



1 Testreihe im Labor
Test series in the laboratory

© Biomontan

Sind acrylamidfreie Polymere die Zukunft?

Biomontan prüft Acrylamid-freies Flockungshilfsmittel für die Kies- und Sandwäsche

Zusammenfassung: Washwasser der Kies- und Sandwäsche wird meist durch Zugabe polymerer Flockungsmittel aufbereitet, von Feststoffen gereinigt und wiederverwendet. Stand der Technik sind Flockungsmittel, die in geringem Ausmaß Acrylamid enthalten. Das Acrylamid-freie M-FLOC® DAF 800 von Biomontan zeigt im Labortest stabile Flockenbildung, geringe Trübung und rasche Sedimentation und zeichnet sich, verglichen mit stärkebasierten Flockungsmitteln, durch deutlich bessere Reinigungsleistung aus.

Are acrylamide-free polymers the future?

Biomontan tests acrylamide-free flocculant for sand and gravel washing

Summary: Water from washing sand and gravel is usually treated with the addition of polymer flocculants, cleaned to remove any solids and reused. State of the art are flocculants that contain a small amount of acrylamide. In a laboratory test, acrylamide-free M-FLOC® DAF 800 from Biomontan demonstrates stable flocculation, with low turbidity and rapid sedimentation and, compared with starch-based flocculants, impresses with greatly improved cleaning efficiency.

Autoren/Authors:

Dr. Brigitte Auer, Consulting in Microbiology & Chemistry
Ing. Christian Zuschrader, Business Unit Manager Umwelttechnik & Anaerobie
Biomontan Produktions und Handels GmbH, www.biomontan.com

Bei der Sand- und Kiesaufbereitung werden die im Rohmaterial enthaltenen Schluff- und Tonanteile mit Wasser ausgewaschen. Anfallendes Washwasser wird anschließend aufbereitet und im Kreislauf geführt, um den Wasserbedarf gering zu halten. Lediglich der prozessbedingte Wasserverlust wird durch Zufuhr von Frischwasser – etwa aus Brunnen, Baggerseen oder Flüssen – ausgeglichen, weshalb für die meisten Betriebe eine wasserrechtliche Genehmigung erforderlich ist.

In der Prozesswasseraufbereitung erfolgt die Entfernung der Feinpartikel durch Sedimentation in großen Absetzbecken, Klärtanks oder Schrägklärer mit anschließender Entwässerung. Hier wird durch Zugabe polymerer Flockungsmittel (pFM) die Agglomeration der Feinstoffe zu größeren Partikeln und damit die Sedimentationsgeschwindigkeit und das Entwässerungsverhalten verbessert. Stand der Technik ist hierfür seit Jahren der Einsatz synthetischer, hochmolekularer polymerer Flockungsmittel, die im geringen Ausmaß (herstellungsbedingt nicht polymerisiertes) Acrylamid als Rest-Monomer enthalten.

1 Quo vadis – Verschärfte Anforderungen an Umweltstandards

Gesetzliche Vorschriften legen immer strengere Richtlinien an die Verwendung von Chemikalien im Umweltbereich an. Die EU-Trinkwasserrichtlinie, die mit Ende einer 2-jährigen Übergangsfrist per 12. Januar 2023 in Kraft trat und die EU-Staaten zur Umsetzung neuer Anforderungen an die Qualität von Trinkwasser verpflichtet, setzt den Grenzwert für den Acrylamid-Gehalt von Trinkwasser auf 0,1 µg/l fest, da Acrylamid lt. WHO als „krebserregend“ eingestuft ist. Zusätzlich legen die Normen EN 1407:2008 [2] und EN 1410:2008 [3] beim Einsatz Polyacrylamid-haltiger pFM den maximal zulässigen Rest-Monomergehalt auf < 200 ppm fest.

2 Kies- und Sandwäsche mit polymeren Flockungsmitteln (pFM)

Im Zuge eines Projektes einer neuen Nass-Siebanlage mit integrierter Prozesswasser-Aufbereitung äußerte die Behörde hinsichtlich der Verwendung konventioneller Flockungsmittel Bedenken: Es ist sicherzustellen, dass bei einem plötzlichen Wasseraustritt (wie z.B. aufgrund einer Leckage) bei der Prozesswasser-Aufbereitungsanlage die Konzentration an Acrylamid entsprechend der EU-Trinkwasserrichtlinie nicht überschritten wird. Da jedoch hinsichtlich der Anreicherung von Acrylamid im Kreislaufwasser von Nass-Siebanlagen keine einschlägige Literatur verfügbar ist, wurde die Biomontan Produktions- und Handels GmbH vom Projektantragsteller mit der diesbezüglichen Untersuchung beauftragt.

3 Überprüfung der Anreicherung von Acrylamid im Kreislaufwasser

Mit den aktuell verfügbaren Produkten mit Trinkwassergenehmigung (geringer Anteil an nicht polymerisiertem Acrylamid) wird der Grenzwert lt. EU-Trinkwasserverordnung bei einem einmaligen Einsatz gut eingehalten. In der Praxis wird das Prozesswasser jedoch mehrmals recycelt, um die Frischwassermenge möglichst gering zu halten, wobei bei jedem Kreislauf für verbesserte Sedimentation ein Flockungshilfsmittel zudosiert wird. Dieses wird zwar größtenteils in den abgetrennten Feststoffen gebunden, verbleibt aber zu einem geringen Teil auch im Kreislaufwasser. Dadurch kann es – theoretisch – zu

In sand and gravel processing, the silt and clay particles contained in the raw material are washed out with water. The resulting washing water is treated and then recirculated in order to minimize freshwater consumption. Only the process-related water loss is compensated by supplying freshwater – from wells, quarry ponds or rivers, which is why a water permit is required for most operations.

In process water treatment, the fine particles are removed by sedimentation in large settling tanks, clarifiers or lamella separators with subsequent dewatering. The addition of polymeric flocculants (pFM) improves the agglomeration of the fines into larger particles and enhances the sedimentation rate and drainage behavior. State of the art for years has been the application of synthetic, macromolecular polymer flocculants that contain small amounts of acrylamide (not polymerized due to production) as a residual monomer.

1 Quo vadis – stricter requirements for environmental standards

Legal regulations are imposing increasingly strict guidelines on the use of chemicals in the environmental sector. The EU Drinking Water Directive, which came into force following the conclusion of a 2-year transitional period on 12 January 2023 and obliges the EU states to comply with the new requirements for the quality of drinking water, sets the limit for the acrylamide content of drinking water at 0.1 µg/l as acrylamide is classified as “carcinogenic” according to the WHO. In addition, for the use of polyacrylamide-containing polymer flocculants, the standards EN 1407:2008 [2] and EN 1410:2008 [3] set the maximum permissible residual monomer content at < 200 ppm.

2 Sand and gravel washing with polymer flocculants (PF)

In the scope of a project for a new wet screening plant with integrated process water treatment, the authorities expressed concerns with regard to the use of conventional flocculants. It is necessary to ensure that in the event of sudden water discharge (like, for example, on account of a leak) from the process water treatment system, the concentration of acrylamide as specified in the EU Drinking Water Directive is not exceeded. However, since no relevant literature is available regarding the accumulation of acrylamide in the circulated water of wet screening systems, Biomontan Produktions- und Handels GmbH was tasked by the project applicant to conduct a relevant investigation.

3 Testing the accumulation of acrylamide in circulated water

With the currently available products with drinking water approval (low content of non-polymerized acrylamide), the limit stipulated in the EU Drinking Water Ordinance is complied with in the case of single use. In practice, however, process water is recycled more than once to minimize the amount of freshwater required, with a flocculant being added to improve sedimentation in each cycle. While this is largely bound in the separated solids, a small amount of flocculant remains in the circulated water. As a result, theoretically, an increasing amount of acrylamide can concentrate in the washing water.

In order to check the actual extent of this enrichment, the circulation of the process water was reproduced in the laboratory: 10 l washing water was flocculated and sedimented with the addi-

einer zunehmenden Anreicherung von Acrylamid im Waschwasser kommen.

Um das tatsächliche Ausmaß dieser Anreicherung zu überprüfen, wurde die Kreislaufführung des Prozesswassers im Labor nachgebildet: 10 l Waschwasser wurde mittels Zugabe von 2 ppm (2 g/m^3) eines pFM mit Trinkwasserzulassung geflockt und sedimentiert. Nach der Sedimentation wurde die Klarwasserphase dekantiert, mit Frischwasser wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgestockt (ca. 4 % Frischwasser) und mit Feinsediment versetzt, sodass die Trockensubstanz erneut bei ca. 4 % lag. Anschließend wurde durchmischt und wiederum mit 2 ppm pFM geflockt. Dieser Vorgang wurde 25-mal wiederholt, sodass das Kreislaufwasser theoretisch am Ende komplett durch Frischwasser ersetzt war. Von jeder fünften Wiederholung (Wiederholung 5, 10, 15, 20 und 25) wurde eine Probe entnommen und der Acrylamid-Gehalt in einem akkreditierten Analyselabor mittels HPLC-MS (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatografie mit Massen-Spektrometrie) analysiert.

Die Laborversuche haben gezeigt, dass bei einer einmaligen Dosierung (2 g pFM/m^3) der Acrylamid-Gehalt im Kreislaufwasser unter $0,02 \mu\text{g/l}$ bleibt, jedoch wird bereits ab dem fünften Kreislaufschritt der Grenzwert von Acrylamid von $0,1 \mu\text{g/l}$ lt. EU-Trinkwasserrichtlinie überschritten. Nach 25 Wiederholungen und dem vollständigen Austausch mit Frischwasser lag der Wert mit $2,4 \mu\text{g/l}$ weit darüber (Bild 1).

4 Alternativen?

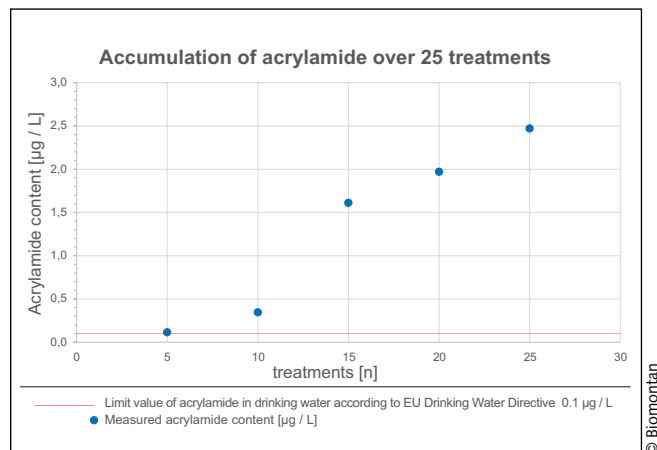
Seit einigen Jahren sind verschiedenste stärkebasierte Flockungsmittel auf dem Markt, die aber aufgrund des deutlich höheren Verbrauchs und der schlechteren Leistung gegenüber konventionellen Flockungsmitteln bisher nur selten tatsächlich zum Einsatz kommen. Trotz ständiger Weiterentwicklung und intensiver Forschung bleiben die derzeit verfügbaren Flockungsmittel auf der Basis nachwachsender Rohstoffe in ihrer Leistung immer noch hinter den herkömmlichen Polyacrylamiden zurück [1].

Daher ist die Firma Biomontan einen anderen Weg gegangen. Seit 2022 bietet sie ein neues Flockungsmittel mit der Bezeichnung M-FLOC® DAF 800 an, welches kein Polyacrylamid enthält und dennoch in seiner Performance mit konventionellen Produkten vergleichbar ist.

5 PNEC-Wert

Als PNEC (predicted no effect concentration) bezeichnet man die vorausgesagte Konzentration eines in der Regel umweltgefährlichen Stoffes, bis zu der sich keine Auswirkungen auf die Umwelt zeigen. Solange die Konzentration in der Umwelt unter diesem Wert bleibt, sollten sich keine negativen Effekte zeigen. Für Acrylamid liegt der PNEC im Süßwasser bei $30 \mu\text{g/l}$, für das Monomer des neuen pFM bei $2000 \mu\text{g/l}$ (Tabelle 1). Das bedeutet, dass eine deutlich höhere Konzentration in der Umwelt als nicht schädlich bewertet wird.

Das herausragende Merkmal des Acrylamid-freien Flockungsmittels M-FLOC® DAF 800 liegt darin, dass anstelle des umweltschädlichen Acrylamids ein alternatives Monomer als Grundbaustein verwendet wird. Derzeit sind noch keine



2 Analysergebnisse zur Anreicherung von Acrylamid über 25 Kreisläufe

Analysis results on the accumulation of acrylamide over 25 cycles

tion of 2 ppm (2 g/m^3) of a PF with drinking water permit. After sedimentation, the clear water phase was decanted, and replenished with the freshwater to the original volume (approx. 4 % freshwater) and fine sediment was added so the dry substance was around 4 % again. Then it was mixed and again flocculated with 2 ppm PF. This sequence was repeated 25 times, so that the clarified water was theoretically completely replaced with freshwater by the end. From every fifth repeat cycle (cycle 5, 10, 15, 20 and 25), a sample was taken and the acrylamide content was analysed at an accredited analytical laboratory by means of HPLC-MS (High-Performance-Liquid Chromatography with mass spectrometry).

The laboratory tests have shown that for a single dose (2 g PF/m^3), the acrylamide content in the circulated water remains under $0.02 \mu\text{g/l}$, but already from the 5th cycle, the acrylamide limit of $0.1 \mu\text{g/l}$ stipulated in the EU Drinking Water Directive was exceeded. After 25 repeats and complete substitution with freshwater, the value at $2.4 \mu\text{g/l}$ was well above the limit (Fig. 1).

4 Alternatives?

For several years, a wide range of different starch-based flocculants has been on the market, but have rarely actually been used due to their significantly higher consumption and the poorer performance compared to conventional flocculants. Despite steady further development and intensive research, the currently available flocculants based on renewable materials still lag behind conventional polyacrylamides in terms of performance [1].

For this reason, Biomontan has taken a different approach. Since 2022, the company has been offering a new flocculant with the name M-FLOC® DAF 800 that does not contain any polyacrylamide and is comparable with conventional products in terms of performance.

5 PNEC value

The PNEC (predicted no effect concentration) is the term used for the predicted concentration of a generally environmentally hazardous substance up to which no impact on the environment can be determined. As long as the concentra-

Tabelle 1: PNEC-Werte Acrylamid vs. alternatives Monomer im Vergleich
Table 1: PNEC values: acrylamide vs. alternative monomer in comparison

	Süßwasser Freshwater	Süßwasser kurzzeitig Freshwater intermittent	Meerwasser Marine water	Kläranlage Sewage treatment
Acrylamid Acrylamide	0.03 mg/l	0.3 mg/l	0.002 mg/l	0.2 mg/l
Alternatives Monomer Alternative monomer	2 mg/l	10 mg	0.2 mg/l	713 mg/l

© Biomontan

Grenzwerte für dieses Monomer definiert, aber der PNEC-Wert für dieses Monomer liegt fast 100fach höher als jener für Acrylamid.

6 Wie gut funktioniert das Produkt?

In klassischen Sedimentationsversuchen wurden Flockungsverhalten und Absetzgeschwindigkeiten mit verschiedenen Flockungsmitteln untersucht. Das Acrylamid-freie Flockungsmittel wurde mit konventionellem und mit Stärke-basiertem Flockungsmittel verglichen. Vorherige Versuche haben bereits ergeben, dass Biopolymere eine vielfach höhere Einsatzmenge als konventionelle Flockungsmittel (8 – 10fache Menge) erfordern. Im Vergleich dazu war die Dosiermenge von M-FLOC® DAF 800 deutlich geringer (Tabelle 2).

In der Sinkgeschwindigkeit des behandelten Waschwassers, die für die Behandlung in Sedimentationsbecken von essenzieller Bedeutung ist, zeigt sich der große Vorteil von M-FLOC® DAF 800 gegenüber einem Stärke-basierten pFM. Obwohl das Absetzen des Schlamms etwas langsamer erfolgt, ist das Sediment nach 25 Sekunden auf 180 ml und somit auf 18 % des Ausgangsvolumens abgesunken. Im Vergleich dazu war der Wert mit dem Acrylamid-haltigen pFM bei 120 ml bzw. 12 % und dem Stärke-basierten pFM auf 500 ml bzw. 50 % (Bild 3). Des Weiteren war auch die Trübung nach der Behandlung mit M-FLOC® DAF 800 deutlich geringer als mit dem pFM auf Basis von Stärke (Bild 4).

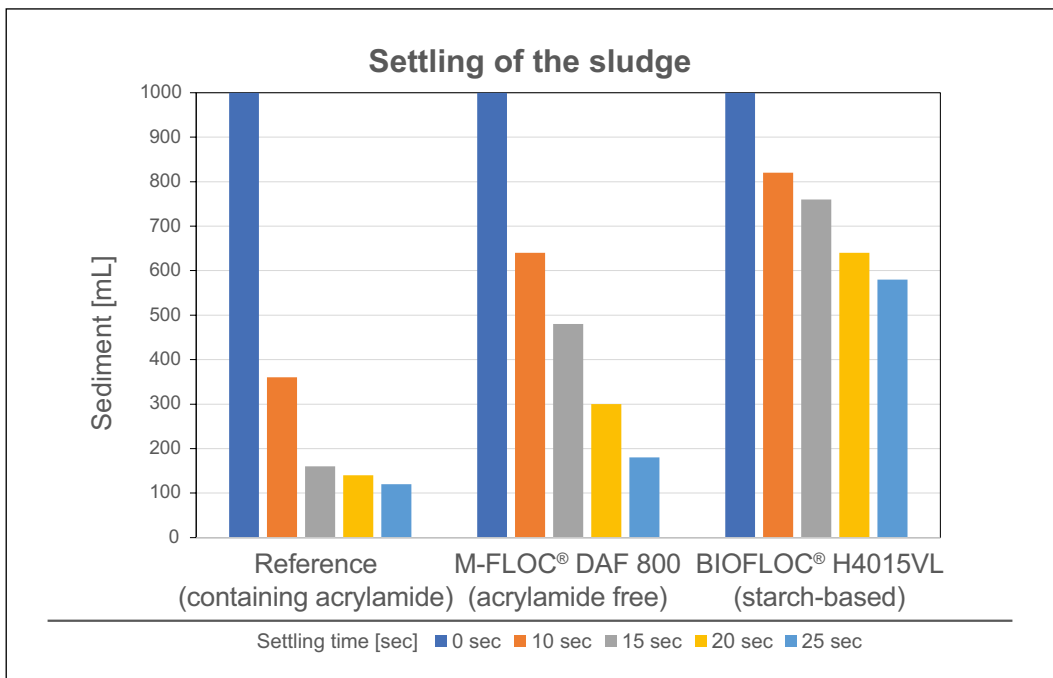
tion in the environment remains under this value, no adverse effects should be observed. For acrylamide, the PNEC in freshwater is 30 µg/l, while for the monomer of the new PF, the PNEC is 2000 µg/l (Table 1). This means that a much higher concentration in the environment is rated as being non-hazardous.

The outstanding feature of the acrylamide-free flocculant M-FLOC® DAF 800 is that an alternative monomer is used as a basic building block instead of the environmentally hazardous acrylamide. Currently, there are no limits defined for this monomer, but the PNEC for this monomer is almost 100 times higher than that for acrylamide.

6 How effectively does the product work?

In classical sedimentation tests, flocculation behaviour and sedimentation rates were tested with different flocculants. The acrylamide-free flocculant was compared with conventional and starch-based flocculants. Previous tests have already shown that biopolymers require a much higher quantity than conventional flocculants (8 – 10 times the amount). In comparison, the dosage of M-FLOC® DAF 800 was significantly lower (Table 2).

The settling rate of the treated washing water, which is of essential importance for treatment in sedimentation basins, reveals the major advantage of M-FLOC® DAF 800 compared



3 Absetzen des Schlamms bei den drei unterschiedlichen pFM
 Settling of the sludge for the three different PFs

© Biomontan

Tabelle 2: Einsatzmengen der drei unterschiedlichen pFM im Absetztest
Table 2: Amounts of the three different PFs used in the sedimentation test

pFM PF	Referenz (Acrylamid-haltig) Reference (containing acrylamide)	M-FLOC® DAF 800 (Acrylamid-frei) (acrylamide-free)	BIOFLOC® H4015VL (Stärke-basiert) (starch-based)
Einsatzmenge Amount added	2 g/m ³	6 g/m ³	16 g/m ³

© Biomontan

4 Absetzverhalten und Trübung M-FLOC® DAF 800 (links) vs. Stärke-basiertes pFM (rechts)
 Sedimentation and turbidity: M-FLOC® DAF 800 (links) vs. starch-based PF (right)



© Biomontan

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit dem Acrylamid-freien Produkt zwar mit einer etwas höheren Einsatzmenge und einigen Abstrichen bei der Performance zu rechnen sind, diese aber in einem vertretbaren Maß bleiben. Im Herbst 2023 sind Feldversuche bei zwei Kieswerken geplant, wo die technische Leistungsfähigkeit des Produkts M-FLOC® DAF 800 erprobt werden soll.

to a starch-based PF. Although the sludge settles slightly more slowly, after 25 seconds the sediment has sunk to 180 ml and thus 18 % of the starting volume. In comparison, the value for the acrylamide-containing PF was 120 ml or 12 % and that for the starch-based PF was 500 ml or 50 % (Fig. 3). Furthermore, the turbidity after treatment with M-FLOC® DAF 800 was much lower than with the starch-based PF (Fig. 4).

Literatur • Literature

- [1] Marvin Kothe und Stephan Lenk (2019): Einsatz alternativer, biologisch abbaubarer Flockungsmittel auf Basis nachwachsender Rohstoffe zur Reinigung von Kieswaschwasser in Kiestagebauen; Abschlussbericht Erftverband
- [2] EN 1407:2008
- [3] EN 1410:2008

In summary, the usage of the acrylamide-free product can lead to a slightly higher dosage and some compromises in performance, but these remain at an acceptable level. For autumn 2023, field trials at two gravel plants are planned where the technical capability of the M-FLOC® DAF 800 product is to be tested.