

Texte 70/02

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 24 233
UBA-FB 000298

Einsatz umweltverträglicher Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung

Stefan Gartiser und Elke Urich

Hydrotox GmbH, D-79111 Freiburg

Kurzfassung

In Kraftwerken und industriellen Prozessen wird bei der Nutzung und Umwandlung von Energie Abwärme erzeugt, die über Kühlsysteme aus den Prozessen abgeführt werden muss. Als wichtigstes Wärmeträgermedium wird hierfür Wasser eingesetzt. In Deutschland werden etwa 27 Mrd. m³/a Kühlwasser aus Kraftwerken überwiegend mit Durchflusskühlung abgeleitet. Aus industriellen Kühlanlagen kommen etwa 5 Mrd. m³ hinzu, wobei rd. 376 Mio. hiervon aus Anlagen mit offener Kreislaufkühlung stammen. Bei gleicher Kühlleistung beträgt der Wasserverbrauch in der offenen Kreislaufkühlung nur etwa 2-5% des Bedarfs für die Durchflusskühlung. Allerdings muss das Zusatzwasser meistens mit Bioziden, Härtestabilisatoren, Dispergatoren und/oder Korrosionsschutzmitteln konditioniert werden, um Betriebsstörungen durch Ablagerungen (Scaling), Korrosion und Biomassewachstum (Fouling) zu verhindern. Im Rahmen des Projektes wurden die Einträge von Kühlwasserchemikalien bewertet, indem die eingesetzten Chemikalien aus Produktunterlagen ermittelt, die Einträge an

Kühlwasserchemikalien über Verbrauchsdaten in über 180 Kühlanlagen bilanziert und die für eine Bewertung der Umweltrelevanz erforderlichen Basisdaten recherchiert wurden. Darüber hinaus wurden 12 Kühlwasserproben aus 7 Betrieben sowie 11 Produkte hinsichtlich ihrer biologischen Effekte untersucht. Die Inaktivierung von acht Kühlwasserbioziden wurde anhand der Abnahme der Leuchtbakterientoxizität im Standversuch bei unterschiedlichen Inokulumkonzentrationen (30-1000 mg TS/l) bestimmt.

Die Ökotoxizität der untersuchten Kühlwasserproben im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest war meist gering, wenn die Inaktivierungszeit der Biozide berücksichtigt wurde. Die Gentoxizität des Kühlwassers eines Unternehmens der chemischen Industrie im umu-Test konnte auf ein Biozid auf Basis von Isothiazolinonen und Bronopol zurückgeführt werden. Im Ames-Test zeigte keine der untersuchten Kühlwasserproben Auffälligkeiten, obwohl einige Produkte auf Basis von Isothiazolinonen im Ames-Test mutagen waren. Versuche zur Elimination von Bioziden im Standversuch mittels des Leuchtbakterientests ergaben, dass Isothiazolinone und quarternäre Ammoniumverbindungen (QAV) mit Zunahme der Inokulumkonzentration aufgrund ihrer Adsorption an den Belebtschlamm deutlich besser eliminiert werden. Beim 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamid (DBNPA) war hingegen die Zunahme der Hydrolyse mit dem pH-Wert geschwindigkeitsbestimmend. Der Abbau von Glutaraldehyd verlief weitgehend unabhängig von der Inokulumkonzentration. Von den oxidativen Bioziden zeigte Bromchlordimethylhydantoin (BCDMH) nur eine geringe Abhängigkeit von der Inokulumkonzentration, während Bronopol bei geringem TS-Gehalt auch nach 8 Tagen eine deutliche Toxizität zeigte. Die Randbedingungen für die Bestimmung von Abklingkurven, über die gemäß Anhang 31 der Abwasserverordnung der Zeitraum festgelegt wird, für den die Abflutung nach einer Stoßbehandlung mit nicht oxidativen Bioziden zu schließen ist, sind daher genauer zu definieren. Abklingkurven, die unter den Versuchsbedingungen des VCI-Arbeitskreises "Biozide in Kühlkreisläufen" mit hoher Inokulumkonzentration (Belebtschlamm, 500 mg TS/l) erstellt wurden, begünstigen die Elimination durch Adsorption und entsprechen vom Design einem inhärenten Abbautest. Vergleichbar hohe Biomassekonzentrationen finden sich in Kühlkreisläufen normalerweise nicht. Wenn, insbesondere zur Bewertung von Direkteinleitungen, zusätzliche Informationen hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit gefordert werden, sollten Ergebnisse zur leichten biologischen Abbaubarkeit und/oder Abklingkurven mit niedrigerer Inokulumkonzentrationen (z.B.

30 mg TS/l entsprechend den Bedingungen der OECD 301 Tests auf "readily biodegradability") angefordert werden.

Die Bilanzierung der Chemikalienfrachten bestätigte, dass die Hauptmengen in offenen industriellen Kreislaufkühlanlagen anfallen, während lediglich in weniger als 10% der Anlagen mit Durchflussskühlung überhaupt Konditionierungsmittel eingesetzt werden. Eine Hochrechnung der Verbrauchsdaten für Deutschland ergab Gesamtfrachten von rd. 4.000 t/a an oxidativen (überwiegend Chlor, Chlorabspalter, BCDMH und Wasserstoffperoxid) sowie 125 t/a an nicht oxidativen Bioziden (überwiegend Isothiazolinone, DBNPA und QAV). Hinzu kommen rd. 1.500-2.200 t/a an Phosphonsäuren, 45-135 t an Molybdat und 113-216 t an Zink.

Die Erhebungen an realen Kühlanlagen zeigten, dass noch ein deutliches Verbesserungspotential besteht. In 34 der erfassten 110 Anlagen mit offener Kreislaufkühlung wurde Grundwasser und in 12 Anlagen Trinkwasser (in drei Anlagen sogar mehr als 100.000 m³ Trinkwasser pro Jahr) für Kühlzwecke verwendet. Abweichend von den Vorgaben des Anhangs 31 wurden in einigen Anlagen mit offener Kreislaufkühlung und Durchflussskühlung kontinuierlich Biozide zugegeben. Hierunter war ein salzwassergekühltes Kraftwerk sowie Betriebe der chemischen und Lebensmittelindustrie. Bei letzteren sind jedoch hygienische Vorgaben (Produktschutz) und weniger die Verhinderung von Biofouling maßgebend. Die Entsorgung des Umlaufwassers geschlossener Kühltürme erfolgte nach Angaben der Betreiber oftmals über die kommunalen Kläranlagen, im Einzelfall auch über Direkteinleitungen. Für zwei Drittel der Kühlanlagen mit Biozideinsatz lagen keine Leuchtbakterientestergebnisse vor, obwohl über 40% hiervon direkt einleiten. Nur in Einzelfällen wurde angegeben, dass zumindest Abklingkurven zu den eingesetzten Bioziden vorlägen. Im Regelfall wird lediglich der Zeitraum, für den die Abflutung des Kühlwassers nach einer Stoßbehandlung mit Bioziden zu schließen ist, in Absprachen mit den Herstellerfirmen von Konditionierungsmitteln festgelegt.

Es sind aber auch Praxisbeispiele dokumentiert, bei denen der Chemikalieneinsatz bereits durch einfache technische oder organisatorische Maßnahmen (Reinigung, Beschattung von Kühltürmen) um bis zu 90% reduziert werden konnte.

Zu den eingesetzten Chemikalien wurden Stoffdatensätze auf Grundlage umfangreicher Literatur- und Datenbankrecherchen erstellt, die eine erste Abschätzung der Umweltrelevanz ermöglichen. Zu einigen Wirkstoffen (u.a. Butylbenzotriazol, Chlortolyltriazol, Tetraalkylphosphoniumchlorid) bestehen erhebliche Datenlücken.

Mit Hinweis auf das Referenzdokument der EU-Kommission zur "Anwendung der besten verfügbaren Techniken in industriellen Kühlsystemen" werden verschiedene Ansätze zur Auswahl und Optimierung des Einsatzes von Kühlwasserchemikalien beschrieben. Es wird deutlich, dass diese nicht von den komplexen wärmetechnischen Prozessen, dem Wasserdargebot und den örtlichen Gegebenheiten getrennt betrachtet werden dürfen. Es wird vorgeschlagen, für die Bewertung von Kühlwasserchemikalien emissions- und immissionsbezogene Kriterien zu kombinieren. Vorteile emissionsbezogener Ansätze auf Grundlage der Einstufung in Wassergefährdungsklassen anhand von Gefahrensätzen des Gefahrstoffrechts sind, dass neben der aquatischen Ökotoxizität auch andere Schutzgüter, wie Gesundheitsaspekte und der Bodenschutz berücksichtigt werden. Zudem wird eine unzureichende Datenlage aus Vorsorgegründen in der Bewertung mitberücksichtigt. Um das Hauptaugenmerk auf die emittierten Frachten zu lenken, müssten jedoch sowohl die Einsatzmengen als auch die Elimination in der Kühlanlage sowie (für Indirekteinleiter) in der kommunalen Kläranlage stärker berücksichtigt werden, wie es das TEGEWA-Konzept für Indirekteinleiter vorsieht. Vorteile immissionsbezogener Ansätze wie des "Benchmarking"-Konzeptes auf Grundlage der erwarteten Umwelt- und Effektkonzentrationen sind, dass substanzinhärente Eigenschaften wie Abbaubarkeit und Ökotoxizität verknüpft und die örtlichen Gegebenheiten berücksichtigt werden. Allerdings liegt der Fokus auf der aquatischen Ökotoxizität und den aus der Chemikalienbewertung abgeleiteten Qualitätszielen für Oberflächenwasser, so dass das Gebot der Frachtminimierung bei ausreichender Wasserführung des Vorfluters zurücktritt. Eine denkbare Weiterentwicklung des "Benchmarking"-Konzeptes besteht in der Bestimmung von Toxizitätsfrachten ($\text{toxicity loads} = \text{Effektkonzentrationen} \times \text{Fracht}$). Voraussetzung für eine Bewertung von Kühlwasserchemikalien ist eine eindeutige Zuordnung der eingesetzten Chemikalien in den Produktunterlagen und die Schließung vorhandener Datenlücken.

Environmental compatible cooling water treatment chemical

Stefan Gartiser and Elke Urich

Hydrotox GmbH, D-79111 Freiburg

Executive summary

In power plants and industrial processes non-recoverable heat is released during the use and conversion of energy, which is removed from the industrial processes by cooling systems. Water is used as the most important coolant medium. In Germany about 27 Mrd. m³/a cooling water were discharged from power plants mainly via once-through cooling systems. To this about 5 Mrd. m³ from industrial plants have to be added, from which about 376 Mio. m³ belong to plants with open recirculation cooling systems. The water consumption of open recirculation systems amounts to only 2-5% of that from open cooling systems at equal cooling capacities. Nevertheless the water added to the system to compensate the loss of water due to evaporation or blow down ("make up water") regularly has to be conditioned with biocides, scale inhibitors, dispersants and/or corrosion inhibitors, in order to prevent disturbances of processes by depositions (Scaling), corrosion or bio-mass growth (Fouling).

Within the research project the input of cooling water chemicals was evaluated, identifying the chemicals from product information, calculating their loads from consumption data of more than 180 cooling plants and investigating the basic data needed for an environmental hazard assessment. Additionally 12 water samples from 7 companies and 11 products have been evaluated in biological test systems. The inactivation of eight cooling water biocides has been determined using the luminescence bacteria assay and batch tests with defined inoculum concentrations (30-1000 mg d.s./l).

Generally the cooling water samples only showed low ecotoxicity in the algae, *daphnia* and luminescent bacteria assays, if the inactivation time of the biocides is considered. With systematic backtracking, the genotoxicity of the cooling water from

one company in the *umu*-assay could be attributed to one biocide with Isothiazolinones and Bronopole as ingredients. No effects have been detected with the Ames-test, although several products proved to be mutagenic in the Ames-test. The inactivation of biocides in batch tests, as measured with the luminescent bacteria toxicity test, showed, that Isothiazolinones and quaternary ammonium compounds were better removed with increasing inoculum concentration due to their adsorption to activated sludge. On the contrary the elimination velocity for 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionamide (DBNPA) was determined by increasing pH. For the oxidative biocide Bromchlorodimethylhydantoin (BCDMH) only a weak dependence from inoculum concentration was observed while Bronopole even after 8 days showed a distinct toxicity at low inoculum concentrations. Therefore the boundaries for the determination of inactivation curves, which lay down the period the circuit has to be closed after a shock treatment with non-oxidising biocides according to annex 31 of the German Waste Water Ordinance, have to be defined clearly. Inactivation curves which have been performed applying the test conditions of the VCI-working group "biozides in cooling systems" with high inoculum density (activated sludge with 500 mg d.s./l) favour elimination by adsorption and the test design corresponds to an inherent biodegradation test. Comparable bio-mass concentration normally were not found in cooling systems. If additionally information is required especially for directly discharged cooling water, results about readily biodegradation and/or inactivation curves at lower inoculum concentrations (i.e. 30 mg d.s./l corresponding to the test conditions of the OECD 301 "ready biodegradability" tests) should be demanded.

The balance of chemical loads confirmed that the principal amounts came from open recirculation cooling systems, whereas only <10% of the plants with once-through cooling water used conditioning chemicals at all. The extrapolation of consumption data for Germany resulted in total loads of about 4.000 t/a oxidative (mainly chlorine, chlorine release agents, BCDMH and hydrogen peroxide) and 125 t/a non oxidative biocides (mainly Isothiazolinones, DBNPA and quaternary compounds). Additionally an input of about 1.500-2.200 t/a Phosphonic acids, 45-135 t/a Molybdate and 113-216 t/a Zinc was calculated.

The questionnaire at real cooling systems uncovered distinct improvement capacities. In 34 out of 110 cooling systems with open recirculation cooling systems

ground water and in 12 cooling systems drinking water has been used for cooling purposes (in three systems even more than 100.000 m³ drinking water per year).

Differing from the requirements of the annex 31 biocides were continuously added in some open recirculation and flow-through cooling systems. Among them were one power plant with salt-water as coolant and plants of the chemical and foodstuff industry. Nevertheless for the last one hygiene requirements (product safety) are more important than the prevention of biofouling in the cooling system.

According to the operators statements the recirculation water of closed cooling systems often is discharged indirectly via municipal treatment plants and in isolated cases directly to the recipient water. No luminescent bacteria test results were available at two thirds of the cooling systems although 40% of them directly discharged the cooling water. Only in some cases operators indicated that inactivation curves of the biocides used have been submitted. As a rule only the period of time, for which the circuit has to be closed after a treatment with biocides is documented in agreement with the producers of conditioning chemicals. But also concrete examples have been presented, in which the usage of chemicals has been reduced up to 90% even by simple technical or organisational measures (cleaning, shadowing of cooling towers).

Basic substance data sheets were documented for all chemicals applied, based on extensive literature and data bank researches, enabling first assessments of environmental relevance using several approaches of hazard assessment.

For some chemicals (i. e. Butylbenzotriazole, Chlortolyltriazole, Tetraalkylphosphoniumchlorid) considerable data gaps exist. With reference to the BREF-document of the EU-commission about "the application of best available techniques to industrial cooling systems" different approaches regarding the selection and optimising of cooling water chemicals are described. There is a clear confirmation, that this can not be examined separately from the complex thermodynamic processes, the water quantity available and the site-specific characteristics. A combination of emission- and water-quality-based criteria is recommended to assess cooling water chemicals. The advantage of emission-based approaches based on the classification system of harmful water pollutants according to the European R-phrases of the dangerous substances directive is, that next to the

aquatic ecotoxicity other protection areas such as health aspects of soil conservation is considered. Additionally insufficient data bases were accounted for the assessment, following the precautionary principle. Nevertheless in order to draw attention to the loads emitted, both the consumption amount as well as the elimination in cooling systems and (for indirectly discharged water) municipal treatment plants should be emphasised as described in the TEGEWA-concept for indirect discharges. The advantage of water-quality based approaches as the "benchmarking"-concept based on the predicted environmental and effect concentrations is, that the intrinsic properties of chemicals such as biodegradability and ecotoxicity are combined and the site-specific characteristics are considered. Nevertheless this approach focuses on the environmental quality standards for surface water derived from chemical risk assessment thus that the rule of load minimising seems to be less important, when water flow capacity of the recipient water is considered as sufficient. The determination of toxicity loads (=effect concentration multiplied by load) is a possible further development of the "benchmarking"-concept. Perquisites for the assessment of conditioning cooling chemicals are that chemicals can be identified unambiguously in product descriptions and that data gaps will be closed.