 890, 891 were analyzed. These were also compared with the currently valid requirements in the wastewater sector.

Knowledge of raw materials and production routes is required to better assess the commercial qualities of FM. These are briefly presented based on information obtained from manufacturer surveys and our own research.

The study focused on an extensive survey of German and European water utilities and manufacturers to obtain information on the demand and availability of ferrous FM. Of 150 German water utilities surveyed, 31 indicated that they did not use ferrous FM. 18 users of such

FM participated in the survey. There were 11 participants from other European countries. The survey included questions on the following:

- products used (name, supplier, manufacturer)
- active ingredient and dosage concentration
- quantities of product required per year
- supply situation and price increase
- knowledge of the FM supplier's compliance with the quality requirements according to §-11-list of the Drinking Water Ordinance, type of verification
- effects of higher heavy metal contents in FM (including those on the disposal of sludge)

The target group for the survey was selected with the support of the DVGW and the European water association EurEau. The online tool "LamaPoll" was used for the survey. An appeal for participation in the survey in the trade journal "DVGW energie | wasser-praxis" gave the survey further emphasis.

The DWA advised against surveying the companies on the wastewater side because the DWA was conducting its own surveys due to the current FM shortage. Participation in further surveys was therefore not expected. Some results of the DWA survey were made available to IWW and included in the present study.

**Results**

With the proposed limit value increases for individual heavy metals, the CEN Working Group would like to achieve the following, according to its own statement: The limit values should be realistically achievable with the currently available raw materials during production and should apply uniformly to all FM products. Currently, significantly stricter limits are required for the FM iron(III) chloride (EN 888) with regard to the heavy metals chromium (Cr) and nickel (Ni) than for the other iron containing FM (EN 889 to 891). The reason for this differentiation is that the maximum dosage quantity permitted in the §-11-list for iron(III) chloride is 12 mg/l, which is twice as high as that for the other iron FM products, which is 6 mg/l.

18 German and 11 European water utilities that use ferrous FM participated in the survey. The majority of the participants use products containing ferric chloride. However, overall, the annual amount of these FMs used by the participants is significantly lower than the amount of ferric chloride sulfate products (in Germany) or ferrous sulfate products (in Europe). Iron(III) sulfate hardly plays a role in German drinking water treatment according to information from an FM manufacturer and the survey results. However, it is used by two European survey participants. For the wastewater sector, the DWA survey showed that almost 70 % of the wastewater volume in Germany is treated with ferrous chloride and ferric chloride sulfate.

The main suppliers of iron-based FM in Germany and Europe are the manufacturers Kronos, Kemira and Feralco. In Europe, around 2 million tons of iron-based flocculants/precipitants are produced annually for water treatment. The demand in Germany is about 600,000 tons per year.

Most survey participants currently cited acute problems with procurement and extreme price increases. A connection between supply difficulties and suppliers or even delivery quantities could not be concluded.

For the high purities of iron-based FM required in drinking water treatment, magnetite raw materials must be used for the most part, which in Europe are largely supplied by Scandinavian mines. The natural ore bodies are not of consistent quality and the purest grades have already been mined. FM producers are dependent on these raw material supplies and have no direct influence on them. In some cases, they can only meet the high requirements for FM by blending different qualities. Depending on the layer of an ore body from which the raw material supplies originate, the qualities can vary. A Russian magnetite producer, which was previously able to supply very pure raw materials, has been omitted due to the Ukraine war.

The raw material for the production of FM based on iron sulfate compounds (according to EN 889 to 891) is so-called green salt (iron(II) sulfate), a by-product of titanium dioxide production. This has a consistent and unchanged quality that meets the requirements of the current standards. The only problem here at present is supply difficulties due to dependence on the main product. As soon as the market in the pigment industry recovers, it should be possible to produce these FM again in the same quality as before.

All raw materials (magnetite, titanium iron ore, hydrochloric acid) required for the production of ferrous FM are by-products in manufacturing processes of products with much larger purchase quantities compared to FM. This means that there is a complete dependence on global value chains in which FM production plays little to no role in market terms. Production from secondary raw materials independent of iron ores would be possible in principle, but the required high purities would only be achieved with considerable additional effort in this way.

In order to ensure product availabilities in sufficient quantities in the future, the limit value adjustments demanded by the manufacturers could be useful. In addition to the raw material-related increases in the concentration of Ni and Cr, the different requirements for the FM products also lead to additional problems for the manufacturers. The reason for this is that the various FM products are partly produced from the same raw materials.

The study leads to the conclusion that the demand for an adaptation of the standards with increased limit values for heavy metal concentrations in ferrous FM for iron(III) chloride (EN 888) is partly justified from the manufacturer's point of view. This is estimated at least for the limit values of the parameters Ni and Cr. For the parameter Hg, on the other hand, the requirement is not comprehensible, since no raw material-related changes are known here. With regard to the limit value for As, the manufacturers are striving for harmonization or standardization: Its reduction for ferric chloride (EN 888) from 20 to 7 mg As/kg Fe and its increase for the ferrous sulfate compounds (EN889 to 891) from 1 to 7 mg As/kg Fe. This limit value increase for the ferrous sulfate compounds could be tolerated, especially in view of the fact that for ferric chloride with twice the maximum permissible Fe dosing rate, the limit value is currently 20 mg As/kg Fe. However, from the availability, there is no need to adjust the purity. More of, the option to use iron-based substances with different purities would be limited.

An undesirable increase in concentration in drinking water as a result of the limit value increases for the products, with non-compliance with the 10% rule, would theoretically be possible on the basis of a pure mixing calculation for the parameter Ni (prEN 888) already using an average dosing quantity. This is not the case for all other heavy metals. In order to prevent a violation of the 10% rule, the maximum permissible dosing quantity of Fe(III) chloride could in be adapted to a limit value for the Ni content in the FM product that can be complied with during production. However, in the context of the present EU standard proposal, for example, which provides for an increase in the limit value for product type 1 from 60 to 300 mg Ni/kg Fe(III), this would result in a reduction in the maximum permissible addition for the Fe(III) from 12 to

6.6 mg/l. This would mean that, in many processes for drinking water, the maximum permissible addition for the Fe(III) chloride would have to be reduced. This would not be sufficient for many drinking water treatment processes, especially those with DOC precipitation.

Purification of raw materials for FM upstream of production cannot be recommended, since the known processes (precipitation, ion exchange) are costly and require the use of energy and, in some cases, toxicologically problematic chemicals (e.g. hydrogen sulfide). The cost-benefit ratio is considered to be poor. In addition, the environmental compatibility of these processes would have to be critically examined.

The disposal routes for waterworks sludges containing FM are plant- and site-specific. In principle, heavy metals in the residues can interfere with recycling if, for example, limit values for waste gas emissions (cement production) are exceeded as a result or mobilization in soils cannot be excluded.

Most survey participants from the water supply dispose of their sludges on landfills or take them to a treatment area in sewage treatment plants. None of the water providers surveyed were able to state what limit values for heavy metals in the sludge must be adhered to at present. The contracts with the buyers are usually negotiated bilaterally. Among other things, storage conditions, requirements of the disposers/processors, and requirements of local authorities play a role. For use in the wastewater sector, the proposed increases in limit values for heavy metal components in the flocculants are likely to be irrelevant. The reasons for this are the relatively small amounts compared to the wastewater sector and the fact that the limit values for contaminants in the flocculants for wastewater treatment are higher than the required new limit values for products for drinking water treatment.

Currently, only aluminum sulfate products are named as an approved alternative to Fe-based flocculants, which are independent of iron ore and hydrochloric acid. However, these are not suitable for all raw waters and treatment objectives. To become independent from global supply chains, research and development measures towards new alternative flocculants must be intensified. Approaches described in publications include, for example, electro-physical coagulation or precipitation and flocculant aids based on chitin, asparagine, starches, or organic polymers.

# 1 Einleitung und Zielstellung

Das UBA ist gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) ermächtigt, eine Liste mit allen Aufbereitungsstoffen und Desinfektionsverfahren zu führen, die in Deutschland zu definierten Verfahrenszielen der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden dürfen. Zudem werden in dieser Liste für die Aufbereitungsstoffe u. a. Reinheitsanforderungen festgelegt. Die Geschäftsstelle zur Führung dieser „§-11-Liste“ vollzieht die Vorgabe von Reinheitsanforderungen in der Regel, indem auf die einschlägigen DIN-EN-Produktnormen oder einzelne darin genannte Produkttypen verwiesen wird. Zur objektiven Bewertung von Produkten wird in den Normen der Massengehalt an Verunreinigung stets auf den Massengehalt an Wirkstoff bezogen.

Die Liste legt maximale Dosiermengen für den Einsatz der Aufbereitungsstoffe fest, die u. a. über die sogenannte 10-%-Regel von den Qualitätsanforderungen abhängig sind:
„Die Liste legt zudem maximale Dosiermengen für den Einsatz der Aufbereitungsstoffe fest, die u. a. über die 10-%-Regel auf den Qualitätsanforderungen an deren Produkte beruhen: Die 10-%-Regel ist eine allgemein anerkannte Übereinkunft der Fachleute auf europäischer Ebene und besagt, dass durch die Anwendung von Aufbereitungsstoffen bei der Aufbereitung von Trinkwasser die Konzentration eines mit einem Grenzwert versehenen gesundheitsrelevanten Parameters im aufbereiteten Wasser um nicht mehr als 10 % seines Grenzwertes erhöht werden darf. Daher richtet sich z. B. die maximale Dosiermenge eines Aufbereitungsstoffes neben der technisch notwendigen Menge auch nach dessen Gehalt an Verunreinigungen (z. B. Schwermetalle, Monomere).“ (UBA, 2022a)

Es wird konkretisiert, dass es sich bei den Grenzwerten um die Parameter der Anlage 2 der TrinkwV handelt (UBA, 2022a). Diese Regel wurde von Masschellein innerhalb der Gremien der EurEaux in den 1970er und 1980er Jahren für die EU-Kommission entwickelt (Nahrstedt und Gimbel, 2009).

Die maximalen Zugabemengen in der §-11-Liste können darüber hinaus aber auch aufgrund zwei weiterer Kriterien limitiert sein:

- nach Angaben zur Referenzdosierung in den a. a. R. d. T. und
- nach Erfahrungswerten der Wasserwerksbetreiber und Beachtung des Minimierungsgebotes des § 6 TrinkwV.

Dieser Ansatz trägt Artikel 12 der EU-Trinkwasserrichtlinie Rechnung, der fordert,
„dass Chemikalien zur Aufbereitung und mit Wasser für den menschlichen Gebrauch in Berührung kommende Filtermedien nicht
a) den durch die vorliegende Richtlinie vorgesehenen Schutz der menschlichen Gesundheit direkt oder indirekt gefährden,

b) die Färbung, den Geruch oder den Geschmack des Wassers beeinträchtigen;

c) unbeabsichtigt die Vermehrung von Mikroorganismen fördern;

d) das Wasser in höheren Konzentrationen als aufgrund des verfolgten Zwecks unbedingt nötig verunreinigen.“ (RL(EU) 2020/2184)

In der neuen EU-Trinkwasserrichtlinie wird darüber hinaus ein Verschlechterungsverbot für Aufbereitungsstoffe vorgeschrieben!

Der Ansatz der 10-%-Regel beurteilt den Zusammenhang zwischen einer Verunreinigung, der Dosiermenge an Wirkstoff und einer daraus folgenden Konzentrationserhöhung für diese Verunreinigung im Trinkwasser rein rechnerisch unter der Wost-Case-Annahme, dass die einzelnen Verunreinigungen vollständig im Trinkwasser freigesetzt werden und auch dort bis zur Einspeisung ins Versorgungsnetz verbleiben.

In der CEN Working Group des Technical Committee 164 wurden für die Produktnormen der Eisenflockungsmittel (EN 888, 889, 890, 891) Entwürfe mit deutlichen Verschlechterungen der Reinheitsanforderungen vorgelegt. Zu Beginn wurde von Herstellerseite eine Vereinheitlichung (Harmonisierung) der Reinheit vorgeschlagen, nach Einsprüchen wurde argumentiert, dass Produkte mit den hohen „alten“ Reinheitsanforderungen bei der Herstellung und somit auf dem Markt nicht mehr verfügbar seien. Diese allgemeine Verschlechterung der Reinheiten normkonformer Produkte läuft nach Auffassung des UBA den Zielsetzungen aus Artikel 4 Absatz 2 und Artikel 12 Absatz 1 der Richtlinie (EU) 2020/2184 (EU-Trinkwasserrichtlinie) sowie aus § 6 TrinkwV (Minimierungsgebot) zuwider. Das UBA hat gemäß seines Auftrags nach § 11 TrinkwV reagiert und die Reinheitsanforderung für die eisenhaltigen Flockungsmittel (FM) explizit in der §-11-Liste aufgelistet. Es gilt zu prüfen, ob eine Absenkung der Reinheitsanforderungen gerechtfertigt ist, ob sie aufgrund von Mechanismen des freien Marktes unabwendbar ist, in welcher Weise Reinheitskriterien in den Produktnormen und/oder der Liste nach § 11 TrinkwV geändert werden können oder sollten.

Das UBA hat deshalb die IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH damit beauftragt, die derzeitige und zukünftige Verfügbarkeit von Eisen-FM in Großgebinden in der bisherigen Qualität zu bewerten. Im Gutachten soll die Marktsituation (Trink- und Abwasser) beschrieben werden und mit ihr die Konsequenzen, die auf Wasserversorgungsunternehmen bei einer Qualitätsverschlechterung zukommen. Darüber hinaus war zu recherchieren, ob es chemisch-technische Möglichkeit zur Aufreinigung dieser Aufbereitungsstoffe gibt, und zwar unabhängig von Faktoren, die ihre Marktrelevanz beeinflussen.

# 2 Auswertung von Normen und Anforderungen

## 2.1 Trinkwasser

In den Normen DIN EN 888, 889, 890, 891 sind die Anforderungen an die FM-Produkte Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$), Eisen(II)-sulfat ($FeSO_4$), Eisen(III)-sulfat ($Fe_2(SO_4)_3$) und Eisen(III)chloridsulfat ($FeClSO_4$) in der Normungsreihe „Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch“ geregelt. Verunreinigungen durch Schwermetalle dürfen gemäß aktueller §-11-Liste Version zur Trinkwasserverordnung (TrinkwV) die in den Normen definierten Höchstwerte für Typ 1 nicht überschreiten. Eine Erhöhung dieser Höchstwerte aufgrund angeblicher Qualitätsveränderungen der Rohstoffe ist aktuell in der Diskussion. In Tabelle 1 wurden die aktuellen und die vorgeschlagenen Höchstwerte gegenübergestellt. Höchstwert-Erhöhungen sind für folgende Parameter geplant (rot):

- $FeCl_3$: Chrom (Cr), Quecksilber (Hg) und Nickel (Ni)
- $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ und $FeClSO_4$: Arsen (As) und Quecksilber (Hg)

Es wird deutlich, dass die aktuelle Norm DIN EN 888 für $FeCl_3$ deutlich strengere Höchstwerte für Cr und Ni fordert als die anderen DIN-EN-Normen. Grund dafür ist, dass die in der §-11-Liste erlaubte maximale Dosiermenge für Fe bei $FeCl_3$ mit 12 mg Fe/l doppelt so hoch ist wie diejenige der anderen Eisenverbindungen (6 mg Fe/l). Berechnungsgrundlage dieser Höchstwerte ist die sogenannte 10-%-Regel. Diese besagt, dass die rechnerische Konzentrationserhöhung durch zugegebene Stoffe (Parameter der Anlage 2 TrinkwV) im Trinkwasser nicht mehr als 10 % des Grenzwertes nach TrinkwV betragen darf.

**Tabelle 1: Gegenüberstellung aktueller und vorgeschlagener Höchstwerte für Verunreinigungen von Flockungsmitteln**

| | $FeCl_3$ | | $FeSO_4$ | | $Fe_2(SO_4)_3$ | | $FeClSO_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | aktuell | Vorschlag | aktuell | Vorschlag | aktuell | Vorschlag | aktuell | Vorschlag |
| Verun-reini-gung | (mg Verunreinigung/kg Fe) | | | | | | | |
| As | 20 | 7 | 1 | 7 | 1 | 7 | 1 | 7 |
| Cd | 1 | 1,5 | 1 | 1,5 | 1 | 1,5 | 1 | 1,5 |
| Cr | 50 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Hg | 0,3 | 2 | 0,1 | 2 | 0,1 | 2 | 0,1 | 2 |
| Ni | 60 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Pb | 35 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 |
| Sb | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Se | 10 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 | 1 | 10 |

In Tabelle 2 wurden die Schwermetalle mit den Grenzwerten nach Anlage 2 TrinkwV aufgeführt, für die Änderungen gefordert werden. Es wurde für jedes FM die Konzentrationserhöhung für den Fall berechnet, dass die maximal erlaubte Konzentration der jeweiligen Verunreinigung enthalten ist und die maximal erlaubte Zugabemenge dosiert wird (gemäß §-11-Liste der TrinkwV). Außerdem liegt diesem rein rechnerischen Ansatz die Annahme zu Grunde, dass der gesamte Schwermetallgehalt eines Produkts in die Wasserphase übergeht und dort verbleibt. Die berechneten Werte für die aktuellen und die geforderten neuen Höchstwerte der Normen wurden einander gegenübergestellt.

Diese Berechnungen verdeutlichen, dass die 10-%-Regel bei Umsetzung der vorgeschlagenen Höchstwert-Anpassungen für den Parameter Ni im FM $FeCl_3$ überschritten wird. Allerdings zeigen die Erfahrungen der Trinkwasseraufbereitung, dass ein vollständiger Übergang der Schwermetalle in das aufbereitete Trinkwasser unwahrscheinlich ist. Die Schwermetalle bleiben im FM gebunden, werden i.d.R. mit den Flocken aus dem Wasser entfernt und verbleiben im Schlamm.

**Tabelle 2: Gegenüberstellung: 10 % der Grenzwerte (GW) für ausgewählte Schwermetalle gemäß TrinkwV und maximale Konzentrationserhöhung bei aktuellen und vorgeschlagenen maximalen Konzentrationen in Flockungsmitteln**

| | **Grenzwert gemäß TrinkwV** | **10 % des Grenzwertes nach TrinkwV** | **Maximale Erhöhung der Konzentration an As, Cr, Hg und Ni im Wasser bei maximal zulässiger Zugabemenge nach §11 TrinkwV** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **$FeCl_3$ (max: 12 mg/l Fe)** | | **$FeSO_4$ (max: 6 mg/l Fe)** | | **$Fe_2(SO_4)_3$ (max: 6 mg/l Fe)** | | **$FeClSO_4$ (max: 6 mg/l Fe)** | |
| | | | aktuell | Vorschlag | aktuell | Vorschlag | aktuell | Vorschlag | aktuell | Vorschlag |
| | mg Verunreinigung/l | | | | | | | | | |
| As | 10 | **1** | 0,2 | 0,1 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,04 |
| Cr | 50 | **5** | 0,6 | 1,2 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Hg | 1 | **0,1** | 0,004 | 0,02 | 0,0006 | 0,01 | 0,001 | 0,01 | 0,001 | 0,01 |
| Ni | 20 | **2** | 0,7 | 3,6 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |

Um eine Überschreitung der 10-%-Regel zu vermeiden, müsste ggf. die maximal zulässige Zugabemenge des FM auf 6,6 mg Fe/l angepasst werden. Das wäre für viele Prozesse und Ziele der Trinkwasseraufbereitung jedoch nicht ausreichend, und zwar insbesondere in denjenigen, die bei huminstoffreichen Rohwässern der DOC-Fällung und Entfärbung dienen. Im Falle eines Ni-Gehaltes im FM $FeCl_3$ von 300 mg Ni/kg Fe (siehe Tabelle 1) läge die maximal zulässige Zugabemenge dann bei 6 mg/l Fe:

300 mg Ni/kg Fe * 6,6 mg Fe/l = 1,98 µg Ni/l

Wird die maximal zulässige Zugabemenge nicht angepasst, kann ein Ni-Gehalt von max. 160 mg Ni/kg Fe toleriert werden, um die 10-%-Regel einzuhalten:

160 mg Ni/kg Fe * 12 mg Fe/l = 1,92 µg Ni/l

## 2.2 Abwasser

Bei den folgenden Begriffsbezeichnungen differieren bzw. widersprechen sich Abwasser- und Trinkwasserbereich:

- Die Flockungsmittel (Fe- und Al-Salze) der Trinkwasseraufbereitung werden bei der Abwasserbehandlung als Fällmittel bezeichnet, da mit diesen das Primärziel Phosphat-Fällung angestrebt wird.
- Die Flockungshilfsmittel (organische Polymere) der Trinkwasseraufbereitung werden bei der Abwasserbehandlung oft als Flockungsmittel bezeichnet, da mit diesen die Ausbildung von Flocken unterstützt wird.

Im Abwasserbereich gilt das DWA-Regelwerk und speziell für Fällmittel das Arbeitsblatt DWA-A 202 (Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser). Hier werden Richtwerte für Verunreinigungen durch Schwermetalle angegeben, um sicherzustellen, dass kein übermäßiger Eintrag in die Umwelt erfolgt. Es wird berücksichtigt, dass die natürlichen Spurengehalte in den Rohstoffen schwanken. Bei Verwendung von Sekundärrohstoffen für die FM-Produktion sind Verunreinigungen produktionsbedingt. Die Einhaltung der Richtwerte wird aber von der DWA als problemlos eingeschätzt. Die Richtwerte werden für alle Fäll- und Flockungsmittel einheitlich in Milligramm Schadstoff pro Mol Wirksubstanz (Metall) angegeben (Tabelle 3). Das heißt, diese gelten einheitlich auch für aluminiumhaltige FM.

Als marktüblich werden gemäß Arbeitsblatt nur zwei der im Trinkwasserbereich verwendeten eisenhaltigen FM aufgeführt: $FeCl_3$ und $FeClSO_4$. Eine Anwendung von $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ wird nicht genannt, dafür aber $FeCl_2$. Darüber hinaus werden häufig Mischprodukte mit aluminiumhaltigen FM eingesetzt. In Tabelle 3 wurden die Richtwerte für Verunreinigungen durch Schwermetalle in mg/kg Fe umgerechnet, um sie mit den Höchstwerten der Normen für die Trinkwasseraufbereitung vergleichen zu können. Der Vergleich zeigt, dass die Richtwerte für den Abwasserbereich teilweise deutlich über den Höchstwerten im Trinkwasserbereich liegen. Es wurden für den Abwasserbereich keine Werte für Arsen, Antimon und Selen, dafür aber für Kupfer und Zink festgelegt.

**Tabelle 3: Vergleich der Richtwerte für Verunreinigungen von Fäll-/Flockungsmitteln im Abwasserbereich (Quelle: DWA-A202) mit den vorgeschlagenen neuen Höchstwerten im Trinkwasserbereich**

| | DWA-A202 | | DIN EN Entwürfe (04-2020) für die Trinkwasseraufbereitung | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Richtwert | Richtwert | $FeCl_3$ | $FeSO_4$ | $Fe_2(SO_4)_3$ | $FeClSO_4$ |
| | mg/mol Metall | mg/kg Fe | mg/kg Fe | mg/kg Fe | mg/kg Fe | mg/kg Fe |
| Arsen | - | - | 7 | 7 | 7 | 7 |
| Cadmium | 0,2 | 3,6 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Chrom | 15 | 268,6 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Quecksilber | 0,15 | 2,7 | 2 | 2 | 2 | 2 |

| | **DWA-A202** | | **DIN EN Entwürfe (04-2020) für die Trinkwasseraufbereitung** | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nickel | 20 | 358,1 | 300 | 300 | 300 | 300 |
| Blei | 15 | 268,6 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Antimon | - | - | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Selen | - | - | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Kupfer | 15 | 268,6 | - | - | - | - |
| Zink | 50 | 895,3 | - | - | - | - |

# 3 Bedarfsabschätzung für eisenhaltige Flockungsmittel

Um den Bedarf an eisenhaltigen FM abschätzen zu können, wurde eine Umfrage an 150 deutsche Wasserversorgungsunternehmen, die potenzielle Anwender von FM sein könnten, verschickt. Der Fragenkatalog kann in Anhang A.1 eingesehen werden. In der Oktoberausgabe der EWP erschien nochmals ein Aufruf, sich an dieser Umfrage zu beteiligen. Darüber hinaus wurde diese Umfrage (in Englisch) auch an europäische Wasserversorger verteilt. Dies erfolgte über den europäischen Wasserverband EurEau an alle Mitglieder der EurEau-Ausschüsse für Trinkwasser und Abwasser. Dabei handelt es sich um 31 Länder mit je zwei Vertretern (oft je ein Verbandsmitglied und ein Ver-/Entsorger).

Von einer Befragung der Unternehmen auf der Abwasserseite wurde seitens der DWA abgeraten, weil aufgrund des aktuellen Fällmittelmangels eigene Befragungen durchgeführt wurden. Diese erfolgten über die Landesverbände und die Kläranlagen-Nachbarschaften. Außerdem müssen Kläranlagenbetreiber regelmäßig Daten zusammenstellen und an Behörden melden, so dass deren Bereitschaft an zusätzlichen Befragungen teilzunehmen, sehr gering ist. Die Beteiligung an der DWA-Umfrage mit ca. 50 % derjenigen Kläranlagen, die Fällmittel einsetzen, war vergleichsweise hoch. Dies ist auf die aktuelle Krisen- und Notsituation bei der Verfügbarkeit entsprechender Produkte zurückzuführen, in der sich die Anlagenbetreiber befinden. Das Ergebnis der Befragung kann Kap. 3.3 entnommen werden.

## 3.1 Ergebnisse der Umfrage unter deutschen Wasserversorgungs-unternehmen

An der Umfrage haben sich insgesamt 49 deutsche Wasserversorger beteiligt, von denen 31 angaben, keine eisenhaltigen FM einzusetzen. Aus den Angaben der 18 Unternehmen, die eisenhaltige FM einsetzen (37 % der Teilnehmer), wurde ersichtlich, dass die Mehrheit Eisen(III)chlorid-Produkte verwendet (siehe Tabelle 4). Insgesamt ist die eingesetzte Menge dieser FM mit 883 t pro Jahr jedoch deutlich geringer als die Menge an Eisen(III)chloridsulfat-Produkten mit 3.800 t pro Jahr. Grund dafür ist, dass einer der Teilnehmer, ein großer Wasserversorger, allein 3.400 t pro Jahr an Eisen(III)chloridsulfat benötigt. Eisen(II)sulfat wird nur in relativ geringen Mengen von insgesamt 9 t pro Jahr (2 Versorger) verwendet. Eine Verwendung von Eisen(III)sulfat wurde nicht angegeben.

In den Ergebnissen sind die FM-Mengen von sechs großen Wasserversorgern enthalten, die allein insgesamt ca. 750 Mio. $m^3$ Trinkwasser pro Jahr produzieren.

In einer DVGW-Studie wurden für das Jahr 2009 die Mengen 922 t/Jahr an Eisen(III)chlorid-Produkten (9 Wasserwerke), 23 t/Jahr an Eisen(II)sulfat-Produkten (6 Wasserwerke) und 2.655 t pro Jahr an Eisen(III)chloridsulfat (4 Wasserwerke) genannt (Nahrstedt und Gimbel, 2009).

**Tabelle 4: Umfrageergebnisse zu eingesetzten FM-Produkten und Mengen bei deutschen Wasserversorgungsunternehmen**

| eingesetztes FM-Produkt | Anzahl Wasserversorger | Menge insgesamt [t/a] |
|---|---|---|
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | 14 | 883 |
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | 2 | 9 |

| eingesetztes FM-Produkt | Anzahl Wasserversorger | Menge insgesamt [t/a] |
|---|---|---|
| Eisen(III)chloridsulfat, $FeClSO_4$ | 2 | 3.800 |

Hauptlieferant für Eisen(III)chlorid ist der Produzent Kemira, gefolgt von dem Chemikalienhändler OQEMA. Die vergleichsweise große Menge an Eisen(III)chloridsulfat wird von der Firma KRONOS echochem (Produzent) bezogen. Alle in der Umfrage angegebenen Lieferanten wurden in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5: Lieferanten von eisenhaltigen FM in Deutschland**

| Lieferant | t/Jahr |
|---|---|
| **Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$** | |
| Kemira (Produzent) | 562 |
| OQEMA (Händler) | 227 |
| Brenntag GmbH (Händler) | 43 |
| Julius Hoesch GmbH & Co.KG. (Händler) | 30 |
| Stockmeyer Chemie (Händler) | 16 |
| Staub & Co Silbermann (Händler der Stockmeyer Gruppe) | 3 |
| **Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$** | |
| CSC- Jäkle Chemie (Händler) | 9 |
| **Eisen(III)chloridsulfat, $FeClSO_4$** | |
| KRONOS ecochem (Produzent) | 3.800 |

Weitere Angaben zu den eingesetzten Wirkstoff- und Dosierkonzentrationen können Tabelle 11 im Anhang A.3 entnommen werden.

## 3.2 Ergebnisse der Umfrage unter anderen europäischen Wasserversorgern

Elf europäische Unternehmen haben sich an der Umfrage beteiligt. Dabei handelt es sich um Wasserversorger aus Spanien, Tschechien, Schweden, Luxemburg, Irland und Italien. Der Einsatz von Eisen(III)chlorid wurde am häufigsten genannt (siehe Tabelle 6). Mengenmäßig dominiert Eisen(II)sulfat. Zwei Unternehmen setzen sowohl Eisen(III)chlorid als auch Eisen(II)sulfat ein. Zwei weitere Unternehmen verwenden Eisen(III)sulfat und ein Unternehmen Aluminium-Eisen(III)Sulfat. Die beiden letzteren Produkte wurden von deutschen Wasserversorgern nicht genannt.

**Tabelle 6: Umfrageergebnisse zu eingesetzten FM-Produkten und Mengen bei anderen europäischen Wasserversorgungsunternehmen**

| eingesetztes FM-Produkt | Anzahl Wasserversorger | Menge insgesamt [t/a] |
|---|---|---|
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | 7 | 2.703 |

| eingesetztes FM-Produkt | Anzahl Wasserversorger | Menge insgesamt [t/a] |
|---|---|---|
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | 3 | 6.253 |
| Eisen(III)sulfat, $Fe_2(SO_4)_3$ | 2 | 2.802 |
| Aluminium-Eisen(III)Sulfat, $FeAl(SO_4)_3$ | 1 | 3.027 |

Die wesentlichsten FM-Lieferanten der Umfrage-Teilnehmer der Wasserversorger aus anderen europäischen Ländern sind Feralco, Kronos, Chemifloc (Irland) und Kemifloc (Kemira) (siehe Tabelle 7).

**Tabelle 7: Lieferanten von eisenhaltigen FM in anderen europäischen Ländern**

| Lieferant | t/Jahr |
|---|---|
| Eisen(lll)chlorid, $FeCl_3$ | |
| Feralco Nordic AB (Produzent) | 2.400 |
| OQEMA (Händler) | 190 |
| Kemira (Produzent) | 49 |
| SANIPUR SpA (Händler) | 39 |
| ACIDEKA (Produktentwickler, Händler) | 24 |
| Chemifloc, Ireland (Produzent) | 1 |
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | |
| KRONOS (Produzent) | 5.853 |
| SANIPUR SpA (Händler) | 400 |
| Eisen(III)sulfat, $FeClSO_4$ | |
| Chemifloc, Ireland (Produzent) | 5 |
| Kemifloc (gehört zu Kemira) | 2.797 |
| Aluminium-Eisen(III)sulfat, $FeAl(SO_4)_3$ | |
| Chemifloc, Ireland (Produzent) | 3.027 |

## 3.3 Ergebnisse der Befragung von Kläranlagenbetreibern durch die DWA

Insgesamt wird in Deutschland eine Abwassermenge mit 150 Mio. EW (Einwohnerwerte) in Kläranlagen behandelt. Gemäß einer Schätzung der DWA setzen ca. 80 % Fällmittel ein.

Die Umfrage der DWA ergab, dass fast 70 % der Abwassermenge mit Eisen(II)-chlorid und Eisen(III)-chloridsulfat behandelt werden (siehe Abbildung 1). Hier sind gemäß Nennung der Betreiber aktuell auch die größten Lieferengpässe zu verzeichnen.

**Abbildung 1: Ergebnis der DWA-Umfrage bei Kläranlagenbetreibern mit Nennung des Jahresbedarfs 2022, den zum Fragezeitpunkt noch bestehenden Restbedarf für 2022 und dessen Anteil, der zum Fragezeitpunkt als nicht lieferbar (Lücke) festgestellt wurde**

| Beteiligung | EW | |
|---|---|---|
| kein Fällmitteleinsatz | 72.254 | E |
| mit Fällmiteleinsatz | 62.388.773 | E |

| | bis Ende 2022 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Jahresmenge [t] | Bedarf [t] | Lücke [t] | Lücke/Bedarf | Anteil Bedarf/a |
| Aluminiumchlorid | 40.201 | 20.012 | 10.766 | 54% | 6% |
| Aluminium-Eisen(III)-chlorid | 30.309 | 10.610 | 2.065 | 19% | 5% |
| Aluminiumsulfat | 4.889 | 1.723 | 320 | 19% | 1% |
| Eisen(II)-chlorid | 226.083 | 56.271 | 28.584 | 51% | 34% |
| Eisen(III)-chlorid | 61.179 | 16.675 | 6.252 | 37% | 9% |
| Eisen(III)-chloridsulfat | 228.798 | 71.368 | 60.585 | 85% | 34% |
| Eisen(II)-sulfat | 38.113 | 10.201 | 5.264 | 52% | 6% |
| Eisen(III)-sulfat | 8.404 | 2.109 | - | 0% | 1% |
| Natriumaluminat | 9.927 | 2.857 | 305 | 11% | 1% |
| Polyaluminium-(hydroxid)-chlorid (PAC) | 12.382 | 4.087 | 881 | 22% | 2% |
| Polyaluminium-(hydroxid)-chloridsulfat | 26 | 18 | 10 | 56% | 0% |
| andere Fällmittel | 7.983 | 2.350 | 792 | 34% | 1% |
| | 668.294 | 198.281 | 115.824 | 58% | 100% |

Quelle: DWA

Die Ergebnisse aus einer in der Vergangenheit durchgeführten Befragung von europäischen Abwasserentsorgern durch das UBA und den DVGW führte zu folgenden Ergebnissen:

Teilnehmer aus Italien und Belgien verwenden bei der Abwasserbehandlung Eisen(III)chlorid gemäß EN 888. In den Ländern Finnland, Schweden gelten für die Abwasserbehandlung sogar strengere Anforderungen als die in der EN 889 (Eisen(II)sulfat). Es werden Produkte aus Finnland, Norwegen, Italien und Spanien eingesetzt.

In Norwegen werden die Höchstwerte für Verunreinigungen in Aufbereitungschemikalien von der Lebensmittelbehörde festgelegt. Für den Abwasserbereich gelten hier die gleichen Anforderungen wie für den Trinkwasserbereich. Diese sind deutlich strenger als die der aktuellen Norm EN 888.

Allerdings fehlt für alle Länder die Information, ob mit den Anforderungen gemäß EN 888 bzw. EN 889 jeweils Typ 1 von 3 festgelegten Produkttypen gemeint ist. Als Grund für die relativ hohen Anforderungen wird von den genannten Teilnehmern die landwirtschaftliche Verwertung des Schlammes angegeben.

In Österreich wird bei der Abwasserbehandlung FM der Qualität gemäß DWA-A 202 eingesetzt und in Luxemburg werden sowohl Produkte der Qualität gemäß DWA-A 202 als auch gemäß EN 888. Die Anforderungen an die FM hängen von der Schlammverwertung und ggf. der Abwasserwiederverwendung ab.

Probleme mit der geforderten Reinheit der FM waren zum Zeitpunkt der Umfrage keinem Teilnehmer bekannt.

## 3.4 Ergebnisse einer Herstellerbefragung

Der Europäische Verband der Hersteller anorganischer Fällungsmittel INCOPA vertritt mehr als 30 Hersteller mit über 80 Produktionsstätten in Europa. Dies entspricht 85 % der europäischen Herstellungskapazitäten für FM. Der Verband wurde ebenfalls zu den benötigten FM-Mengen und zur Situation der Verfügbarkeit befragt. Gemäß seiner Information werden in Europa jährlich rund 2 Millionen Tonnen Flockungs-/Fällungsmittelprodukte auf Eisenbasis für die Wasseraufbereitung hergestellt. Diese Zahl basiert auf den Daten des Verkaufs von 5,2 Mio. kmol Eisen (290.000 t Eisen) im Jahr 2021, davon 4,8 Mio. kmol Fe(III)- und 0,4 Mio. kmol Fe(II)-Produkte (entsprechend 268.000 t Fe(III) und 22.000 t Fe(II)). Neben dem Bedarf für die Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung sind in dieser Zahl auch die Bedarfswerte für Prozess- und Kühlwasseraufbereitung enthalten. Der Verbrauch in diesen Bereichen wird von den Herstellern jedoch als vergleichsweise gering eingeschätzt.

Darüber hinaus hat die Feralco Deutschland GmbH als ein Hersteller von Fällmitteln die in Tabelle 8 aufgeführten Bedarfszahlen ermittelt:

**Tabelle 8: Jahresbedarf*) an Fällmittelproduktgruppen in Deutschland vor den aktuellen Krisenjahren**

| Fällmittel-Produktgruppen | Jahresbedarf in Deutschland vor der Krise [t] |
|---|---|
| Aluminiumsulfat | 160.000 |
| Polyaluminiumnitratsulfat | 5.000 |
| Polyaluminiumchloridsulfat | 40.000 |
| Polyaluminiumchlorid | 150.000 |
| Aluminiumchlorid | 45.000 |
| Eisen(III)sulfat | 350.000 |
| Eisen(II)chlorid | 50.000 |
| Eisen(III)chlorid | 200.000 |

*) Die Zahlen beinhalten die Anwendungsfelder Trinkwasser, Abwasser, Prozesswasser und Kühlwasser.
Quelle: Information der Feralco Deutschland GmbH per Mail vom 18.10.2022

# 4 Rohstoffe und Herstellung eisenhaltiger Flockungsmittel

Für die Herstellung eisenhaltiger FM werden Koppelprodukte der Titandioxidproduktion und der Stahlerzeugung genutzt. Eisenchloride werden aufgrund der hohen Reinheitsanforderungen überwiegend aus Magnetit, einem Rohstoff für die Stahlproduktion, hergestellt. Die Magnetit-Anteile, die für die FM-Herstellung verwendet werden, sind Koppelprodukte. Hauptabnehmer ist die Stahlindustrie, die entsprechend auch die Bedingungen für den Rohstoffabbau vorrangig beeinflusst. Die Magnetit-Rohstoffe werden gebrochen und nur der entstehende Feinanteil wird für die FM-Industrie verwendet. Sie werden überwiegend aus skandinavischen Minen (Norwegen und Schweden) per Schiff nach Deutschland geliefert. Die Hauptlieferanten sind folgende Unternehmen (INCOPA, Feralco):

- LKAB (Schweden)
- RANA GRUBER (Norwegen)
- Prominter group (Russland)
- MetalloInvest (Russland)

Auch in der Ukraine gibt es eine Magnetit-Mine (Krivoj Rog). Weitere Produzenten sind zum Teil weit weg oder die Produktion soll erst (wieder) aufgenommen werden (INCOPA):

- Nordic Iron Ore (Schweden), Produktion ist noch in Vorbereitung
- Kaunis Iron (Schweden)
- Sydvaranger (Norwegen), gehört seit 2021 zum kanadischen Eisenerzproduzenten Tacora Resources Inc
- Tasmania Mines Pty Ltd (Tasmanien, Australien)

Detail-Informationen zu den erzeugten Rohstoff-Qualitäten und Abnehmern bzw. Zielprodukten dürfen innerhalb der INCOPA-Mitglieder aus wettbewerbsrechtlichen Gründen nicht ausgetauscht werden.

Eisensulfate sind überwiegend Koppelprodukte aus der Titandioxidproduktion, werden teilweise aber auch aus Magnetit hergestellt. Bei der Herstellung von Titandioxid nach dem Sulfat-Verfahren entsteht Eisensulfat ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, sog. Grünsalz) als Nebenprodukt. Ilmenit, ein natürlich vorkommendes Titaneisenerz, ist der wichtigste Rohstoff für dieses Verfahren.

Neben den genannten Eisenerzrohstoffen werden zunehmend auch Sekundärrohstoffe wie Eisenbeizen, Sekundäreisenoxide, Eisenschrott, die in der Stahl verarbeitenden Industrie entstehen, für die FM-Herstellung genutzt. Sie entstehen während der Verarbeitungsprozesse auf den Oberflächen von Blechen: Eisenoxidbeläge müssen vor der Oberflächenbehandlung des Stahls für die Automobil-, Bau- und Verpackungsindustrie chemisch mit verschiedenen Säuren entfernt werden. Bei diesem Reinigungsschritt fallen große Mengen saurer, eisenhaltiger Lösungen an. Diese Koppelprodukte werden als Sekundärrohstoffe für die Herstellung von eisenhaltigen Fällungsmitteln verwendet. Somit können Eisenerz-Rohstoffquellen geschont werden.

Für alle Produktionsprozesse von FM ist Salzsäure eine Grundchemikalie, die ebenfalls als Nebenprodukt in energieintensiven Industrien, überwiegend in der Polyurethan- und PVC-Produktion, anfällt. Die Verwendung dieser Säuren ist sinnvoll, da sie bei der Herstellung von

TDI und MDI[1] anfallen und daher zu einem nutzbringenden Produkt verarbeitet werden (anstatt entsorgt zu werden). Eine synthetische Herstellung von Salzsäure ist energieintensiv und damit teuer. Es gibt auch Hersteller, die synthetisch produzierte Salzsäure aus den Gasen $H_2$ und $Cl_2$ einsetzen, welche in der Chloralkalie-Elektrolyse erzeugt werden. Das wird z. B. bei Donau-Chemie in Österreich gemacht (Jereb A.).

Die Herstellung von eisenhaltige FM ist somit komplett abhängig von anderen Industriezweigen, da ausschließlich Koppelprodukte verwendet werden. Dies hat die Vorteile, dass FM kostengünstig sind und nachhaltig produziert werden können. Nachteil ist, dass weniger oder sogar keine FM produziert werden, wenn es in den umfangeichen Wertschöpfungsketten der Stahl-, Pigment- oder Kunststoffindustrie zu Engpässen kommt.

[1] Die Chemikalien TDI (Toluol-2,4-diisocyanat) und MDI sind wichtige Zwischenprodukte der Kunststoffindustrie (z. B. bei der Herstellung von Polyurethanen).

# 5 Verfügbarkeit eisenhaltiger Flockungsmittel

## 5.1 Situation in Europa

Zur Verfügbarkeit eisenhaltiger FM und deren Qualität wurden Fragen an den INCOPA-Verband gerichtet. Diese können zusammen mit den Antworten in Anhang A.2 eingesehen werden. Nachfolgend werden die Antworten zusammengefasst und um Auskünfte von Rohstoff- und FM-Herstellern ergänzt.

Der massive Anstieg der Gas- und Energiepreise hat dazu geführt, dass verschiedene Rohstoffe für die Herstellung von FM auf Eisen- und Aluminiumbasis, wie z. B. Salzsäure, kaum noch verfügbar sind. Hersteller der Grundstoffe mussten ihre Produktion reduzieren oder sogar einstellen. Dies wirkt sich auf alle nachfolgenden Wertschöpfungsstufen aus. Der FM-Industrie wurden somit wichtige Grundchemikalien entzogen. Der Mangel an Salzsäure und auch an Beizflüssigkeiten (meist Salz- oder Schwefelsäure oder Gemische aus beiden) führt zu einer Verknappung insbesondere von eisenhaltigen FM. Die Stahlerzeuger, die die Beizlaugen liefern, haben ebenfalls ihre Produktion gedrosselt oder sogar einige ihrer Anlagen aufgrund der zu hohen Energiekosten geschlossen. Diese Situation hat ein historisches Ausmaß angenommen, was es in dieser Form zuvor noch nicht gegeben hat.

Aufgrund der dramatisch gestiegenen Stromkosten ist auch die Herstellung der Produkte auf Basis synthetisch hergestellter Salzsäure (s. Kap. 3) deutlich teurer geworden. Stammkunden, die solche Produkte beziehen, können noch beliefert und ein begrenzter zusätzlicher Bedarf abgedeckt werden.

Neben dem Salzsäure-Mangel sind aber auch die rückläufige Nachfrage nach Titandioxid und die damit verbundene fehlende Grünsalz-Produktion ($FeSO_4$) für den FM-Engpass verantwortlich. Titanoxid wird vor allem für die Herstellung von Farbpigmenten verwendet, u. a. für die Produktion von Autolacken, Farben und Dekorpapieren. Ursachen für die stark gesunkene Nachfrage sind auch hier die hohen Preise für Energie, so dass private und kommerzielle Investitionen zurückgestellt wurden. Dies führte zur Stilllegung von Produktionslinien. Die Auswirkungen erstrecken sich auf den kompletten Weltmarkt und alle Produktbereiche (Kühl, 2022).

Titanoxid wird auch in Polen, Tschechien und England produziert. In Polen und Tschechien wurde die Produktion aber ebenfalls stark reduziert. England ist auf den Rohstoff Magnetit (Rohstoff für die Stahlindustrie) umgestiegen, der mit Schwefelsäure aufgeschlossen wird, so dass hier noch $FeSO_4$ produziert wird (Kühl, 2022).

Aktuell sind nahezu alle europäischen Rohstoffe, die für die FM-Produktion benötigt werden, mehr oder weniger stark von Liefer- und Produktionsengpässen betroffen.

Sehr reine Magnetit-Rohstoffe werden laut INCOPA aber auch für andere Anwendungen genutzt (z. B. Kosmetik), die mit der Produktion von FM konkurrieren.

## 5.2 Situation außerhalb von Europa

Die TiO-Produktion ist auch in Nordamerika und in China zurückgegangen (Kühl, 2022).

Bei Produzenten außerhalb Europas, z. B. in Asien, besteht eine hohe Nachfrage z. B. nach Fe(II)sulfat (China) auf dem Inlandsmarkt, so dass die Verfügbarkeit eher begrenzt ist. Außerdem ist die Logistik eine große Hürde, da es sich um viele kleine Produktionsstätten handelt, die über ganz China verteilt sind.

In die EU wird nur sehr wenig importiert und außerhalb der EU gibt es fast kein Produkt, das in der REACH-Verordnung registriert ist, so dass es nicht in die EU eingeführt und dort verwendet werden kann. Die Qualität der außerhalb Europas erhältlichen Produkte ist in der Regel nicht mit der europäischen Qualität vergleichbar.

Darüber hinaus machen die chemischen Eigenschaften von eisenhaltigen FM (vor allem ihre hohe Korrosivität und Gefährlichkeit) den Transport schwierig und teuer. Die zu erwartenden Transportkosten wären im Verhältnis zu den relativ geringen Herstellungskosten zu hoch. Für kurzfristige bzw. temporäre Lösungen steht eine geeignete Ausrüstung z. B. in Form gummierter Tanks nicht in der erforderlichen Menge zur Verfügung. (INCOPA)

## 5.3 Erfahrungen von Wasserversorgern

In der Umfrage gaben 11 Versorger akute Beschaffungsschwierigkeiten an. Zwei weiteren Unternehmen wurden bis zum Zeitpunkt der Umfrage mögliche Lieferengpässe nur angekündigt. Fünf Versorger hatten noch keine Schwierigkeiten. Anhand der Umfrage-Ergebnisse konnte kein Zusammenhang zwischen Lieferschwierigkeiten und einzelnen Lieferanten oder gewünschten Liefermengen festgestellt werden (siehe auch Kapitel 6.2).

## 5.4 Produktalternativen zu eisenhaltigen Flockungsmitteln

Aufgrund des aktuellen Mangels an Rohstoffen für eisenhaltige FM (Titandioxidproduktion und Magnetit-Rohstoffe, Salzsäure) wäre der Einsatz von Aluminiumsulfat eine mögliche Alternative. Die Produktion von FM auf Basis von Aluminiumchloriden ist ebenfalls von der Salzsäureverknappung betroffen. Aluminiumsulfate werden mit Schwefelsäure hergestellt, für die laut aktueller Informationen noch kein dramatischer Engpass vorliegt. Bei einem Ersatz von Aluminiumsulfat ist allerdings zu bedenken, dass die Löslichkeit geringer ist. Das bedeutet, dass die flüssigen Produkte nur mit etwa der halben Konzentration eines Polyaluminiumchlorids (als Al) geliefert werden. Um den Transport kostengünstiger zu machen, wird Aluminiumsulfat auch in großen Mengen als Feststoff gehandelt, wofür man wiederum entsprechende Löseeinrichtungen für dessen Applikation benötigt.

Andere kurzfristig umsetzbare Alternativen wurden bisher noch nicht großtechnisch getestet bzw. fallen unter Produktklassen, die nach TrinkwV nicht zugelassen sind.

Eisen- und Aluminiumsalze sind sogenannte Primär-FM, die zur Entstabilisierung ungelöster und zur Fällung gelöster Wasserinhaltsstoffe notwendig sind. Um Flocken kompakter, größer und damit besser abscheidbar (Sedimentation, Flotation, Filtration) zu machen, werden Sekundär-FM (Flockungshilfsmittel) verwendet (Amirtharajah et al, 1991; Bratby, 2006). Dafür kommen in der Trinkwasseraufbereitung anionische und nicht-ionische Polyacrylamide zum Einsatz (Nahrstedt, 2016). Gegebenenfalls ist zu prüfen, ob mit diesen als Substitut für Primär-FM die Aufbereitungsprozesse ebenfalls funktionieren und die angestrebten Verfahrensziele zur Partikelentfernung erreicht werden können (trotz der zu Fe(III) oder Al(III) gegensinnigen Ladung anionischer Polyacrylamide). In Frage kämen alle Prozesse, bei denen Primarpartikel bereits vorhanden sind.

Auch kationische Polyacrylamide kämen grundsätzlich als Flockungshilfsmitte (FHM) in Betracht, sind bisher aber gemäß §-11-Liste für die Trinkwasseraufbereitung nicht zugelassen (DVGW-Arbeitsblatt W 217). Grund dafür ist, dass diese – im Gegensatz zu den anionischen und nicht-ionischen Polyacrylamiden (DVGW-Arbeitsblatt W 219) – aufgrund einer fehlenden Analysenmethode bisher in geringen Konzentrationen (im Trinkwasser) nicht nachgewiesen werden konnten.

Eventuell können als Alternative für Primär-FM auch basische Aluminate (Natriumaluminat) in Betracht gezogen werden. Allerdings ist deren Produktion stark von der Aluminium verarbeitenden Industrie abhängig (Jereb, 2022).

Ein außerhalb der Trinkwasserproduktion untersuchtes alternatives FHM ist Chitosan, welches aus Chitin gewonnen wird. Es ist biologisch abbaubar und basiert auf nachwachsenden Rohstoffen. Es kommt im Außenskelett von Krebstieren (Abfallprodukt der Lebensmittelindustrie) und in den Zellwänden von einigen Pilzen und Algen vor und ist als nicht wassergefährdend eingestuft. In einem Forschungsvorhaben des Erftverbandes wurden Chitin und einige auf Stärke basierende FHM für den Einsatz zur Reinigung von Kieswaschwasser in Kiestagebauen untersucht. Hier werden auch weitere mögliche natürliche Polymere genannt, die sich als alternative Rohstoffe für FHM eignen könnten: Alginsäuren, Xanthan, Pektine, Okragummi, verschiedenste Stärken wie Kartoffel-, Mais-, Tapioka- oder Erbsenstärken sowie Bockshornkleeschleim, Tannine oder Hemicellulose. Die Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben führten aber nicht zu zufriedenstellenden Ergebnisse. Die getesteten alternativen FHM konnten für den untersuchten Aufbereitungszweck somit nicht als Alternative zu den bekannten Produkten empfohlen werden (Erftverband, 2019).

In dem MachWas-Projekt des BMBF „Ferrosan: Entwicklung hochvernetzter Biopolymere auf Basis von Glucan-Chitin-Komplexen“ wurden im Jahr 2020 FHM aus Hefen und Krustentierabfällen zur Schwermetallabscheidung und Eisenflockung entwickelt und erfolgreich zur Aufbereitung von Grubenwässern des Braunkohletagebaus angewandt (Heppe, 2020).

Die biologische Abbaubarkeit dieser Stoffe kann aber bei einem Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung zu erheblichen Aufkeimungseffekten führen, was durch umfangreiche Laborversuche und Wirksamkeitsprüfungen sicher ausgeschlossen werden müsste.

Eine generelle Übersicht

- zu Anforderungen an Polymere für die Eignung als FHM,
- zur Wirkung funktionaler organischer Gruppen in polymeren Molekülstrukturen auf die Flockung,
- zu publizierten Erfahrungen mit diversen synthetischen Polymeren bei der Flockung sowie
- zur Nutzung von Chitin und Zellulose als Basis von FHM u. v. m.

geben Vajihinejad et al (2019).

Ein am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) entwickeltes Verfahren ist die elektro-physikalische Fällung: Hier wird das zu behandelnde Wasser durch einen Reaktor geleitet, in dem Opferelektroden von einem elektrischen Strom durchflossen werden. Dies führt dazu, dass zwischen ihnen elektrochemische Reaktionen ablaufen und sich die Opferelektroden unter Freisetzung ihrer Metallionen auflösen. Dabei entstehen in einem elektrischen Feld neben reaktiven Radikalen auch Metall-Hydroxidflocken. Diese haben ein hohes Adsorptionsvermögen und können sich so an fein verteilte Partikel anlagern (Elektrokoagulation). Außerdem kommt es zu Mitfällungsreaktionen, bei denen gelöste organische und anorganische Stoffe gefällt werden. Dieses Verfahren ersetzt herkömmliche chemische Fällungs-Flockungstechniken. Als Elektrodenmaterial können Eisen oder Aluminium, aber auch andere Metalle eingesetzt werden, die kostengünstig und einfach zu handhaben sind (z. B. Baustahl). Es wird gezielt nur das Metallion dem zu behandelnden Wasser beigefügt, eine Aufsalzung findet nicht statt. Der Aufwand für Handhabung und Dispergierung von flüssigen

Flockungschemikalien entfällt. (https://www.igb.fraunhofer.de/de/forschung/wasser-abwasser/elektrokoagulation.html)

Grundsätzlich hätte dieses Verfahren Potential. Allerdings ist zu vermuten, dass es aufgrund des Energieverbrauchs für die große Anzahl freizusetzender Elektroden keine wirtschaftliche Lösung für große Volumenströme darstellt. Um dies fundiert beurteilen zu können, wäre eine detaillierte Kostenvergleichsanalyse notwendig.

Werden FM zur Arsen-Entfernung verwendet, stellt die Adsorption an granuliertem Eisenhydroxid eine sinnvolle Alternative dar. Das granulierte Eisenhydroxid wird als körniges Adsorbermaterial in Filterkesseln eingesetzt (vergleichbar mit körniger Aktivkohle). IWW hat dazu in den 90er Jahren ein Projekt bei einem Wasserversorger im Sauerland erfolgreich durchgeführt.

# 6 Flockungsmittel der Qualität Typ 1

## 6.1 Informationen von Herstellern und Lieferanten

Alle von den Wasserversorgern in der Umfrage genannten Lieferanten wurden bezüglich der Verfügbarkeit von FM in Qualität „Typ 1“ gemäß Produktnorm befragt. Darüber hinaus erfolgte auch eine Befragung des INCOPA-Verbandes und von drei Rohstofflieferanten.

Die für die FM-Herstellung verwendeten Eisenerze (siehe Kap. 4) werden in natürlichen Lagerstätten abgebaut, deren Qualität nicht homogen und selten über lange Zeit stabil ist. Die Befragung von FM-Herstellern und Rohstofflieferanten ergab einheitlich, dass die Qualität 1 für das Produkt Eisenchlorid (EN 888) seit einigen Jahren bereits eine große Herausforderung darstellt. Dies betrifft in erster Linie die sehr niedrigen Höchstwerte für Cr und Ni. Die befragten Rohstofflieferanten können den steigenden Bedarf an dieser speziellen Magnetit-Qualität nicht mehr decken, da sich die Situation in den Eisenerzminen mit fortschreitendem Abbau in den letzten Jahren stark verändert hat. Die Qualität gemäß EN 888 Typ 1 ist nur noch in sehr begrenztem Umfang vorhanden und eine definierte Qualität kann von den Herstellern nie garantiert werden. Die Magnetit-Rohstoffe werden verschifft und zu jedem Schiff gibt es eine chemische Analyse. FM-Hersteller können die hohen Anforderungen gemäß EN 888 dann häufig nur noch durch eine Mischung verschiedener Qualitäten erreichen. (Kronos, LKAB, Kemira)

Ein weiterer Engpass entsteht dadurch, dass gemäß Aussage von FM-Herstellern bisher ca. 40 % der hoch reinen Magnetit-Produkte aus Russland kamen, die aufgrund der aktuellen politischen Lage nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Geschäftsbeziehungen mit Russland wurden gestoppt und die lokalen Büros geschlossen.

Die vorgeschlagenen neuen Höchstwerte für Schwermetallverunreinigungen in FM basieren auf den aktuell noch verfügbaren Magnetit-Qualitäten. Rohstoff-Analysen der letzten Jahre wurden ausgewertet und Parameter identifiziert, bei denen es immer häufiger zu Höchstwert-Überschreitungen kommt. Der Normen-Entwurf EN 888 gibt, gemäß den Aussagen eines Mitglieds der Normungsarbeitsgruppe, die Höchstwerte wieder, die realistisch und noch erreichbar sind.

Die Qualität der Titanerzmine, auf der die Grünsalzproduktion basiert, hat sich dagegen laut Aussage des Herstellers nicht verändert und entspricht den aktuellen Normen EN 889 – 891. Die Entwürfe dieser Normen wurden im Sinne einer Harmonisierung an die EN 888 angepasst. Teilweise werden gleiche Rohstoffe (z. B. Magnetit) für verschiedene FM-Produkte verwendet, so dass unterschiedliche Anforderungen an die Qualität ein Problem darstellen können. Aber auch wettbewerbliche Gründe spielen hierbei möglicherweise eine Rolle.

Die Eisenchloride werden zunehmend auch aus Sekundärrohstoffen (Eisenbeizen, Sekundäreisenoxide, Eisenschrott) hergestellt. Sie müssen von Chemikalienherstellern (z. B. Wocklum-Gruppe) aufbereitet und von Verunreinigungen befreit werden. Dabei werden auch Schwermetalle in einem gewissen Umfang eliminiert. Eine Qualität gemäß Typ1 ist damit aber i.d.R. nicht erreichbar. Die erzeugten FM werden überwiegend im Abwasserbereich eingesetzt und entsprechen mindestens den Qualitätsanforderungen gemäß Typ 2 (Jereb A.).

Die Verwendung von Koppelprodukten oder sekundären Rohstoffen aus anderen Produktionsprozessen (Beizlaugen, Schrott, Sekundäreisenoxide) hat den Vorteil eines geringen CO2-Fußabdruckes. Aus ökologischer Sicht wäre dieser Nutzungsweg sinnvoller als die Verwendung von schwer zugänglichen Primärrohstoffen, die über weite Strecken transportiert werden müssen (INCOPA).

Gemäß einer Herstellerinformation sind die hohen Reinheitsanforderungen an das FM Eisen(III)chlorid nur aus Deutschland bekannt. In anderen europäischen Ländern ist auch Typ 2 zulässig. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Umfrage (siehe Kap. 6.2).

## 6.2 Erfahrungen von Wasserversorgern

In Tabelle 9 wurden die Umfrageergebnisse von deutschen Wasserversorgern zur Verfügbarkeit von FM der Qualität für Typ 1 sowie zu aktuellen Beschaffungsschwierigkeiten und Preissteigerungen zusammengefasst. Leider fand die Umfrage zu einem ungünstigen Zeitpunkt statt. Sie überschnitt sich mit den allgemeinen akuten Lieferengpässen aufgrund der aktuellen politischen Lage. Die Wasserversorger haben zum großen Teil Probleme, überhaupt noch FM zu bekommen und gaben unterschiedlich starke Preissteigerungen an. Diese hängen vermutlich primär vom Zeitpunkt der jeweiligen Bestellung ab und weniger vom jeweiligen Lieferanten (siehe Tabelle 9). Einige Versorger haben größere Lagerkapazitäten und somit Restbestände, auf die sie noch zurückgreifen können. Die Frage zur Verfügbarkeit der Qualität für Typ 1 wurde trotzdem überwiegend damit beantwortet, dass bisher keine Probleme bekannt sind. Nur ein Anwender von Eisen(III)chlorid gab an, dass gelegentliche Höchstwert-Überschreitungen bei eigenen Analysen der Lieferchargen festgestellt wurden.

Zehn Teilnehmer verlassen sich bezüglich der Qualität der FM auf die Herstellerzertifikate. Lediglich acht Teilnehmer überprüfen diese durch eigene Untersuchungen.

Eine Verringerung der erlaubten Maximaldosis auf 6,7 mg/l Fe für das FM Eisen(III)chlorid, die im Zuge einer nationalen Umsetzung des aktuellen Normenentwurfs der DIN EN 888 (2020-04) erfolgen müsste, könnte bei sechs der auf die Umfrage antwortenden Versorger zeitweise zu Problemen mit Zielerreichungen führen, insbesondere in Phasen einer schlechteren Rohwasserqualität.

Die Befragung von europäischen Wasserversorgern ergab, dass zwei Anwender von Fe(III)chlorid-Produkten der Lieferanten Kemira und ACIDEKA nur die Anforderungen gemäß Typ 3 der EN 888 erfüllen. Die Fe(III)chlorid-Produkte der Hersteller Chemifloc und Feralco Nordic AB erfüllen hingegen die Anforderungen für Typ 2 der Norm EN 888 (Chemifloc, 2022), (Feralco, 2022). Das Produkt Eisen(III)sulfat von Chemifloc entspricht den Anforderungen gemäß Typ 1 der EN 890, aber deren Produkt Aluminium-Eisen(III)sulfat wiederum nur Typ 2 der EN 887. Alle Teilnehmer gaben an, dass die Anforderungen der Normen eingehalten werden und keine Probleme mit der Qualität bekannt sind. Somit wird in diesen Ländern nicht die Einhaltung der Anforderung nach Typ 1 angestrebt. Auf die jeweils in den einzelnen EU-Ländern geltenden gesetzlichen Vorgaben wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

**Tabelle 9: Umfrageergebnisse zur Verfügbarkeit von FM Typ 1, zu aktuellen Beschaffungsschwierigkeiten und zu Preissteigerungen**

| FM-Produkt | Lieferant | Verfügbarkeit von Typ 1 | aktuelle Beschaffungs-schwierigkeiten | Preissteigerung |
|---|---|---|---|---|
| **Deutsche Wasserversorger** | | | | |
| Eisen(II)sulfat | CSC JÄKLECHEMIE | keine Probleme bekannt | ja | 10 % in den letzten Jahren |
| Eisen(II)sulfat | CSC JÄKLECHEMIE | k. A. | ja | nicht mehr lieferbar |
| Eisen(III)chlorid-sulfat | Kronos ecochem | keine Probleme bekannt | bisher nur angekündigt | ja, weitere angekündigt |
| Eisen(III)chlorid-sulfat | Kronos ecochem | keine Probleme bekannt | bis Jahresende noch ca. 40 % der bestellten Menge lieferbar, danach noch keine Lieferzusage | 60 % |
| Eisen(III)chlorid | Kemira | k. A. | bisher nur angekündigt | steigend |
| Eisen(III)chlorid | Stockmeyer Chemie | gelegentlich traten Höchstwertüber-schreitungen auf | ja | stark angestiegen |
| Eisen(III)chlorid | Kemira | keine Probleme bekannt | ja | stark und fast monatlich steigend, 25 % Steigerung seit Ende des letzten Jahres |
| Eisen(III)chlorid | Stockmeyer Chemie | keine Probleme bekannt | nein | steigend |
| Eisen(III)chlorid | Kemira | keine Probleme bekannt | ja | 36 % gegenüber Vorjahr |
| Eisen(III)chlorid | Brenntag GmbH | keine Probleme bekannt | ja | 27 % |
| Eisen(III)chlorid | Staub&Co Silbermann | k. A. | ja | 500 % |
| Eisen(III)chlorid | Kemira | keine Probleme bekannt | Nein | Stark ansteigend |
| Eisen(III)chlorid | Julius Hoesch GmbH & Co.KG. | keine Probleme bekannt | ja | 23 % |
| Eisen(III)chlorid | Stockmeyer Chemie | keine Probleme bekannt | nein | normal steigende Preise, kein sprunghafter Anstieg |

| FM-Produkt | Lieferant | Verfügbarkeit von Typ 1 | aktuelle Beschaffungs-schwierigkeiten | Preissteigerung |
|---|---|---|---|---|
| Eisen(III)chlorid | k. A. | keine Probleme bekannt | bisher noch nicht, wegen langjähriger Beziehung direkt zum Hersteller | Stark steigend: Q1 bis Q2: 153,- € / t; Q3: 177,- € / t |
| Eisen(III)chlorid | Brenntag GmbH | k. A. | ja | 27,5 % |
| Eisen(III)chlorid | OQEMA | keine Probleme bekannt | ja, keine Bestellung möglich | 30 %; für kleine Sonderlieferung: 800 % |
| Eisen(III)chlorid | OQEMA | keine Probleme bekannt | bisher regelmäßige Lieferungen, letzter Wareneingang am 21.11.22. | 100 % innerhalb eines Monats |
| **Wasserversorger aus anderen Europäischen Ländern** | | | | |
| Eisen(III)chlorid, Iron(II)sulphate | SANIPUR SpA | | keine | nein |
| Eisen(III)chlorid | KEMIRA | EN 888 Type 3, keine Probleme bekannt | keine | 6 % im letzten Jahr |
| Eisen(III)chlorid | ACIDEKA | EN 888 Type 3, keine Probleme bekannt | keine | 60 % in den letzten 6 Monaten |
| Aluminium-Eisen (III) Sulphate | Chemifloc | keine Probleme bekannt | keine | steigend |
| Eisen(III)chlorid | Chemifloc | keine Probleme bekannt | keine | steigend |
| Eisen (III) sulfat | Chemifloc | keine Probleme bekannt | keine | steigend |
| Eisen (III) sulfat | Kemifloc | keine Probleme bekannt | keine | ca. 10 % |
| Eisen(II)sulfat, Eisen(III)chlorid | KRONOS, Feralco Nordic AB | keine Probleme bekannt | keine | steigend |
| Eisen(III)chlorid | OQEMA | keine Probleme bekannt | keine | 100 – 1000 % |
| Eisen(III)chlorid | Kemira | keine Probleme bekannt | keine | 30 % |
| Eisen(II)sulfat | KRONOS | keine Probleme bekannt | keine | > 100 % |

## 6.3 Auswirkungen auf die Schlammentsorgung

Eisenflockungsschlämme können grundsätzlich verwertet werden. Dafür gibt es folgende Möglichkeiten (Wencki, 2022; DVGW-Arbeitsblatt W 221-3):

- in Kläranlagen zur Phosphatbindung, zur Unterstützung des Klärprozesses
- In der Kanalisation oder in Faulbehältern zur Sulfidbindung
- in der gewerblichen Wirtschaft als Pflanzgranulat, in der Zement-, Ziegel- und Keramikproduktion, in der Aquaristik zur Phosphatelimination oder durch Tiefbauunternehmen
- in der Land- und Forstwirtschaft als Bodenhilfsstoff
- in der Umwelttechnik zur Gasreinigung (Schwefelwasserstoffentfernung), zur Kompostherstellung, zur Rekultivierung und zur Gewässersanierung

Schwermetalle in den Rückständen können allerdings die Verwertung stören, wenn dadurch beispielsweise Grenzwerte für Abgasemissionen (Zementproduktion) überschritten werden oder eine Mobilisierung in Böden nicht ausgeschlossen werden kann. Insbesondere Quecksilber (Hg) könnte zu einer Überschreitung der Grenzwerte für Abgasemissionen führen, da es schon bei relativ niedrigen Temperaturen verdampft. Je nach Eisenanteil, Qualität weiterer Zuschlagstoffe sowie Effektivität von ggf. der Produktion nachgeschalteten Rauchgasreinigungsverfahren ist das aber prozessspezifisch (Hein et al, 2001) und somit von Fall zu Fall verschieden.

Ist eine Verwertung der Wasserwerks-Rückstände nicht möglich, müssen diese kostenpflichtig auf Deponien entsorgt werden. Einige Wasserversorger gaben in der Umfrage diesen Entsorgungsweg an, für den dann die Vorgaben von Bodenschutz- (BBodSchV) und Deponieverordnungen (DepV) gelten.

Welcher Weg der Schlammentsorgung bzw. -verwertung gewählt wird, ist anlagen- und standortspezifisch. Verträge werden in der Regel bilateral zwischen Wasserversorgungsunternehmen und Verwertungsunternehmen verhandelt. Hierbei spielen u. a. Lagerungsbedingungen und Anforderungen der lokalen Behörden eine Rolle. Hierbei können die Anforderungen von z. B. zwei Zementherstellern komplett verschieden sein, weil die Qualität der ihrerseits verwendeten Rohstoffe unterschiedlich ist. Die Verwerter stellen in der Regel Anforderungen an den Eisengehalt, aber auch an die Konzentration organischer Bestandteile und den Calcium-Gehalt. So könnte bspw. der Calcium-Gehalt für den einen Verwerter zu hoch, für den anderen von Vorteil sein. Wenn die Schlämme vor der Verwertung gelagert werden müssen oder auf Böden aufgebracht werden sollen, bestehen Anforderungen an die Schwermetallgehalte der Trockensubstanz und ihrer Eluate. Diese Anforderungen können je nach lokaler Gegebenheit (z. B. Lagerbedingungen) und behördlicher Anforderung ebenfalls unterschiedlich sein.

Einige Wasserversorger geben ihre Schlämme an Umweltdienstleister bzw. Entsorgungsunternehmen ab, ohne im Detail zu wissen, was damit geschieht. Diese Unternehmen führen die Abfälle dann je nach Beschaffenheit einer geeigneten Verwertung oder auch ggf. einer Entsorgung zu. Nur ein Entsorgungsunternehmen (Lobbe) wurde in der Umfrage

explizit benannt (siehe Tabelle 10). Weitere, von Wasserversorgern genutzte Entsorger wären z. B.:

- Veolia Deutschland GmbH
- AGRAVIS-Raiffeisen AG
- BayWa AG

Keiner der befragten Wasserversorger konnte eine Aussage dazu machen, welche Grenzwerte für Schwermetalle im Schlamm derzeit eingehalten werden müssen. Die meisten Teilnehmer entsorgen ihre Schlämme auf Deponien oder führen sie einer Verwertung im Kläranlagenbereich zu.

Für eine Verwertung im Abwasserbereich werden die vorgeschlagenen Höchstwert-Erhöhungen für Schwermetallbestandteile in den FM wahrscheinlich nicht relevant sein. Wie bereits in Kap. 2.2 gezeigt, sind die Höchstwerte für Schwermetalle für die im Abwasserbereich eingesetzten FM-Produkte teilweise deutlich höher als im Trinkwasserbereich. Dies gilt auch für die vom UBA als besonders schädlich eingestuften Metalle Cadmium, Blei und Quecksilber (UBA, 2022b).

Auf Kläranlagen verwertete Wasserwerksschlämme werden nach ihrer Anwendung zusammen mit den Klärschlämmen i. d. R. nach Faulung entwässert und entsorgt. Im Verhältnis werden in Kläranlagen viel größere Mengen an Fällmitteln (Phosphatfällung) eingesetzt, so dass die FM aus der Trinkwasseraufbereitung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Schlämme aus Kläranlagen werden heute überwiegend thermisch in Klärschlammverbrennungsanlagen verwertet. Eine landwirtschaftliche Verwertung findet nur noch selten statt. In diesem Fall müssen die Anforderungen der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) eingehalten werden.

Auch die Kosten für die Entsorgung können sehr unterschiedlich ausfallen, weil auch sie von lokalen Voraussetzungen abhängen. Sowohl die Entsorgung auf Deponien als auch die Verwertung der Schlämme sind kostenpflichtig. Ein Wasserversorger berichtete bspw., dass die Entsorgung seiner relativ geringen Schlammmenge auf einer Deponie am kostengünstigsten sei, weil die Deponie über große Lagerkapazitäten verfüge. Außerdem müssten keine langen Transportwege zurückgelegt werden, die ebenfalls einen Kostenfaktor darstellen.

**Tabelle 10: Umfrageergebnisse zur Entsorgung der Flockungsschlämme**

| eingesetztes FM-Produkt | Anforderungen an die Schlammentsorgung | Art der Entsorgung/Verwertung |
|---|---|---|
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | ja | Sondermülldeponie<br>(Flockung dient der As-Entfernung) |
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | Anforderungen an Deponieklasse I: für schadstoffarme und weitestgehend mineralisierte Abfälle, mit geringem organischen Anteil | Deponie<br>(Flockung dient der As-Entfernung) |

| eingesetztes FM-Produkt | Anforderungen an die Schlammentsorgung | Art der Entsorgung/Verwertung |
|---|---|---|
| Eisen(III)chloridsulfat, $FeClSO_4$ | Eisengehalt, Schwermetalle | Biogasanlagen |
| Eisen(III)chloridsulfat, $FeClSO_4$ | Immissionsschutzrechtliche Anforderungen des Verwerters | Zement- und Kalkindustrie |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | nicht bekannt | Abfuhr bzw. Ableitung zu Verbands-kläranlagen zur Dosierung zur Verbesserung der Gasqualität |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | ja | Deponierung |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Verwerter orientieren sich neben dem Eisen-Gehalt an den Vorgaben von Bodenschutz- und Deponieverordnung | Herstellung von Substraten für Kläranlagen und Biogasanlagen |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | ja | Lobbe Entsorgung West GmbH & Co KG |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | sind in den Verträgen mit den Entsorgungsfirmen geregelt | Deponierung |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | sind in den Verträgen mit den Entsorgungsfirmen geregelt | Deponierung |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | ja | Kläranlage |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | nicht bekannt | Kläranlage |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | nicht bekannt | Rückspülwasser der Filter werden verdünnt im Bachlauf eingeleitet |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | ja | Zwischenlagerung auf Schlamm-trockenbeet und ordnungsgemäße Entsorgung auf Deponie |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | ja | Kanalisation |

Anmerkung: Rückmeldungen, die keine Angaben zur Entsorgung enthielten, sind in der Tabelle nicht enthalten.

# 7 Möglichkeiten der Entfernung von Schwermetallen aus Flockungsmitteln

Grundsätzlich ist es möglich, Schwermetalle aus FM zu eliminieren, z. B. durch gezielte Fällung, Ionentausch oder ähnliches, aber nur in einem eingeschränkten Umfang. Dafür ist teilweise der Einsatz toxischer Chemikalien (z.B. Schwefelwasserstoff) notwendig, und zwar verbunden mit entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen in den Produktionsprozessen. Die Verfahren beruhen meist auf Eigenentwicklungen der Hersteller. Da ein Patentschutz für diese Verfahren schwer zu erreichen ist, werden die Verfahren als Betriebsgeheimnis behandelt und von entsprechenden Herstellern erst recht kaum öffentlich zugängliche Angaben gemacht.

Aufgrund der komplexen Löslichkeitsgleichgewichte in Metallsalzlösungen und der Beladungsgrenzen von Ionenaustauschern oder Adsorptionsmitteln stößt man bei der Schwermetallelimination aber schnell auf chemisch-physikalische Grenzen. Niedrige Konzentrationen für ein Produkt sind dann kaum zu erreichen, wenn die Konzentrationen im Ausgangsrohstoff relativ hoch sind. Schwermetalle und ihre Ionen verhalten sich in derartigen Aufreinigungsprozessen leider sehr ähnlich zum Eisen und dessen Ionen, so dass Eisen bei den Abtrennverfahren ab einer bestimmten Konzentration stets mitentfernt wird. Besonders Nickel gilt in diesem Kontext als schwer entfernbar (Kronos ecochem, Donau Chemie, Sidro).

Nachträgliche Behandlungen zur Schwermetallentfernung für FM-Produkte würden entsprechend auch zu einer starken Preiserhöhung und somit zu Akzeptanzproblemen führen.

# 8 Fazit

Die in der Studie erhobenen Sachverhalte führen zu dem Ergebnis, dass die Forderung nach einer Anpassung der Normen mit erhöhten Höchstwerten für Schwermetallkonzentrationen in eisenhaltigen FM für Eisen(III)chlorid (EN 888) aus Herstellersicht teilweise berechtigt ist: Die Produktqualität ist bei den aktuellen Produktionsverfahren an die Verfügbarkeit entsprechender Rohstoffe gebunden, die nicht nur unter dem Einfluss der aktuellen Störfaktoren für die internationalen Märkte stark abnimmt. Um zukünftig für die Trinkwasseraufbereitung einsetzbare FM-Produkte in ausreichenden Mengen verfügbar zu machen, könnten die Höchstwertanpassungen für Ni, Cr und As in dem durch den Normentwurf (prDIN EN 888) geforderten Ausmaß durchaus sinnvoll sein. Für den Parameter Hg dagegen ist eine solche Maßnahme nicht nachvollziehbar, da hier keine rohstoffbedingten Veränderungen bekannt sind. Somit sollte diese Höchstwert-Erhöhung kritisch hinterfragt und entsprechend geändert werden.

Der Höchstwert für As soll für Eisen(III)chlorid (EN 888) von 20 auf 7 mg/kg Fe gesenkt und für die Eisensulfatverbindungen (EN 889 bis 891) von 1 auf 7 mg/kg Fe erhöht werden. Grund dafür war eine pauschale Vereinheitlichung der Höchstwerte in Bezug auf die Wirkstoffkonzentration. Eine Verletzung der 10-%-Regel ist damit nicht zu erwarten. Der aktuelle Höchstwert für As in Eisen(III)chlorid-Produkten liegt bei 20 mg As/kg Fe und damit deutlich höher als für Eisensulfat-Produkte mit 1 mg/kg Fe, obwohl die maximal zulässige Fe-Dosiermenge für Eisen(III)chlorid doppelt so hoch ist. Gerade im Hinblick auf die hohe Mutagenität von Arsen sollte die Möglichkeit für eine Absenkung der Arsenkonzentration genutzt werden.

Die geforderte Höchstwert-Erhöhung für Ni (EN 888) könnte bei Einsatz des FM Fe(III)chlorid theoretisch zu einer Nichteinhaltung der 10-%-Regel führen. Bei allen anderen Schwermetallen wäre dies im Zuge der vorgeschlagenen Höchstwert-Erhöhungen nicht der Fall. Um eine Verletzung der 10-%-Regel zu vermeiden, könnte

- die maximal erlaubte Fe-Zugabemenge für Fe(III)chlorid an einen neuen Produkt-Höchstwert für den tatsächlichen Ni-Gehalt im FM-Produkt vom Typ 1 anpasst, d. h. gesenkt werden. Das würde allerdings eine Freigabeklausel erforderlich machen, wenn reinere Produkte eingesetzte werden müssen, um Aufbereitungsziele durch höhere Zugabemengen zu erreichen. Durch eine solche Vorgehensweise könnte aber ungewollt auch das Signal gesetzt werden, hohe Produktqualitäten auf dem Markt noch weiter zu verknappen. Zudem würden die Freigaben zahlreiche Anträge und Genehmigungsprozesse seitens Wasserversorger, UBA und ggf. jeweils zuständigem Gesundheitsamt erfordern.
- die Typisierung der Produkte mit entsprechend differenzierten Qualitätskriterien in den europäischen und nationalen Normen so angepasst werden, dass die §-11-Liste mit der Festsetzung von maximalen Dosiermengen unmittelbar darauf Bezug nehmen kann, und zwar gestaffelte maximale Zugabemengen für gestaffelte Qualitäten. Es ist zu erwarten, dass die Produkte mit den hohen Reinheitsanforderungen (und leider auch hohen Dosiermengen) auch zukünftig zu deutlich höheren Preisen eingekauft werden müssen.

Die Studie verdeutlicht die komplette Abhängigkeit der FM-Produktion von globalen Wertschöpfungsketten, bei denen Produkte im Marktsegment Trinkwasseraufbereitung marktwirtschaftlich kaum eine bis gar keine Rolle spielen. Die aktuelle Mangelsituation zeigt auf, welche Folgen daraus für die kritische Infrastruktur der Wasserver- und entsorgung erwachsen können. Es liegt deshalb die Schlussfolgerung nahe, Forschungs- und Entwicklungsmaßnahmen in Richtung neuer wirtschaftlicher FM oder auch FHM zu intensivieren.

# 9 Quellenverzeichnis

**Informationen per Mail oder Telefon (2022):**

Cusumano, S.: Leiter Anwendungstechnik bei Kronos ecochem®

Dygutsch, D. P.: Geschäftsführer der Dr. Nüsken Chemie GmbH

Gerull, S.: Geschäftsführer der Feralco Deutschland GmbH

Gomez, M.: Sales Manager bei der Brenntag GmbH

Jereb, A.: Vice-Chairman des Europäischen Verbands der Hersteller anorganischer Fällungsmittel INCOPA und verantwortlich für F&E bei Donau Chemie AG

Kühl, T.: Chairman des Europäischen Verbands der Hersteller anorganischer Fällungsmittel INCOPA und Leiter von Kronos ecochem®

Matsson, E.: Mitarbeiterin im Unternehmen Kemira, einer der führenden Flockungsmittelhersteller in Europa

Paternostre, P.: Chairman des Europäischen Verbands der Hersteller anorganischer Fällungsmittel INCOPA

Schipp, R.: Verkaufsleiter bei SIDRA Wasserchemie GmbH

Tepper, T.: Geschäftsführer der LKAB Minerals GmbH; gehört zum schwedischen Konzern LKAB, einem der weltweit führenden Hersteller von Magnetitrohstoffen

**Literatur:**

Amirtharajah, A., Clark, M.M. and Trussell R. (eds.) (1991): Mixing in Coagulation and Flocculation. American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO.

Bratby, J. (2006). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. 2. Aufl. London, IWA.

DVGW-Arbeitsblatt W 219 (2010): Einsatz von anionischen und nichtionischen Polyacrylamiden als Flockungshilfsmittel bei der Wasseraufbereitung. WVGW, Bonn.

DWA-Arbeitsblatt 202 (2011): Chemisch-physikalische Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser. DWA, Hennef.

DVGW-Arbeitsblatt W 221-3 (2014): Rückstände und Nebenprodukte aus Wasseraufbereitungsanlagen; Teil 3: Vermeidung, Vermarktung und Verwertung. WVGW, Bonn.

DVGW-Arbeitsblatt W 217 (2021): Einsatz der Flockung in der Wasseraufbereitung. WVGW, Bonn.

Erftverband (2019): Einsatz alternativer, biologisch abbaubarer Flockungsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe zur Reinigung von Kieswaschwasser in Kiestagebauen. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben des Erftverbandes, gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Hein, K.R.G. et al (2001): Verhalten von Quecksilberemissionen bei der Mitverbrennung von Klärschlämmen in Kohlestaubfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des gasförmigen Anteils. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben des Instituts für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart, gefördert mit Mitteln des Landes Baden-Württemberg

Nahrstedt, A.; Gimbel, R. (2009): Kriterien des praktischen Einsatzes auf dem Markt befindlicher Aufbereitungsstoffe gemäß §11 TrinkwV 2001 und ihrer Qualität – Abschlussbericht DVGW-Studie W 4/03/06.

Nahrstedt, A. (2016): Grundlagen der Partikelabscheidung - Flockung, Sedimentation und Tiefenfiltration. In: Jekel, M. und Czekalla, C. (Herausgeber): Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren. DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung, Band 6, DIV.

Vajihinejad et al (2019): Flocculation - The Big Picture. Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment – A Review. Macromol. Mater. Eng., Nr. 304, S. 1-43. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/mame.201800526

Wencki, K. (2022): Verwertung von Reststoffen aus der Wasseraufbereitung – Das niederländische Erfolgsmodell der „Alu Circles“ als Vorbild für die Wasserversorgung in Deutschland? Kurzstudie im Rahmen des DVGW-Vorhabens „Innovations-Scouting Wasser“

**Links:**

Chemifloc (2022): https://www.chemifloc.com/media/1373/ferric-chloride-specification-potable-water-grade.pdf (aufgerufen am 29.11.2022)

Feralco (2022): https://feralco.se/sv/Produkter/Plusj%C3%A4rn%20S%20314# (aufgerufen am 29.11.2022)

Heppe, A. (2020): Ferrosan: Entwicklung hochvernetzter Biopolymere auf Basis von Glucan-Chitin-Komplexen zur Schwermetallabscheidung insbesondere der Eisenadsorption. https://machwas-material.de/Verbundprojekte/Adsorptionsmaterialien/Ferrosan.html (aufgerufen am 21.12.2022)

UBA (2022a): Bekanntmachung der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung – 24. Änderung – (Stand: November 2022). https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/rechtliche-grundlagen-empfehlungen-regelwerk/aufbereitungsstoffe-desinfektionsverfahren-ss-11 (aufgerufen am 21.12.2022)

UBA (2022b): https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/schwermetall-emissionen#entwicklung-seit-1990 (aufgerufen am 21.12.2022)

RL(EU) 2020/2184: Richtlinie (EU) 2020/2184 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Neufassung). https://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX%3A32020L2184 (aufgerufen am 21.12.2022)

# A Anhang

## A.1 Fragenkatalog an die Wasserversorgungsunternehmen

IWW ZENTRUM WASSER

Verfügbarkeit eisenhaltiger Flockungsmittel

**Setzen Sie eisenhaltige Flockungsmittel zur Wasseraufbereitung (Trinkwasseraufbereitung oder auch Spülwasserbehandlung mit Rückführung von Klarwasser in die Trinkwasseraufbereitung) ein?**

Empfehlung: Da die Eingabe nicht unterbrochen und später fortgesetzt werden kann, sollte der Fragebogen ggf. zunächst ausgedruckt werden, um alle notwendigen Informationen einzuholen.

◯ Ja ◯ Nein

**Welches Produkt verwenden Sie?**

Bezeichnung / Handelsname:

chemische Bezeichnung (Eisen(III)chlorid $FeCl_3$, Eisen(II)sulfat $FeSO_4$, Eisen(III)sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ oder Eisen(III)chloridsulfat $FeClSO_4$):

Lieferant / Hersteller:

**Wie hoch ist die Wirkstoffkonzentration des Produktes bezogen auf Fe oder $FeCl_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$ oder $Fe(SO_4)$ oder $FeCl(SO_4)$?**

Wirkstoffkonzentration:

gemessen als (Wirkstoffbezug bitte exakt angeben):

Umfrage erstellt mit LamaPoll

**In welcher Dosierkonzentration setzen Sie das Flockungsmittel ein (in g Fe/m³)**

g Fe/m³

**Welche Masse an Flockungsmittel setzen Sie durchschnittlich pro Jahr ein? Wie ist der zukünftige Bedarf?**

Produktbedarf aktuell (kg/Jahr)

Produktbedarf zukünftig (kg/Jahr)

**Situation der Beschaffung von Flockungsmitteln**

Haben Sie aktuell Beschaffungsschwierigkeiten? Wie schätzen Sie die Situation zukünftig ein?

Sind die Preise stabil oder stark ansteigend? Wie groß ist die Preissteigerung ggf.?

**Werden aktuell die Qualitäts-Anforderungen gemäß §11-Liste der TrinkwV in Bezug auf die maximal zugelassenen Nebenbestandteile und Verunreinigungen in Ihrem Flockungsmittel eingehalten?**

Art des Nachweises der Qualität (Datenblatt, Hersteller-Zertifikat oder trinkwasserhygienisches Gutachten oder eigene Überprüfung):

Sind ihnen Lieferprobleme mit ihrem eingesetzten Produkt in der derzeit §11-konformen Qualität bekannt? Wenn ja: Welche Qualitätsabweichungen traten auf?

Wie hat der Hersteller / Vertreiber das begründet?

Welche Maßnahmen wurden ergriffen?

**Wie schätzen Sie die Auswirkungen höherer Schwermetallgehalte im Flockungsmittel (z.B. Cadmium, Chrom, Quecksilber, Nickel, Arsen) auf Ihre Trinkwasserqualität ein?**

**Höhere Schwermetallgehalte könnten z.B. zu einer Begrenzung der maximal zulässigen Eisen-Dosiermenge (z.B. auf 6,7 mg/L Fe für $FeCl_3$) führen.**

Würde eine Eisen-Dosiermenge von 6,7 mg/L Fe bei Ihren Prozessen ausreichen?

b. Weitere Antworten/Anmerkungen:

**Auswirkungen auf die Entsorgung der eisenhaltigen Schlämme**

Sind Ihnen Anforderungen an die Schlämme bekannt?

Art der Entsorgung bzw. Verwertung (sofern bekannt):

Bearbeiten **Ansprechpartner für eventuelle Rückfragen**

Name:

E-Mail:

Telefon:

## A.2 Fragen an den Verband INCOPA inklusive dessen Antworten

# Questionnaire regarding availability of iron-based coagulants IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser (IWW Water Centre)

*Question of IWW: Due to the current lack of availability of iron-containing flocculants, wastewater treatment and drinking water treatment in Germany are at high risk. We are therefore conducting a study on behalf of the German Ministry of the Environment and would like to ask for your assistance with the following questions.*

### Questions on the current situation of supply of coagulants in Europe:

Can you tell us whether all European manufacturers of iron-containing flocculants are affected by supply and production bottlenecks?

Overall all producers are currently more or less affected on a lot of different raw-materials. We can refer to our letter sent to most Energy / Environment Ministers in EU (attached).

Many coagulant producers depend on raw materials such as hydrochloric acid and / or copperas which are by-products from other production processes (e.g. TDI, MDI or TiO2 production). The lack of hydrochloric acid and also pickling liquors, is creating shortage especially of iron-containing flocculants. Steel producers, the source for pickling liquors, reduced their production or even closed some of their plants as a result of too high energy costs.

Sulphate products are less affected (e.g. ferric sulphate when produced with magnetite or aluminium sulphate)

Are you aware of any manufacturers outside of Europe?

There are certainly producers outside Europe, e.g. in Asia, but there is a strong demand in the domestic market for copperas in China for example, so the availability is rather limited. Furthermore, logistics is a big hurdle since we talk about a lot of small production sites spread over China.

There is very little import into EU and there is almost no product outside EU that is registered in REACH, hence they cannot be imported and used in EU.

The chemical properties of iron-coagulants (their high corrosivity and hazards, mainly) united to their low-cost make transport difficult and expensive. The proper equipment (rubberized tanks) is not available in the demanded quantities.

Additionally, the quality of the products available outside Europe is usually not comparable to European qualities.

### Questions related to Type 1 of iron standards:

How do you estimate the availability of iron-containing flocculants in type 1 (EN 888, 889, 890, 891) for the drinking water market - independent of the current supply problems?

The shortage of raw materials affects also type 1 products. Since almost all producers are affected the availability of all type 1 grades is rather limited. Depending on the region before the crises the availability was more or less sufficient. But now Type 1 for EN 888 (Ferric Chloride) is a challenge as it

requires a specific magnetite (iron ore) with a very limited supply capacity. Meanwhile it is a challenge and many times impossible to cover the demand with this special magnetite quality. Alternative raw materials cannot meet the requirements of Type 1, EN 888.

Is it true that products with the high "old" purity requirements (type 1) will not be available on the market for much longer. If so, Are you aware of why this is so?

We have to distinguish between different type 1 grades (with different quality requirements) – the iron salts based on copperas (with max 300 mg Ni/kg Fe) will be hopefully available again after the crisis, but especially ferric chloride based on magnetite (with a max Ni limit of 60 mg/kg Fe) will not be available anymore because of a lack of suitable magnetite (low in Ni) or only in limited quantities (see above). The quality of the magnetite has changed over time naturally (as the ore deposits changed). It varies due to which ore vein is currently being exploited. Additionally, this magnetite is also used for other applications competing with coagulant production. All together this could be a reason why there is less availability.

The production of iron salt solutions is meanwhile an important part of the circular economy. The use of by-products or secondary raw materials like HCl from other production processes, pickling liquors, scrap, iron oxides from other production processes, copperas etc. guarantees the production of coagulants at a low carbon footprint. Overall, from an ecological point of view, the use of these secondary raw materials makes more sense than the extensive exploitation of primary raw materials that are difficult to access and also have to be transported over long distances.

Even if this means that type 1 of EN 888 is not achievable, it must be noted that type 2 or type 3 of EN 888 (or even type 1, 2 & 3 of EN 889, 890, 891 etc. although their type 1 differs significantly from EN 888) are also considered as being suitable for drinking water treatment in the meaning of the standards.

Can you say which manufacturers offer products in type 1?

We don't have this information within INCOPA, and for competition compliance purposes, we cannot act as a market channel for individual members.

If you need more detailed information from individual producers we can provide contact details and kindly ask directly.

# Questionnaire regarding availability of iron-based coagulants IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser (IWW Water Centre)

*Question of IWW: Due to the current lack of availability of iron-containing flocculants, wastewater treatment and drinking water treatment in Germany are at high risk. We are therefore conducting a study on behalf of the German Ministry of the Environment and would like to ask for your assistance with the following questions.*

**QUESTIONS ON THE CURRENT SITUATION OF SUPPLY OF COAGULANTS IN EUROPE:**

Can you tell us whether all European manufacturers of iron-containing flocculants are affected by supply and production bottlenecks?

Overall all producers are currently more or less affected on a lot of different raw-materials. We can refer to our letter sent to most Energy / Environment Ministers in EU (attached).

Many coagulant producers depend on raw materials such as hydrochloric acid and / or copperas which are by-products from other production processes (e.g. TDI, MDI or TiO2 production). The lack of hydrochloric acid and also pickling liquors, is creating shortage especially of iron-containing flocculants. Steel producers, the source for pickling liquors, reduced their production or even closed some of their plants as a result of too high energy costs.

Sulphate products are less affected (e.g. ferric sulphate when produced with magnetite or aluminium sulphate)

Are you aware of any manufacturers outside of Europe?

There are certainly producers outside Europe, e.g. in Asia, but there is a strong demand in the domestic market for copperas in China for example, so the availability is rather limited. Furthermore, logistics is a big hurdle since we talk about a lot of small production sites spread over China.

There is very little import into EU and there is almost no product outside EU that is registered in REACH, hence they cannot be imported and used in EU.

The chemical properties of iron-coagulants (their high corrosivity and hazards, mainly) united to their low-cost make transport difficult and expensive. The proper equipment (rubberized tanks) is not available in the demanded quantities.

Additionally, the quality of the products available outside Europe is usually not comparable to European qualities.

**QUESTIONS RELATED TO TYPE 1 OF IRON STANDARDS:**

How do you estimate the availability of iron-containing flocculants in type 1 (EN 888, 889, 890, 891) for the drinking water market - independent of the current supply problems?

The shortage of raw materials affects also type 1 products. Since almost all producers are affected the availability of all type 1 grades is rather limited. Depending on the region before the crises the availability was more or less sufficient. But now Type 1 for EN 888 (Ferric Chloride) is a challenge as it

requires a specific magnetite (iron ore) with a very limited supply capacity. Meanwhile it is a challenge and many times impossible to cover the demand with this special magnetite quality. Alternative raw materials cannot meet the requirements of Type 1, EN 888.

Is it true that products with the high "old" purity requirements (type 1) will not be available on the market for much longer. If so, Are you aware of why this is so?

We have to distinguish between different type 1 grades (with different quality requirements) – the iron salts based on copperas (with max 300 mg Ni/kg Fe) will be hopefully available again after the crisis, but especially ferric chloride based on magnetite (with a max Ni limit of 60 mg/kg Fe) will not be available anymore because of a lack of suitable magnetite (low in Ni) or only in limited quantities (see above). The quality of the magnetite has changed over time naturally (as the ore deposits changed). It varies due to which ore vein is currently being exploited. Additionally, this magnetite is also used for other applications competing with coagulant production. All together this could be a reason why there is less availability.

The production of iron salt solutions is meanwhile an important part of the circular economy. The use of by-products or secondary raw materials like HCl from other production processes, pickling liquors, scrap, iron oxides from other production processes, copperas etc. guarantees the production of coagulants at a low carbon footprint. Overall, from an ecological point of view, the use of these secondary raw materials makes more sense than the extensive exploitation of primary raw materials that are difficult to access and also have to be transported over long distances.

Even if this means that type 1 of EN 888 is not achievable, it must be noted that type 2 or type 3 of EN 888 (or even type 1, 2 & 3 of EN 889, 890, 891 etc. although their type 1 differs significantly from EN 888) are also considered as being suitable for drinking water treatment in the meaning of the standards.

Can you say which manufacturers offer products in type 1?

We don't have this information within INCOPA, and for competition compliance purposes, we cannot act as a market channel for individual members.

If you need more detailed information from individual producers we can provide contact details and kindly ask directly.

## A.3 Ergänzende Informationen aus der Umfrage an die Wasserversorger

**Tabelle 11: Ergebnisse der Umfrage zu eingesetzten Wirkstoff- und Dosierkonzentrationen eisenhaltiger Flockungsmittel für die Trinkwasseraufbereitung**

| FM-Produkt | Lieferant | Wirkstoffkonzentration Wert | Einheit | Dosierkonzentration [g Fe/m³] |
|---|---|---|---|---|
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | CSC JÄKLECHEMIE | 28 | % | 0,012 |
| Eisen(II)sulfat, $FeSO_4$ | CSC JÄKLECHEMIE | 28 | % | - |
| Eisen(III)chloridsulfat, $FeClSO_4$ | Kronos ecochem | 123 | g Fe/kg | 1,2-3,0 |
| Eisen(III)chloridsulfat, $FeClSO_4$ | Kronos ecochem | 123 | g Fe/kg | 8,6 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Kemira | 140 | g Fe/kg | 1,4 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Stockmeyer Chemie | 138 | g Fe/kg | 0,0007 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Kemira | 140 | g Fe/kg | 7-10 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Stockmeyer Chemie | 138 | g Fe/kg | 0,6-1,6 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Kemira | 138 | g Fe/kg | 17 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Brenntag GmbH | 138 | g Fe/kg | unplausibel |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Staub&Co Silbermann (gehört zu Stockmeyer Chemie) | - | | 5,34 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Kemira | 138 | g Fe/kg | 2,24 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Julius Hoesch GmbH & Co.KG. (arbeitet mit Kurita zusammen) | 38-42 | % | 128 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Stockmeyer Chemie | 138 | g Fe/kg | 8,5 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | k. A. | 40 | % | 10,8 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | Brenntag GmbH | 40 | % | 1,3 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | OQEMA | 40 | % | 14 |
| Eisen(III)chlorid, $FeCl_3$ | OQEMA | 197 | g Fe/kg | 4,5 |