

# WAVE-Verbundprojekt: **WEISS**

## Effiziente Kreislaufführung von Kühlwasser durch integrierte Entsalzung am Beispiel der Stahlindustrie

Status-Seminar 17.04.2018

DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE



**SMS**  **group**



**WEHRLE**



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

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

**ifak**



**FOEN**<sup>®</sup>

**NaWaM**



**Wave**

**FONA**  
Forschung für Nachhaltige  
Entwicklung  
BMBF

**Bfi**  
Angewandte  
Spitzenforschung

VDEh-Betriebsforschungsinstitut  
GmbH

GEFÖRDERT VOM



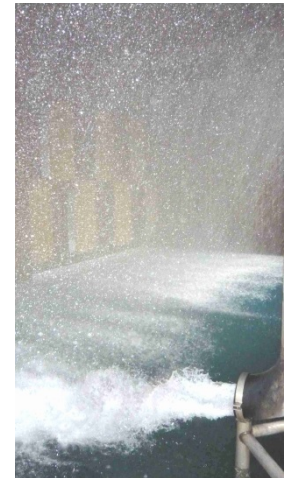
Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**Stahl**

VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI) - Koordinator	Feststoffabtrennung mittels Magnetabscheidung, Entsalzung mittels Kapazitiver Deionisation Bedarfsgerechte Chemikaliendosierung (Flockungsmittel, Biozid)
SMS group GmbH (SMS)	Bau Gesamtversuchsanlage
Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co. KG (DEW)	Auswahl relevanter Kühlkreisläufe (direkte/indirekte Kühlung)
Fontaine Engineering und Maschinen GmbH (FOEN)	Konzentrateinengung mittels Evaporation (Polymerwärmetauscher)
Technische Universität Berlin (TUB), Umweltverfahrenstechnik	Life Cycle Assessment, Simulation der Kühlkreisläufe
ifak - Institut für Automation und Kommunikation e. V. Magdeburg	Entwicklung neuer Module für Simulationssoftware SIMBA#
WEHRLE Umwelt GmbH (Wehrle)	Entwicklung/Bau Hochdruck-Umkehrosmose zur Konzentrateinengung
Universität Duisburg-Essen (UDE), Lehrstuhl für Technische Chemie II	Entwicklung Antifouling-Beschichtung für UO-Membranen

## Ausgangssituation

- › **Aufsalzung** durch Verdunstung/Kreislaufführung in Kühlkreisläufen
- › **Abschlämmung von** bis zu **200 m<sup>3</sup>/h** bei Erreichung der Limits für Chlorid und Sulfat (bis zu 150 - 200 mg/L) **zur Vermeidung** von **Korrosion**
- › **Keine bedarfsgerechte Dosierung** von Kühlwasserbehandlungschemikalien -> Erhöhte Betriebsmittelkosten
- › **Komplexe Kühlwasserzusammensetzung** u.a. Biozide, Härtebildner, Flockungs(hilfs)mittel
- › Eintrag von Feststoffen (produktionsbedingt), Öl / Fett aus Leckagen

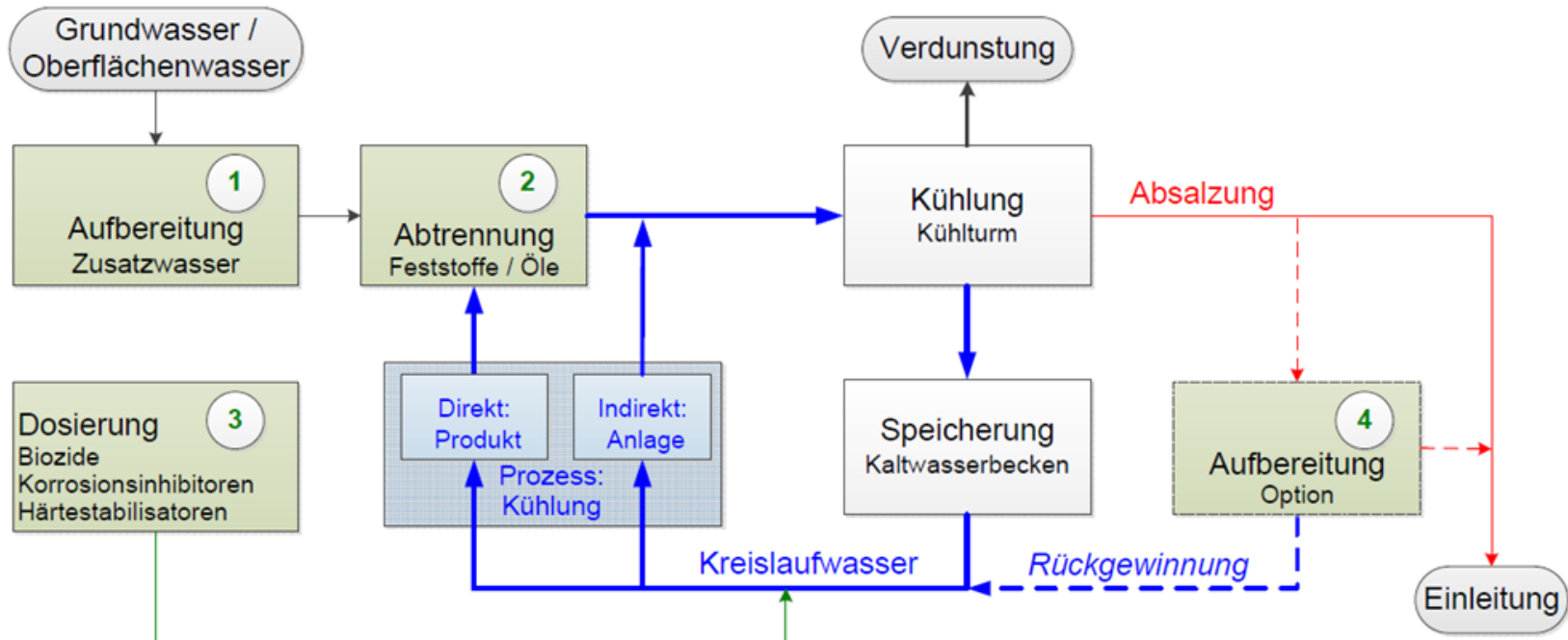


## Projektziele

- › **Halbierung der Absalzwassermenge** durch Entfernung von Salzen und Feststoffen und bedarfsgerechte Chemikaliendosierung
- › Durchschnittliches Wasser-Einsparpotential: bis zu 800.000 m<sup>3</sup>/a



# Schema einer idealen Kühlwasserbehandlung mit F&E Ansatzpunkten des Projektes



1. Aufbereitung des Zusatzwasser (z.B. CDI)
2. Effektive Abtrennung von Feststoffen (Magnetabscheidung) und Öl
3. Bedarfsgerechte Chemikaliendosierung (ATP-Messung, Feststoffsensoren)
4. Aufbereitung der Absalzung (CDI, beschichtete UO-Membranen) mit Konzentrateinengung (Hochdruck-Umkehrosmose, Evaporation)

# AP1: Exemplarisch ermittelte Stoff-Quellen und Senken im Kühlkreislauf I – Basis Probenahme 11-2017 (BFI, DEW)



## Kreislauf I:

- › direkte Kühlung, Volumenstrom: 1000 – 1500 m<sup>3</sup>/h

## Quellen

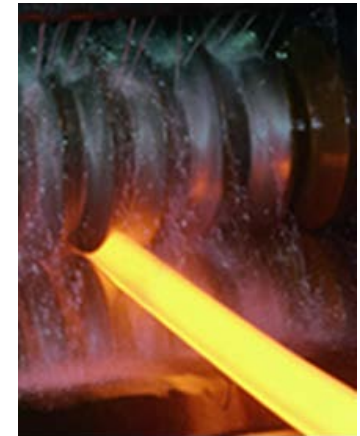
KW (Öl), Feststoffe, Cl, Sulfat, Härte – Eintrag/Konzentrierung durch Produktion

- › KW-Gehalt: Faktor 7,5; Feststoffe: Faktor 12
- › CL/Sulfat: Faktor 2,5

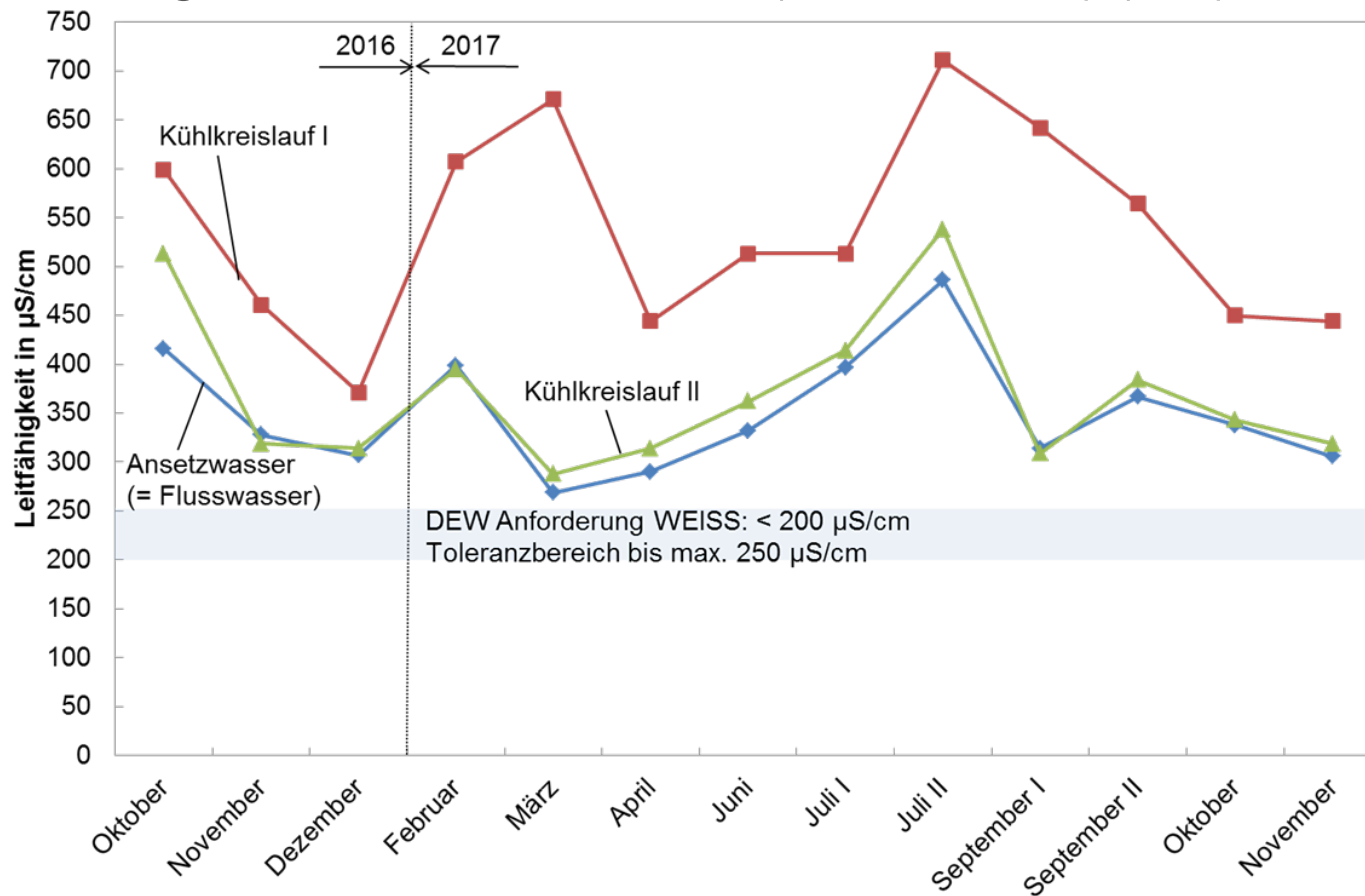
Gelöste organische Verbindungen (DOC) - begrenzter Eintrag durch FHM Dosierung zur Schlammeindickung (Lamellenklärer) und Entwässerung (Dekanter)

## Senken

- › KW (Öl): Zyklon – Abscheidegrad: 93,9%, Kiesfilter - Abscheidegrad: 79,5%
- › Feststoffe: Kiesfilter - Abscheidegrad: 98,5%, Zyklon – Abscheidegrad: 4%,
- › Härte/Chlorid/Sulfat: Absalzung in Oberflächengewässer



# AP1: Situationserfassung - Saisonale Einflüsse auf die Leitfähigkeit des Ansetzwassers (Flusswasser) (BFI)



- › Starke saisonale Schwankung der Leitfähigkeit im Ansetzwasser (= Flusswasser): 260 – 500 µS/cm und im Kühlwasser: 370 – 730 µS/cm
- › **Ziel DEW:** konstant < 200 µS/cm, Cl/SO<sub>4</sub> < 20 mg/L, Härte < 0,8 mmol/L

## AP2: Entwicklung eines Mess- und Regelungskonzeptes zur Kühlwasserüberwachung und bedarfsgerechten Chemikaliendosierung (BFI, DEW)



### **Ziel:**

**Minimierung des Salzeintrags** in das Kühlwasser durch bedarfsgerechte Chemikaliendosierung abhängig von mikrobiologischer Aktivität und Feststoff-Gehalt

### **Ermittlung der betrieblichen Anforderungen:**

#### Feststoff-Messung:

- › Ablauf Kiesfilter: 0 – 20 mg/L (Kontrolle Filterfunktion)
- › Zulauf Kiesfilter: 50 – 500 mg/L, Zulauf Lamellenklärer: 600 – 4000 mg/L – (Optimierung der Chemikalien/Flockungsmitteldosierung)
- › Max. Messdauer: 15 min

#### ATP-Messung (biologische Belastung):

- › Einfaches, robustes Verfahren mit Ergebnisvorlage in < 1h (aktuell mit DIP-Slide: 2 Tage)
- › Frühzeitige Erkennung von Tendenzen wesentlich
- › Wöchentliche Messung bzw. bei Bedarf alle 2 Tage

# AP2: ATP-Messung zur zeitnahen Erfassung der biologischen Aktivität und bedarfsgerechten Biozid-Dosierung (BFI, DEW)



## Funktionsprinzip

- › **Messung Adenosintriphosphat (ATP)** = Energiespeicher lebender Mikroorganismen
- › Chemischer Aufschluss der Zellmembran und Anregung des ATP zur Biolumineszenz
- › Intensität proportional zum ATP-Gehalt – **Messdauer < 5 min**

## Bewertung der DEW-Kühlwasserbehandlungs-chemikalien im Bezug auf ATP-Messung

- › **Kein Störeinfluss** auf ATP-Messung durch
  - › Dosierung Flockungsmittel bzw. Koagulant auf Epichlorhydrin bzw. Erdöldestillate/Alkohol Basis
  - › Variation Temperatur, pH-Wert, Feststoff-Gehalt, Öl-Gehalt
- › **Anstieg der biologischen Aktivität** bei Dosierung **FHM**
- › **Korrelation Koloniebildende Einheiten (Dip-Slide/HPC) – ATP-Messung** bzw. berechneter ATP-Gehalt



ATP-Messgerät mit Pen



BFI Technikumsanlage zur Kühlwasserbehandlung



# AP2: Applikationserstellung zur zeitnahen ATP als Alternative zur Dip Slide Messung im Kühlwasserkreislauf I (BFI, DEW)



## Ziel

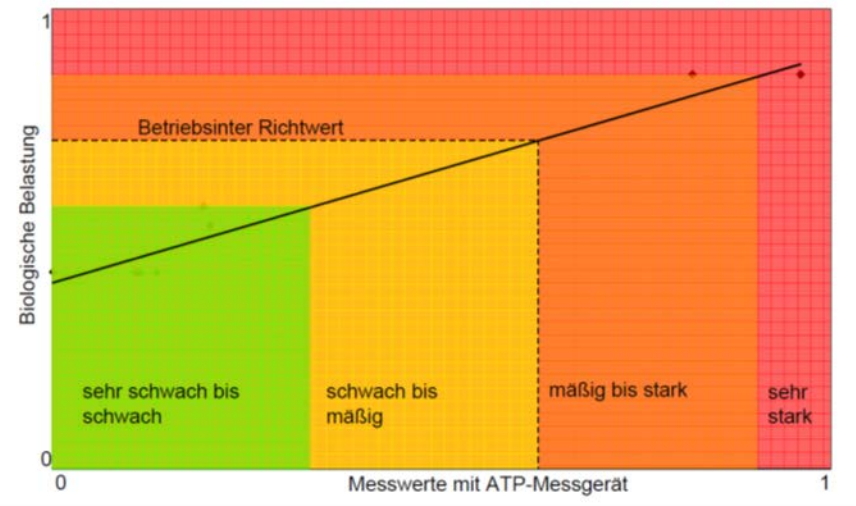
- › Ermittlung der Beziehung zwischen Dip-Slide Messwert und ATP-Messung zur Erstellung einer Messwert-Ampel

## Vorgehensweise

- › Ermittlung/Definition der betrieblichen Vorgaben/Grenzwerte gemäß VDI 2407
- › Parallelmessung Dip Slide – ATP / RLU, „Langzeit“-Dip Slide zur Erfassung langsam wachsender Mikroorganismen)
- › Messdauer je System 2 - 3 Monate zur Erfassung unterschiedlicher Betriebszustände - Ideal: Parallelmessung mit Kühlwasserkonditionierer

## Ergebnisse

- › Korrelation KBE-RLU-ATP-Gehalte
- › Anstieg des ATP-Gehaltes auf bzw. über Ausgangswert in 24h/48h nach Bioziddosierung



# AP2: Bedarfsgerechte Flockungs-/hilfsmitteldosierung (BFI, DEW)



## Innovativer Ansatz

- › Online-Messung der Feststoff-Konzentration im Kühlwasser mittels BFI-Feststoff-Sensor
- › Bedarfsgerechte Dosierung von FHM auf Basis von Volumenstrom und Feststoff-Konzentration

## Funktionsprinzip Feststoff-Sensor

- › Abscheidung magnetisierbarer Partikel am **Permanentmagneten** und deren **Quantifizierung**
- › **Unempfindlichkeit** gegenüber Störeinflüssen wie: Färbung, Trübung, Leitfähigkeit, Ablagerungen (Ca), Öle/Fette

## Versuchsdurchführung

- › Kalibrierung des Sensors mit DEW-Schlammproben
- › Durchfahren verschiedener Konzentrationen

## Ergebnis

- › **Erfüllung DEW Vorgaben**

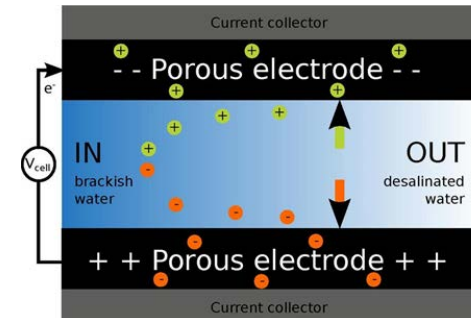


BFI  
Feststoff-Sensor

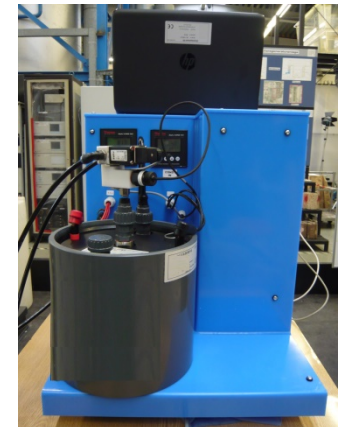
# AP3: Untersuchungen zur Entsalzung von Kühlwasser – Kapazitive Deionisation (CDI) (BFI)



- › Aus Kühlwasser /Flusswasser erzeugtes **Reinwasser erfüllt DEW Vorgaben** (Leitfähigkeit  $< 200 \mu\text{S}/\text{cm}$ ,  $\text{Cl}/\text{SO}_4 < 20 \text{ mg/L}$ ) zur Verwendung als Nachfüllwasser im Kühlkreislauf
- › **Max. erzielte Abscheide-Grade: Cl: 98%,  $\text{SO}_4$ : 72%, Härte/Ca: 84%, Mg: 93%**
- › **Maximale Reinwasserausbeute** nach Optimierung: 74%
- › **Energiebedarf** (bezogen auf behandeltes Volumen): 0,9 – 1,3  $\text{kW}/\text{m}^3$
- › **Maximale Entsalzung:** auf  $21 \mu\text{S}/\text{cm}$  (Energiebedarf: 1,4  $\text{kW}/\text{m}^3$ , Reinwasserausbeute: 66%)
- › Bisher erzeugte **Konzentrate** erfüllen Kriterien für Direkteinleitung
- › **Eignung CDI zur Konzentrateinengung:** Reinwasserausbeute: 66%
- › Bei Dosierung in Leitungswasser (**Nachstellung Überdosierung**) Störeinfluss auf CDI-Entsalzung durch Flockungsmittel I/Koagulant auf Epichlorhydrin-Basis)

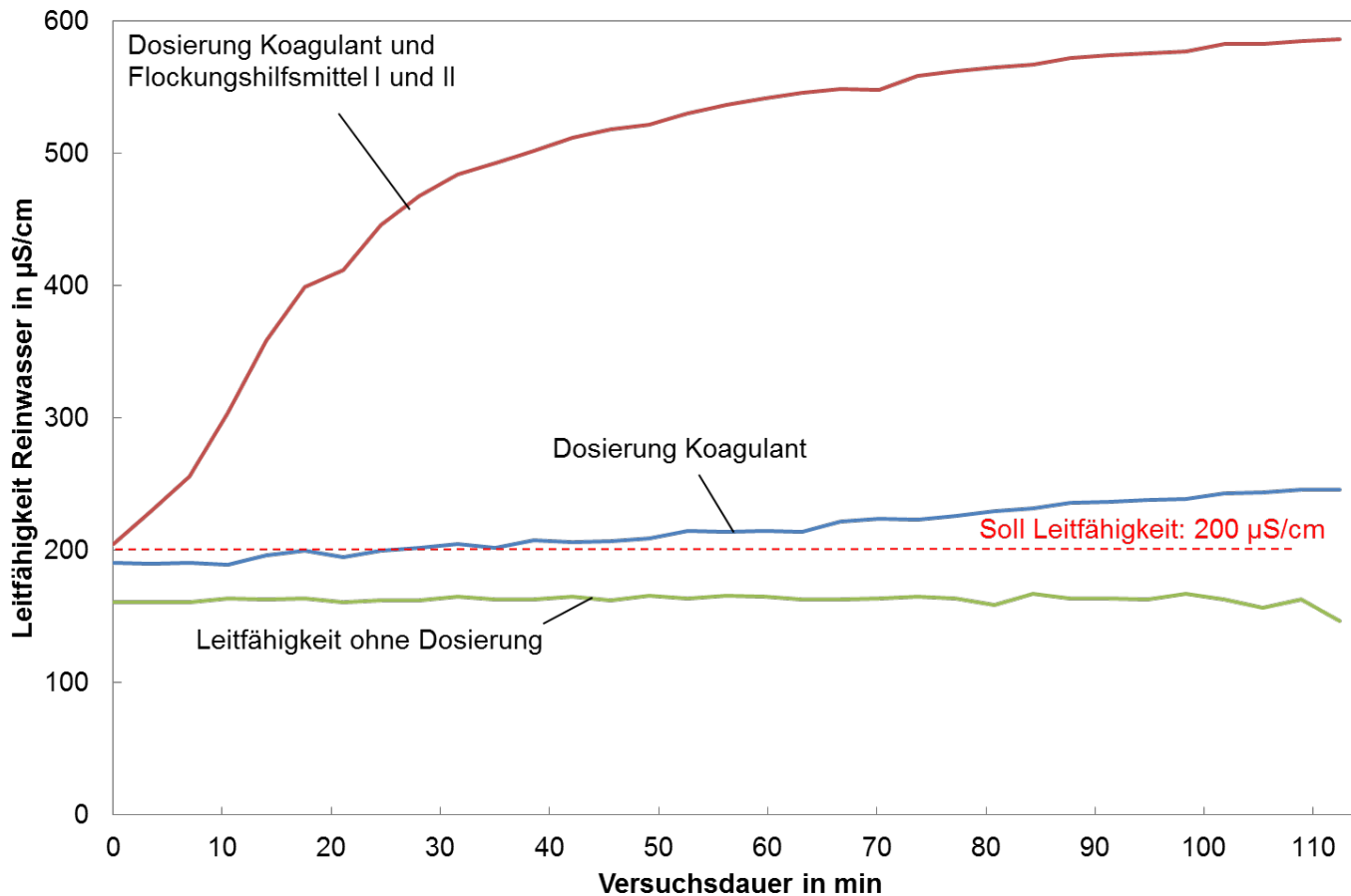


Schema Entsalzung



Labor CDI im BFI

# AP3: Untersuchung des Einflusses von Kühlwasser- behandlungschemikalien auf die CDI-Behandlung (BFI, DEW)



- › **Störeinfluss von Epichlorhydrin** basierten Flockungsmittels bzw. Koagulanten bei Dosierung in Leitungswasser (Simulation Überdosierung)

# AP3: Untersuchungen zur Entsalzung von Kühlwasser – Beschichtete Umkehrosmose-Membranen (UDE)



## Membranauswahl

- › Inbetriebnahme Cross-Flow Membranversuchsanlage (2 - 80 bar)
- › Untersuchte Medien: betriebliche Kühlwasserproben und RO-Konzentrate
- › Gute Korrelation der Ergebnisse mittels Dead-end Filtration und Cross-Flow Filtration
- › **Auswahl Membran für weitere Versuche:** Alva Laval

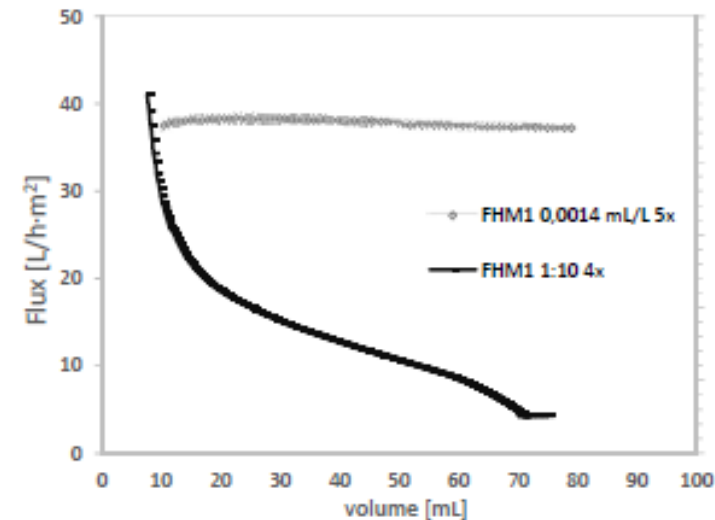


Cross-Flow Membranversuchsanlage

## Einflüsse betrieblicher Kühlwasserbehandlungs-chemikalien

- › **Störeinfluss durch Korrosionsschutzinhibitor und Flockungsmittel auf Epichlorhydrin-Basis** bei Konzentrationsfaktor 5 – weitere Flockungsmittel ohne negativen Effekt

## Laufende Arbeiten zur Beschichtungs-entwicklung



# AP3: Untersuchungen zur Konzentrateinengung mittels Evaporation und Hochdruck-Umkehrosmose (FOEN, Wehrle)



## Allgemein

- › Untersuchung zweier RO-Konzentrate (Konzentrat II: Leitfähigkeit: 5.280  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Cl: 640 mg/L,  $\text{SO}_4$ : 1.790 mg/L, Härte: 29 mmol/L)

## Evaporation (FOEN)

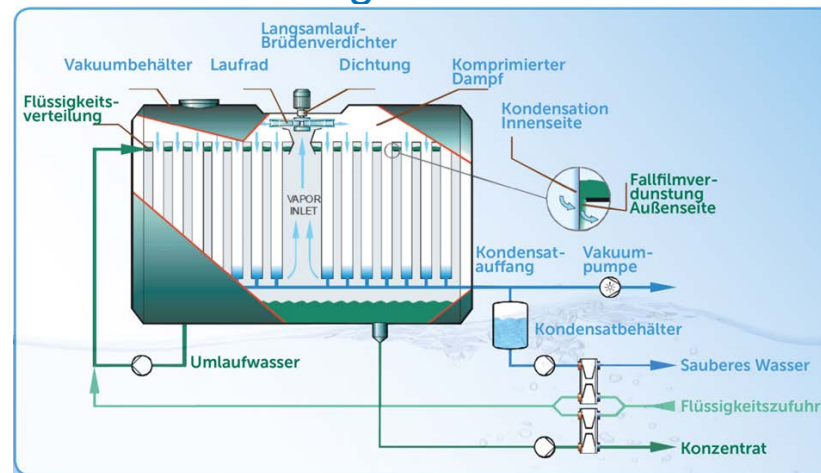
- › **Reinwasserausbeute:** 90% (ohne pH-Einstellung) bzw. max. 98% bei Einstellung pH-Wertes 5,5 zur Vermeidung von Ausfällungen
- › Erforderliche Säuredosierung (0,5 - 4 l/m<sup>3</sup>)
- › Erzeugtes **Destillat erfüllt betriebliche Anforderungen** für Wiedereinsatz



Feed



Destillat



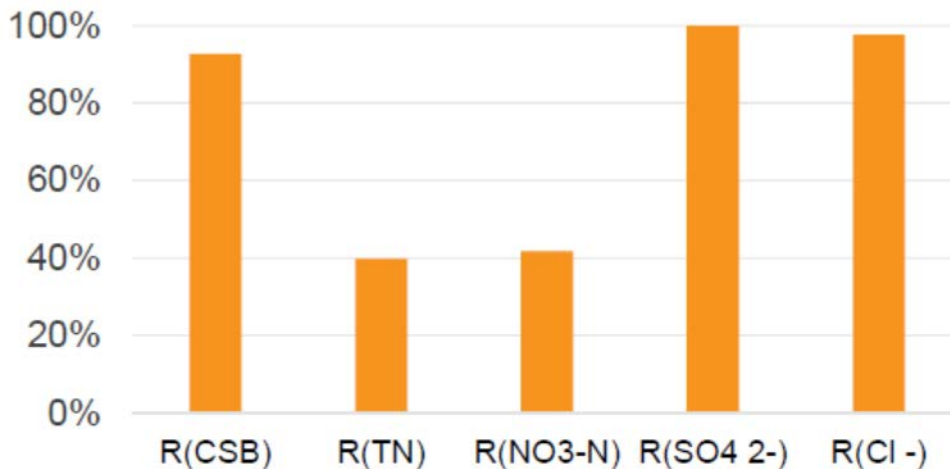
Schema Evaporation

# AP3: Untersuchungen zur Konzentrateinengung mittels Evaporation und Hochdruck-Umkehrosmose (FOEN, Wehrle)



## Hochdruckumkehrosmose (HD-RO bis 80 bar) (Wehrle)

- › **Membran Screening** und Selektion einer geeigneten Membran (Rückhalt: Cl: > 97%, CSB > 90%, SO<sub>4</sub>: > 99%)
- › **Ausbeute: bis 90% möglich, bis ca. 60 % technisch sinnvoll aufgrund von Ausfällungen trotz pH-Absenkung und Anti-Scalant ab 68% Ausbeute**
- › Erzeugtes **Permeat erfüllt betriebliche Anforderungen** für betrieblichen Einsatz als Ansetzwasser



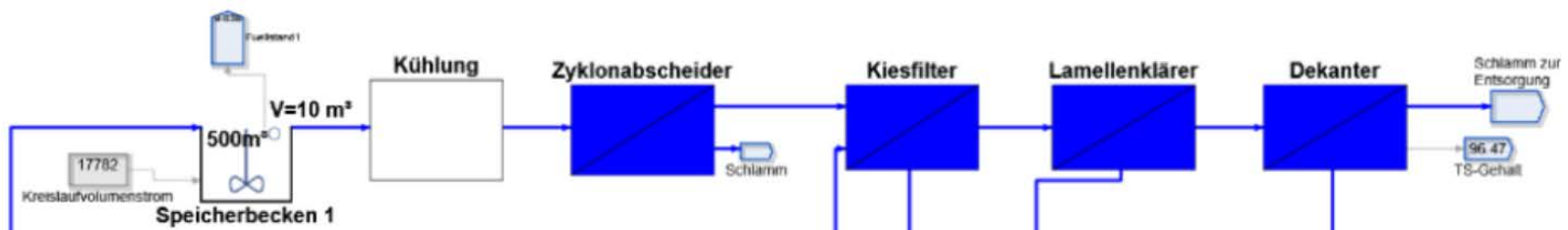
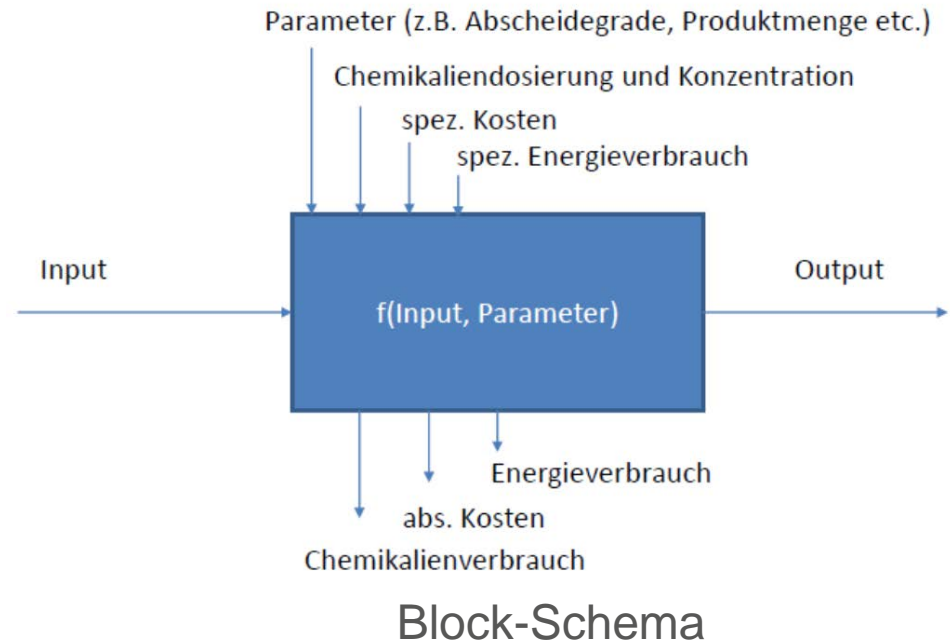
Rückhalte bei 68% Ausbeute



Labor-Hochdruck-Umkehrosmose

# AP4: Simulation der Stoffströme der ausgewählten Kreisläufe (TUB, ifak)

- › **Definition Stoff-Vektor** für ausgewählte Kreisläufe basierend auf Ergebnissen WP1
- › **Entwicklung** und aktuell laufende Implementierung **neuer Module**
- › **Modellierung** der ausgewählten **Kühlkreisläufe** begonnen



Teilausschnitt Kühlreislauf I – Produktion (Kühlung) mit nachgeschalteter Feststoff- und Ölabtrennung sowie Schlammmentwässerung



# AP5: Demonstration der entwickelten Verfahren an zwei betrieblichen Kreisläufen (SMS, DEW, BFI, Wehrle, UDE)

- › Abschluss Konzeption, Bau und Vorbereitung der Gesamtversuchsanlage durch **SMS** und Partnerarbeiten zu Einzelverfahren
- › Flexible Anlagenverschaltung bestehend aus:
  - › Vorbehandlung:  
Magnetabscheidung/Kiesfilter
  - › Entsalzung: CDI, RO, modifizierte RO-Membranen
  - › Konzentrat-Einengung: HD-RO (Membranfläche: 7 m<sup>2</sup>/30 m<sup>2</sup>), Evaporation
  - › Optional: Enthärtung vor Konzentrateinengung
- › Anlagenkapazität: 1 m<sup>3</sup>/h
- › Aufstellung, Inbetriebnahme und **Beginn der Vor-Ort-Versuche Mitte II. Quartal 2018**



Container mit Gesamtversuchsanlage



Evaporation (FOEN)



Hochdruck-RO (Wehrle)

# AP7: Life Cycle Assessment Kreislaufwasserbehandlung (TUB, ifak)



## Ziel

- › Ermittlung und Bewertung verschiedener Verfahrenskombinationen

## Kriterien (Auszug)

- › Energie-, Chemikalienverbrauch, Emissionen

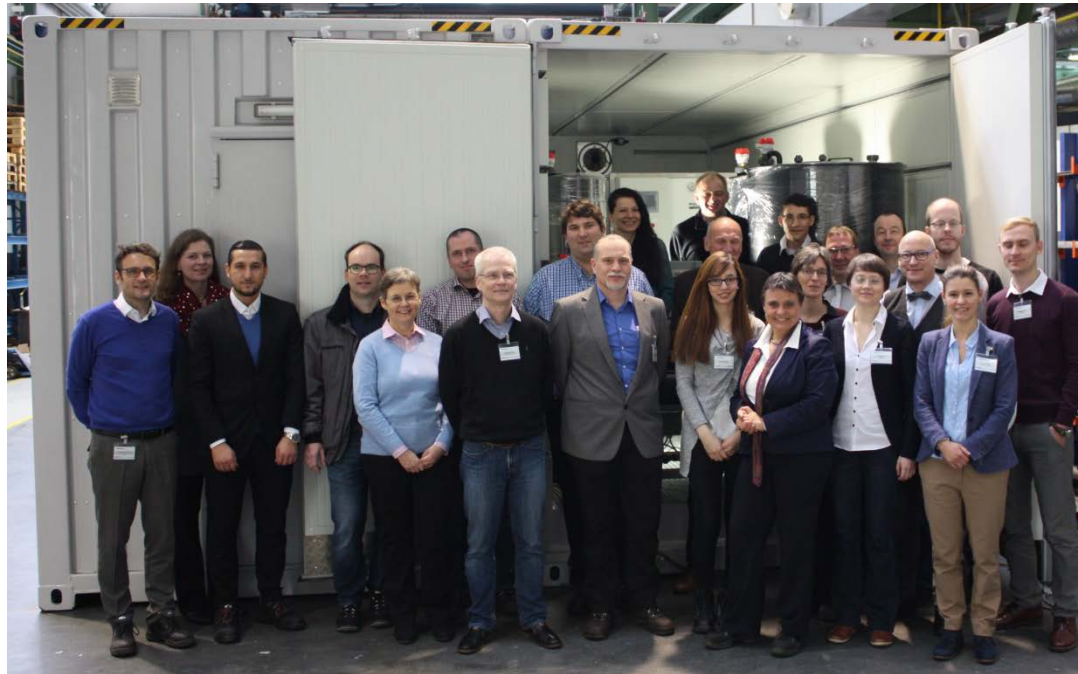
## Zusammenstellung der in AP1 ermittelten

- › **betrieblichen Daten** und
- › **Analyseergebnisse** sowie
- › Daten aus der **Bilanzierungs**beprobung des Kühlkreislaufes  
-> **Grundlage** für Erstellung der **Ausgangssituation** der **LCA**

## Laufende Arbeiten

- › Ergänzung und Erweiterung der Simulationsergebnisse AP4 und Verknüpfung mit LCA

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



GEFÖRDERT VOM



DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE



SMS  group

 WEHRLE

FOENI<sup>®</sup>

Kontakt Koordinator

Dipl.-Ing. M. Hubrich

Dr.-Ing. M. Kozariszczuk

[martin.hubrich@bfi.de](mailto:martin.hubrich@bfi.de)

[matthias.kozariszczuk@bfi.de](mailto:matthias.kozariszczuk@bfi.de)

tel.: 0211-607-343

tel.: 0211-607-494