

Kühl- und Prozesswasserbehandlung in der Stahlindustrie

Ralf Wolters¹, Martin Hubrich¹, Matthias Kozariszczuk¹, Peter Mund², Johannes Kamp^{3,4}, Matthias Wessling^{3,4}

¹ VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH, Düsseldorf

² atech innovations GmbH, Gladbeck

³ RWTH Aachen, AVT.CVT – Aachener Verfahrenstechnik, Aachen

⁴ DWI – Leibniz Institut für Interaktive Materialien, Aachen

Bei der Stahlerzeugung werden große Mengen Kühl- und Prozesswasser eingesetzt. Stahl wird bei der Herstellung in einer Kette von aufwendigen und teilweise räumlich getrennten Prozessen erzeugt. Wasser wird dabei vor allem zur Kühlung für die Roheisen- und Stahlerzeugung, in Stahl- und Warmwalzwerken sowie zu Spülzwecken bei der Oberflächenbeschichtung verwendet. Weiterhin wird Wasser zur Nasswäsche von Gasströmen (am Hochofen, Konverter und der Entgasungsanlage) und als Prozesswasser beim Entfetten, Beizen und Beschichten von Stahloberflächen sowie zur Herstellung von Öl-Wasser-Emulsionen für Schmiermittel in Kaltwalzwerken genutzt. Eine Übersicht der Hauptprozesse der Stahlerzeugung mit den anfallenden Wasserströmen ist in Abbildung 1 dargestellt.

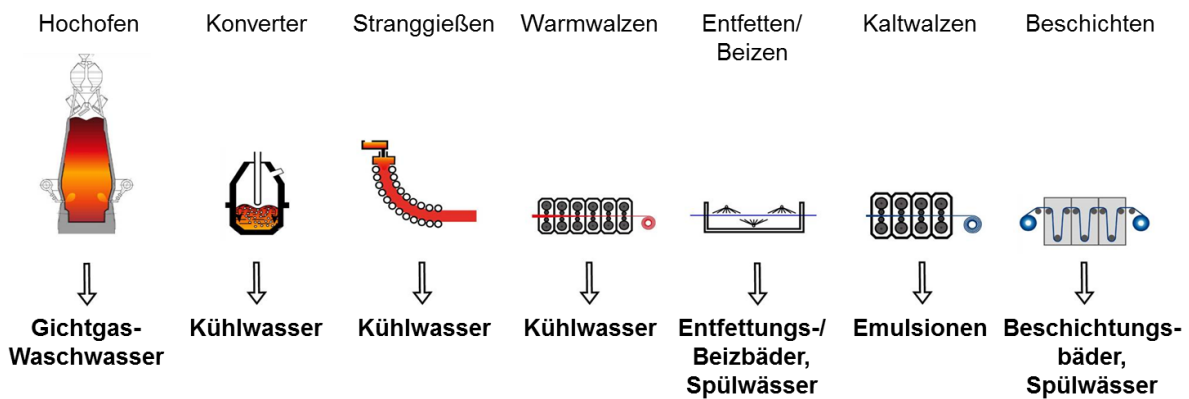


Abbildung 1: Prozesse der Stahlerzeugung und dabei anfallende Wasserströme und Ströme weiterer wässriger Medien

Der Wassereinsatz bei der Stahlerzeugung in Deutschland beträgt jährlich ca. 400 Mio. m³ (2010). Dabei konnte der spezifische Wassereinsatz je produzierte Tonne Rohstahl im Zeitraum von 1983 bis 2010 von 35,5 m³/t Rohstahl auf 10,1 m³/t Rohstahl verringert werden, siehe Abbildung 2. Diese Verringerung des spezifischen Wassereinsatzes wurde durch Optimierung der Betriebsprozesse und durch Maßnahmen der Kreislaufführung von Kühl- und Prozesswasser erreicht.

Spezifischer Wassereinsatz bei der Stahlerzeugung in Deutschland

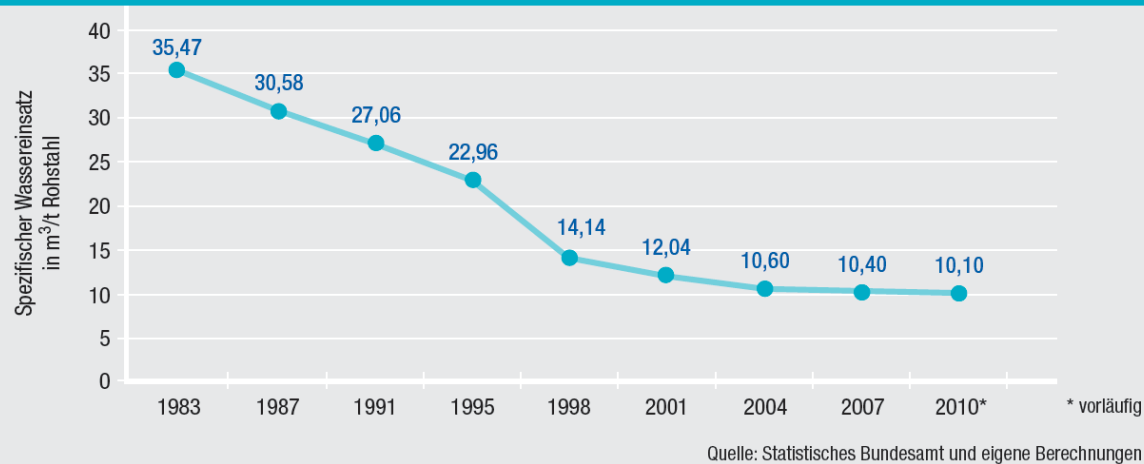


Abbildung 2: Spezifischer Wassereinsatz bei der Stahlerzeugung in Deutschland

Laut Nachhaltigkeitsbericht 2013 des Stahlinstituts VDEh wird der Wasserbedarf bei der Stahlerzeugung nur zu 5,5 % über Frischwasser gedeckt (2,7 % Abwasser, 2,8 % Dampfverluste), für den weitaus größten Anteil (94,5 %) wird Kreislaufwasser eingesetzt. Abhängig vom Verwendungszweck wird das Wasser bis zu 40-fach genutzt. Die Wasserkreisläufe in der Stahlindustrie sind somit weitgehend geschlossen.

Um den Wassereinsatz weiter zu verringern, muss die Effizienz der bestehenden Kreisläufe verbessert, d.h. der ausgeschleuste Wasseranteil verringert oder weiter genutzt werden. Daneben besteht ein weiteres Ziel der Stahlindustrie in der Wertstoffrückgewinnung von metallhaltigen Feststoffen, Säuren, Salzen und gelösten Metallen.

Basierend auf dieser Ausgangssituation betreibt die Abteilung Ressourcentechnologie Flüssige Medien des VDEh-Betriebsforschungsinstituts (BFI) umfangreiche Forschung sowohl in nationalen als auch internationalen Forschungsvorhaben. Bezüglich der aktuellen Entwicklung zur verbesserten Kreislaufführung von Wasser werden nachfolgend im BFI entwickelte Konzepte für Kühl- und Prozesswasser vorgestellt.

Spül- und Prozesswasser

Für die Aufbereitung von Spül- und Prozesswasser stellt die Membrantechnik ein hochaktuelles Schwerpunktthema für die Prozesswasserreinigung in der Stahlindustrie dar. Fokus ist hier die Auswahl und Anpassung der Membranen an die jeweiligen Anforderungen. Während Verfahren wie Mikro- oder Ultrafiltration Feststoffpartikel bzw. Ölbestandteile gezielt zurückhalten können, eignen sich Nanofiltration und Umkehrosmose zur Abtrennung gelöster Ionen.

Im Folgenden wird ein membranbasierter Lösungsansatz beschrieben, mit dem kleinere Prozess- und Spülwasserströme ($< 10 \text{ m}^3/\text{h}$) wirtschaftlich behandelt werden können. Standardmäßig werden Umkehrosmosemembranen als Wickelmodul gefertigt, die aufgrund vorhandener Partikel im Prozesswasser ohne Vorfiltration sofort verblocken und – falls möglich – chemisch gereinigt werden müssen. Durch die neuartige Beschichtung von Rohrmembranen mit einer dichten Umkehrosmose-Trennschicht wird das Cross-flow Prinzip (zur Verringerung von Fouling) auf die Umkehrosmose übertragen, so dass in einem Verfahrensschritt die gewünschte selektive Trennung erfolgen kann. Hierfür werden Rohrmembranen (bspw. Durchmesser 6 mm) mit einer Umkehrosmoseschicht versehen, so dass Partikel zurückgehalten und Ionen abgetrennt werden. Das gereinigte Prozesswasser, hier Permeat, kann in den Prozess zurückgeführt und muss nicht in der zentralen Abwasseraufbereitung aufbereitet werden. Es entfällt der Einsatz von Betriebschemikalien, wie Fällungs-, Flockungsmittel oder Laugen zur pH-Wert Einstellung.

Ziel des Forschungshabens Rohrmembran im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme MachWas („Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft“) ist die Herstellung und Erprobung säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranmodule für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer auf Basis neuer Beschichtungsverfahren mit maßgeschneiderten polymeren Grenzschichten. Diese werden sowohl generativ – d.h. Schicht für Schicht – als auch in einer reaktiven Grenzflächenpolymerisation aufgebracht. Durch den Einsatz von verschiedenen langen und verschiedenen geladenen Polyelektrolyten kann die gewünschte Trenneigenschaft gezielt eingestellt werden. Die Membranen sollen in einem einzigen Verfahrensschritt die Abtrennung eines nahezu ionenfreien Permeats zur Wasserkreislaufführung in der industriellen Produktion ermöglichen.

Die Membranentwicklung erfolgt exemplarisch für das Prozesswasser nach der Behandlung verzunderter Stahldrähte in einer mit Frischwasser betriebenen Hochdruckspüle. Hierbei werden Feinzunder (Partikel) und Restsäure aus der vorangegangenen chemischen Beizstufe eingetragen. Durch die neuartigen Rohrmembranen sollen genau diese Verunreinigungen entfernt werden. Zur Bestimmung der Säurebeständigkeit der Membranen wurden im BFI (zunächst unbeschichtete) keramische und polymere Support-Membranen durch Einlegeversuche in mischsäurehaltigem Spülwasser untersucht (Abbildung 3). Die Membranen wurden nach 3, 6 und 12 Monaten entnommen und von den Herstellern atech innovations und CUT Membrane Technology bewertet. Es wurde über den betrachteten Zeitraum kein Angriff an den Supportmembranen festgestellt.



Abbildung 3: Einlegeversuche von Rohrmembranen

Die Umkehrosmose-Beschichtung der keramischen Supportmembranen erfolgt im DWI Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e. V. in Aachen unter der Leitung von Prof. Matthias Wessling durch „Layer-by-Layer“ (LbL) Technik mit sogenannten Polyelektrolyten [1], [2], [3]. Polyelektrolyte sind Polymere, die geladene funktionale Gruppen aufweisen. Man unterscheidet zwischen positiv geladenen Polykationen und negativ geladenen Polyanionen. Bei der LbL-Technik werden abwechselnd Polykationen und Polyanionen mit der oberflächenaktivierten Keramik-Supportmembran in Kontakt gebracht, so dass sie an der Oberfläche adsorbieren (Abbildung 4). So werden die Poren der Supportmembran sukzessive verkleinert und schließlich komplett durch einen Polyelektrolyt-Multilayer geschlossen. Durch eine fehlerstellenfreie Beschichtung werden dichte Strukturen mit gleichzeitig hoher Ladungsdichte erzeugt, wodurch Ionen effektiv zurückgehalten werden können. Folglich hängen die Trenneigenschaften der beschichteten Membran maßgeblich von den Beschichtungsparametern und der Polyelektrolytkombination ab.

Zwei Beschichtungsmethoden mit der Polyelektrolytkombination PAH/PSS haben sich, aufgrund ihres hohen Rückhaltes für NaCl und des niedrigen „Molecular Weight Cut Off“ (MWCO), als vielversprechende Möglichkeiten erwiesen. Die erste rein über elektrostatische Wechselwirkungen beschichtete Variante (PAH/PSS) mit 8 Bilayern weist einen stark positiv geladenen Charakter auf. Durch eine nachträgliche Modifikation lässt sich die Beschichtung zusätzlich kovalent quervernetzen, was zu einer Erhöhung der negativen Ladung und gesteigerten Stabilität führt. Die abstoßende Wirkung der negativ geladenen Membran zu den ebenfalls negativ geladenen Säure-Ionen soll zu verbesserten Rückhalten bei der Säurefiltration führen. Für weitere Untersuchungen wurde sich deshalb auf die Membran mit kovalenter Quervernetzung fokussiert.

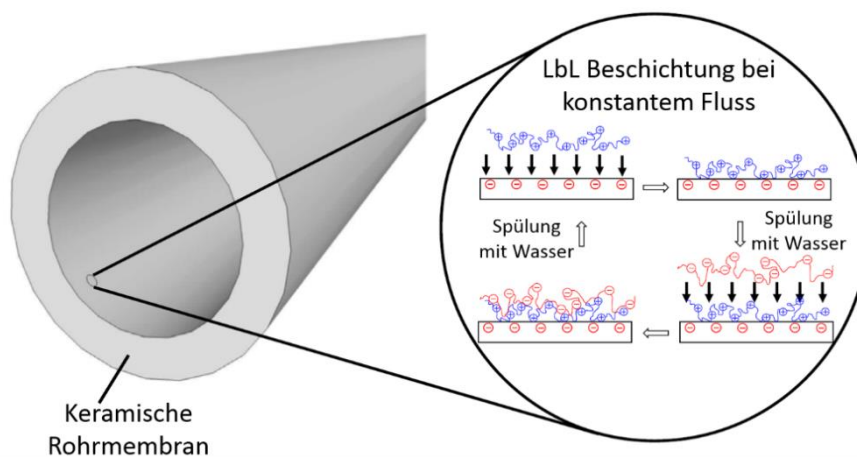


Abbildung 4: LbL-Beschichtung einer keramischen Rohrmembran (Quelle: DWI Aachen)

Mit einer im DWI beschichteten Keramikmembran des Herstellers atech innovations (Gladbeck) wurden Versuche in der BFI-Hochdruckmembrananlage durchgeführt. Bei Raumtemperatur wurde der Druck während der Versuche schrittweise von 15 auf 40 bar angehoben. Die Überströmgeschwindigkeit für die Membran lag bei 100 l/h.

In Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des aufzubereitenden Prozesswassers beschrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit der LbL-Rohrmembran und originalem Spülwasser der Hochdruckspüle ist in Abbildung 5 grafisch dargestellt.

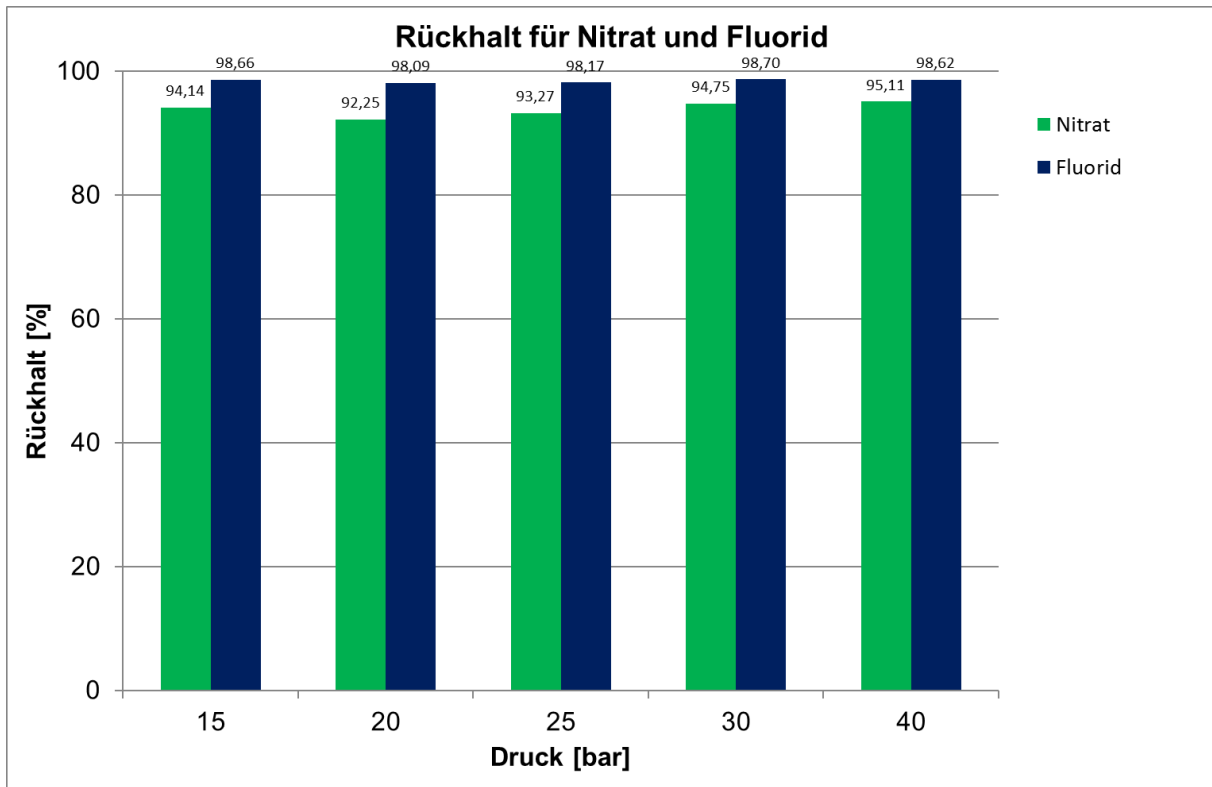


Abbildung 5: Rückhalt der LbL-Membran bezogen auf Nitrat- und Fluorid-Ionen

Die gelösten Metalle werden nahezu vollständig von der Membran zurückgehalten (Rückhalt $\approx 100\%$ für Fe, Cr und Ni; RFA-Analytik). Auch die Säure-Ionen finden sich zu einem sehr großen Anteil im Konzentrat wieder und permeieren nicht durch die Membran. Der Nitrat-Rückhalt liegt über 94% und der Fluorid-Rückhalt beträgt mehr als 98% (IC-Messung). Der Leitwert, der ein Maß für gelöste Ionen im Prozesswasser darstellt, verringert sich von $4,27\text{ mS/cm}$ im Feed auf $400\text{ bis }600\text{ }\mu\text{S/cm}$ im Permeat, entsprechend einem Rückhalt von $86,5\%$ bis 91% . Somit wurde die gewünschte Abtrennung der Fracht für das reale Prozesswasser erreicht. Die LbL-Beschichtung keramischer Membranen mit aktuell 8 Bilayern und kovalenter Quervernetzung erzielt die erforderliche Permeatqualität für den Wiedereinsatz im Prozess. Bezüglich des geringen Permetflusses ist weiteres Optimierungspotential vorhanden. Dies kann bspw. durch Verringerung der Anzahl der Bilayer erfolgen.

Tabelle 1: Zusammensetzung im Feed der Rohrmembran

pH	Leitwert	Eisen	Chrom	Nickel	Nitrat	Fluorid
-	mS/cm	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
3,49	4,27	1,55	0,28	0,08	2,61	0,87

Es ist beabsichtigt, beide Rohrmembrantypen (keramisch mit LbL-Beschichtung sowie polymer durch Grenzflächenpolymerisation) in die Größenordnung von industriellen Membranmodulen zu übertragen und Ende 2019 betriebliche Versuche direkt an der Produktionslinie der Deutsche Edelstahlwerke am Standort Hagen durchzuführen.

Kühlwässer

Bei der Verwendung von Kühlwasser in der Eisen- und Stahlindustrie wird zwischen direkter Kühlung (mit Produktkontakt) und indirekter Kühlung (Anlagenkühlung) unterschieden. Der Wassereinsatz erfolgt zu 75% im Bereich der Prozesskühlung, d.h. der direkten Kühlung beim Gießen und Warmwalzen bzw. zur indirekten Kühlung der Anlagentechnik. Weitere Einsatzgebiete sind die Luftreinhaltung (Gaswäsche) am Hochofen, Konverter bzw. in der Anlagentechnik der Sekundärmetallurgie sowie zur Materialkonditionieren, z.B. der Schlackengranulierung.

Im Rahmen der Kreislaufführung des Kühlwassers konzentrieren sich prozessbedingt Salze und Härtebildner im Wasser durch Verdunstung auf bzw. erfolgt teilweise ein produktionsbedingter Eintrag von Partikeln und Ölen in das Kühlwasser. Zur Vermeidung von Korrosion und Ablagerungen werden Korrosionsinhibitoren, Dispergatoren, Härtestabilisatoren und Antiscalants eingesetzt. Des Weiteren erfolgt die Zugabe von Bioziden zur Einhaltung der gesetzliche Vorschriften gemäß der 42. BImSchV zum Betrieb von Verdunstungskühlanlagen, Kühltürmen und Nassabscheidern.

Um die prozesstechnisch tolerierbare Konzentration an Salzen einzuhalten, müssen 2% - 3% des Kreislaufwasserstroms ausgeschleust werden [6] Dieser Absalzwasserstrom kann in typischen Kühlkreisläufen der Eisen und Stahlindustrie bis zu 200 m³/h betragen. Im Kühlwasser sind vor allem die Härtebildner (CaCO₃) wegen der Gefahr von Ablagerungen sowie Chloride und Sulfate bezüglich der Korrosionsgefahr limitiert.

Die Konzentrationslimits liegen zwischen 150 – 200 mg/L für Chlorid und 200 – 400 mg/L für Sulfat. Durch das Absalzen gehen Kühlwasser und Behandlungskemikalien verloren. Die Verluste werden durch Frischwasser (Zusatzwasser) und Chemikaliennachdosierung ersetzt. Aufgrund der Komplexität der Kühlwasserzusammensetzung, resultierend aus der Vielzahl eingesetzter Kühlwasserbehandlungskemikalien und produktionsbedingter Einträge, ist eine Rückgewinnung des Kühlwassers aus der Absalzung mit verfügbaren Verfahren technisch bzw. ökonomisch nicht sinnvoll darstellbar [7], [13], [14].

Ein innovativer Ansatz mit dem Ziel der Halbierung der Absalzung basiert auf der **membranunterstützten kapazitiven Deionisation (MCDI)** zur kombinierten Entsalzung und Enthärtung nach einer geeigneten Vorbehandlung. Die kapazitive Deionisation basiert auf dem Prinzip der elektrostatischen Ionen Sorption an zwei gegenpoligen Elektroden bei Anlegen einer Spannung. Die Spannung beträgt i.d.R. maximal 1,5 V, wodurch die Oxidation oder Reduktion gelöster Komponenten vermieden wird. Im ersten Schritt erfolgt die Entsalzung des Wassers durch Adsorption der Anionen sowie Kationen an den jeweiligen Elektroden. Im zweiten Schritt erfolgt die Regeneration der Elektroden durch Umpolung der Elektroden zur Desorption der abgeschiedenen Ionen und deren Austrag in einem Konzentratstrom, Abbildung 6. In der MCDI werden zusätzlich Ionenaustauschmembranen eingesetzt, die eine Anlagerung von Co-Ionen während der Entsalzung bzw. Regenerationsphase verhindern, wodurch höhere Entsalzungsleistungen im Vergleich zur kapazitiven Deionisation erzielt werden können [15]. Hohe Volumenströme werden durch Parallelschaltung von Zellen realisiert.

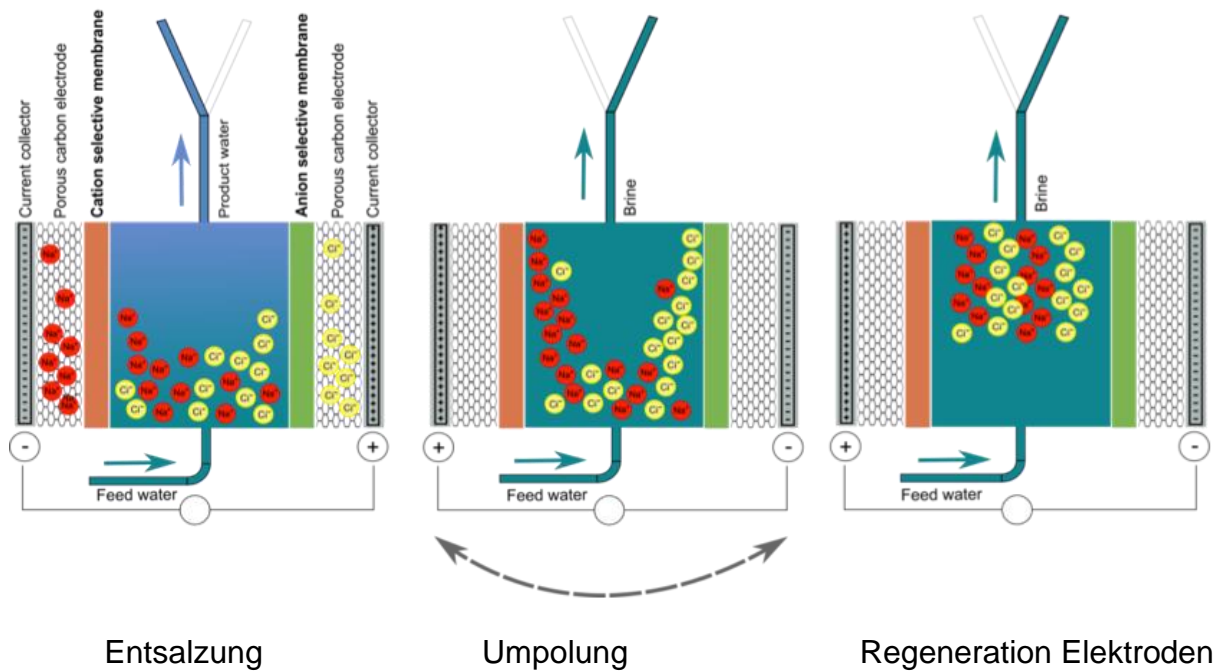


Abbildung 6: Prinzip der MCDI

Je nach Kühlwasserzusammensetzung ist eine Vorbehandlung erforderlich, um Feststoffe $> 5 \mu\text{m}$ oder organische Stoffe wie z.B. Öl $> 0,5 \text{ mg/L}$ zur Vermeidung von Verblockungen und Biofouling abzutrennen. Ein verfügbares Verfahren zur Feststoff-Abtrennung ist neben Sand- und Anschwemmfiltern die Magnetabscheidung mittels Permanent-Starkfeldmagneten. Die sinnvolle Anwendung der MCDI in der Eisen- und Stahlindustrie wird aktuell bei Salzgehalten unter 4.000 mg / L gesehen.

Für höhere Salzgehalte wie z.B. im Meerwasser scheinen die Elektrodeionisation (EDI) bzw. die Umkehrosmose (RO) die besser geeigneten Verfahren zu sein. Die CDI ist von der EDI zu unterscheiden, die mit wesentlich höheren Spannungen zur Reinstwassererzeugung eingesetzt wird. Der Energiebedarf von EDI und CDI für Entsalzungsanwendungen hängt stark von der Zusammensetzung des Speisewassers ab [11]. Im Gegensatz zur Umkehrosmose arbeitet die CDI mit einem niedrigen Speisedruck von 3 bar, während die RO in der industriellen Wasseraufbereitung in einem Bereich von 15 bar bis 40 bar mit einem mindestens fünfmal höheren Energiebedarf arbeitet [16].

Zur kapazitiven Deionisation existieren eine große Zahl an Untersuchungen im Labormaßstab, insbesondere aus den letzten 10 Jahren. Wie eine übergeordnete Studie feststellt, fehlen bislang Langzeituntersuchungen sowie betriebliche

Demonstration und Erfahrung [10]. Insbesondere Informationen zu Fouling und Scaling in den CDI-Stacks sind nicht verfügbar. Eine weitere Studie beschreibt den Einsatz der CDI zur Behandlung des Zusatzwassers in einem Kühlkreislauf der Fa. Unilever. Hier konnten 78% des Chemikalieneinsatzes, 50 % des Abwassers und 26 % des Frischwassers eingespart werden [12]. Dieser indirekte Kühlkreislauf ist mit den beschriebenen Kühlkreisläufen nicht vergleichbar, liefert aber einen Hinweis auf die potenzielle Anwendbarkeit der CDI in Kühlkreisläufen der Stahlindustrie.

Großtechnische CDI-Anlagen wurden in China im Bereich der Aufbereitung kommunaler Abwässer installiert [8]. Hierzu gibt es bislang keine weiteren führenden belastbaren Informationen im Bezug auf das Langzeitverhalten der Anlagentechnik.

Die kapazitive Deionisation kombiniert mit der Magnetabscheidung zur vorgeschalteten Partikelentfernung wird in nationalen und europäischen Forschungsprojekten untersucht. Schwerpunkte bilden die Behandlung von Kühl- sowie Flusswasser in einem Betrieb (Betrieb I) sowie von Rückspülwasser einer Kiesfilteranlage eines Warmwalzwerks in einem zweiten Betrieb (Betrieb II)

Im Betrieb I wird ein direkter Kühlkreislauf, d.h. mit direktem Kontakt von Kühlwasser und 800°C heißem Stahl, mit Umlaufvolumenströmen von 1.000 – 1.500 m³/h betrachtet. Die Kühlwasserzusammensetzung variiert in Abhängigkeit des Produktionszustands und der saisonalen Effekte für die einzelnen Parametern wie folgt: Leitfähigkeit: 500 - 700 µS/cm, Chlorid: 90 – 100 mg/l, Sulfat: 60 – 80 mg/L, gelöster organischer Kohlenstoff: 4 - 5 mg/L, Härte: 1,5 – 1,7 mmol/L. Die betrieblichen Anforderungen zum Wiedereinsatz des Absalzstroms nach einer Behandlung werden wie folgt definiert: Leitfähigkeit: < 200 µS/cm, Chlorid und Sulfat < 30 mg/L bei einer Gesamthärte < 0,8 mmol/l. Weitere betriebliche Anforderungen an ein geeignetes Entsalzungsverfahren sind eine robuste, betriebssichere Verfahrenstechnik mit geringem Chemikalieneinsatz bzw. anfallenden Abwasser-/Abfallströmen.

Bezugnehmend auf die o.g. Kühlwasserzusammensetzung liegt der Fokus auf der Ermittlung einer geeigneten Vorbehandlung zur Abtrennung von Feststoffen vor dem Entsalzungsverfahren. Diese kann durch eine Magnetabscheidung bzw. eine Kiesfiltration (Abscheidegrade: > 99%) realisiert werden. Hierbei zeichnet sich die Magnetabscheidung durch eine hohe Aufkonzentrierung der Partikel und damit verbunden eine mindestens Faktor 10 geringere Schlammmenge, im Vergleich zur

Kiesfiltration, aus. Potentielle gelöste Störstoffe wie beispielsweise Organik und Härtebildner lagen in unkritischen Konzentrationsbereichen vor.

In Versuchen zur Entsalzung mittels kapazitiver Deionisation können die betrieblichen Anforderungen an die Wasserqualität erfüllt und durch Ermittlung geeigneter Betriebsparameter maximale Reinwasserausbeuten von 74% erzielt werden, siehe Abbildung 7. Die ermittelten Abscheidegrade betragen für Chlorid 80 - 90% und Sulfat 67 - 72%. Des Weiteren wurde die Gesamthärte um 84% gesenkt. Der Energiebedarf lag zwischen 0,8 – 1,3 kWh/m³.

Die betrieblichen Anforderungen an die Wasserzusammensetzung wurden erfüllt, sodass ein direkter Wiedereinsatz nach der CDI-Behandlung möglich ist.

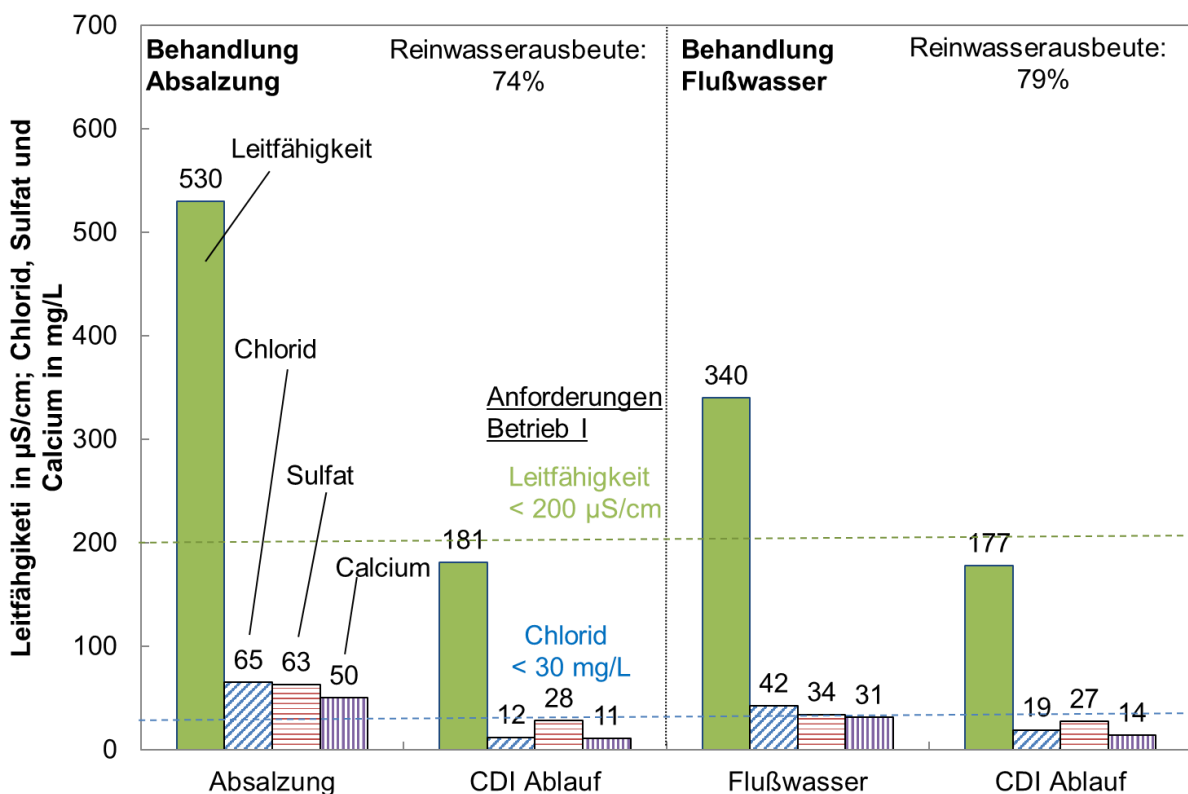


Abbildung 7: Leitfähigkeiten bei der Behandlung von Absalz- und Flusswasser

Tabelle 2: Konzentrationen und weitere Betriebsparameter für Betrieb I

Betrieb I						
Parameter	Absalzung			Flusswasser		
	Zulauf CDI	Ablauf CDI	Abscheide-grad	Zulauf CDI	Ablauf CDI	Abscheide-grad
Chlorid [mg/L]	65	12	81,5	42	19,1	55,1
Sulfat [mg/L]	63	28	55,6	34	27,3	19,5
Gesamthärte [mmol/L]	1,62	0,35	78,4	1,11	0,42	62,2
Calcium [mg/L]	50	11	78,0	31	14,0	55,2
Magnesium [mg/L]	9,2	2	78,3	8,0	1,7	79,4
pH-Wert [-]	8,0	7,3	---	8,4	7,7	---
Leitfähigkeit [μ S/cm]	530	181	65,8	340	177	47,7

In einer zweiten Anwendung (Betrieb II) erfolgte die ganzheitliche Betrachtung eines Integrierten Hüttenwerkes, bestehend aus Kokerei, Sinteranlage, Hochöfen, Sauerstoffgrundöfen und mehreren Gieß- und Warm- oder Kaltwalzwerken und einer Vielzahl von Kühlwasser oder Gaswaschwasserströmen. Fokus der Arbeiten ist die Ermittlung der Zusammensetzung der anfallenden Ströme und betrieblichen Anforderungen an die Wasserzusammensetzung in den unterschiedlichen Anwendungen als Grundlage zur Ermittlung von Möglichkeiten zur direkten Weiterverwendung bzw. Wiedereinsatzmöglichkeiten nach Behandlung. Wie im vorherigen Anwendungsfall stehen Korrosion verursachende Komponenten wie Chlorid und Sulfat sowie Härtebildner im Mittelpunkt der Untersuchungen. Des Weiteren wird die Nutzung

alternativer Wasserquellen wie Rückspülwasser von Kiesfiltern, Meer-, Fluss und Regenwasser betrachtet. Im Folgenden wird der Einsatz der CDI zur Aufbereitung des Rückspülwasserstroms einer Kiesfilteranlage und von Flusswasser sowie die Möglichkeiten zur internen Wiederverwendung der erzeugten Reinwasserphase betrachtet.

Im Kühlwasserkreislauf eines Warmwalzwerkes mit einem Volumenstrom von 8000 m³/h erfolgt ein prozessbedingter Eintrag von Zunder und Öl. Die Feststoffabtrennung zur Entfernung von Feinzunder (<100 µm) erfolgt in Absetzbecken sowie Sandfiltern. Zusätzlich werden in den Sandfiltern neben dem Feinzunder teilweise nicht gelöste organische Bestandteile wie Öl und Fett abgeschieden. Während des Rückspülens der Sandfilter fällt ein mit Feststoff und Organik beladener Spülwasserstrom an, der Feststoffgehalte zwischen 800 – 1200 mg/L bei Ölgehalten von 13 - 30mg / L und CSB-Gehalte zwischen 40 – 50 mg/L aufweist. Aufgrund der genannten Zusammensetzung ist keine direkte Entsalzung mittels CDI oder einer herkömmlichen Umkehrosmose ohne Vorbehandlung möglich. Durch Ermittlung eines geeigneten Verfahrens zur Öl- und Feststoff-Abtrennung erfolgte die Erzeugung eines nahezu ölfreien Filtrates mit einem Organik-Anteil <4 mg / l als Feed-Strom zur CDI. Mit dem Einsatz der CDI wurde die Leitfähigkeit von 1098 µS / cm bei Chlorid- und Sulfat-Gehalten von 205 mg / l bzw. 152 mg / l sowie einem Calciumgehalt von 113 mg / l um 81% - 96% verringert. Durch Optimierung der Betriebsparameter konnte eine Reinwasserausbeute von 72% erzielt bzw. die Leitfähigkeit um 84% auf 175 µS / cm und Chlorid- und Kalziumgehalte um 92% auf 16 mg / l gesenkt werden. Der Energiebedarf betrug 3,1 kWh / m³.

Bei Behandlung des Flusswassers mittels CDI betrug die Reinwasserausbeute 79% mit einer Leitfähigkeit von 175 µS / cm. Des Weiteren konnte der Chlorid- und Sulfat-Gehalt auf 25 mg / L bzw. 14 mg / l verringert werden. Der Energieverbrauch betrug rund 1,1 kWh / m³. Die niedrigste erreichte Leitfähigkeit betrug etwa 47 µS / cm bei einer Wasserrückgewinnung von 66%.

Somit wurden die betrieblichen Zielvorgaben in Bezug auf die Wasserzusammensetzung nach der CDI-Behandlung sowohl für das Rückspülwasser als auch für das Flusswasser erfüllt.

Tabelle 3: Konzentrationen und weitere Betriebsparameter für Betrieb II

Betrieb II						
Parameter	Rückspülwasser			Flusswasser		
	Zulauf CDI	Ablauf CDI	Abscheidegrad	Zulauf CDI	Ablauf CDI	Abscheidegrad
Cl [mg/L]	207	23	88,9	37	25	32,4
SO ₄ [mg/L]	103	29	71,8	16	14	13,6
Gesamthärte [mmol/L]	3,43	0,58	83,1	0,32	0,17	46,9
Calcium [mg/L]	101	23	77,2	8	5,2	37,3
Magnesium [mg/L]	22	<1	100	3	1	58,8
pH-Wert [-]	7,29	6,4	---	10,3	9,8	---
Leitfähigkeit [μ S/cm]	1000	184	81,6	260	175	32,7

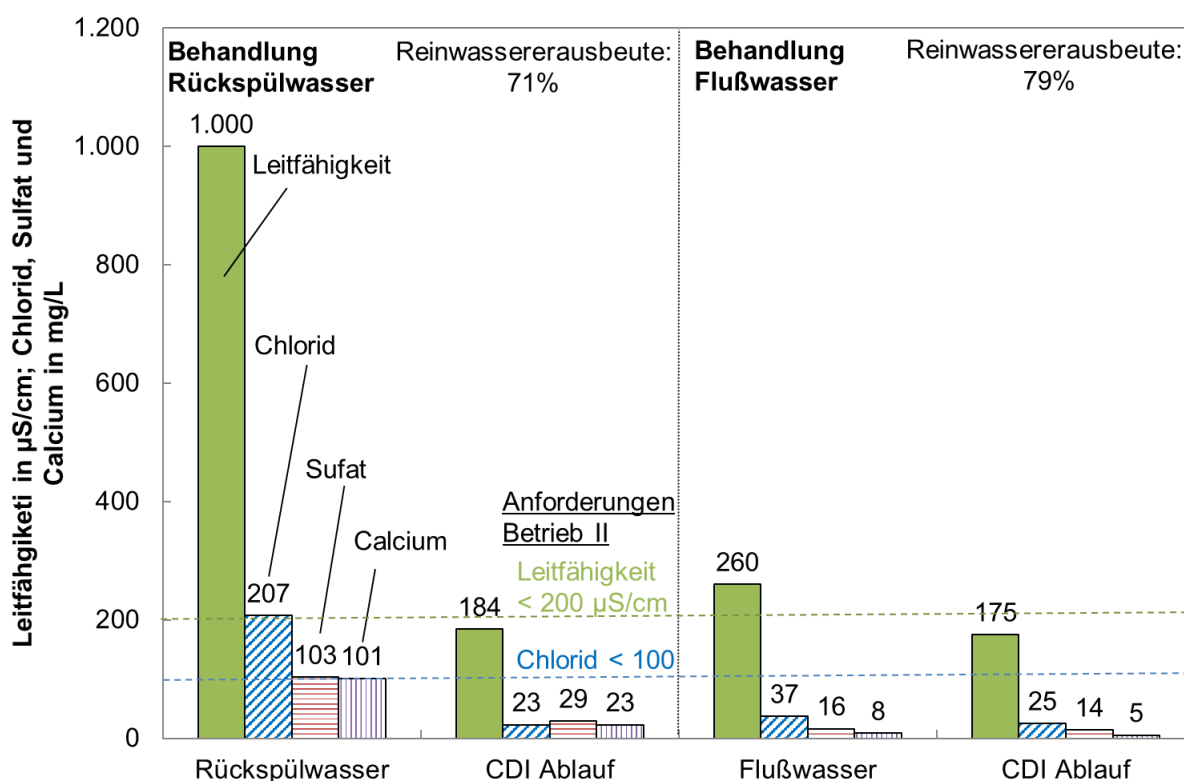


Abbildung 8: Leitfähigkeiten bei der Behandlung von Absalz- und Flusswasser

Basierend auf den Ergebnissen erfolgte die Prüfung des Wiedereinsatzes des erzeugten Reinwassers aus der Rückspül- und Flusswasserbehandlung mittels CDI unter Berücksichtigung der betrieblichen Anforderungen für verschiedene Verwendungszwecke. Die CDI-Behandlung des Rückspülwassers nach Öl und Feststoff-Abtrennung ermöglicht die Erzeugung einer Wasserqualität, die intern in 11 von 12 möglichen Anwendungsfällen wiederverwendet werden kann. Dies ist in 4 Fällen direkt bzw. in 7 Fällen nach pH-Einstellung möglich. Im Falle des geschlossenen indirekten Kühlwasserkreislaufs des Elektrolichtbogenofens ist eine zusätzliche Enthärtung erforderlich. Des Weiteren erfüllt das mittels CDI behandelte Flusswasser die Anforderung von 11 der 12 möglichen Anwendungen.

Danksagung

Die Partner des Verbundvorhabens Rohrmembran (03XP0100 A-F) danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens „Neue Beschichtungsmethoden zur Herstellung maßgeschneiderter säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranmodule für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer“ sowie dem Projektträger Jülich (PtJ) für die konstruktive Projektbegleitung.

Projektdaten Kühlwässer

WavE - Verbundprojekt WEISS: Effiziente Kreislaufführung von Kühlwasser durch integrierte Entsalzung am Beispiel der Stahlindustrie - Förderkennzeichen:

02WAV1411A

Sustainable Processes and Optimized Technologies for Industrially Efficient Water Usage (SPOTVIEW) - Project no. 723577- H2020-IND-CE-2016-17/H2020-SPIRE-2016

Innovative Solutions in the Process Industry for next generation Resource Efficient Water Management (INSPIRE) - Project no. 723702 - H2020-IND-CE-2016-17/H2020-SPIRE-2016

Literatur

- [1] D. Menne, J. Kamp, J. E. Wong, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2016**, 499, 396-405
- [2] D. Menne, M. Wessling et al., *Journal of Membrane Science* **2016**, 520, 924-932
- [3] D. Rall, D. Menne, A. M. Schweidtmann, J. Kamp, L. von Kolzenberg, A. Mitsos, M. Wessling, *Journal of Membrane Science* **2019**, 569, 209-219
- [4] R. Wolters, I. Bettermann, H.-W. Rösler; R. Thomas, *Chemie-Ingenieur-Technik* **84 (2012)**, No. 10, 1725-1732
- [5] R. Wolters, B. Wendler, B. Schmidt, A. Holdinghausen, H. Prade, *Desalination* **224 (2008)**, 209-214
- [6] S. Cattarino, M. Colautti, S. Mansutti, *AISTech Proceedings* **2014**, 2569–2580
- [7] A. Nardella, *MPT International* **1/2015**, 34–39
- [8] M.E. Suss, *Energy & Environmental Science*, May **2015**
- [9] T.J. Welgemoed, C.F. Schutte, *Desalination* **183 (2005)**, 327-340
- [10] F. A. AlMarzooqia, A. Al Ghaferi, I. Saadat, N. Hilal, *Desalination* **342 (2014)**, 3-15
- [11] R. Zhao, *Thesis Wageningen University, Wageningen NL (2013)*, ISBN 978-94-6173-639-0
- [12] B. Brister, www.waterworld.com/articles/iww/print/volume-18/issue-4/features/improving-the-spread.html, July **2018**
- [13] H. Yan, L. Liu, F. Yang, D. Takaoka, C. Wang, *Desalination* **251 (2010)**, 53-57
- [14] J. Zhang, H. Zeng, C. Ye. L Chen, X. Yan, *Desalination* **222 (2008)**, 9-16
- [15] A. Hassavand, K. Wei, S. Talebi, G. Q. Chen, S. E. Kentish, *Membranes* **2017**, 7(3), 54.
- [16] R. Zhao, S. Porada, M. Biesheuvel, A. van der Waal, *Desalination* **330 (2013)**, 35-41