

Wärmeübertragung, Ablagerungsbildung und ihre Verminderung in der Membrandestillation zur Konzentrierung von Meerwasser

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von
M.Sc. Sebastian Schilling

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Johannes Kiefer
Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglich (Universität Duisburg-Essen)

Tag der mündlichen Prüfung: 29.08.2024

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Technische Thermodynamik der Universität Bremen zwischen 2017 und 2021. Nach Beendigung dieser bereichernden Zeit freue ich mich den Persönlichkeiten zu danken, die mich während meiner akademischen Laufbahn unterstützt und begleitet haben.

Herrn Prof. Dr. Johannes Kiefer, dem Leiter des Fachgebiets und meinem Erstgutachter, möchte ich für die gewährte große wissenschaftliche Freiheit und das Vertrauen, das er mir bei der Durchführung meiner Arbeit entgegengebracht hat, danken. Weiterhin gilt mein Dank dem Zweitgutachter Prof. Dr. Stefan Panglisch für sein Interesse an meiner Arbeit, für die freundliche Übernahme der Begutachtung, die kritische Durchsicht sowie die Wertschätzung gegenüber der Arbeit.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei Frau Dr. Heike Glade bedanken, die mich auch über diese Zeit hinaus fachlich konstruktiv betreut hat, auf die ich mich stets habe verlassen können, die mir bei Fragen und Herausforderungen jeglicher Art mit Rat und Tat zur Seite stand und mir so eine sehr wertvolle und spannende Zeit ermöglicht hat.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachgebiets Technische Thermodynamik Petra Dannemann, Dr. Bernd Rathke, Sabine Wagenfeld und Ulrike Wegener für die Unterstützung. Zudem möchte ich Herrn Dr. Martin Kölling vom Zentrum für Marine Umweltwissenschaften der Universität Bremen, Dr. Joachim Koschikowski vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Herrn Bart Nelemans von der Aquastill B.V., Herrn Stephan Nied von der BASF SE sowie Herrn Dr. Christoph Vogt und Frau Petra Witte vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung danken. Weiterhin danke ich den anderen Promovierenden sowie den Studierenden, die ich in dieser Zeit betreut habe, für die interessanten Diskussionen, den unkomplizierten Umgang, die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die fröhlichen Stunden innerhalb und außerhalb des Fachgebiets. Mein herzlicher Dank gilt daher Heiko Drewermann, Hesamodin Hosseini Ghahi, Jan Imholze, Jarek Lakomiec, Anja Lampe, Jörn Lönneker, Dr. Claudia Rullich, Dr. Marcus Stuckenholz, Dr. Maximilian Waack und Dr. Laura Weirauch.

Außerdem danke ich der KSB Stiftung (Frankenthal), die das Forschungsprojekt ermöglichte.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Anna für ihre unermüdliche Unterstützung, Geduld und die vielen aufbauenden Worte, wenn es mit meiner Arbeit mal wieder nicht so geklappt hat, wie ich es mir vorgestellt hatte.

Abschließend möchte ich mich bei meinen liebevollen Eltern für das Ermöglichen meiner Ausbildung bedanken und dafür, dass ich in anstrengenden Zeiten immer auf ihre Hilfe bauen konnte. Mit ihrer durchgehenden Unterstützung haben sie den Grundstein dieser Arbeit gelegt.

Kurzfassung

Der Einsatz der Membrandestillation zur Meerwasserentsalzung ist insbesondere dann vielversprechend, wenn sie zur weiteren Konzentrierung des Meerwasserkonzentrats aus konventionellen Entsalzungsanlagen unter Nutzung von regenerativen Energien oder Abwärme verwendet wird. Darüber hinaus wird die Membrandestillation als aussichtsreiches Verfahren für die Konzentrierung stark salzhaltiger Abwässer in *Zero Liquid Discharge*-Anwendungen betrachtet. Ein Hindernis für die großtechnische Umsetzung ist jedoch die Ablagerungsbildung auf der Membranoberfläche aufgrund sehr hoher Salzkonzentrationen.

Für die Prozesssimulation der Membrandestillation ist eine bessere Kenntnis des Wärmeübergangs in Strömungskanälen mit Abstandshaltern von großer Bedeutung. Die Bildung von Ablagerungen und die Wechselwirkungen mit den gekoppelten Wärme- und Stofftransportvorgängen wurden bisher nur unzureichend untersucht. Auch Maßnahmen zur Verminderung der Ablagerungsbildung und zur Reinigung der Membranen wurden kaum betrachtet. Hier setzt die vorliegende Arbeit an.

Basierend auf Messungen des Wärmedurchgangs wurde eine Korrelation für die Nußelt-Zahl abgeleitet, die den Wärmeübergang in Flüssigkeitskanälen mit Abstandshaltern in einem Plattenmodul beschreibt. Die Korrelation wurde in Prozessmodellen des Direktkontakt- und Luftspaltverfahrens eingesetzt, um die Temperatur- und Konzentrationsprofile zu ermitteln. In Verbindung mit der hydrogeochemischen Modellierungssoftware PHREEQC konnte hierdurch die Neigung gelöster Salze zur Ablagerungsbildung entlang des Strömungsweges in großen Modulen in Abhängigkeit der Prozessparameter bestimmt werden.

Ferner wurden die Einflüsse der Prozessparameter der Membrandestillation auf die Ablagerungsbildung bei der weiteren Konzentrierung von Meerwasserkonzentraten experimentell untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass höhere Temperaturen und treibende Temperaturdifferenzen zu einer schnelleren Konzentrierung der Lösung führen, was die Ablagerungsbildung beschleunigt. Es zeigte sich, dass erst die dem Calciumcarbonat nachfolgende Bildung von Calciumsulfat zu einer signifikanten Verringerung der Permeatstromdichte führt. Die Bildung der Ablagerungen, die zum größten Teil aus Calciumsulfat bestehen, wird von den Prozessbedingungen deutlich beeinflusst. Durch den Einsatz von Additiven kann die Ablagerungsbildung zu sehr hohen Konzentrationsfaktoren verschoben werden. Die sich dennoch bildenden Beläge können durch eine Modulreinigung mit Ethylendiamintetraacetat-Lösung und Methansulfonsäure relativ einfach entfernt werden.

Abstract

Membrane distillation for seawater desalination is particularly promising if it is applied to further concentrate the seawater brine from conventional desalination plants using renewable energies or waste heat. Furthermore, membrane distillation is considered an attractive process for concentrating highly saline wastewater in *zero liquid discharge* applications. However, one obstacle to large-scale application is crystallization fouling on the membrane surface due to very high salt concentrations.

Better knowledge of the heat transfer in flow channels with spacers is of great importance for the simulation of membrane distillation processes. Crystallization fouling and the interactions with the coupled heat and mass transfer processes have only been scarcely investigated so far. Measures to mitigate crystallization fouling and to clean the membrane surfaces have also hardly been considered in membrane distillation.

Based on overall heat transfer measurements, a correlation was derived for the Nusselt number which describes the heat transfer in fluid channels with spacers in a plate-and-frame module. The correlation was used in process models for direct contact and air gap membrane distillation to determine the temperature and concentration profiles. In conjunction with the hydro-geochemical modelling software PHREEQC, it was possible to determine the propensity of dissolved salts to form crystalline deposits along the flow path in large modules as a function of the process parameters.

Moreover, the effects of the process parameters in direct contact membrane distillation on crystallization fouling during the concentration of seawater brines were experimentally investigated in a plate-and-frame module. It was found that higher temperatures and driving temperature differences lead to a faster concentration of the solution, which accelerates the formation of crystalline deposits. Furthermore, only the formation of calcium sulphate on the membrane, which follows the deposition of calcium carbonate, leads to a significant reduction of the permeate flux. The formation of the deposits, which mainly consist of calcium sulphate, is notably affected by the process conditions. Crystallization fouling can be mitigated and shifted to very high concentration factors by using additives. The deposits that nevertheless form can be removed relatively easy by cleaning in place with ethylenediamine tetraacetate solution and methanesulfonic acid.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	V
Symbolverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
1.1 Membrandestillation zur Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer	2
1.2 Ziele und Aufbau der Arbeit.....	4
2 Stand des Wissens und der Technik	7
2.1 Grundlagen der Membrandestillation	7
2.1.1 Verfahrensvarianten	8
2.1.2 Membranen und Membranmodule.....	10
2.1.3 Einfluss der Prozessparameter	13
2.1.4 Einfluss der Membranparameter.....	16
2.2 Ablagerungsbildung	19
2.2.1 Mechanismen der Ablagerungsbildung.....	20
2.2.2 Arten der Ablagerungen in der Membrandestillation	24
2.2.3 Ablagerungsbildung durch Kristallisation an Membranen	32
2.2.4 Minderung der Ablagerungsbildung und Reinigung der Membran.....	40
3 Modelle zum Wärme- und Stofftransport in der Membrandestillation	43
3.1 Stofftransport über die Membran.....	43
3.2 Wärmetransport über die Membran	48
3.3 Transportvorgänge in den Grenzschichten.....	53
4 Erweiterung des Prozessmodells für die Membrandestillation unter Berücksichtigung der Ablagerungsbildung	61
4.1 Implementierung des Prozessmodells	61
4.2 Einfluss der Ablagerungsbildung auf die Konzentrationspolarisation	63
4.3 Einfluss der Kristallschicht auf die Permeatstromdichte	64
4.4 Übersättigung der belagbildenden Verbindungen	66
5 Materialien und Methoden der experimentellen Untersuchungen	69
5.1 Beschreibung der Membrandestillationsanlage.....	69
5.2 Beschreibung der Versuchsdurchführungen	71

5.2.1	Untersuchung des Wärmeübergangs in den Strömungskanälen.....	71
5.2.2	Untersuchung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes	72
5.2.3	Untersuchung der Ablagerungsbildung während der Membrandestillation	73
5.2.4	Untersuchungen zur Minderung der Ablagerungsbildung und zur Membranreinigung.....	75
5.3	Charakterisierung der Beläge	77
5.3.1	Rasterelektronenmikroskopie	78
5.3.2	Röntgendiffraktion.....	79
5.3.3	Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion.....	80
5.3.4	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma.....	80
6	Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport.....	81
6.1	Wärmeübergang in mit Abstandshaltern gefüllten Strömungskanälen	81
6.1.1	Auswertung der Wärmedurchgangsmessungen.....	81
6.1.2	Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten und Ableitung einer Korrelation für die Nußelt-Zahl	82
6.1.3	Diskussion	85
6.2	Wärme- und Stofftransport während des Membrandestillationsprozesses	86
6.2.1	Experimentelle Bestimmung der Permeatstromdichte im Direktkontakt- und Luftspaltverfahren.....	86
6.2.2	Diskussion	89
6.3	Fehlerbetrachtung	93
7	Untersuchung der Ablagerungsbildung und ihrer Verminderung	97
7.1	Modellrechnungen zur Ablagerungsbildung.....	97
7.1.1	Einfluss der Ablagerungsbildung auf die Konzentrationspolarisation	97
7.1.2	Einfluss der Kristallschicht auf die Permeatstromdichte	101
7.1.3	Übersättigung der belagbildenden Verbindungen	105
7.2	Experimentelle Untersuchung der Ablagerungsbildung in der Membrandestillation ..	112
7.2.1	Voruntersuchungen zur Belaganalyse mittels Infrarotspektroskopie	112
7.2.2	Wiederholbarkeit und zeitlicher Ablauf der Ablagerungsbildung.....	116
7.2.3	Einfluss der mittleren Temperatur	122
7.2.4	Einfluss der treibenden Temperaturdifferenz.....	131
7.2.5	Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit.....	134
7.2.6	Einfluss der Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer	140

7.3 Minderung der Ablagerungsbildung und Reinigung der Membran.....	143
7.3.1 Einsatz von Additiven zur Minderung der Ablagerungsbildung	143
7.3.2 Einsatz von Reinigungschemikalien	149
7.4 Fehlerbetrachtung	155
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	157
Anhang.....	163
Literaturverzeichnis	171

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
A	Konstante in Antoine-Gleichung (2.3)	K
a	Relative Aktivität	–
\tilde{a}	Effektive Ionengröße	m
B	Konstante in Antoine-Gleichung (2.3)	K
b	Molalität	mol/kg
C	Konstante, Parameter in Gleichung	–
C_M	Permeabilität, membranspezifischer Stofftransportkoeffizient	$\text{kg}/(\text{s m}^2 \text{Pa})$
CF	Konzentrationsfaktor (engl. <i>concentration factor</i>)	–
c	Stoffmengenkonzentration	mol/m^3
c_p	Spezifische isobare Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kg K})$
$D_{j,i}$	Binärer Diffusionskoeffizient von j in i	m^2/s
d	Durchmesser	m
E	Energie	J
E_a	Aktivierungsenergie	J/mol
f_{Sp}	Geometriefaktor des Abstandshalters in Gleichungen (3.32), (3.33) und (A.9)	–
G	Freie Enthalpie, Gibbs-Energie	J
g	Fallbeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$	m/s^2
H	Höhe	m
Δh_v	Spezifische Verdampfungsenthalpie	J/kg
I	Ionenstärke	mol/kg
J	Keimbildungsrate	$1/(\text{m}^3 \text{s})$
K_{SP}	Löslichkeitsprodukt	–
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{K})$
k_0	Präexponentieller Faktor in der Arrhenius-Gleichung (2.37)	$\text{m}^{3n-2}/(\text{kg}^{n-1} \text{s})$

Symbol	Bedeutung	Einheit
k_B	Boltzmann-Konstante $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K	J/K
k_r	Reaktionsgeschwindigkeit der Einbaureaktion	$m^{3n-2}/(kg^{n-1}s)$
L	Länge	m
$\bar{\ell}_{i,j}$	Mittlere freie Weglänge von i in j	m
l_{sp}	Maschenweite des Abstandshalters	m
M	Masse	kg
M_m	Molare Masse, Molekülgewicht	kg/mol
\dot{M}	Massenstrom	kg/s
m	Massendichte	kg/m ²
\dot{m}	Massenstromdichte	kg/(m ² s)
n	Anzahl, Exponent	–
n_c	Ordnung der Einbaureaktion	–
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck der Komponente i	Pa
\dot{Q}	Wärmestrom	W
\dot{q}	Wärmestromdichte	W/m ²
R_m	Universelle Gaskonstante $R_m = 8,314$ J/(mol K)	J/(mol K)
R_n	Flächenspezifischer Stofftransportwiderstand	s m ² Pa/kg
R_{th}	Flächenspezifischer Wärmetransportwiderstand	m ² K/W
R^2	Bestimmtheitsmaß	–
RMSE	Quadratwurzelfehler (engl. <i>root-mean-squared error</i>)	–
r	Radius	m
S	Salzgehalt	g/kg
SI	Sättigungsindex	–
SSE	Summe der Fehlerquadrate (engl. <i>sum of squared errors</i>)	–
s	Spaltweite	m
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
V_m	Molares Volumen	m^3/mol
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
x	Stoffmengenanteil	—
y	Koordinate	—
z	Koordinate	—
z_i	Ladungszahl des Ions i	—

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² K)
$\alpha_{n,c}$	Spezifischer ablagerungsbezogener Stofftransportwiderstand	s m ⁴ Pa/kg ²
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
γ	Oberflächenenergie, Grenzflächenenergie	J/m ²
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	–
δ	Dicke	m
ε	Porosität	–
ζ	Reibungsbeiwert	–
η	Dynamische Viskosität	Pa s
θ	Temperaturpolarisationskoeffizient	–
θ	Winkel, Kontaktwinkel	°
ϑ	Temperatur	°C
κ	Elektrische Leitfähigkeit	S/m
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
μ	Chemisches Potenzial	J/mol
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	–
\bar{E}	Konzentrationspolarisationskoeffizient	–
ρ	Dichte	kg/m ³
σ_i	Kollisionsdurchmesser der Komponente i	m
σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	Tortuosität	–
$\bar{\tau}$	Spannungstensor	N/m ²
ϕ	Faktor nach Volmer	–
Φ_{sp}	Filamentwinkel des Abstandshalters	°
Ω	Übersättigungsverhältnis	–

Indizes

Symbol	Bedeutung
0, 1, 2, ...	Zustand, Anzahl, Ort oder Zeitpunkt
i, j	Zählindex, die jeweilige Komponente betreffend
k	Diskretisierungsschritt
A	Luft (engl. <i>air</i>)
AG	Luftspalt (engl. <i>air gap</i>)
Al	Aluminiumplatte
B	Stützstruktur (engl. <i>backing</i>)
C	Kristallschicht, Kristallisation (engl. <i>crystallisation</i>)
CO	Kühlmittel (engl. <i>coolant</i>)
D	Ablagerung (engl. <i>deposition</i>)
dif	Diffusiv
eff	Effektiv
EV	Zulauf, zulaufseitig (engl. <i>evaporation</i>)
ent	Eintritt (engl. <i>entrance</i>)
F	Film, Kondensatfilmoberfläche
Geo	Geometrisch
g	Gasförmig
h	Hydraulisch
het	Heterogen
hom	Homogen
Isostrain	Parallelschaltung
Isostress	Reihenschaltung
ind	Induktion
Kn	Knudsen-Diffusion
L	Lösung
l	Flüssig (engl. <i>liquid</i>)
lm	Logarithmisches Mittel
M	Membran, membranbezogen

Symbol	Bedeutung
Maxwell	Maxwell-Lösung des Temperaturfelds
Mod	Modifizierte Parallelschaltung
m	Molar
max	Maximal
mol	Molekulare Diffusion
P	Permeat, permeatseitig
R	Abtragung (engl. <i>removal</i>)
S	Substrat
Sp	Abstandshalter (engl. <i>spacer</i>)
SP	Löslichkeitskonstante (engl. <i>solubility product</i>)
Sup	Überlagerung (engl. <i>superposed</i>)
s	Fest (engl. <i>solid</i>)
V	Verdampfung, Dampf, dampfförmig (engl. <i>vaporisation, vapour, vapourous</i>)
vis	Viskos, konvektiv
W	Wand, Kondensatoroberfläche
*	Sättigungszustand, Gleichgewichtszustand
'	Eintritt
"	Austritt
—	Mittelwert, mittlerer Wert

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bedeutung	Definition
Kn	Knudsen-Zahl	$Kn = \frac{\bar{\ell}_{i,j}}{d_M}$
Nu	Nußelt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda}$
Pr	Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda}$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{\bar{u} d_h \rho}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl	$Sc = \frac{\eta}{\rho D_{j,i}}$
Sh	Sherwood-Zahl	$Sh = \frac{\beta d_h}{D_{j,i}}$

Abkürzungen

Symbol	Bedeutung
AGMD	Luftspaltmembrandestillation (engl. <i>air gap membrane distillation</i>)
AS	Additiv zur Minderung von Kristallisationsfouling (engl. <i>antiscalant</i>)
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)
DCMD	Direktkontaktmembrandestillation (engl. <i>direct contact membrane distillation</i>)
DI	Deionisiert, vollentsalzt
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>)
LEP	Flüssigkeitseintrittsdruck (engl. <i>liquid entry pressure</i>)
MD	Membrandestillation
MSA	Methansulfonsäure (engl. <i>methanesulfonic acid</i>)
PE	Polyethylen
PHREEQC	pH Redox Equilibrium in C Language
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. <i>scanning electron microscopy</i>)
XRD	Röntgendiffraktion (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

1 Einleitung

Die Versorgung der Menschheit mit sauberem Trink- und Brauchwasser ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts, die auch durch den globalen Klimawandel weiter an Bedeutung gewinnt [1]. Der erhöhte Wasserverbrauch und die damit einhergehende Wasserknappheit sind neben dem Wachstum der Weltbevölkerung und dem ansteigenden Wohlstand zudem durch einen Anstieg der Industrialisierung und Urbanisierung bedingt [1]. Weiterhin sind laut United Nations World Water Assessment Programme [2] weltweit knapp 80 % aller Arbeitsplätze direkt oder indirekt auf eine angemessene Wasserversorgung angewiesen. Deshalb sind Maßnahmen zur Verringerung des Konsums hin zu einem sparsamen und verantwortungsbewussten Umgang mit dem zur Verfügung stehenden Wasser notwendig. Dennoch wird prognostiziert, dass der Wasserbedarf unverändert um ca. 1 % jährlich zunehmen wird [1]. Dieser Umstand macht effiziente und kostengünstige Produktionstechnologien erforderlich.

In diesem Zusammenhang wird der Entsalzung von Meer- und Brackwasser enormes Wachstumspotenzial zugesprochen. Neben den expandierenden klassischen Märkten, wie dem Nahen und Mittleren Osten, entstehen weltweit neue Märkte, z. B. in ariden Zonen Europas, Ostasiens, Nord- und Südamerikas sowie Australiens. Die Gesamtkapazität aller Entsalzungsanlagen stieg deshalb im letzten Jahrzehnt um durchschnittlich 7,7 % an [3].

Konventionelle Entsalzungstechnologien beruhen dabei auf der Verdampfung einer wässrigen salzhaltigen Lösung oder selektiven Eigenschaften einer Membran. Die thermische Entsalzung findet meist in Mehreffektverdampfern oder Entspannungsverdampfern statt, wobei alle nichtflüchtigen Stoffe in der Lösung verbleiben und konzentriert werden. Im Unterschied zu Verdampfungsverfahren wird in der Umkehrosmose der osmotische Druck einer salzhaltigen Lösung mithilfe von Hochdruckpumpen überwunden, sodass Wassermoleküle durch eine dichte Membran permeieren. Aktuell beträgt der Marktanteil der Umkehrosmose etwa 65 % bis 70 % der globalen Wasserproduktion durch Entsalzung [4–6].

Während die Wasserknappheit weltweit zunimmt, wird das in konventionellen Entsalzungsanlagen konzentrierte Meerwasser zurück ins Meer geleitet. Zudem entstehen in industriellen Anlagen riesige Mengen Abwasser, die behandelt und entsorgt werden müssen. Der zunehmende Bedarf an Frischwasser sowie Umweltauswirkungen, strengere Vorschriften bei der Emission von Abwässern und steigende Kosten für die Entsorgung von industriellen Abwässern machen die Konzentrierung und Wiederverwendung von Abwässern zu einer vorteilhaften oder sogar notwendigen Option im Abwassermanagement [7]. In jüngster Zeit

wird im industriellen Abwassermanagement die sogenannte *Zero Liquid Discharge*-Strategie verfolgt, bei der keine bzw. nur geringe Mengen flüssige Abfälle die Anlage verlassen und ein Großteil des Wassers zurückgewonnen wird [7].

Die Membrandestillation wird als vielversprechendes Verfahren für die Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer gesehen, um die Sole aus Meerwasserentsalzungsanlagen oder salzhaltige Abwässer aus Industrieanlagen zu konzentrieren, sodass das Flüssigkeitsvolumen reduziert, Wasser für den Gebrauch zurückgewonnen und bei Bedarf die Gewinnung von wertvollen Rohstoffen aus dem Konzentrat ermöglicht wird [7, 8].

1.1 Membrandestillation zur Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer

Die Membrandestillation ist ein thermisch getriebenes Trennverfahren, wobei die Stofftrennung auf dem Phasenwechsel an einer Dampf-Flüssigkeits-Phasengrenze beruht. Diese Phasengrenze wird durch eine mikroporöse Membran immobilisiert, wobei gleichzeitig das Eindringen der zumeist wässrigen Lösung in die Poren der Membran durch ihre hydrophoben Oberflächeneigenschaften verhindert wird. Alle nichtflüchtigen gelösten Stoffe, wie Salzionen, Kolloide und Partikel, verbleiben in der Flüssigkeit und werden konzentriert. Die Triebkraft dieses Prozesses ist eine transmembrane Partialdruckdifferenz, die durch eine aufgeprägte Temperaturdifferenz verursacht wird [9–11].

Aufgrund des Prozessdesigns ist theoretisch ein Rückhalt von 100 % aller nichtflüchtigen oder festen Bestandteile des Rohwassers möglich [11–16]. Außerdem ergeben sich aus dem Betrieb bei niedrigen Betriebsdrücken und dem verringerten Raumbedarf für den entstehenden Dampf eine vergleichsweise einfache Bauform sowie ein kleiner Fußabdruck [11]. Weiterhin weist die Membrandestillation verhältnismäßig geringe Betriebstemperaturen auf, sodass der Einsatz regenerativer Energien, wie Solar- und Geothermie, oder Abwärmenutzung möglich ist [17]. In der Nutzung von Abwärme liegt zudem eine Integrationsmöglichkeit der Membrandestillation in thermische Entsalzungsanlagen oder Kraftwerksprozesse [18]. Dahingegen können solar- oder geothermisch betriebene Membrandestillationsanlagen auch ohne das Vorhandensein guter Infrastruktur in abgelegenen Gebieten genutzt werden [15, 19–22].

Laut einer aktuellen Umfrage [23] unter Experten der Industrie und Forschung zur Membrandestillation wird insbesondere die Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer als erfolgversprechendes Anwendungsgebiet gesehen. Der Einsatz der Membrandestillation zur Meerwasserentsalzung ist insbesondere dann vielversprechend, wenn sie zur weiteren Konzentrierung des Meerwasserkonzentrats aus konventionellen Entsalzungsanlagen unter Nutzung von regenerativen Energien oder Abwärme verwendet wird [7, 18, 24]. Darüber hinaus wird die Membrandestillation als aussichtsreiches Verfahren für die Konzentrierung stark

salzhaltiger Abwässer im Rahmen von *Zero Liquid Discharge* im industriellen Abwassermanagement diskutiert [7]. Zudem bietet die Konzentrierung des Abwassers die Möglichkeit, in anschließenden Prozessen Wertstoffe abzutrennen und zurückzugewinnen [25]. Weitere für die Membrandestillation interessante Anwendungsfelder werden in der Entfernung von Schwefelwasserstoff und der Abwasseraufbereitung in der pharmazeutischen Industrie, in der Metallveredelung sowie im Bergbau gesehen. Darüber hinaus wird die Wasserrückgewinnung aus ölhaltigen Abwässern und für Rauchgaswäscher diskutiert [26].

Zur Vorhersage des gekoppelten Wärme- und Stofftransports und Simulation des Membrandestillationsprozesses ist eine bessere Kenntnis des Wärmeübergangs erforderlich, insbesondere bei Verwendung von Abstandshaltern in den Strömungskanälen von Modulen mit Flachmembranen. Die für die Simulation des Wärmeübergangs in der Membrandestillation bisher verwendeten Korrelationen führen zu stark variierenden Nußelt-Zahlen, die sich um bis zu einer Größenordnung unterscheiden [27].

Außerdem ist die ungewollte Bildung von Ablagerungen auf wärme- und stoffübertragenden Oberflächen, auch Fouling genannt, ein großes Problem, insbesondere bei der Konzentrierung von stark salzhaltigen Wässern. In der Membrandestillation kann eine Ablagerungsbildung zur Verschlechterung der Trennleistung und Trennschärfe [28–30] und damit zu verringerter Permeatstromdichte, erhöhtem Energiebedarf, größerer benötigter Membranfläche, Verringerung der Permeatqualität, intensiver Reinigung, längeren Ausfallzeiten sowie häufigerem Membranaustausch führen [31, 32].

Nach Vrouwenvelder und van der Kooij [33] ist es unumgänglich, den Typ der Ablagerungsbildung zu diagnostizieren, um Ablagerungsphänomene verstehen und vermindern zu können. Je nach belagbildender Komponente werden anorganische, partikuläre, organische und biologische Ablagerungen unterschieden [28, 29, 31, 34].

Die Kristallisation von Salzen ist die häufigste Form der Ablagerungsbildung, wenn die Membrandestillation zur Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer eingesetzt wird [18]. Frühere Studien [34, 35] konnten nachweisen, dass die Beläge sowohl die Permeatstromdichte dramatisch reduzieren als auch in die Membranporen eindringen können. Demnach verstärkt die kristalline Belagbildung nicht nur die Benetzung der inneren Membranporen, das sogenannte *Wetting*, sondern führt ebenfalls zur Kontamination des Permeats durch die eindringende Sole [13, 36].

Trotz der aufgezeigten Vorteile wurde die Membrandestillation bislang nicht großtechnisch kommerziell umgesetzt, da unter anderem Forschungsbedarf in den Bereichen der Material-, Modul- und Systementwicklung gesehen wird [37]. Obwohl die Membrandestillation aufgrund

ihrer Prozesseigenschaften viele Jahre als relativ unempfindlich gegenüber der Ablagerungsbildung betrachtet wurde [11, 19, 31], wird heute insbesondere auch der Ablagerungsbildung eine Behinderung der großtechnischen Umsetzung zugeschrieben [17, 29, 34, 38]. Im Vergleich zu konventionellen Entsalzungstechnologien ist die Ablagerungsbildung in der Membrandestillation bislang wenig untersucht und nur unzureichend verstanden [13, 29, 30], sodass in der Ablagerungsbildung und ihrer Verminderung ein erheblicher Forschungsbedarf besteht [23, 28, 29].

1.2 Ziele und Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum besseren Verständnis der Wärmeübertragung sowie der Ablagerungsbildung und ihrer Verminderung in der Membrandestillation insbesondere für die Konzentrierung von Meerwasser und anderer stark salzhaltiger Wässer leisten. Dazu wird in einem ersten Teil der Arbeit der Wärmeübergang in Fluidkanälen mit einem netzartigen Abstandshalter experimentell untersucht und ein Prozessmodell für die Membrandestillation weiterentwickelt. Außerdem wird das Prozessmodell anhand von Messungen des Wärme- und Stofftransportes validiert. In einem zweiten Teil der Arbeit wird die Modellierung des Wärme- und Stofftransportes um Einflüsse der Ablagerungsbildung erweitert. Ferner wird das validierte Modell genutzt, um die Auswirkungen der Ablagerungsbildung im Membrandestillationsprozess zu betrachten. In einem dritten Schwerpunkt der Arbeit werden die Ablagerungsbildung, ihre Verminderung durch den Einsatz von polymeren Additiven und die Reinigung der Membranoberfläche experimentell untersucht.

In Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit werden zunächst die relevanten theoretischen Grundlagen sowohl zur Membrandestillation als auch zur Ablagerungsbildung betrachtet. Dazu wird ein Überblick über die in der Membrandestillation bekannten Verfahrensvarianten und Modulbauformen gegeben. Weiterhin werden die grundsätzlichen membran- und prozessbezogenen Einflussfaktoren auf den Membrandestillationsprozess zusammengefasst. Nachfolgend werden die verschiedenen Mechanismen der Ablagerungsbildung sowie die Arten der Belagbildner vorgestellt. Da insbesondere der kristallinen Ablagerungsbildung ein hohes Schadenspotenzial zugesprochen wird, folgt eine Darstellung der klassischen Nukleationstheorie sowie deren Modifikation für die in der Membrandestillation verwendeten hydrophoben mikroporösen Polymermembranen.

In Kapitel 3 werden der Literatur entnommene Modellansätze zum gekoppelten Wärme- und Stofftransport während des Membrandestillationsprozesses für die Direktkontakt- und die Luftspaltmembrandestillation beschrieben.

Darauf aufbauend wird in Kapitel 4 die Implementierung des Prozessmodells beschrieben und dieses um Aspekte der Ablagerungsbildung erweitert. Die Konzentrationspolarisation wird mit der Bildung kristalliner Ablagerungen verknüpft. Weiterhin werden zusätzliche Widerstände eingeführt, die den Einfluss einer Belagschicht auf die Permeatstromdichte beschreiben. Außerdem wird das Vorgehen bei der Analyse des lokalen Sättigungszustands verschiedener gelöster Salze und damit ihrer Neigung zur Ablagerungsbildung entlang des Strömungswegs in einem großtechnischen Modul mittels der hydrogeochemischen Modellierungssoftware PHREEQC (engl. *pH Redox Equilibrium in C Language*) vorgestellt.

Kapitel 5 gibt einen Überblick über die Materialien und Methoden der experimentellen Untersuchungen. Zunächst werden die Membrandestillationsanlage im Labormaßstab und die Versuchsdurchführungen beschrieben. Danach werden die Methoden zur Charakterisierung der Beläge erläutert.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport vorgestellt und diskutiert. Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen zum Wärmeübergang in Fluidkanälen mit einem netzartigen Abstandshalter (engl. *spacer*) wird in einem ersten Schritt die Entwicklung einer neuen Korrelation für die Nußelt-Zahl beschrieben. In einem zweiten Schritt wird das damit komplettierte Modell des Wärme- und Stofftransportes mit experimentellen Daten der Direktkontakt- und der Luftspaltmembrandestillation validiert.

Kapitel 7 umfasst die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse der Untersuchungen zur Ablagerungsbildung und ihrer Verminderung. Ausgehend von einer theoretischen Analyse wird die Limitierung der Kristallisation durch den Stofftransport bzw. die Einbaureaktion diskutiert. Der Einfluss der Ablagerungsbildung auf den Wärme- und Stofftransport im Membrandestillationsprozess wird durch die Einführung weiterer Transportwiderstände analysiert. Ferner wird das validierte Modell des Wärme- und Stofftransportes mit der hydrogeochemischen Modellierungssoftware PHREEQC verknüpft und Ergebnisse zum Verlauf der Übersättigung relevanter Salze entlang des Strömungsweges werden gezeigt. Weiterhin werden experimentelle Ergebnisse der Ablagerungsbildung in der Direktkontaktmembrandestillation präsentiert. Der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf diese Ablagerungsbildung wird diskutiert. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Minderung der Ablagerungsbildung durch den Einsatz von polymeren Additiven sowie zur chemischen Reinigung der Membranoberfläche vorgestellt und diskutiert.

Abgeschlossen wird diese Arbeit in Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf den zukünftigen Forschungsbedarf.

2 Stand des Wissens und der Technik

Für jede Stofftrennung mithilfe von Membranen ist ein Ungleichgewicht des chemischen Potentials der beiden Fluide über die Membran hinweg notwendig, welches die universelle Triebkraft darstellt [39]. Für die meisten Membranprozesse (Mikro-, Ultra-, Nanofiltration und Umkehrosmose) verursacht eine Druckdifferenz das Ungleichgewicht, jedoch kann der Stofftransport auch durch eine Differenz des elektrischen Potentials (Elektrodialyse), eine Konzentrationsdifferenz (Vorwärtsosmose) oder wie bei der Membrandestillation durch eine Temperaturdifferenz bewirkt werden [40, 41].

Im Folgenden wird ein Überblick über die Grundlagen der Membrandestillation gegeben. Hierzu werden die verschiedenen Verfahrensvarianten, die Membranen und Modulbauarten vorgestellt sowie die prozess- und membranbezogenen Einflussgrößen beschrieben. Ferner wird der Stand des Wissens zur Ablagerungsbildung mit Blick auf die Membrandestillation zusammengefasst. Hierzu werden die Arten und Mechanismen der Ablagerungsbildung erläutert. Außerdem wird ein Überblick über die klassische Nukleationstheorie und deren Anwendung auf mikroporöse, hydrophobe Membranen gegeben.

2.1 Grundlagen der Membrandestillation

Als Membrandestillation (MD) wird ein nichtisothermer Trennprozess mittels einer mikroporösen, hydrophoben Membran bezeichnet, welche zumindest einseitig von einer Flüssigkeit überströmt wird. Dem Separationsprozess liegt eine Temperaturdifferenz zwischen Zulauf- und Permeatstrom zugrunde, die eine Partialdruckdifferenz der permeierenden Komponente in der Gasphase als Triebkraft bewirkt. Da in der Regel auch nichtkondensierbare Gase in den Membranporen vorliegen, muss der Dampf durch diese diffundieren. Diese Diffusion wird durch den Unterschied der Dampfkonzentration bewirkt, welche der Partialdruckdifferenz entspricht [41]. Obwohl der MD-Prozess bereits seit über 50 Jahren in dieser Form bekannt ist [42], bleiben nach wie vor Wissensmehrung und Entwicklungsarbeit notwendig, um die MD im industriellen Maßstab umsetzen zu können [16].

Bereits 1963 wurde die MD als Trennverfahren für wässrige Lösungen erkannt, da diese nicht ohne Weiteres in die Poren einer hydrophoben, mikroporösen Membran eindringen können. Potentielle Anwendungen wurden daher in der Meerwasserentsalzung, der Entfernung von Spuren flüchtiger organischer Verbindungen sowie der Aufkonzentration von ionischen, partikelbeladenen oder anderen relativ gering flüchtigen Stoffen gesehen [11]. Darüber hinaus kommen Anwendungen im Bereich der Abtrennung unerwünschter gelöster Gase oder Schwermetallionen sowie der Einsatz in der pharmazeutischen Industrie in Frage [26].

2.1.1 Verfahrensvarianten

Zur Unterscheidung zu anderen Membranprozessen charakterisierten Smolders und Franken [43] die Membrandestillation als einen Separationsprozess mit den folgenden Eigenschaften:

- Die Membran ist porös,
- die zu behandelnde Lösung benetzt die Membranporen nicht,
- die Membran verändert das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht nicht,
- nur Dampf wird durch die Poren der Membran transportiert,
- mindestens eine Seite der Membran steht in direktem Kontakt zu einer flüssigen Phase,
- Kapillarkondensation tritt in den Porenräumen nicht auf und
- die Partialdruckdifferenz in der Gasphase stellt für jede Komponente die jeweilige Triebkraft dar.

Abgeleitet aus dieser Definition haben sich mehrere Konzepte zur Verursachung der Triebkraft für das Membrandestillationsverfahren entwickelt. Alle haben gemein, dass Zulauf- und Permeat- bzw. Kühlmittelströmung im Gegenstrom zueinander das Membranmodul durchfließen. Darüber hinaus hat der flüssige Zulauf immer direkten Kontakt zur Membranoberfläche. **Abbildung 2.1** zeigt die verschiedenen Verfahrensvarianten der Membrandestillation. Im Fall der Direktkontaktmembrandestillation (DCMD) (vgl. **Abbildung 2.1 a**)) wird im Permeatraum ebenfalls eine wässrige Lösung mit direktem Kontakt tangential zur Membranoberfläche durch das Modul geführt. Da dieser Strom nicht beheizt oder sogar aktiv gekühlt wird, ergibt sich eine Temperaturdifferenz, sodass eine transmembrane Partialdruckdifferenz des Dampfes entsteht [16]. Als Konsequenz gehen flüchtige Moleküle an der Phasengrenzfläche beim Poreneintritt an der Oberfläche der Membran in die Dampfphase über. Die Dampfmoleküle diffundieren durch die gasgefüllten (Umgebungsmedium, Luft) Membranporen und werden am Porenaustritt im Kühlmittel an der dortigen Membranoberfläche niedergeschlagen [11, 14, 16, 40]. Anlagen basierend auf dem DCMD-Verfahren weisen eine vergleichsweise hohe Permeatstromdichte und einen geringen Komplexitätsgrad auf. Dagegen wirken der teilweise sehr hohe spezifische Energiebedarf und die Temperaturpolarisation, welche zu einer Verringerung der Triebkraft führt, nachteilig [16, 18, 44]. Auch aufgrund der internen Kondensation, welche eine vergleichsweise einfache Betriebsführung ermöglicht, befasst sich ein Großteil der wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit dieser Konfiguration [13, 16].

Zur Reduktion des Wärmestroms, der mittels Wärmeleitung durch das Matrixmaterial übertragen wird und nicht am Stofftransport beteiligt ist, kann ein Luftspalt im Permeatraum eingeführt werden (vgl. **Abbildung 2.1 b**)). Die aus den Poren austretenden Dampfmoleküle

2.1 Grundlagen der Membrandestillation

diffundieren durch den Luftspalt und werden an einer gekühlten Kondensatoroberfläche niedergeschlagen. Obwohl die thermische Isolation in der sogenannten Luftspaltmembrandestillation (AGMD) zu einer geringeren Wärmeleitung führt, wird auch für den Stofftransport ein zusätzlicher Transportwiderstand eingeführt, sodass die Permeatstromdichte je nach Geometrie erheblich geringer ist als beim DCMD-Verfahren [14, 16, 40, 44, 45]. Aufgrund der hohen Energieeffizienz und der Möglichkeit zur Implementierung einer direkten Wärmerückgewinnung ist die AGMD in den Fokus der kommerziellen Umsetzung gerückt [12, 46].

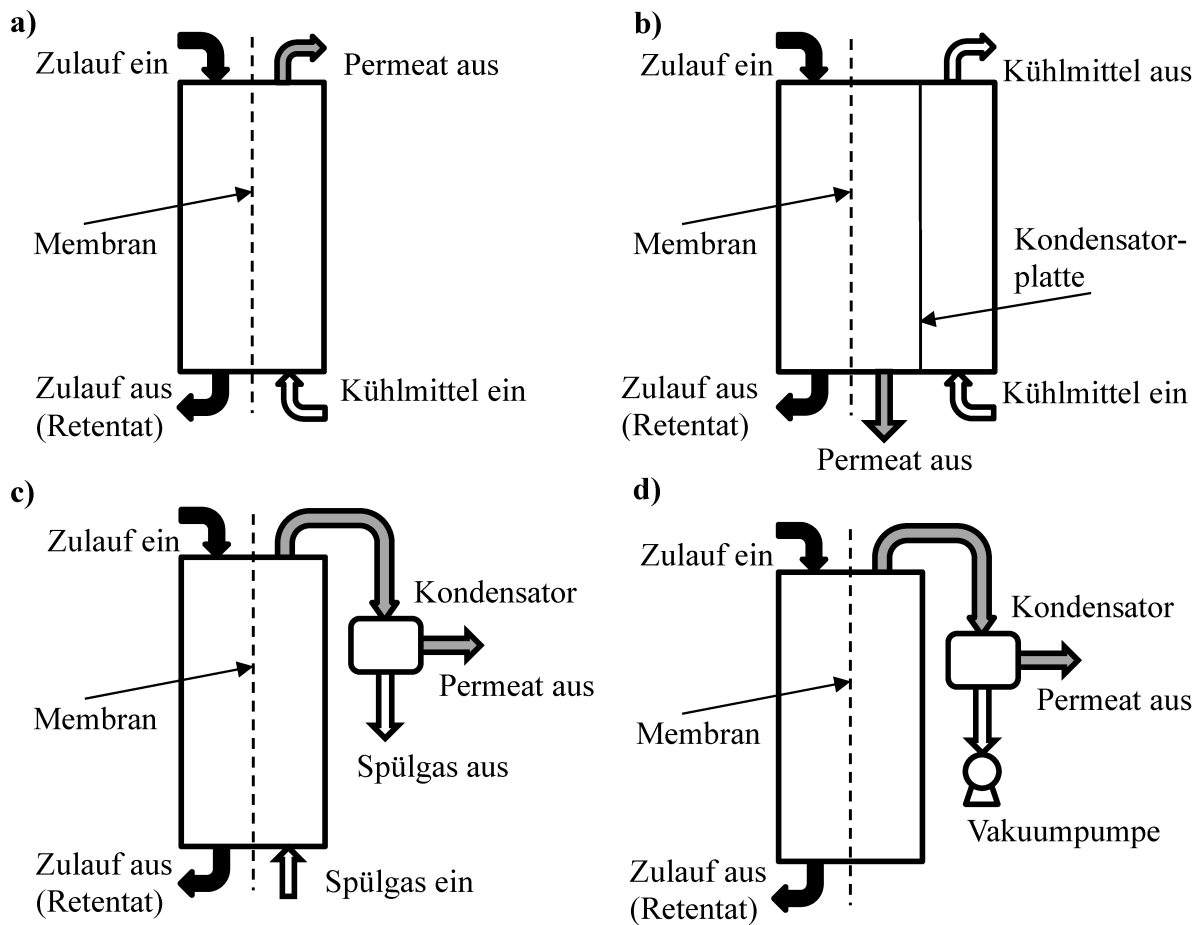


Abbildung 2.1: Verfahrensvarianten der Membrandestillation. a) Direktkontaktmembrandestillation, b) Luftspaltmembrandestillation, c) Spülgasmembrandestillation, d) Vakuummembrandestillation.

Wird die Membran permeatseitig von einem Gasstrom überströmt, nennt man das Verfahren Spülgasmembrandestillation (vgl. **Abbildung 2.1 c**). Der Dampf wird mit dem Spülgas, meistens Luft, aus dem Modul gefördert und in einem externen Kondensator niedergeschlagen. Durch den Gasstrom bleibt die Wärmeleitung reduziert, aber der Stofftransport ist durch die Konvektion weniger stark beeinträchtigt [14, 16, 44]. Allerdings ergibt sich durch die externe Kondensation ein erhöhter Apparatenaufwand. Diese Konfiguration kann beispielsweise zur Entfernung flüchtiger Komponenten aus wässrigen Lösungen eingesetzt werden [11, 44].

Abbildung 2.1 d) zeigt das Verfahren der Vakuummembrandestillation. Bei dieser Verfahrensvariante wird mithilfe einer Vakuumpumpe im Permeatraum ein Druck unterhalb des Sättigungsdampfdrucks der Zulauflösung eingestellt, sodass die Lösung siedet. Der Unterdruck im Permeatraum dient hierbei zur Einstellung der Triebkraft. Die aus der Membran austretenden Dampfmoleküle müssen dafür in einem externen Kondensator niedergeschlagen werden [14, 16, 40]. Vorteil dieser Verfahrensvariante ist die zu vernachlässigende Wärmeleitung durch die Gasphase im Unterdruck [9]. Jedoch stellen die externe Kondensation und die elektrisch betriebene Vakuumpumpe einen größeren Apparatenaufwand dar. Zudem kann das Risiko der Porenbenetzung erhöht sein [37]. Die Vakuummembrandestillation nimmt aufgrund dieser Art der Triebkrafteinstellung und der Erreichung des Sättigungszustandes in der Zulauflösung einen Sonderplatz unter den Verfahrensvarianten ein [14, 16]. Zudem ist die Vakuummembrandestillation durch das Erreichen des Sättigungszustandes bei gleichzeitiger Evakuierung des Umgebungsmediums das einzige Verdampfungsverfahren unter den Verfahrensvarianten, die ansonsten auf der Verdunstung unterhalb der Sättigungstemperatur beruhen. Obwohl die Vakuummembrandestillation die potenziell höchste Permeatstromdichte der verschiedenen Verfahrensvarianten zeigt [47], ist ihre Umsetzung eher auf kleine Laboranlagen limitiert, da im Kondensator sehr geringe Temperaturen (kleiner als Umgebungstemperatur) benötigt werden, wozu auch flüssiger Stickstoff als Kühlmedium eingesetzt wird [9, 37, 48].

Neben den vorgestellten Hauptvarianten wurden im Laufe der Entwicklung auch verschiedene kombinierte Varianten eingeführt. So kann der luftgefüllte Spalt der Luftspaltmembrandestillation auch mit dem Permeat geflutet werden, wodurch ein stagnierender Flüssigkeitsfilm mit direktem Kontakt zur permeatseitigen Membranoberfläche entsteht. Diese Variante wird Permeatpaltmembrandestillation genannt [22, 37]. Die Integration einer gekühlten Oberfläche in der Spülgasmembrandestillation wirkt der Erwärmung der zugeführten Luft entgegen. Die Kombination von Spülgas- und Luftspaltmembrandestillation heißt isotherme Spülgasmembrandestillation [16]. Weiterhin führt eine Entlüftung mittels angeschlossener Vakuumpumpe sowohl in der Direktkontakt- als auch in der Luftspaltmembrandestillation zu einer Erhöhung der Permeatstromdichte [37, 49–51].

2.1.2 Membranen und Membranmodule

Die maßgebliche Funktion der in der MD eingesetzten Membranen ist die Immobilisierung der Phasengrenzfläche, an der der Phasenwechsel der permeierenden Komponente stattfindet [37]. Um die grundlegende Voraussetzung der MD – kein Eindringen der Zulauflösung in die Membranporen – zu gewährleisten, werden die Membranen vorwiegend aus hydrophoben Polymeren gefertigt. Zudem wird der Einsatz von keramischen Membranen erprobt [26]. Für

industrielle Anwendungen werden typischerweise Polypropylen (PP), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Membranwerkstoffe verwendet. Auch Polyethylen (PE) kann als Matrixpolymer eingesetzt werden, da seine Oberflächenenergie ausreichend gering ist [13, 44, 52]. Polyethylen ist ein teilkristallines Polymer, dessen Eigenschaften sich in weiten Grenzen in der Herstellung einstellen lassen. Für den Einsatz in der Membrandestillation ist insbesondere die Resistenz gegen wässrige Lösungen von Relevanz [53]. Polypropylen weist exzellente hydrophobe Eigenschaften sowie einen hohen Kristallisationsgrad auf [40]. Membranen aus PVDF zeichnen sich durch eine gute chemische und thermische Stabilität aus. Hervorragende chemische und thermische Stabilität bietet PTFE. Dieses Polymer ist hochgradig kristallin und in fast allen Lösungsmitteln unlöslich [40], was die Herstellung erschwert und einen höheren Preis verursacht. Mit einer Zunahme des Kristallisationsgrades kann ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit λ des Matrixpolymers ansteigen, wie **Tabelle 2.1** neben der Oberflächenenergie zeigt [12, 44].

Tabelle 2.1: Wärmeleitfähigkeiten und Oberflächenenergien häufig eingesetzter Polymere für die Membranen in der Membrandestillation [12, 44, 54–56].

Material	Wärmeleitfähigkeit λ / W/(m K)	Oberflächenenergie γ / J/m²
Polyethylen	0,24 - 0,35	28 - 33,2
Polypropylen	0,11 - 0,22	30,0
Polytetrafluorethylen	0,25 - 0,27	9,1 - 20
Polyvinylidenfluorid	0,17 - 0,19	30,3

Mikroporöse Membranen werden durch unterschiedliche Prozesse gefertigt. Zum einen können Polymere (z.B. PTFE) granuliert und gesintert werden [16]. Zum anderen werden beispielsweise PP- und PVDF-Membranen durch Phaseninversion [57] und Streckung hergestellt [58, 59]. Sintern bezeichnet einen Prozess, in dem pulverförmige Polymere in Filmen kurz unterhalb ihres Schmelzpunktes gehalten werden. Bei der Phaseninversion wird eine Polymerlösung eingesetzt, welche durch Abführen von Wärme (thermisch induzierte Phaseninversion) oder durch Zugabe einer weiteren Substanz (lösemittelinduzierte Phaseninversion) zur Ausfällung gezwungen wird [39]. Das Verfahren beruht darauf, dass das Gemisch eine Mischungslücke aufweist, wodurch eine polymerreiche und eine lösemittelreiche Phase entstehen, die voneinander getrennt werden können. Im Allgemeinen haben gesinterte Membranen eine geringere Porosität (10 bis 40 %) und eine breitere Porengrößenverteilung als durch Phaseninversion gefertigte Membranen [40].

Um die Permeabilität der Membran zu erhöhen, kann ihre Dicke reduziert werden (vgl. auch Abschnitt 2.1.4). Hierdurch wird jedoch die mechanische Stabilität herabgesetzt, weshalb

kommerzielle Membranen meist eine aktive Membranschicht sowie eine Stützschiicht (engl. *backing*) aufweisen. Die Stofftrennung aufgrund des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts findet dann ausschließlich an den Oberflächen der aktiven Schicht statt [14]. Eine weitere Möglichkeit, die Membranpermeabilität zu erhöhen, besteht darin, Kompositmembranen aus hydrophilen und hydrophoben Schichten zu erzeugen. Dies kann durch Oberflächenmodifikation des hydrophoben Membranmaterials mit hydrophilen Polymeren geschehen. Die hydrophobe Seite der Membran wird dabei in Kontakt mit der Speiselösung gebracht, während die hydrophile Seite an den Permeatraum grenzt [16, 60]. Diese Art der Kompositmembranen vereint einen kurzen Dampfpfad, weil die Membranporen im hydrophilen Teil der Membran geflutet werden, mit einem großen Wärmewiderstand, da die Membran insgesamt eine größere Gesamtdicke aufweist [14].

In technischen Prozessen müssen Membranen in Halterungen, Module genannt, befestigt werden. Im Allgemeinen werden zwei Typen von Membranmodulen je nach Membrananordnung unterschieden. Diese werden tubuläre Module oder Plattenmodule genannt und beinhalten entweder schlauchförmige oder flache Membranen (vgl. **Abbildung 2.2**) [39].

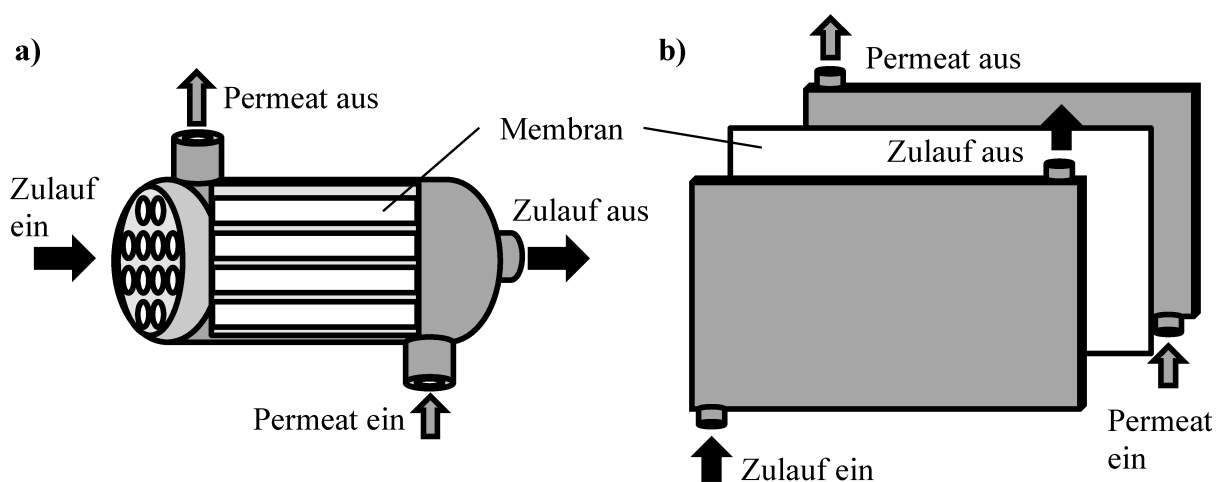


Abbildung 2.2: Bauform der Module: a) tubuläres Modul, b) Plattenmodul.

Tubuläre Membranmodule (vgl. **Abbildung 2.2 a**) werden im Weiteren in Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule aufgeteilt, wobei eine streng definierte Unterscheidung in der Literatur nicht getroffen wird. Dennoch lassen sich tubuläre Membranen generell nach dem Durchmesser der Fasern klassifizieren, wobei dieser bei Rohrmembranen zwischen 5 und 25 mm aufweist [39, 40]. Kapillarmembranen haben in der Regel Durchmesser zwischen 0,2 und 5 mm, wohingegen Hohlfasermodule tausende Fasern mit Durchmessern zwischen 50 und 500 μm beinhalten [39, 40].

Flache Membranen können sowohl in einem Rahmen, wie in **Abbildung 2.2 b**) dargestellt, befestigt als auch um ein zentrales Verteilrohr gewickelt werden. Durch mehrere Windungen

der Flachmembran und geeigneter Trennschichten entsteht ein sogenanntes Spiralwickelmodul. Auf diese Weise lässt sich die Packungsdichte der Membranmodule von 100 bis 400 m²/m³ auf bis zu 1000 m²/m³ erhöhen [40, 52].

Dahingegen können tubuläre Kapillarmodule Packungsdichten von 600 bis 1200 m²/m³ erreichen. Die höchsten Packungsdichten zeigen jedoch Hohlfasermodule mit bis zu 3000 m²/m³ [40]. Ein bedeutender Nachteil der Hohlfasermodule ist der mit dem Faserdurchmesser abnehmende Turbulenzgrad, was den Wärme- und Stofftransport beeinträchtigt, sowie die zunehmende Verblockungsgefahr [39]. Ferner ist eine geeignete Strömungsverteilung im Mantelraum tubulärer Module nur schwer zu erzeugen.

In Modulen mit Flachmembranen werden zur Gewährleistung definierter Strömungskanäle netzartige Abstandshalter und Turbulenzerzeuger eingesetzt, wodurch zudem der Einfluss der Temperatur- und Konzentrationspolarisationsphänomene (vgl. Abschnitt 2.1.3) verringert werden kann [12, 39, 40, 61].

2.1.3 Einfluss der Prozessparameter

In der MD nehmen prozesstechnische und membranspezifische (vgl. Abschnitt 2.1.4) Größen Einfluss auf den Separationsprozess [41]. Im Folgenden werden die wesentlichen Prozessparameter zusammengefasst.

Partialdruckdifferenz

Die Differenz der Partialdrücke der flüchtigen Komponente i zwischen den Grenzflächen der Membran ist die Triebkraft für den Stofftransport. Die Partialdruckdifferenz ist Folge einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Grenzflächen, an denen der Phasenwechsel stattfindet [11, 44]. Der auf die Übertragungsfläche A bezogene Massenstrom \dot{M}_i der permeierenden Komponente i , die Massenstromdichte \dot{m}_i der Komponente i , ergibt sich zu

$$\dot{m}_i = \frac{\dot{M}_i}{A} = C_M \cdot (p_{i,EV} - p_{i,P}) \quad (2.1)$$

mit dem Partialdruck der Komponente i in der Gasphase $p_{i,EV}$ auf der Zulaufseite an der Membran und dem Partialdruck der Komponente i in der Gasphase $p_{i,P}$ an der Phasengrenze, an der die Kondensation stattfindet. Der membranspezifische Stofftransportkoeffizient C_M kann experimentell oder mit Modellgleichungen (vgl. Kapitel 3.1) bestimmt werden und symbolisiert die Permeabilität der Membran [14, 18, 40, 44, 62]. Die Summe der Massenstromdichten der flüchtigen Komponenten, die die Membran passieren, ist die sogenannte Permeatstromdichte. Da bei der Entsalzung von Meerwasser und der Aufkonzentrierung der Sole im Wesentlichen Wasserdampf durch die Poren permeiert, wird

die Massenstromdichte des Wasserdampfs im Folgenden als Permeatstromdichte bezeichnet. Es ist anzumerken, dass auch andere flüchtige Komponenten durch die Membran transportiert werden [11, 44].

Temperaturniveau

Weiterhin ist für die Permeatstromdichte nicht nur die Temperaturdifferenz an den Phasengrenzflächen, sondern ebenfalls das Temperaturniveau von Bedeutung, da dies entscheidenden Einfluss auf den Sättigungsdruck hat. Diese Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks p_i^* wird durch die Clausius-Clapeyron-Gleichung gemäß

$$\frac{1}{p_i^*} dp = \frac{\Delta \bar{h}_V M_m}{R_m T^2} dT \quad (2.2)$$

beschrieben, wobei T die absolute Temperatur, M_m das Molekülgewicht, R_m die universelle Gaskonstante und $\Delta \bar{h}_V$ die mittlere spezifische Verdampfungsenthalpie ist. In Gleichung (2.2) wird der Dampf vereinfachend als ideales Gas betrachtet. Zudem wird angenommen, dass das Volumen der Flüssigkeit dem des Dampfes gegenüber zu vernachlässigen ist [11, 18, 40, 44, 63]. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreibt die Form der Siedelinie im Phasendiagramm (im p, T -Raum) und charakterisiert somit das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht [63]. Eine praxistaugliche Näherung der Clausius-Clapeyron-Gleichung stellt die Antoine-Gleichung

$$p_i^*(T) = \exp\left(\frac{A}{B + T/K} + C\right) \quad (2.3)$$

dar [11, 40, 46, 64]. Diese Darstellung des Sättigungsdampfdrucks benötigt lediglich drei stoffspezifische Konstanten A , B und C , welche in Tabellenwerken abrufbar sind [65].

Aus Gleichung (2.3) geht hervor, dass der Sättigungsdampfdruck mit steigender Temperatur und damit auch die Permeatstromdichte (bei konstanter Temperaturdifferenz) exponentiell zunimmt [13, 46].

Zulaufkonzentration

Enthält eine wässrige Lösung nichtflüchtige Komponenten, wie Salzionen und Kolloide, reduziert sich die Permeatstromdichte mit steigender Konzentration dieser Komponenten aufgrund der Herabsetzung des Partialdrucks des Dampfes. Gemäß dem Gesetz von Raoult

$$p_i(T, x_i) = x_i \cdot p_i^*(T) \quad (2.4)$$

gilt im Phasengleichgewicht einer idealen (verdünnten) Lösung mit einem idealen Gasgemisch, dass der Partialdruck der Komponente i in der Gasphase dem Dampfdruck $p_i^*(T)$, den die reine Substanz hat, entspricht, multipliziert mit dem Stoffmengenanteil x_i in der Flüssigkeit [63].

Bei Betrachtung von realen Gemischen außerhalb der Gültigkeit des Gesetzes von Raoult muss Gleichung (2.4) mit der Aktivität $a_i(x_i)$ bzw. dem Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i(x_i)$ modifiziert werden [14, 40, 63, 64]:

$$p_i(T, x_i) = a_i(x_i) \cdot p_i^*(T) = x_i \cdot \gamma_i(x_i) \cdot p_i^*(T) . \quad (2.5)$$

Jegliche Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils x_i ist aufwendig, insbesondere für nichtideale Multikomponentensysteme. Daher schlägt Koschikowski [22] die Benutzung der Gleichung von Emerson und Jamison [66]

$$\frac{p_i}{p_i^*(T)} = \exp \left(-2,1609 \cdot 10^{-4} \frac{S}{\text{g/kg}} - 3,5012 \cdot 10^{-7} \left(\frac{S}{\text{g/kg}} \right)^2 \right) \quad (2.6)$$

vor, um die Herabsetzung des Wasserdampfpartialdrucks des Mehrkomponentengemisches Meerwasser in Abhängigkeit des Salzgehaltes S zu beschreiben. Für eine Temperatur zwischen 0 und 200 °C und einen Salzgehalt zwischen 0 und 160 g/kg sind die hiermit berechneten Werte bis auf 2,5 % genau [19, 22, 37, 67, 68]. Aktuellere empirische Korrelationen werden von Sharqawy et al. [69], Nayar et al. [70] und der International Association for the Properties of Water and Steam [71] bereitgestellt.

Zudem entsteht aufgrund des Stofftransportes eine Grenzschicht an der zulaufseitigen Membranoberfläche, in der die Konzentration der permeierenden Komponente verringert ist. Demgegenüber werden die nichtflüchtigen Bestandteile im Vergleich zur Kernströmung konzentriert, was den Partialdruck der volatilen Komponenten weiter herabsetzt. Daraufhin setzt ein Rücktransport der nichtflüchtigen Substanzen in die Kernströmung aufgrund des Konzentrationsgefälles ein. Dieses Phänomen wird analog zur Temperaturpolarisation als Konzentrationspolarisation bezeichnet.

Strömungsgeschwindigkeit und Turbulenz

Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit hat sowohl im Zulauf- als auch im Permeatraum eine Verbesserung des Wärmetransports von der Kernströmung an die Membran bzw. umgekehrt zur Folge. Durch die Reduktion der Grenzschichtdicken werden somit die Auswirkungen der Polarisationsphänomene verringert, weshalb hierdurch die Permeatstromdichte erhöht wird. Um eine bessere Produktivität zu erreichen, kann das MD-System im turbulenten Strömungsregime betrieben werden [13]. Hierdurch kann die Intensität der Vermischung der jeweiligen Strömung vergrößert und somit eine größere transmembrane Temperaturdifferenz erreicht werden [13]. Die Charakterisierung des Strömungsregimes erfolgt anhand der Reynolds-Zahl Re

$$Re = \frac{\bar{u} d_h \rho}{\eta} , \quad (2.7)$$

welche mit der Dichte ρ und der dynamischen Viskosität η der strömenden Flüssigkeit sowie dem hydraulischen Durchmesser d_h des Strömungskanals definiert ist und linear von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} abhängt. Der Erhöhung des Turbulenzgrades durch eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit steht die Zunahme des Druckverlustes Δp gemäß

$$\Delta p = \frac{\zeta L \rho \bar{u}^2}{2 d_h} \quad (2.8)$$

gegenüber. Der Druckverlust nimmt demnach auch mit der Länge des Moduls L und dem Reibungsbeiwert ζ zu [13, 72].

2.1.4 Einfluss der Membranparameter

Im Folgenden werden die wesentlichen membranbezogenen Einflussgrößen auf den MD-Prozess vorgestellt. Für den MD-Prozess eignen sich insbesondere hochporöse Membranen, die einen geringen membranigen Stofftransportwiderstand, d. h. eine hohe Permeabilität, aufweisen. Zudem sollte die Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen der Zulauflösung in die Poren ausreichend hoch sein, wozu der Einsatz von hydrophoben Materialien und kleinen Porengrößen ($d_M < 1 \mu\text{m}$) notwendig ist. Weiterhin sind eine geringe Wärmeleitfähigkeit sowie eine ausreichende thermische, mechanische und chemische Stabilität erforderliche Eigenschaften der Membran [44].

Flüssigkeitseintrittsdruck

Eine Grundvoraussetzung für den kontinuierlichen Betrieb von Membrandestillationsanlagen ist die Vermeidung des Benetzens der inneren Oberfläche der Membranporen, da ein Durchtreten der Lösung von einer Verringerung der Permeatqualität sowie der Produktivität bis zum vollständigen Versagen des Prozesses führen kann. Um die Benetzung der Poren zu vermeiden, darf der Absolutdruck auf der Seite der Zulauflösung p_{EV} den Permeatdruck p_P nicht so sehr über- oder unterschreiten, dass die aufgrund der Hydrophobizität des Membranmaterials entstehende Oberflächenspannung an der Phasengrenze in der Membranpore überwunden wird. Eine Benetzung der Membranporen tritt somit ein, sobald die transmembrane Absolutdruckdifferenz Δp den sogenannten Flüssigkeitseintrittsdruck Δp_{ent} (engl. *liquid entry pressure*, LEP) der Membran überschreitet. Daher muss die transmembrane Absolutdruckdifferenz während des Betriebs stets unter dem Flüssigkeitseintrittsdruck gehalten werden [37]:

$$|p_{EV} - p_P| = \Delta p < \Delta p_{ent} . \quad (2.9)$$

Da die Flüssigkeit eine höhere Oberflächenspannung als die Membran aufweist, bildet sich an der Phasengrenze in der Membranpore ein konvexer Meniskus mit dem Kontaktwinkel θ_{1s} aus, der die Flüssigkeit daran hindert, durch die Membran hindurchzutreten. Typischerweise wird

der Zusammenhang zwischen Druck, Krümmung der Phasengrenzfläche und Oberflächenspannung anhand der Young-Laplace-Gleichung beschrieben, welche jedoch nur für idealisierte Membranporen gilt [37]. Zur Berücksichtigung der komplexen Porengeometrie führten Franken et al. [73] einen Geometriefaktor $0 < C < 1$ ein. Der Flüssigkeitseintrittsdruck ergibt sich nach einer Anwendung der Laplace-Gleichung zu

$$\Delta p_{\text{ent}} = \frac{-4 C \sigma_1 \cos(\theta_{1s})}{d_{M,\text{max}}}. \quad (2.10)$$

Dabei ist σ_1 die Oberflächenspannung der in die Pore eindringenden Lösung (meist Zulauflösung), θ_{1s} der Kontaktwinkel an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Membranmaterial und $d_{M,\text{max}}$ der Durchmesser der größten Pore [11, 12, 44, 46, 73–75].

Permeabilität

Einerseits wird also durch einen kleinen Porendurchmesser d_M gemäß Gleichung (2.10) die Möglichkeit der Porenbetzung verringert. Andererseits kann durch eine zu geringe Porengröße die Permeabilität der Membran beeinträchtigt werden. Die Permeabilität der Membran, auch membranspezifischer Stofftransportkoeffizient C_M

$$C_M \propto \frac{\bar{d}_M^n \varepsilon_M}{\delta_M \tau_M} \quad (2.11)$$

genannt, steht dabei in direktem Zusammenhang mit einigen charakteristischen Membraneigenschaften, wie dem mittleren Porendurchmesser \bar{d}_M , der Porosität der Membran ε_M , der Membrandicke δ_M und der Tortuosität der Membranporen τ_M . Der Exponent n ist vom Stofftransportmechanismus abhängig und nimmt Werte zwischen 1 für Knudsen-Diffusion und 2 für viskosen Fluss an. Für viele Modellierungsanwendungen gilt n als empirischer Anpassungsparameter [11, 13, 75].

Mittlere Porengröße

In der Regel werden für MD-Verfahren Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 100 nm und 1 μm eingesetzt [11, 13, 44]. Die mittlere Porengröße wirkt sich nach Gleichung (2.11) direkt auf die Permeabilität der Membran aus. So weisen Membranen mit großen mittleren Porendurchmessern typischerweise eine höhere Permeatstromdichte auf [13]. Darüber hinaus bestimmt die mittlere Porengröße zusammen mit der mittleren freien Weglänge $\bar{\ell}_{i,j}$ den vorherrschenden Stofftransportmechanismus [13, 14, 44]. Kennzahl für den vorliegenden Mechanismus ist die Knudsen-Zahl Kn

$$Kn = \frac{\bar{\ell}_{i,j}}{\bar{d}_M}, \quad (2.12)$$

wobei die mittlere freie Weglänge $\bar{\ell}_{i,j}$ eines Dampfmoleküls in einem binären Gemisch gemäß

$$\bar{\ell}_{i,j} = \frac{k_B T}{\pi \bar{p} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right)^2 \left(2 + \frac{2 M_{m,j}}{M_{m,i}} \right)^{0,5}} \quad (2.13)$$

berechnet werden kann. Hierbei ist k_B die Boltzmann-Konstante, \bar{p} der mittlere Druck in der Membran, σ_i und σ_j sind die Kollisionsdurchmesser des permeierenden Dampfes und des in den Poren stagnierenden Gases und $M_{m,i}$ und $M_{m,j}$ die molaren Massen der jeweiligen Komponenten [16, 40, 46]. Bei typischen Betriebsbedingungen in der MD ist die mittlere freie Weglänge mit dem mittleren Porendurchmesser vergleichbar ($Kn \approx 1$) [11, 14, 16].

Nachteil eines zu großen Porendurchmessers ist der gemäß Gleichung (2.10) geringer werdende LEP, sodass Membranen mit großen Poren schneller im Poreninneren benetzt werden können. Dieser Konflikt führt zur Notwendigkeit einer anwendungsspezifischen Optimierung hinsichtlich der mittleren Porengröße [13, 44].

Membrandicke

Ein weiterer den Stofftransport bestimmender Parameter der Membran ist ihre Dicke δ_M . Eine dickere Membran weist gemäß Gleichung (2.11) eine geringere Permeabilität auf [13]. Dies lässt sich durch einen längeren Diffusionsweg der Dampfmoleküle durch die Membranporen erklären, was letztendlich zu einem höheren transmembranen Stofftransportwiderstand führt [44]. Um eine gute Permeabilität zu gewährleisten, sollte die Membran so dünn wie möglich sein. Gleichzeitig nimmt mit abnehmender Membrandicke die Wärmeleitung durch die Membranmatrix zu, was zu einem ungewollten transmembranen Wärmestrom und damit zu einer Verringerung der treibenden Temperaturdifferenz sowie der Effizienz führt [13]. Laganà et al. [76] konnten zeigen, dass im Direktkontaktverfahren eine Membrandicke zwischen 30 und 60 μm optimal ist. Die optimale Membrandicke hängt auch vom Typ, Material und von der Form der Membran bzw. der Zusammensetzung der Schichten von Kompositmembranen ab [46]. Für andere Verfahrensvarianten ist die Membrandicke weniger entscheidend, da andere Wärme- und Stofftransportwiderstände dominieren [13, 77, 78].

Porosität

Als Porosität der Membran ε_M wird der Volumenanteil der Gasphase in der Membran bezeichnet. Ist die Membran der Dichte ρ_M aus einem einzigen Material mit der Dichte ρ_s gefertigt, lässt sich die Porosität gemäß

$$\varepsilon_M = 1 - \frac{\rho_M}{\rho_s} \quad (2.14)$$

ermitteln [43, 44, 79]. Im Allgemeinen liegt die Porosität von MD-Membranen zwischen 35 % und 85 % [13, 44] (in Spezialfällen bis zu 93 % [80]). Unabhängig von der genutzten Konfiguration erhöht eine höhere Porosität die Permeatstromdichte und verringert den Wärmetransport über die Membran, da die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_M verringert wird [13]. Daher sollte die Porosität möglichst hoch sein, ohne die mechanische Stabilität zu sehr zu beeinträchtigen [46].

Wärmeleitfähigkeit

Zusammen mit der Dicke der Membran bestimmt die Wärmeleitfähigkeit λ_M den Wärmeleitwiderstand der Membran. Um eine hohe Energieeffizienz während des MD-Prozesses zu erzielen, ist eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit der Membran wichtig [46]. Eine erhöhte Porosität verringert die Wärmeleitfähigkeit der Membran, da die Wärmeleitfähigkeit der im Porenvolumen enthaltenen Luft nur ca. ein Zehntel der des Matrixpolymers beträgt [46]. Ein vielfach genutzter Ansatz zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_M der Membran führt gemäß

$$\lambda_M = (1 - \varepsilon_M) \lambda_s + \varepsilon_M \lambda_g \quad (2.15)$$

über den volumengewichteten Mittelwert der Wärmeleitfähigkeiten des festen Membranmaterials λ_s (vgl. **Tabelle 2.1**) und des die Poren füllenden Gases λ_g [44, 46, 81–83]. Eine Übersicht der Modelle zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit und eine Diskussion über deren Einfluss auf den Wärmetransport geben Kapitel 3.2 sowie Schilling und Glade [27].

Tortuosität

Die Tortuosität τ_M beschreibt die Abweichung der Membranporen von einer idealisierten geraden zylindrischen Pore normal zur Membranoberfläche und wird oft auch als Umwegfaktor bezeichnet [39]. Typischerweise nimmt die Tortuosität Werte zwischen 1 und 3 an, die auch von der Herstellung der Membran abhängig sind [46, 84]. Oftmals ist sie unbekannt und wird zu $\tau_M = 2$ angenommen [13, 14, 16] oder dient in der Modellierung als Anpassungsparameter [14, 16]. Zudem kann die Tortuosität der Membran gemäß

$$\tau_M = \frac{(2 - \varepsilon_M)^2}{\varepsilon_M} \quad (2.16)$$

in Abhängigkeit der Porosität geschätzt werden [44, 85].

2.2 Ablagerungsbildung

Die ungewollte Bildung von Ablagerungen auf wärme- und stoffübertragenden Oberflächen, auch Fouling genannt, ist generell ein großes Problem in Apparaten zur Wärmeübertragung und Stoffübertragung [86–92]. In der Membrandestillation kann sie eine Verschlechterung der

Trennleistung und der Trennschärfe verursachen, sodass der Permeatstrom verringert wird oder versiegt und die Salzkonzentration im Permeat signifikant zunimmt. So führt die Ablagerungsbildung in der MD neben dem teilweisen oder vollständigen Verstopfen von Membranporen auch zur inneren Benetzung der Poren [32, 36, 93]. Neben der verringerten Prozessleistung verursacht die Ablagerungsbildung dadurch einen steigenden spezifischen Energiebedarf, eine größere erforderliche Membranfläche sowie erhöhte Stillstandszeiten und Reinigungsbedarf [13, 30, 32, 94]. Verglichen mit konventionellen Membranprozessen ist die Ablagerungsbildung in der MD relativ wenig untersucht [32, 93] und schlecht verstanden [13, 30, 93], obwohl bereits im Jahr 2002 eine erste Studie [95] zeigte, dass auch die MD bei der Meerwasserentsalzung anfällig für Ablagerungsbildung sein könnte. Dennoch unterscheidet sich die Ablagerungsbildung in der MD maßgeblich von der in druckgetriebenen Membranprozessen und grundlegend von der in Wärmeübertragern [13, 29, 32].

2.2.1 Mechanismen der Ablagerungsbildung

Eine Kategorisierung der Ablagerungsbildung kann hinsichtlich des Mechanismus erfolgen. Im Folgenden wird zwischen Wärmeübertragungs- und Membranprozessen unterschieden, da für beide Prozessklassen eigene Mechanismen beschrieben werden. Gleichwohl finden in der Membrandestillation gekoppelte Wärme- und Stofftransportprozesse simultan statt.

Mechanismen der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragungsprozessen

Wärmeübertragende Fluide enthalten meist gelöste Stoffe, Partikel oder biologische Organismen, die zu einer unerwünschten Ablagerungsbildung auf den Wärmeübertragungsflächen führen können. Grundsätzlich wird Ablagerungsbildung in Wärmeübertragungsprozessen in die Kategorien Kristallisationsfouling, Partikelfouling, Oberflächenreaktionsfouling (Korrosionsfouling), Reaktionsfouling und Biofouling eingeteilt [92, 96–99], wobei auch jederzeit eine Überlagerung verschiedener Mechanismen stattfinden kann [92, 100].

Das Kristallisationsfouling beschreibt die Ausfällung und Ablagerung von Salzen durch Überschreiten der Sättigungskonzentration. Dies kann durch Änderung der Zusammensetzung oder der Temperatur während des Prozesses geschehen. Auch die Erstarrung einer Flüssigkeit bzw. einer Flüssigkeitskomponente bei Unterschreiten der Schmelztemperatur fällt in diese Kategorie [92, 96, 98, 99].

Partikelfouling resultiert aus der Adsorption von im Wärmeübertragungsmedium suspendierten Teilchen an der Wärmeübertragungsfläche. Je nach Art und Größe der Partikel tritt zudem Sedimentation auf [92, 96–98].

Findet eine chemische Reaktion zwischen der Wärmeübertragungsfläche und den molekularen oder ionischen Bestandteilen der Trägerflüssigkeit statt, woraufhin die Ablagerungsbildung

einsetzt, bezeichnet man diese allgemein als Oberflächenreaktionsfouling [99]. Das Oberflächenreaktionsfouling beinhaltet auch die Ablagerung von Korrosionsprodukten [92, 96–98]. Korrosionsfouling bezeichnet die Ausbildung einer Oxidschicht an der beheizten Oberfläche. Diese ist zwar meist sehr dünn und weist eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf, begünstigt jedoch andere Foulingmechanismen, da die Struktur der Wärmeübertragungsfläche verändert wird [92].

Tritt die Wärmeübertragungsfläche hingegen ohne Veränderung aus der (an ihr stattfindenden) Reaktion, wird dies Reaktionsfouling genannt. Der Belag entsteht dabei durch eine chemische Reaktion im Kern der Prozesslösung oder an der Wärmeübertragungsfläche, welche ausschließlich als Katalysator wirkt [92, 96, 97].

Als Biofouling werden die Ablagerung und das Wachstum von biologischen Organismen und deren Ausscheidungsprodukten bezeichnet. Biofouling ist bei der Verwendung von Wässern aus natürlichen Quellen wie Seen, Flüssen oder den Ozeanen häufig [92, 96, 97].

Unabhängig vom Mechanismus verläuft die Ablagerungsbildung in fünf zumeist aufeinanderfolgenden Schritten: der Induktion, dem Stofftransport, der Bildung und Anhaftung des Belags, dem Abtrag und der Alterung [92, 96–98].

Die Induktionsphase umfasst eine Initiationsphase und eine rauheitskontrollierte Phase, wobei die Bezeichnungen in der Literatur nicht einheitlich sind [99, 101, 102]. Während der Initiationsphase wird der Wärmeübergang zwischen dem Fluid und der sauberen Oberfläche noch nicht durch die Ablagerungsbildung beeinträchtigt [92], da außer beim Partikelfouling eine für die Ablagerungsbildung zunächst notwendige Keimstellenbildung abläuft [98]. Bei den durch die chemische Reaktionskinetik bestimmten Mechanismen des Kristallisationsfoulings und des Reaktionsfoulings nimmt diese Zeitspanne mit zunehmender Oberflächentemperatur ab, da die Übersättigung und/oder Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen (vgl. Abschnitt 2.2.3) [92].

In einer rauheitskontrollierten Übergangsphase kommt es zu ersten Ablagerungen einzelner Partikel, Kristalle oder Mikroorganismen, was die Rauheit der Wärmeübertragungsfläche erhöht und damit den Wärmeübergang verbessert [98, 99].

Der Stofftransport der belagbildenden Komponenten von der Kernströmung zur betrachteten Oberfläche geschieht in den meisten Fällen durch Diffusion oder Sedimentation durch die laminare Flüssigkeitsgrenzschicht [92, 97, 103].

Nachdem der Belagbildner zur Oberfläche transportiert wurde, kommt es zur eigentlichen Ablagerungsbildung, die aufgrund der Anhaftung oder Reaktion der beteiligten Komponenten

stattfindet [92, 96]. Zu den für die Ablagerungsphase relevanten molekularen Wechselwirkungen gehören elektrostatische Kräfte (ungleichnamige Oberflächenladungen), Lifshitz-van-der-Waals-Kräfte (permanente und induzierte Dipolanziehung) und Lewis-Säure-Base-Kräfte (Wechselwirkungen zwischen Elektronendonator und -akzeptor) [99, 104, 105].

Abhängig von Erosions- oder Auflösungserscheinungen kann es zur Abtragung des Belags kommen. Im Allgemeinen müssen hierfür die von der Flüssigkeit auf die Belagschicht ausgeübten Scherkräfte die intermolekularen Kräfte zwischen Belag und Oberfläche überwinden [92, 96, 98], wobei die Auflösung des Belags gewöhnlicherweise nur während einer Reinigung stattfindet [99].

Die Alterung des Belags beginnt gleich nach dessen Ablagerung und überlagert somit auch dessen Abtragung. Während der Alterung verändern sich die chemischen, biologischen und physiologischen Eigenschaften des Belags durch Phasenumwandlungen der Kristallstruktur, Dehydration oder Polymerisation sowie durch das Absterben von Mikroorganismen [92, 99]. Die Alterung des Belags kann sowohl zu seiner Stärkung als auch zu seiner Schwächung führen [98].

Mechanismen der Ablagerungsbildung in Membranprozessen

Die Untersuchung der Ablagerungsbildung in Membranprozessen hat sich hingegen mehr auf die Analyse der Betriebsparameter und Oberflächeneigenschaften konzentriert als auf die grundlegenden Mechanismen und Typen der Ablagerungsbildung [99]. Daher wird die Ablagerungsbildung in Membranprozessen meist durch die Abnahme der Permeatstromdichte und weniger auf Basis eines Belagwiderstands charakterisiert [106]. Die Reduktion des Stofftransportes wird dann wieder einzelnen Mechanismen zugeordnet, welche empirisch beschrieben werden können.

Für die druckgetriebene Filtration geht die Grundform des Verblockungsgesetzes

$$\frac{d^2t}{dV^2} = C \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2.17)$$

auf Hermia [106] zurück und beschreibt die zeitliche Änderung des Volumenstroms in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen sowie den Eigenschaften der Lösung und des Belagbildners, die in den Faktor C eingehen [107]. Ferner dient der Exponent n zur Charakterisierung des tatsächlichen Mechanismus der Stofftransportreduktion und kann Werte von 0 bis 2 annehmen. Eine Übersicht der zugehörigen Ablagerungsmechanismen ist in **Tabelle 2.2** gegeben. In dieser ursprünglichen Form wurde das Verblockungsgesetz für den statischen Betrieb des Membranmoduls (*Dead-End-Filtration*) entwickelt, kann aber nach Srisurichan et al. [85] unter Hinzunahme des Modells der Kuchenfiltration auch für

querangeströmte Systeme (*Cross-Flow-Filtration*) genutzt werden. In diesem Zusammenhang kann das Verblockungsgesetz für querangeströmte Membransysteme gemäß

$$-\frac{d\dot{m}}{dt} = C (\dot{m} - \dot{m}^*) \dot{m}^{2-n} \quad (2.18)$$

angepasst werden, wobei \dot{m}^* die Permeatstromdichte in einem stationären Zustand darstellt [108, 109]. Weiterhin wird in der Literatur [109–111] auch die Überlagerung der einzelnen Mechanismen diskutiert.

Tabelle 2.2: Modellgleichungen des Verblockungsgesetzes nach Hermia mit dem mechanismenspezifischen Parameter n und der Permeatstromdichte der unbeeinträchtigten Membran \dot{m}_0 [106, 111].

Mechanismus	Parameter	Modellgleichung	Phänomen
Filterkuchenbildung	$n = 0$	$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{1}{(C t + 1)^{0,5}}$	Gel- oder Deckschicht auf der Membranoberfläche
Intermediäre Porenverstopfung	$n = 1$	$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{1}{C t + 1}$	Partikel werden auf der Membranoberfläche und auf anderen Partikeln abgesetzt
Porenverengung	$n = 3/2$	$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{1}{(C t + 1)^2}$	Ablagerungen an den inneren Porenwänden durch membrangängige Substanzen
Komplette Porenverblockung	$n = 2$	$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{1}{\exp(C t + 1)}$	Sterische Porenverblockung durch Verschließen der Porenöffnungen der freien Membranoberfläche

Lee et al. [112] betrachteten anhand der Nanofiltration die Filterkuchenbildung und die Porenverblockung als maßgebliche Mechanismen für den Abfall der Permeatstromdichte. Sie argumentierten, dass durch Beläge, die aufgrund der homogenen Kristallisation (vgl. Abschnitt 2.2.3) in der Lösung und einer darauffolgenden Anlagerung an die Membranoberfläche entstehen, ein zusätzlicher Stofftransportwiderstand $R_{n,C}$ verursacht wird, der zusätzlich zum membraneigenen Widerstand $R_{n,M}$ in einer Reihenschaltung berücksichtigt werden kann. Die Reduktion der Permeatstromdichte erfolgt dann gemäß [109, 112]

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} \propto \frac{R_{n,M}}{R_{n,M} + R_{n,C}}. \quad (2.19)$$

Alternativ betrachteten Lee et al. [112] die heterogene Kristallisation (vgl. Abschnitt 2.2.3) an der Membranoberfläche, welche durch das Kristallwachstum nach und nach verblockt wird. Unter der Annahme, dass die Kristalle für den Stofftransport undurchlässig sind, beschreiben sie die Verringerung der Permeatstromdichte

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} \propto \frac{A_{\text{eff}}}{A} \quad (2.20)$$

anhand der Reduktion der effektiven unbelegten Oberfläche A_{eff} im Verhältnis zur Gesamtfläche A [112]. Diese Mechanismen der Kuchenfiltration und der Porenverblockung wurden auch für die Umkehrosmose beschrieben [113].

Auf Basis der Reduktion der effektiven Membranfläche entwickelten Ramezaniapour und Sivakumar [114] ein semi-empirisches Modell zur Beschreibung der Ablagerungsbildung in der Membrandestillation, das neben der eigentlichen Ablagerung auch die Rauheit der Membranoberfläche sowie die Adhäsion der Belagbildner an dieser einbezieht. Die Verringerung der Permeatstromdichte folgt dann eher einer inversen Form der Gompertz-Gleichung der Zeit t

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{A_{\text{eff}}}{A} = \exp(C_1(C_2 \exp(C_3 + t/s)) - C_4) \quad (2.21)$$

mit den Anpassungsparametern C_i als einem exponentiellen Abfall, der für viele andere Membranprozesse beobachtet wurde [114].

2.2.2 Arten der Ablagerungen in der Membrandestillation

Ferner kann eine Kategorisierung der Ablagerungsbildung anhand der belagbildenden Stoffklasse vorgenommen werden. Hierbei wird anorganische, organische und biologische Ablagerungsbildung unterschieden [29, 115]. Als anorganische Ablagerungsbildung wird die Kristallisation oder Ausfällung anorganischer Salze, wie Calciumsulfat und Calciumcarbonat, bezeichnet. Außerdem fallen hierunter auch partikuläre und kolloidale Ablagerungen durch Silikate und Eisenoxide [29, 31, 116]. Organische Ablagerungen entstehen zumeist durch die Adsorption von organischen Verbindungen sowie natürlicher organischer Materie auf der Membranoberfläche. Hierzu zählen beispielsweise Huminsäuren, Proteine und Polysaccharide [29, 31]. Die Ansiedlung und das Wachstum von Mikroorganismen werden als biologische Ablagerungsbildung bezeichnet [29, 31, 92]. Eine Übersicht geben Warsinger et al. [31], Tijing et al. [29], Laqbaqbi et al. [30] und Naidu et al. [28]. Da die Kristallisation von Calciumcarbonat und Calciumsulfat bei der Konzentrierung von Meerwasser die häufigste Form der Ablagerungsbildung ist [18, 117] und zudem das größte Schadenspotenzial aufweist, wird die anorganische Ablagerungsbildung im Folgenden am Beispiel dieser Belagbildner ausführlicher dargestellt.

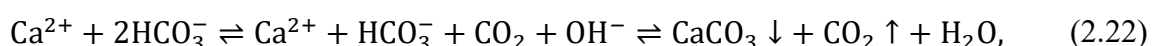
Anorganische Ablagerungsbildung

Die anorganische Ablagerungsbildung bezeichnet den Prozess der Ablagerung von aus der Lösung ausfallenden Mineralen und beinhaltet sowohl die Kristallisation als auch Transportmechanismen [29]. Bei der anorganischen Ablagerungsbildung (engl. *scaling*) werden drei Untergruppen unterschieden: Ablagerungsbildung durch alkaline und nichtalkaline sowie partikuläre Spezies [29, 31], die durch die Überschreitung der jeweiligen Löslichkeitsgrenze auftreten können [92, 118]. Alkaline Ablagerungsbildung beruht auf der Kristallisation basisch wirkender Salze, wie Calciumcarbonat CaCO_3 , die durch ihre Ausfällung den pH-Wert der Lösung verändern. Nichtalkaline Salze hingegen können gelöst oder gefällt werden, ohne dass eine signifikante Änderung des pH-Wertes eintritt [31]. Ein prominenter Vertreter dieser Untergruppe ist das Calciumsulfat CaSO_4 . Ungeladene Moleküle, wie partikuläre Silikate, sind im Allgemeinen weniger löslich, da sie weniger oder keine Ionenladungen besitzen, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen mit polaren Wassermolekülen interagieren können, was der Löslichkeit generell zuträglich wäre [31].

Grundsätzlich wird die Übersättigung einer potenziell ausfallenden Spezies zum einen durch die Temperatur und zum anderen durch die Zusammensetzung der Lösung bestimmt. In der MD wird daher die Übersättigung hauptsächlich durch die mit der Verdunstung des Wassers einhergehende Konzentrationsänderung sowie durch die Veränderung der Temperatur beeinflusst. Zusätzlich zu den Konzentrations- und Temperaturprofilen entlang des Strömungsweges bewirken Polarisationsphänomene eine an der Membranoberfläche höhere Konzentration als im Kern der Strömung, womit auch die Übersättigung und damit die Neigung zur Ablagerung an der Membranoberfläche zunehmen [30]. Andererseits nimmt die Löslichkeit invers löslicher Salze mit steigender Temperatur der Lösung ab. Da aufgrund der Temperaturpolarisation je nach Konfiguration mehr oder weniger stark verringerte Temperaturen an der zulaufseitigen Membranoberfläche vorliegen, wird die Kristallisation invers löslicher Salze im wärmeren Strömungskern begünstigt, während normal lösliche Salze an der kühleren Membranoberfläche ausfallen können [30].

Calciumcarbonat als alkaliner Belagbildner

Calciumcarbonat CaCO_3 ist die häufigste belagbildende Verbindung, da sie in vielen natürlichen Wässern wie Grund-, Brack- und Meerwasser anzutreffen ist. In der Meerwasserentsalzung ist Calciumcarbonat allgegenwärtig und tendenziell eine der ersten Verbindungen, die aufgrund der Konzentration ihren Sättigungszustand erreicht [31]. Oft entsteht Calciumcarbonat durch den Zerfall von Hydrogencarbonationen und der anschließenden Reaktion mit Calciumionen gemäß



wobei das entstehende Kohlenstoffdioxid CO_2 aus der Lösung desorbiert [35, 119]. Dennoch ist Calciumcarbonatbildung komplexer als diese einfache Gleichung impliziert, da im gesamten Carbonatsystem diverse Teilreaktionen ablaufen [120] und durch Druck, Temperatur und gelöste Komponenten erheblich beeinflusst werden [120, 121]. So führen geringere Drücke und höhere Temperaturen (als der Umgebungszustand) generell zur Desorption gelöster Gase [122]. Da hierdurch der pH-Wert der Lösung ansteigen kann, nimmt auch das Risiko der Kristallisation zu (vgl. **Abbildung A.1**) [123, 124]. Außerdem weist Calciumcarbonat eine inverse Löslichkeit auf, sodass die Ablagerungsbildung auch direkt durch hohe Temperaturen begünstigt wird [121].

Calciumcarbonat tritt neben amorphen Strukturen in den Kristallmodifikationen Aragonit, Calcit und Vaterit auf [31, 35, 121]. Calcit ist in einem weiten Temperatur- und Druckbereich die stabilste Modifikation und wird begünstigt zwischen 40 °C und 50 °C gebildet. Während Vaterit hauptsächlich bei besonders hohen Calciumkonzentrationen ausfällt und sonst metastabil ist, begünstigen erhöhte Temperaturen [125], pH-Werte und Konzentrationen von divalenten Kationen [121, 126–128] sowie Natriumchlorid [129, 130] die Bildung von Aragonit gegenüber Calcit [131]. So fördern insbesondere auch die hohen Magnesiumgehalte in Meerwasser und Meerwasserkonzentraten die Nukleation von Aragonit [125, 126, 132–134].

Weiterhin ist die Ablagerungsbildung alkaliner Salze auch von anderen Faktoren, wie der Wärmestromdichte, dem Konzentrationsfaktor, der Verweilzeit und den Strömungsbedingungen abhängig [31, 35].

Es ist zu betonen, dass die Ablagerungsbildung durch Calciumcarbonat in MD-Prozessen gewöhnlich nur bei hohen Übersättigungen beobachtet werden kann. Gleichwohl reduziert die mikroporöse Membran die Induktionszeit der Nukleation von Kristalliten erheblich [31, 123, 135].

Gryta [136, 137], Karakulski und Gryta [124] sowie Karakulski et al. [138] untersuchten die Ablagerungsbildung von Calciumcarbonat in der Direktkontaktmembrandestillation und stellten eine Porenverstopfung der Kapillarmembranen sowie deren Benetzung durch die Zulauflösung fest. Daneben beobachteten sie einen stetigen Abfall der Permeatstromdichte bei gleichzeitig abnehmender Konzentration des Hydrogencarbonats HCO_3^- , was auf die Bildung alkaliner Ablagerungen zurückgeführt wurde [35]. Verstärkt wurde die Ablagerungsbildung durch erhöhte Temperaturen, was mit der geringeren Löslichkeit und einer höheren Zerfallsrate des Hydrogencarbonats erklärt wurde. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Überströmungsgeschwindigkeit der Prozesslösung die Morphologie des Calciumcarbonatbelags deutlich beeinflussen kann, da bei kleinen Fließgeschwindigkeiten (kleine Reynolds-Zahlen) größere Kristalle wuchsen und eine kompaktere Belagschicht gebildet wurde [31, 35].

In einer Untersuchung der Kinetik der Calciumcarbonatbildung in der Direktkontaktmembrandestillation von konzentriertem Meerwasser mithilfe der dynamischen Lichtstreuung wiesen Curcio et al. [123] nach, dass die Anwesenheit der Membran die Induktionszeit der Kristallisation verringerte und somit die Ablagerungsbildung begünstigte, was zu einer Verringerung des Permeatstroms sowie zum Verlust der Triebkraft führte. Weiterhin stellten sie fest, dass durch die der Lösung zugegebene natürliche organische Materie (Huminsäuren) eine kinetische Limitierung der beobachteten Kristallisation stattfand, was in verlängerten Induktionszeiten sowie langsameren Wachstumsgeschwindigkeiten resultierte [123].

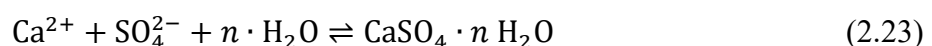
Guillen-Burrieza et al. [139] untersuchten den intermittierenden Betrieb einer solarbeheizten Membrandestillationsanlage mit natürlichem Meerwasser. Als erstes Zeichen der Ablagerungsbildung konnten sie eine Abnahme des Kontaktwinkels der Membran im zeitlichen Verlauf erkennen und wiesen später MgSiO_3 , MgCO_3 und CaCO_3 auf der Membranoberfläche nach. Zudem konnten sie eine Veränderung der Membrankenngrößen feststellen, die zu einer Verringerung der Gasdurchlässigkeit und teilweise auch der mechanischen Stabilität führte [139].

Dem entgegen stehen die Beobachtungen von He et al. [140], die feststellten, dass eine reine Calciumcarbonatlösung nicht zu einer Beeinträchtigung des untersuchten Direktkontaktmembrandestillationsprozesses führte, was von Nghiem und Cath [38] bestätigt werden konnte. Erklärt wurde dieser unerwartete Effekt der zu vernachlässigenden Calciumcarbonatkristallisation an der Membran durch eine spontan ablaufende homogene Nukleation und eine schnelle Fällungsrate des Calciumcarbonats. Es zeigte sich, dass Fremdionen und andere Unreinheiten für die Verringerung der Permeatstromdichte bedeutend sein können [31]. Zudem schlossen sie, dass das während der Kristallisation entstehende Kohlenstoffdioxid das Carbonatgleichgewicht zu kleinen pH-Werten verschoben hatte, sodass die weitere Kristallisation limitiert wurde [140].

Insbesondere die gemeinsame Fällung von Calciumcarbonat und Calciumsulfat sowie anderer Salze, die in natürlichen Multikomponentensystemen vorkommen, erhöht die Komplexität der Untersuchung und Vorhersage der Ablagerungsbildung, wobei systematische Studien zur gemeinsamen Fällung fehlen [31, 131, 141].

Calciumsulfat als nichtalkaliner Belagbildner

Calciumsulfat CaSO_4 ist der bekannteste Vertreter der nichtalkalinen Belagbildner und kann gemäß der Reaktion



in den Modifikationen Gips (Dihydrat: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bassanit (Hemihydrat: $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) und Anhydrit (wasserfrei: CaSO_4) auftreten [131, 141, 142]. Im Unterschied zum Carbonation CO_3^{2-} ist das Sulfation SO_4^{2-} in einem weiten pH-Bereich stabil [131], weshalb durch die Dissoziation von Calciumsulfat in der Regel keine Änderung des pH-Wertes eintritt (vgl. **Abbildung A.2**). Bis zu einer Temperatur von 110 °C fällt Calciumsulfat üblicherweise zunächst als Dihydrat aus [131], wobei oberhalb von 40 bis 45 °C aus thermodynamischer Sicht eine Umwandlung zum stabileren Anhydrit erfolgen kann [131, 142]. Aufgrund einer kinetischen Hemmung findet die Keimbildung von Anhydrit aus der Lösung erst bei deutlich erhöhter Temperatur vermehrt statt [143]. Die Kristallisation von Bassanit und Anhydrit wird daher erst ab Temperaturen von 98 °C beobachtet [141]. Neben der Temperatur haben auch Druck und im umgebenden Medium gelöste Stoffe einen Einfluss auf die Ausbildung und Umwandlung der Kristallmodifikation. Insbesondere auch die Löslichkeit von Calciumsulfat ist stark von der Interaktion mit anderen in der Lösung vorliegenden Ionen abhängig [144]. Darüber hinaus bestimmt die Kinetik der Kristallisation sowie das Übersättigungsverhältnis die Struktur der Kristalle. So dominiert die heterogene Kristallisation bei geringen Übersättigungen, was zu nadelartigen Gipskristallen führt, während bei hohen Übersättigungen aus der Lösung ausfallende plättchenförmige Gipsstrukturen beobachtet wurden [29].

He et al. [94] verglichen Berechnungen zur Übersättigung von Anhydrit und Gips in einem Modell der Direktkontaktmembrandestillation und zeigten, dass Anhydrit stets stärker übersättigt vorlag als Gips. Dies beruhte maßgeblich auf der im Vergleich zum Gips deutlich ausgeprägteren Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Anhydrit. Dennoch wiesen sie mittels Röntgendiffraktion ausschließlich Gipsbeläge nach [94].

Gryta [142] zeigte, dass die Kristallisation von Calciumsulfat zu einer stetigen graduellen Verringerung der Permeatstromdichte führt. Dies konnte er mit der Bildung einer Belagschicht auf der Membran und dem Verstopfen der Membranporen erklären. Weiterhin stellte er fest, dass die nadel- und plattenartige Kristallbildung in Membranporen dazu führte, dass die Membran beschädigt wurde. Dies führte zur Porenenetzung und unterband die weitere Verwendung der Membran [142]. Antony et al. [119] argumentierten daher, es sei sinnvoll, die Betriebsparameter so zu wählen, dass die Kristallisation von Calciumsulfat nicht eintritt. Darüber hinaus können auch dem MD-Modul vorgeschaltete Filter die Ablagerungsbildung durch Calciumsulfat vermindern [94, 145].

Nghiem und Cath [38] konnten dagegen nachweisen, dass die Induktionszeit der Calciumsulfat-kristallisation insbesondere von der Zusammensetzung und der Temperatur der Lösung abhängt. Da die Induktionszeit bis zu 2 Tage betrug, schlossen sie, dass in diesem Zeitraum sinnvolle Strategien zur Vermeidung der Ablagerungsbildung angewandt werden können [38].

Ge et al. [146] untersuchten die Ablagerungsbildung und Porenbenetzung durch Calciumsulfat in der Direktkontaktmembrandestillation zur Konzentration eines Umkehrosmoseretentats. In ihren Experimenten trat keine Kristallisation unterhalb eines Konzentrationsfaktors von 3,5 ($S \approx 160 \text{ g/kg}$) auf, was sie mit der erhöhten Löslichkeit des Calciumsulfats bei hohen Ionenstärken begründeten. Bei höheren Konzentrationen wurde bei höherer Temperatur ein plättchenförmiger Belag identifiziert, während bei niedrigerer Temperatur nadelartige Strukturen an vereinzelt Plättchen wuchsen [146]. Neben einer Verringerung der Permeatstromdichte stellten sie auch einen erheblichen Grad der Porenbenetzung fest, die zur Verunreinigung des Permeats führte. Neben der Verschmutzung der Membran beobachteten sie auch die Verblockung des Moduleinlasses der Zulaufleitung [146].

Partikuläre Belagbildner

Obwohl der Einfluss größerer Partikel mit modernen Filtrationstechnologien bekämpft werden kann, ist kolloidale oder partikuläre Ablagerungsbildung ein allgegenwärtiges Risiko bei der Behandlung vieler natürlicher Wässer. Da die Art der Partikel je nach Wasserquelle (und bei Oberflächenwasser je nach Saison) erheblich differiert, werden oft vorgeschaltete Kassettenfilter eingesetzt. Im Vergleich zu Meerwasser ist die Neigung zur Bildung partikulärer Ablagerungen insbesondere bei Grund- und Flusswasser erhöht, wobei die belagbildenden Substanzen beispielsweise Ton, Schlamm, Schutt und Silikate beinhalten [31].

Silikate sind Salze der Kieselsäure, welche auch als kolloidales, partikuläres und gelöstes Siliciumdioxid SiO_2 (engl. *silica*) vorkommen. Insbesondere Letzteres kann aufgrund von Temperatur- und pH-Wert-Schwankungen in Abhängigkeit der Übersättigung polymerisieren. Allgemein ist gelöstes Silica im Bereich neutraler pH-Werte (und in Meerwasser bei bis zu pH-Wert von 8,5) eher ungeladen, was ebenso wie die erhöhten Temperaturen im MD-Prozess die Neigung zur Polymerisation verringert [117]. Neben den polymerisierenden Kolloiden oder gel-ähnlichen Siliciumdioxidbelägen kann es bei erhöhten pH-Werten auch zur Reaktion mit Calcium-, Eisen-, Magnesium- oder Aluminiumionen kommen, wodurch Tonminerale kristallisieren [119]. Silikathaltige Beläge sind typischerweise schwer zu entfernen [31, 147].

Weiterhin kann partikuläre Ablagerungsbildung auch durch Eisenverbindungen, wie Oxide oder Hydroxide, verursacht werden. Eisenverbindungen lösen sich meist durch Korrosionsmechanismen im Speisewasser, können jedoch auch – je nach Wasserquelle – natürlich vorkommen [29, 31, 148, 149]. Im Vergleich zu anderen belagbildenden Substanzen kann das Auftreten von Eisenoxiden bei geeignetem Systemdesign in der Membrandestillation als unwahrscheinlich angesehen werden [31, 148].

Organische Ablagerungsbildung

Adsorbieren gelöste oder kolloidale organische Verbindungen auf der Membranoberfläche, wird dies als organische Ablagerungsbildung bezeichnet. Organische Verbindungen können beispielsweise Huminsäuren, Proteine, Polysaccharide und Carbonsäuren sein. Zusammenfassend werden diese Stoffgruppen auch als natürliche organische Materie bezeichnet. Die spezifischen Adsorptionsmechanismen beruhen auf chemischer Affinität und elektrostatischen wie auch hydrophoben Anziehungen. Generell wird die Ablagerungsbildung von natürlicher organischer Materie auch vom pH-Wert, der Ionenstärke, der Konzentration von mono- und divalenten Ionen, der Membranstruktur und -oberfläche und den Betriebsbedingungen beeinflusst.

Oftmals werden Huminsäuren als Modellsubstanz für die Untersuchung der Ablagerungsbildung von natürlicher organischer Materie eingesetzt. Mit zunehmendem pH-Wert tragen sie vermehrt negative Ladungen [150], adsorbieren daher vornehmlich bei geringen pH-Werten auf ungeladenen hydrophoben Membranoberflächen [29, 30, 151].

Srisurichan et al. [85, 152] untersuchten die Ablagerungsbildung von Huminsäuren in Abhängigkeit von pH-Wert, Ionenstärke und der Konzentration divalenter Ionen. Sie konnten keinen maßgeblichen Einfluss der Ionenstärke feststellen, bemerkten jedoch die Koagulation von Huminsäuren, sobald die Konzentration des zugegebenen Calciums eine kritische Koagulationskonzentration überschritt [29, 30, 85, 152]. Zudem kam es bei geringen pH-Werten zu einer verringerten elektrostatischen Abstoßung zwischen einzelnen Huminsäuremolekülen, sodass größere Aggregate [29] und eine kompaktere Belagschicht entstanden [153]. Khayet und Mengual [154, 155] beobachteten, dass sowohl die Konzentration von Huminsäuren, der pH-Wert als auch die Prozesstriebkraft auf die Ablagerungsbildung einwirken. Sie konnten keinen Einfluss der Ionenstärke und im Gegensatz zu Srisurichan et al. [152] auch keinen Einfluss der Calciumkonzentration feststellen [154]. Auch wird beschrieben, dass die Porenbenetzung durch die Adsorption organischer Materie auf der hydrophoben Membran beschleunigt stattfindet [156, 157].

Andere organische Substanzen können je nach Stoffeigenschaften ebenfalls zu einer starken (Proteine) oder zu einer vernachlässigbaren (Alginsäuren) Ablagerungsbildung führen [157]. Gryta et al. [158] konnten zeigen, dass durch eine geeignete Vorbehandlung die Ablagerungsbildung durch Proteine erheblich reduziert werden kann.

Im Fokus dieser Arbeit steht insbesondere die anorganische Ablagerungsbildung, weshalb an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur zu organischen Belagbildnern [28–31, 118, 153, 159] verwiesen wird.

Biologische Ablagerungsbildung

Biologische Ablagerungsbildung oder Biofouling bezeichnet einen Vorgang, in dem Mikroorganismen (oder andere biologische Spezies) die Membranoberfläche kolonialisieren und dort wachsen. Im Allgemeinen wird das Wachstum von Mikroorganismen durch die hohen Salzgehalte und Temperaturen limitiert [160, 161], sodass für die MD eine geringere Beeinträchtigung erwartet wird [29, 31]. Nichtsdestotrotz ist bekannt, dass extremophile (thermophile oder halophile) Bakterien auch unter widrigen Umständen gedeihen können [160–162]. Darüber hinaus fällt die Temperatur in MD-Modulen entlang des Strömungsweges von 70 bis 80 °C (Zulauf Eintritt) bis auf 20 bis 30 °C ab, sodass im kühleren Teil des Membranmoduls durchaus geeignete Bedingungen herrschen können [29].

Im Allgemeinen wird die biologische Ablagerungsbildung in mehreren Schritten beschrieben [161]. Damit ein geeignetes Substrat vorliegt, müssen zuerst organische Komponenten an der Membranoberfläche adsorbieren. Danach siedeln sich die ersten Mikroorganismen an, die dann wiederum eine extrazelluläre Matrix ausscheiden, sodass sie die Haftung für sich und andere Bakterien in einem Biofilm gewährleisten können. Der Betrieb der MD wird dann zum einen durch die Benetzung der Membranporen beeinträchtigt, da die extrazelluläre Matrix amphiphile Eigenschaften aufweist [29, 30, 161, 163]. Zum anderen können Bakterien und deren extrazelluläre Matrix die Poren teilweise oder vollständig blockieren, sodass der Stofftransport von Wasser zur Dampf-Flüssig-Phasengrenze verringert ist. Ein Schätzwert für die Reduktion der Diffusionsrate von Wasser in Biofilmen beträgt 15 % [31]. Darüber hinaus entsteht eine hydrodynamisch stagnierende Schicht an der Membranoberfläche, welche zu erhöhter Temperaturpolarisation führt, sodass sowohl Wärme- als auch Stofftransportwiderstände induziert werden [161].

Krivorot et al. [161] untersuchten neben dem Einfluss der biologischen Fracht den Einfluss der Zulauftemperatur von Meerwasser auf die Ablagerungsbildung und stellten fest, dass in allen Versuchen nach 19 Tagen Mikroorganismen die Membranoberfläche besiedelt hatten, die jedoch nur einen geringen Abfall der Permeatstromdichte bewirkten. Dies wurde auch auf den im Vergleich zu anderen Abwässern geringeren Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff im untersuchten Meerwasser zurückgeführt [161].

Gryta [160] konnte zeigen, dass sehr hohe Temperaturen und Salzkonzentrationen das Wachstum von Bakterien wirksam unterbinden können. Hierzu waren jedoch Salzgehalte von 300 g/kg und eine Temperatur von 90 °C notwendig. Weiterhin stellte er fest, dass manche Bakterien durch die Membran permeieren und somit das Permeat kontaminieren können. Verglichen mit anderen Membranverfahren konnte gezeigt werden, dass die Neigung zur biologischen Ablagerungsbildung in MD-Systemen erheblich geringer ist [160].

In realen MD-Prozessen ist eine Überlagerung verschiedener Ablagerungsmechanismen durch unterschiedliche Verbindungen wahrscheinlich. So führt die Adsorption von natürlicher organischer Materie an der Membranoberfläche erst zu einer Nährstoffquelle für kolonialisierende Mikroorganismen. Weiterhin lagern sich Partikel und Kristalle an der Membranoberfläche und in den Membranporen an, sodass an diesen Stellen potenzielle Wachstumsstellen für Bakterien entstehen. Umgekehrt können in einem Biofilm weitere Substanzen akkumulieren und verschärfen somit die Ablagerungsbildung [29].

2.2.3 Ablagerungsbildung durch Kristallisation an Membranen

Im Folgenden wird das Kristallisationsfouling von Salzen, die bei den Prozessbedingungen übersättigt vorliegen, auf Membranen näher betrachtet und die fünf Schritte Nukleation, Stofftransport, Einbaureaktion, Abtrag und Alterung werden beschrieben. Dabei werden die Theorien zur Keimbildung und zum Kristallwachstum detailliert betrachtet.

Kristallisation in einer Lösung beschreibt im Allgemeinen den Phasenwechsel eines gelösten Stoffes aus einer übersättigten Lösung in den festen, kristallinen Zustand [164]. Kristalle bilden in der Regel sehr gleichförmige Strukturen, die jedoch durch andere Substanzen zum Teil erheblich gestört werden können [165].

Übersättigung

Grundlegende Voraussetzung für die Kristallisation ist das Vorliegen einer Übersättigung der betrachteten Spezies in der Lösung. Hierzu muss das jeweilige Löslichkeitsprodukt überschritten werden, was durch Zunahme der Konzentration oder Änderung des Drucks bzw. Temperatur geschehen kann [165]. Das Übersättigungsverhältnis Ω der Verbindung i

$$\Omega_i = \frac{a_i}{a_i^*} \quad (2.24)$$

kann als Verhältnis der Ionenaktivität bezogen auf die Ionenaktivität im Gleichgewichtszustand der Komponente definiert werden [165, 166]. Um die Neigung eines Systems zur Ablagerungsbildung anorganischer Verbindungen abzuschätzen, existieren für komplexere Mehrkomponentenlösungen zahlreiche Indizes, die vielfach auf empirischen Zusammenhängen der Löslichkeit oder der Dissoziationskonstante beruhen [121].

Keimbildung

Das Vorhandensein der übersättigten Lösung allein reicht jedoch nicht aus, um eine Kristallisation zu bewirken. Die Keimbildung ist der erste Schritt der Kristallbildung durch Phasenumwandlung. Liegen vor dem Einsetzen der Keimbildung noch keine arteigenen Kristalle im System vor, müssen zunächst Primärkristalle gebildet werden. Sind die

Komponenten der auskristallisierenden Phase sehr stark übersättigt, kann es zur spontanen homogenen Nukleation ohne Beteiligung artfremder Oberflächen kommen. Hingegen tritt bei geringerer Übersättigung zumeist die durch artfremde Oberflächen begünstigte heterogene Nukleation auf. Gegenüber der Primärkeimbildung wird die durch das Vorhandensein von Kristallen induzierte Keimbildung als sekundäre Nukleation bezeichnet, für die lediglich eine relativ geringe Übersättigung erforderlich ist [165, 167].

Klassische Nukleationstheorie

Laut der klassischen Nukleationstheorie unter anderem nach Gibbs [168], Volmer [169] sowie Becker und Döring [170] beruht die der homogenen Kristallisation zugrunde liegende Änderung der freien Enthalpie ΔG_{hom}

$$\Delta G_{\text{hom}} = 4 \pi r^2 \gamma_{\text{CL}} - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta \mu}{V_{\text{m}}} \quad (2.25)$$

zu einem Anteil auf der Oberflächenänderung ($\propto r^2$) beim Wachsen des Kristallkeims und zum anderen auf der Änderung des Volumens ($\propto r^3$). Dabei ist $\Delta \mu$ die Änderung des chemischen Potentials und beschreibt maßgeblich die Übersättigung, V_{m} ist das molare Volumen der sich bildenden Kristallphase, γ_{CL} die Grenzflächenenergie zwischen gebildetem Kristallkeim und der Lösung und r der Radius eines sphärischen Keims. **Abbildung 2.3 a)** zeigt die Änderung der freien Enthalpie als Funktion des Keimradius. Da das Kristallwachstum nur unter einer Verringerung der Gesamtenthalpie erfolgen kann, sind Keime mit einem kleineren als dem kritischen Radius r^* instabil und lösen sich wieder auf, wohingegen größere Keime in der Lösung verweilen und wachsen können [144, 165, 167].

Die Keimbildungsrate J ergibt sich damit aus der Dichte an Keimen, die den kritischen Radius übersteigen und folgt dann typischerweise einem Arrhenius-Ansatz

$$J \propto \exp\left(\frac{-\Delta G}{k_{\text{B}} T}\right) = \exp\left(\frac{-16 \pi \gamma_{\text{CL}}^3 V_{\text{m}}^2}{3 k_{\text{B}}^3 T^3 \ln(\Omega)}\right) \quad (2.26)$$

mit der Temperatur T , dem Übersättigungsverhältnis Ω , der Grenzflächenenergie γ_{CL} und der Boltzmann-Konstante k_{B} [165, 167].

Beim Vorhandensein einer artfremden festen Oberfläche können Ionencluster, die aus der lokalen Aufkonzentrierung der miteinander wechselwirkenden Ionen resultieren, an diese adsorbieren, wodurch die Energiebarriere der dann heterogen induzierten Nukleation deutlich reduziert wird. Dieser Zusammenhang kann nach Volmer [169] gemäß

$$\Delta G_{\text{het}} = \phi \Delta G_{\text{hom}} \quad (2.27)$$

angegeben werden [144, 165, 171–173]. Es ist bekannt, dass $\phi < 1$ gemäß

$$\phi = \frac{[2 + \cos(\theta_{CS})] \cdot [1 - \cos(\theta_{CS})]^2}{4} \quad (2.28)$$

maßgeblich durch den Kontaktwinkel θ_{CS} bestimmt wird (vgl. **Abbildung 2.3 b**) [167, 171–174], wobei für den Kontaktwinkel θ_{CS} des Kristallkeims auf der fremden Oberfläche in der Lösung

$$\cos(\theta_{CS}) = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{CS}}{\gamma_{CL}} \quad (2.29)$$

gilt [171, 173].

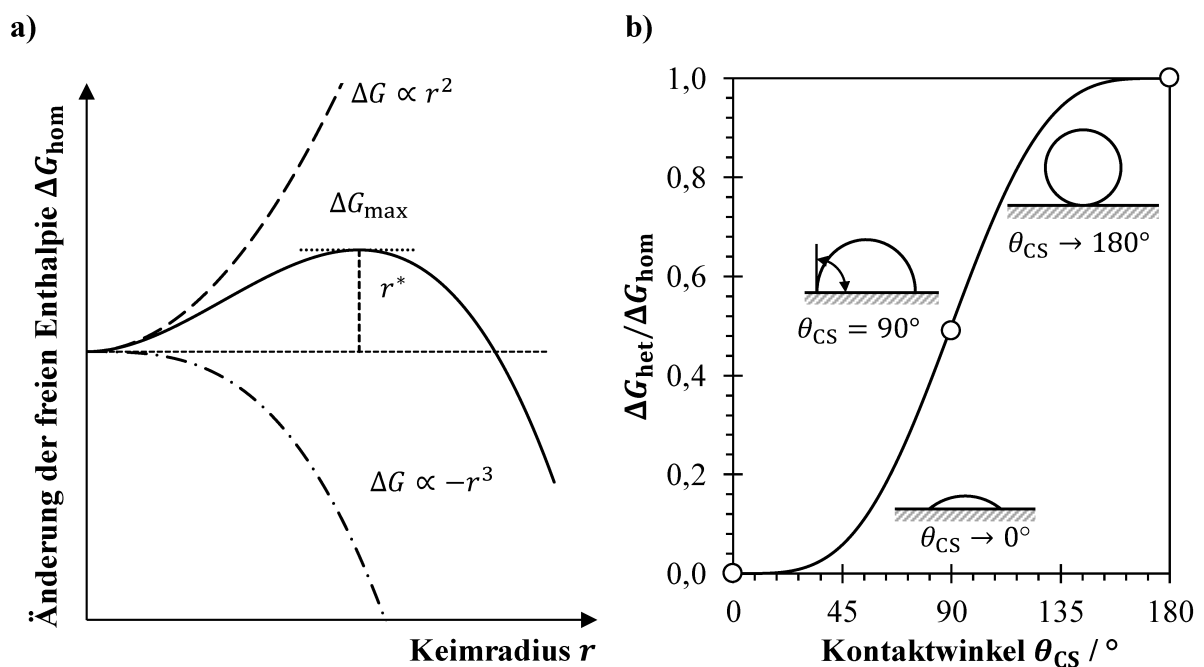


Abbildung 2.3: Änderung der freien Enthalpie bei der Keimbildung: a) Oberflächen- und Volumenbeitrag zur Änderung der freien Keimbildungsenthalpie und b) Einfluss des Kontaktwinkels θ_{CS} zwischen Kristallkeim und einer artfremden Oberfläche auf die freie Keimbildungsenthalpie.

Im Umkehrschluss führt dies dazu, dass jede artfremde Oberfläche, deren Kontaktwinkel zum sich bildenden Kristallkeim kleiner als 180° ist, die Nukleation begünstigt. Dies ist also auch für hydrophobe Polymermembranen der Fall [174, 175].

Die Induktionszeit der Nukleation beginnt ab dem Zeitpunkt der Entstehung der Übersättigung und beschreibt eine Zeitperiode, in der noch keine Auswirkungen der Kristallisation erkennbar sind. Sie ist die Summe einer Relaxationszeit zum Einstellen eines quasi-stationären Nukleationsgleichgewichts, einer Zeit der Initialisierungsphase, die zum Formen eines stabilen

Nukleus notwendig ist, und der Zeit, die ein Kristall benötigt, um auf eine detektierbare Größe heranzuwachsen. Die Induktionszeit ist jedoch auch vielen externen Einflüssen unterworfen, sodass sie keine fundamentale Eigenschaft eines Systems darstellt, vielmehr ist sie in jedem Fall separat zu bestimmen [165].

Nach einfachen Annahmen ist die Induktionszeit antiproportional zur Keimbildungsrate J

$$t_{\text{ind}} \propto \frac{1}{J} \propto \exp\left(\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

und lässt sich ebenfalls anhand eines Arrhenius-Ansatzes darstellen. Für eine detaillierte Betrachtung sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur [165, 171] verwiesen.

Nukleation an mikroporösen Membranen

Der klassische Modellansatz der heterogenen Nukleation setzt eine glatte Substratoberfläche voraus (vgl. **Abbildung 2.4 a**). Der sich an einer Membran bildende Kristall wird jedoch auch entscheidend von der Morphologie der Membranoberfläche beeinflusst. So wirkt sich neben den energetischen Oberflächeneigenschaften, wie dem Kontaktwinkel θ_{CS} bzw. den spezifischen freien Oberflächenenergien γ_{SL} , γ_{CL} und γ_{CS} , auch die Porosität der Membran ε_{M} an der Grenzfläche zwischen Kristall und Substrat auf die Nukleation aus. Wie oben beschrieben, begünstigt die Membran wie jede artfremde Oberfläche die Kristallisation, da sie die Energiebarriere der Nukleation absenkt [174]. Curcio et al. [135] untersuchten diesen Einfluss genauer und betrachteten geometrische Abhängigkeiten, wie sie in **Abbildung 2.4 b** dargestellt sind. Die Änderung der freien Enthalpie (vgl. Gleichung (2.25)) muss dann gemäß

$$\begin{aligned} \Delta G = & 2 \pi r^2 \gamma_{\text{CL}} [1 - \cos(\theta_{\text{CS}})] + \varepsilon_{\text{M}} [1 + \cos(\theta_{\text{CS}})] \\ & - \pi r^2 \sin^2(\theta_{\text{CS}}) (1 - \varepsilon_{\text{M}}) (\gamma_{\text{SL}} - \gamma_{\text{CS}}) \\ & - \frac{\pi r^3}{3} [1 - \cos(\theta_{\text{CS}})]^2 [2 + \cos(\theta_{\text{CS}})] \frac{\Delta \mu}{V_{\text{m}}} \end{aligned} \quad (2.31)$$

modifiziert werden [135, 174].

Die Energiebarriere der heterogenen Nukleation an der Membran ergibt sich damit zu

$$\frac{\Delta G_{\text{het}}}{\Delta G_{\text{hom}}} = \frac{[2 + \cos(\theta_{\text{CS}})] \cdot [1 - \cos(\theta_{\text{CS}})]^2}{4} \cdot \left[1 - \varepsilon_{\text{M}} \frac{[1 + \cos(\theta_{\text{CS}})]^2}{[1 - \cos(\theta_{\text{CS}})]^2} \right]^3 \quad (2.32)$$

und wird neben kleineren Kontaktwinkeln auch durch eine zunehmende Porosität verringert [135, 174, 176].

Die Porosität ε_{M} ist ein Schlüsselparameter der Membran (vgl. Abschnitt 2.1.4). Eine hohe Porosität trägt zur hohen Permeatstromdichte bei, da sie zum einen den Stofftransport

begünstigt und zum anderen die Wärmeleitung verringert. Jedoch zeigen die vorstehenden Ausführungen, dass eine erhöhte Membranporosität auch die Kristallisation an der Membranoberfläche begünstigt, da die Energiebarriere der Nukleation – abhängig vom Kontaktwinkel an der Membran – verringert wird. Im Sinne einer möglichst hohen Energiebarriere an der Membranoberfläche würde also neben der Hydrophobizität eine weniger poröse Membran benötigt. Dies steht der Anforderung an eine hohe Permeatstromdichte diametral entgegen.

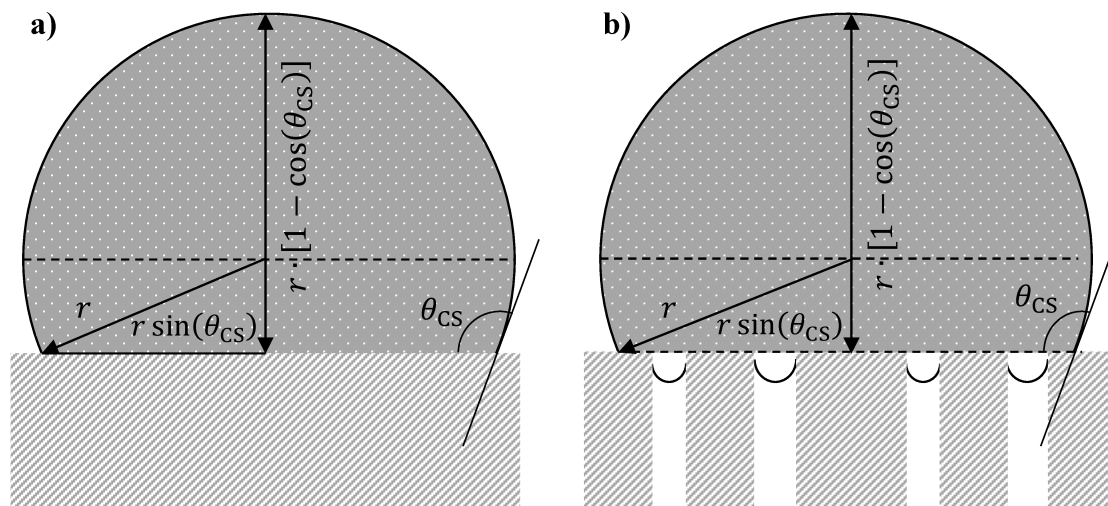


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Geometrie eines kugelförmigen Keims mit dem Radius r auf einer a) glatten Oberfläche und b) porösen Membran (angelehnt an [174]).

Neben der spezifischen Oberflächenenergie, die den Kontaktwinkel beeinflusst, und der Porosität der Oberfläche der Membran spielt ebenfalls die Rauheit der Membranoberfläche eine Rolle bei der Nukleation, da auch sie den Kontaktwinkel maßgeblich beeinflussen kann.

Da das von der Young-Gleichung (vgl. Gleichung (2.29)) beschriebene Kräftegleichgewicht an der Phasengrenzlinie so nur für feste, ideal glatte und chemisch homogene Oberflächen gültig ist, wird für raue Oberflächen ein abweichendes Benetzungsverhalten beschrieben. Hierbei werden, wie in **Abbildung 2.5** dargestellt, zwei verschiedene Benetzungszustände unterschieden. Der Kontaktwinkel θ_{CS} wird nach Wenzel [177] gemäß

$$\cos(\theta_{CS}) = \frac{A_{\text{eff}}}{A_0} \cos(\theta_{0,CS}) \quad (2.33)$$

und nach Cassie und Baxter [178] gemäß

$$\cos(\theta_{CS}) = \frac{A_{\text{eff}}}{A_0} \cos(\theta_{0,CS}) + \left(\frac{A_{\text{eff}}}{A_0} - 1 \right) \quad (2.34)$$

für hydrophile Oberflächen geringer als der Kontaktwinkel auf der unstrukturierten Oberfläche $\theta_{0,CS}$, während er für hydrophobe Oberflächen zunimmt [174]. Der Benetzungszustand nach

Wenzel [177] beschreibt die vollständige Benetzung der durch Rauheiten gegebenen Kavitäten (vgl. **Abbildung 2.5 a**) und kommt einer Vergrößerung der Kontaktfläche um den Faktor $A_{\text{eff}}/A_0 > 1$ gleich, wobei A_{eff} die benetzte Kontaktfläche und A_0 die projizierte Fläche der geraden Oberfläche ist [179].

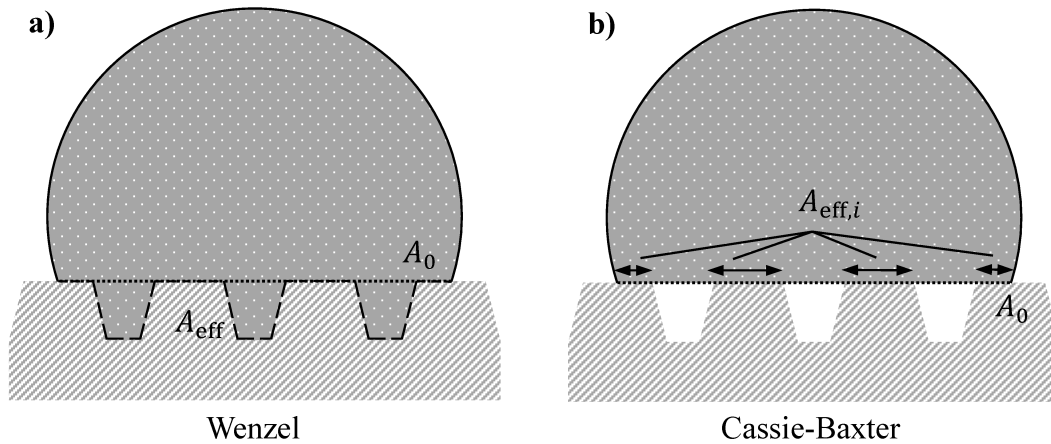


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der zwei möglichen Benetzungszustände rauher Oberflächen nach a) Wenzel [177] und b) Cassie und Baxter [178] (angelehnt an [179]).

Der Benetzungszustand nach Cassie und Baxter [178] dagegen berücksichtigt die an dem jeweiligen Flächenelement $A_{\text{eff},i}$ wirkenden Kontaktwinkel θ_i , wie in **Abbildung 2.5 b**) dargestellt. Als Konsequenz liegt der Kontaktwinkel zwischen Adhäsiv und Substrat nur auf einem Flächenanteil vor, während der Kontaktwinkel unter den unbenetzten Lufttaschen zu 180° angenommen wird. Dies führt gerade für kleinere Kontaktwinkel zu einer maßgeblichen Verschiebung zu höheren Kontaktwinkeln bei abnehmendem Substratflächenanteil $A/A_0 < 1$ (vgl. **Abbildung A.3**). Horseman et al. [175] argumentieren, dass der Benetzungszustand nach Wenzel [177] direkt zur Benetzung der Membranporen und damit zum Prozessversagen führen müsste. Für einen störungsfreien Betrieb muss daher stets der Cassie-Baxter-Zustand erhalten bleiben. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur [179] verwiesen, die unter anderem auch diskutiert, wie groß der Einfluss der Kontaktfläche auf die Drei-Phasen-Kontaktlinie ist, an der der Kontaktwinkel entsteht.

Stofftransport

Der Kristallwachstumsprozess beginnt direkt nach der Keimbildung und schließt sowohl den Transport- als auch den Ablagerungsprozess ein. Dabei werden die Wachstumseinheiten (Ionen oder hydratisierte Moleküle) zuerst zur Oberfläche transportiert und dann durch eine Einbaureaktion in die Fehlstellen des bestehenden Kristallgitters integriert. Entsprechend wird die Wachstumskinetik häufig mit einem Zweischrittmodell beschrieben, das das Kristallwachstum in Stofftransport und Einbaureaktion untergliedert [103, 173].

Die belagbildenden Ionen werden zusammen mit der flüchtigen Komponente konvektiv aus der Kernströmung an die Phasengrenze transportiert. Da die Membran für nichtflüchtige Stoffe als impermeabel angesehen werden kann, erhöht sich die Konzentration dieser Stoffe, was als Konzentrationspolarisation bekannt ist. Dies ist durch den Anstieg der Konzentration in der Stofftransportgrenzschicht (I) in **Abbildung 2.6** gekennzeichnet.

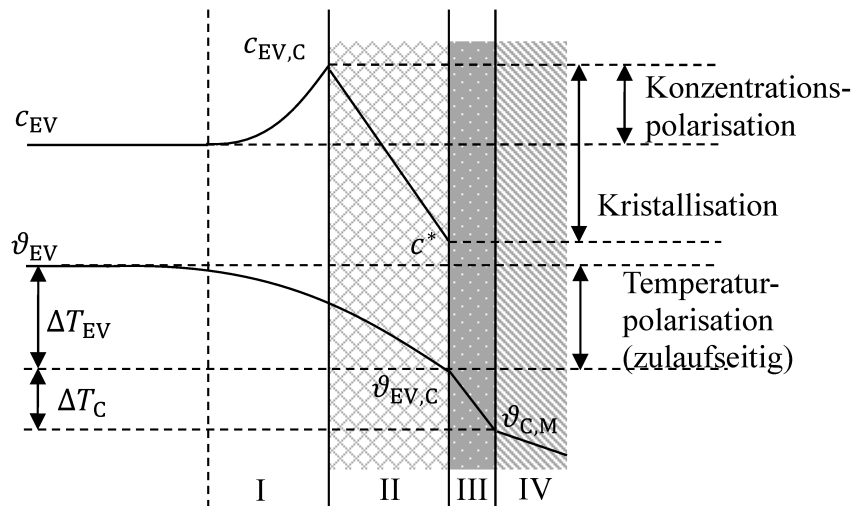


Abbildung 2.6: Temperatur- und Konzentrationsprofile beim Kristallwachstum an einer Membranoberfläche nach dem Zweischnittmodell. I: Stofftransportgrenzschicht, II: Adsorptionsgrenzschicht, III: Kristallschicht, IV: Membran.

Die belagbildenden Ionen sammeln sich an der Grenzfläche an, bis deren Konzentration so hoch ist, dass eine Rückdiffusion von der Phasengrenze in den Kern der Strömung einsetzt, die im Gleichgewicht mit der konvektiven Strömung vom Kern zur Grenzfläche ist:

$$\dot{m}_D = \beta(c_{EV,C} - c_{EV}) \cdot M_m, \quad (2.35)$$

wobei $c_{EV,C}$ und c_{EV} die Stoffmengenkonzentrationen an der Grenzfläche und in der Kernströmung sind, β der Stoffübergangskoeffizient ist und M_m die molare Masse der sich ablagernden Spezies ist [103, 165, 173, 180]. Durch die Erhöhung der Konzentration $c_{EV,C}$ an der Phasengrenze steigt auch die Triebkraft der Kristallisation, wenn die Sättigungskonzentration c^* überschritten ist.

Einbaureaktion

Gegenüber dem Stofftransport ist die Anhaftung der Kristallschicht ein komplexer Schritt, der Einflüsse der heterogenen Nukleation, der Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte und der lokalen hydrodynamischen sowie thermodynamischen Prozesse einschließt [180, 181]. Nach Bott [100] ist es möglich, die Prozesse, die in der Adsorptionsgrenzschicht ablaufen, in der Modellierung zusammenfassend anhand der temperaturabhängigen Oberflächenintegration von Ionen in ein Kristallgitter zu betrachten. Die Ablagerungsrate entspricht dann

$$\dot{m}_D = k_r [(c_{EV,C} - c^*) \cdot M_{m,C}]^{n_C}, \quad (2.36)$$

wobei c^* die temperaturabhängige Sättigungskonzentration, k_r die Geschwindigkeitskonstante der Einbaureaktion, $M_{m,C}$ die molare Masse der Kristallschicht und n_C die Ordnung der Einbaureaktion, die für viele anorganische Salze zwischen 1 und 2 liegt, darstellen [165, 180]. Die Temperaturabhängigkeit von k_r wird oft anhand eines Arrhenius-Ansatzes gemäß

$$k_r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_m \cdot T_{EV,C}}\right) \quad (2.37)$$

berücksichtigt. Hierbei ist k_0 ein präexponentieller Faktor, E_a die Aktivierungsenergie, R_m die universelle Gaskonstante und $T_{EV,C}$ die absolute Temperatur an der Grenzfläche [103, 180–183].

Sowohl die Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum als auch die Ordnung der Einbaureaktion müssen experimentell bestimmt werden. Mayer [103] führte aus, dass die Aktivierungsenergie von Calciumcarbonat und Calciumsulfat in Abhängigkeit vom Sättigungsindex zwischen 30 und 120 kJ/mol liegen kann. Als typische Werte im Temperaturbereich von 20 bis 80 °C werden eine Aktivierungsenergie von 40 kJ/mol und eine Reaktionsordnung von 2 angegeben [103].

Abtragung

Aufgrund von angreifenden Scherkräften kann es auch zur Abtragung der Ablagerungen kommen. Die entstehenden Scherkräfte sind dabei proportional zum Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit. Helalizadeh et al. [181, 184] verglichen Anziehungskräfte im Kristallgitter basierend auf der Gitterenergie der kristallinen Ablagerungen von Calciumcarbonat und Calciumsulfat mit der von der Flüssigkeit ausgeübten Scherkraft an der Wand und schlussfolgerten, dass eine Abtragung kristalliner Beläge nicht stattfindet und die Abtragungsraten für Kristallisationsfouling anorganischer Salze vernachlässigt werden kann. Pääkkönen et al. [180] argumentieren hingegen, dass durch eine anwachsende Kristallschicht die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass lange und fragile Kristalle brechen. Dennoch nehmen auch sie aufgrund der dünnen beobachteten Kristallschichten und geringen Strömungsgeschwindigkeiten an, dass die Abtragung zu vernachlässigen ist [180]. Julian et al. [185] nehmen ebenfalls an, dass die Abtragungsraten von Calciumcarbonat zu vernachlässigen ist, da sie basierend auf dem Ansatz von Bohnet und Brahim [97, 186] lediglich ca. 1 % der Ablagerungsrate ausmacht.

Alterung

Die Alterung der Kristallschicht beschreibt allgemein die Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Belagschicht. So kann es beispielsweise zu einer Strukturänderung durch eine thermisch induzierte Dehydrierung, Änderung der

Kristallmodifikation oder einer Abnahme der Porosität der Belagschicht kommen [103, 131]. Auch können diese Umwandlungsprozesse die Haftfestigkeit bzw. Scherfestigkeit der Kristallschicht schwächen oder stärken [131]. Im Allgemeinen ist die Alterung die am wenigsten untersuchte Phase der Ablagerungsbildung und wird nur selten detailliert betrachtet [96].

Überlagerung von Ablagerung und Abtragung

Das Wachstum der Kristallschicht ergibt sich aus einer Überlagerung des Ablagerungs- und des Abtragungsvorgangs. Gemäß dem grundlegenden Modell von Kern und Seaton [187] ergibt sich die Netto-Ablagerungsrate aus der Differenz der Ablagerungsrate und der Abtragsrate zu

$$\frac{\partial m_F}{\partial t} = \dot{m}_F = \dot{m}_D - \dot{m}_R. \quad (2.38)$$

2.2.4 Minderung der Ablagerungsbildung und Reinigung der Membran

Die Minderung der Ablagerungsbildung in der Meerwasserentsalzung wurde bisher vorwiegend in Verdampferanlagen [88, 188] und in Umkehrosmoseanlagen [189–192] untersucht. Es gibt jedoch nur wenige Studien, die sich mit der Reduzierung der Ablagerungsbildung in Membrandestillationsanlagen befassen [193–196]. Zur Verhinderung bzw. Minderung der kristallinen Ablagerungsbildung können verschiedene Maßnahmen getroffen werden [92, 99, 192, 197–199]. So findet in Meerwasserentsalzungsanlagen eine z. T. aufwändige Vorbehandlung des Speisewassers statt, um die belagverursachenden Spezies hieraus zu entfernen [199–204]. Alternativ kann der Betriebsbereich der Anlagen so beschränkt werden, dass die Belagbildner vermehrt in der Lösung verbleiben [92, 117, 197, 205]. Der nach wie vor wirksamste Ansatz zur Minderung der Ablagerungsbildung stellt die Zugabe von Additiven zum Speisewasser dar [117, 192, 206]. Diese Additive (engl. *antiscalants*, AS) modifizieren die Kristallisation, indem sie in die komplexen Adsorptions-, Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse eingreifen. Häufig zur Belagverhinderung eingesetzte Additive sind kondensierte Polyphosphate, Organophosphonate und Polycarboxylate, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure [197, 206–208].

Typischerweise können die Additive die Ablagerungsbildung bereits schon bei sehr geringen Dosierungen (< 10 mg/kg) effektiv unterdrücken [143, 208]. Dabei werden mehrere Wirkmechanismen diskutiert, die üblicherweise in Kombination auftreten. So hindert die Adsorption des Additivmoleküls auf der Oberfläche des Kristallkeims diesen daran, weiter zu wachsen bzw. verlangsamt dessen Wachstum substanziell. Auch kann das Kristallwachstum gezielt verändert werden, sodass die Kristallstruktur gestört und brüchig wird. Weiterhin modifiziert

das adsorbierte Additivmolekül die Oberflächenladungen des Kristallkeims, wodurch die Agglomeration verschiedener Kristalle verhindert wird, sodass diese eher in der Lösung dispergiert bleiben. Daneben können Additive auch als Chelatbildner fungieren, die insbesondere divalente Kationen in der Lösung binden. Im Gegensatz zu den anderen Wirkmechanismen beruht dieser Komplexbildungseffekt auf stöchiometrischen Reaktionen, weshalb höhere Additivkonzentrationen erforderlich sein können [197, 199, 209, 210]. Neben der Lösungszusammensetzung haben auch die funktionellen Gruppen der Additivmoleküle, deren Molekulargewicht und die Ladungsdichte einen Einfluss auf die inhibierende Wirkung [119, 209].

Bisher gibt es keine kommerziellen Additive, die speziell für die Membrandestillation entwickelt wurden. Neben dem zielgerichteten Einsatz zur Verminderung der Ablagerungsbildung während des Membrandestillationsprozesses können diese Additive auch mit dem Konzentrat einer konventionellen Meerwasserentsalzungsanlage in eine MD-Anlage gelangen, wenn die Membrandestillation zur weiteren Konzentrierung der Sole eingesetzt wird.

Die oben beschriebenen Maßnahmen können die Ablagerungsbildung auf wärme- oder stoffübertragenden Oberflächen verlangsamen, jedoch können bestehende Ablagerungen nicht entfernt werden [92]. Trotz des Einsatzes diverser Strategien zur Verringerung der Ablagerungsbildung kann nach einiger Betriebszeit eine Reinigung der Membranen erforderlich werden.

Im Allgemeinen werden chemische und physikalische Reinigungsverfahren auf Basis ihres Wirkmechanismus unterschieden. Chemische Verfahren, z. B. mit chlor- oder säurehaltigen Lösungen, können sehr effektiv sein, um die Permeatstromdichte wiederherzustellen, führen aber zu einer Verunreinigung des Retentatstroms, was die Kosten für seine Behandlung oder Entsorgung erhöht [147]. Physikalische Methoden unterliegen diesem Problem typischerweise nicht, sind jedoch möglicherweise nicht so effektiv und erhöhen den Energiebedarf des Trennungsprozesses. Die Kombination von chemischen und physikalischen Methoden kann oft eine optimale Lösung bieten, diese zu finden ist jedoch zeit- und kostenintensiv [147].

In der Praxis führt chemische Reinigung nicht zur vollständigen Wiederherstellung der ursprünglichen Leistung der Membran und ist regelmäßig nach wenigen Monaten [211] oder häufiger erneut erforderlich [147]. Gleichzeitig kann die Lebensdauer der Membran beeinträchtigt werden [212], da wiederholte chemische Reinigung nicht nur zur Degeneration der Membranoberfläche, sondern damit auch zur ihrer partiellen Benetzung beiträgt [147]. Darüber hinaus können auf der Membran zurückgebliebene Ablagerungen als hydrophile Brücken zwischen benachbarten Membranporen oder als Keimzellen für eine erneute Kristallisation dienen [148, 213]. Die zur Reinigung eingesetzten Reinigungsmittel müssen

dabei auf die jeweilige belagbildende Spezies abgestimmt sein [147]. Üblicherweise werden gegen biologische oder organische Belagbildner Laugen wie Natriumhydroxid oder Natriumhypochlorit genutzt [147, 214], wohingegen Säuren (Zitronensäure [149, 215, 216] Oxalsäure [149], Ameisensäure [149], Essigsäure [217], Salzsäure [218], Schwefelsäure [149]) zur Entfernung von Belagbildnern wie Calciumcarbonat und Eisenoxiden eingesetzt werden können [147]. Zur Entfernung nichtalkalisch-schwerlöslicher Belagbildner wie Calciumsulfat werden oft Komplexbildner wie Ethylendiamintetraacetatlösung (EDTA) eingesetzt [149, 219, 220]. Durch die Komplexierung mehrwertiger Kationen, insbesondere Calcium, wird die Integrität des Belags geschwächt, sodass dieser dann leichter von der belegten Oberfläche abgelöst werden kann [220–222]. Dabei erhöhen alkalische Bedingungen die Effizienz, da der Anteil der freien EDTA-Moleküle mit dem pH-Wert ansteigt [221, 222].

Physikalische Reinigungsverfahren umfassen Luft-Rückspülung [223–225], Belüftung [226, 227] sowie Ultraschall-Vibration [228–230] und sind im Vergleich zur Anwendung von Reinigungskemikalien noch weniger erforscht [147].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bisherigen Untersuchungen keine befriedigende Beschreibung der Ablagerungsbildung in der Membrandestillation liefern. Obwohl die Membrandestillation als vielversprechendes Verfahren zur Aufkonzentrierung salzhaltiger Wässer gesehen wird, wurde die Bildung von Ablagerungen während der Solekonzentrierung bisher unzureichend untersucht. Es fehlen verlässliche Messdaten zum Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Ablagerungsbildung und zu den Auswirkungen der Ablagerungsbildung auf den MD-Prozess. Auch wurde die Ablagerungsbildung bisher nicht in Prozessmodellen für die Membrandestillation berücksichtigt.

3 Modelle zum Wärme- und Stofftransport in der Membrandestillation

Im Folgenden wird ein Überblick über Modellansätze zum Wärme- und Stofftransport in der Membrandestillation gegeben. Wie in Abschnitt 2.1.1 dargestellt, werden verschiedene Verfahrensvarianten der MD unterschieden. Vor allem die Prozessvariante der Luftspalt-MD gilt für die industrielle Umsetzung als erfolgversprechend, da hohe Wärmerückgewinnungsraten erreicht werden können [22]. Ein anderer Optimierungsansatz kann in einer möglichst hohen Permeatstromdichte liegen, sodass hier beispielsweise die Verfahrensvariante der Direktkontakt-MD ausgeführt werden könnte [16]. Um den Stofftransport quantitativ beschreiben zu können, wird zunächst der Stofftransport durch die Membran auf lokaler Ebene detailliert betrachtet. Anschließend wird der Wärmetransport über die Membran, der gleichzeitig zum Stofftransport stattfindet, betrachtet. Nachfolgend werden die Transportvorgänge in den Fluidströmen, die an die Membran grenzen, beschrieben, da diese die Triebkraft des Trennprozesses maßgeblich beeinflussen.

3.1 Stofftransport über die Membran

In der Direktkontaktkonfiguration befindet sich die Membran in beidseitigem direkten Kontakt zu den im Gegenstrom fließenden Fluidströmen, während in der Luftspaltvariante die Membran im Zulaufkanal nur von der Lösung benetzt wird (vgl. **Abbildung 2.1 a)** und **b)**). Auf der Permeatseite ist zur Reduktion des Wärmetransports durch Wärmeleitung eine gekühlte Kondensatoroberfläche durch einen Luftspalt von der Membranoberfläche getrennt [16, 37]. Da der entstehende Dampf sowohl durch die in den Membranporen enthaltene Luft als auch anschließend durch den Luftspalt diffundiert, erzeugt der Spalt neben einem zusätzlichen Wärmetransportwiderstand auch einen weiteren Widerstand für den Stofftransport, erwirkt jedoch andere vorteilige Prozesscharakteristika [16, 37].

In der Direktkontaktkonfiguration, schematisch in **Abbildung 3.1 a)** dargestellt, wird der Stofftransport maßgeblich sowohl durch die Membraneigenschaften als auch durch die Temperaturen ϑ_i an den Membranoberflächen bestimmt. Die transmembrane Permeatstromdichte $\dot{m}_{\text{DCMD},i}$

$$\dot{m}_{\text{DCMD},i} = C_M \cdot \left(p_i(\vartheta_{\text{EV},M}, x_{\text{EV},M}) - p_i(\vartheta_{\text{M},\text{CO}}, x_{\text{M},\text{CO}}) \right) \quad (3.1)$$

ist dabei direkt proportional zur Dampfdruckdifferenz $\Delta p_{i,M}$. Der membranspezifische Stofftransportkoeffizient C_M hängt von den Betriebsbedingungen sowie vom Stofftransportmechanismus ab [11, 13, 14, 18].

Im Gegensatz zur Direktkontaktkonfiguration wird im Luftspaltverfahren der aus der Membran austretende Dampf an einer gekühlten Oberfläche kondensiert. Wie in **Abbildung 3.1 b)** gezeigt, entsteht ein flüssiger Kondensatfilm, der durch die Gravitation nach unten aus dem Modul abfließt. Die Permeatstromdichte $\dot{m}_{AGMD,i}$ kann dann gemäß

$$\dot{m}_{AGMD,i} = C_{M,AG} \cdot \left(p_i(\vartheta_{EV,M}, x_{EV,M}) - p_i(\vartheta_{AG,F}) \right) \quad (3.2)$$

mit der Oberflächentemperatur des Kondensatfilms $\vartheta_{AG,F}$ bestimmt werden [16, 18].

Neben dem diffusiven Stofftransport durch molekulare und Knudsen-Diffusion kann auch ein viskoser Stofftransportmechanismus beobachtet werden, der durch eine Differenz des Absolutdrucks zwischen den Phasengrenzen, an denen die Verdampfung bzw. die Kondensation auftritt, getrieben wird. Dies ist insbesondere in der Luftspaltkonfiguration der Fall [37]. Bei einer Ablagerungsbildung verursacht die wachsende Belagschicht eine Verringerung des hydraulischen Durchmessers des Strömungskanals und damit eine Erhöhung des Druckverlustes. Bei konstant gehaltenem Durchfluss führt dies zu erhöhten Moduleintrittsdrücken und damit zu einer größeren Absolutdruckdifferenz. Auch bei Betrachtung langer Strömungskanäle großtechnischer Module ist der Druckverlust ein signifikanter Einflussparameter. Die gesamte Permeatstromdichte \dot{m}_i ergibt sich dann aus der Addition diffusiver $\dot{m}_{i,dif}$ und viskoser Stoffstromdichten $\dot{m}_{i,vis}$ gemäß

$$\dot{m}_i = \dot{m}_{i,dif} + \dot{m}_{i,vis} = C_{M,dif} \cdot \Delta p_i + C_{M,vis} \cdot \Delta p. \quad (3.3)$$

Darin sind $C_{M,dif}$ der membranspezifische Koeffizient für den diffusiven Stofftransport, Δp_i die Partialdruckdifferenz des Dampfes, $C_{M,vis}$ der Koeffizient für viskosen Stofftransport (Poiseuille-Fluss) und Δp die Differenz des Absolutdrucks [37, 75, 231].

Die Permeabilität der Membran C_M wird maßgeblich durch ihre Eigenschaften bestimmt, wobei der Porengröße eine besondere Bedeutung zukommt, da sie auch über den Diffusionsmechanismus entscheidet. Als relevante Kennzahl wird in Abschnitt 2.1.4 dazu die Knudsen-Zahl als Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum mittleren Porendurchmesser angegeben (vgl. Gleichung (2.12)). Eine allgemeine Beschreibung des Stofftransports in mikroporösen Systemen liefert das Dusty-Gas-Modell [11, 14, 83, 232], welches ursprünglich für isotherme Stofftransportprozesse eingeführt wurde, aber erfolgreich in der nichtisothermen MD zur Anwendung kommt [40]. Nachfolgend wird das Dusty-Gas-Modell anhand der einzelnen Stofftransportmechanismen betrachtet.

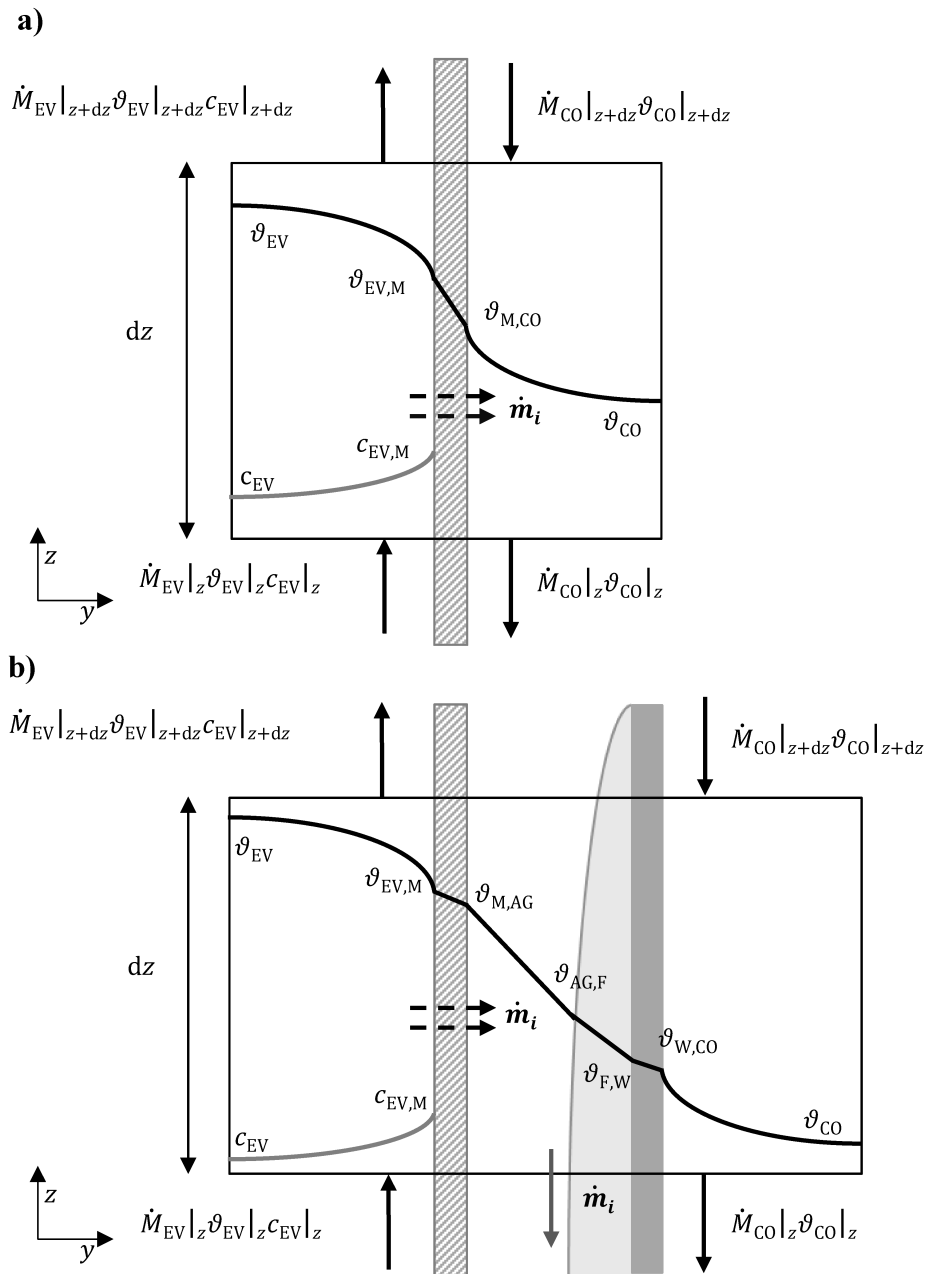


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des a) Direktkontakt- und b) Luftspaltmembrandestillationsprozesses.

Ist der Porendurchmesser erheblich kleiner als die mittlere freie Weglänge, wird die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen zwischen Dampfmolekülen und der Porenwand zunehmend größer (vgl. **Abbildung 3.2 a**). In diesem Fall ist Knudsen-Diffusion in den Membranporen für den Stofftransport maßgeblich [14, 233–235]. Die Permeabilität ist somit durch

$$C_{M,dif,Kn} = \frac{1}{3} \frac{M_{m,i}}{R_m T} \frac{\varepsilon_M \bar{d}_M}{\tau_M \delta_M} \left(\frac{8 R_m T}{\pi M_{m,i}} \right)^{0,5} \quad (3.4)$$

gegeben [37, 46, 236, 237].

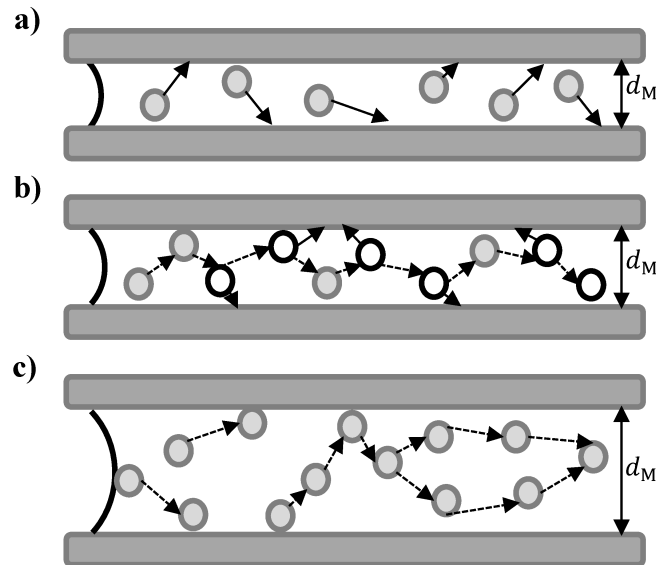


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Stofftransportmechanismen. a) Knudsen-Diffusion, b) molekulare Diffusion (flüchtige Komponente in Luft), c) Poiseuille-Fluss (angelehnt an [46]).

Dagegen sind im Falle kleiner Knudsen-Zahlen ($Kn < 0,01$) die Poren der Membran erheblich größer als die mittlere freie Weglänge der permeierenden Dampfmoleküle. Infolgedessen kommt es vermehrt zu Kollisionen zwischen den Dampfmolekülen und den in den Membranporen enthaltenen Luftmolekülen, wie in **Abbildung 3.2 b)** gezeigt. Dieser Transportmechanismus entspricht der molekularen Diffusion, sodass sich die Permeabilität der Membran gemäß

$$C_{M,dif,mol} = \frac{M_{m,i}}{R_m T} \frac{\varepsilon_M}{\tau_M} \frac{\bar{p} D_{i,A}}{\delta_M \bar{p}_{lm,A}} \quad (3.5)$$

ergibt [14, 37, 46, 236–238]. Hierbei ist \bar{p} der mittlere Absolutdruck

$$\bar{p} = p_A + p_i \quad (3.6)$$

in den Membranporen, der sich aus der Summe des Partialdrucks der Luft p_A und des Partialdrucks des permeierenden Dampfes p_i ergibt [37, 63]. Der binäre Diffusionskoeffizient $D_{i,A}$ des Dampfes in der Luft kann in Abhängigkeit von Temperaturniveau und Absolutdruck anhand des Fuller-Modells als Annäherung an die Chapman-Enskog-Theorie bestimmt werden [37, 239–241]. Die Menge der in den Poren enthaltenen Luft wird dabei als mittlerer logarithmischer Luftpartialdruck $\bar{p}_{lm,A}$ gemäß

$$\bar{p}_{lm,A} = \frac{p_{A,EV} - p_{A,CO}}{\ln\left(\frac{p_{A,EV}}{p_{A,CO}}\right)} = \frac{p_{i,CO} - p_{i,EV}}{\ln\left[\frac{\bar{p} - p_{i,EV}}{\bar{p} - p_{i,CO}}\right]} \quad (3.7)$$

berücksichtigt [37, 46, 83].

Wenn neben einer geringen Knudsen-Zahl eine erhöhte Absolutdruckdifferenz Δp über der Membran vorliegt, steigt die Wahrscheinlichkeit für Kollisionen zwischen den Molekülen des permeierenden Dampfes [46, 83], wie **Abbildung 3.2 c)** zeigt. Die Permeabilität

$$C_{M,\text{vis}} = \frac{M_{m,i}}{R_m T} \frac{\varepsilon_M}{\tau_M} \frac{d_M^2 \bar{p}}{32 \eta_i} \quad (3.8)$$

lässt sich dann anhand des Modells des Poiseuille-Flusses beschreiben, wobei der dynamischen Viskosität des Dampfes η_i eine bedeutende Rolle zukommt [37, 46, 236–238].

Generell sind die Gleichungen (3.4) - (3.8) nur in Spezialfällen einzeln anwendbar. Da in vielen realen MD-Systemen die Knudsen-Zahl ($0,01 < Kn < 1$) weder sehr groß noch sehr klein ist, sind mehrere Transportmechanismen gleichzeitig relevant, wie in **Abbildung 3.3** dargestellt. Zudem weisen Membranen immer Porengrößenverteilungen auf. Auch hat die Temperaturveränderung entlang des Strömungsweges eine Veränderung der mittleren freien Weglänge der Dampfmoleküle zur Folge, wodurch die Knudsen-Zahl einen weiten Bereich umfassen kann.

Resultierend findet eine Überlagerung der Stofftransportmechanismen der Knudsen-Diffusion und der molekularen Diffusion in der Membran statt, sodass die Einzelwiderstände gemäß

$$C_{M,\text{dif}} = \left(\frac{1}{C_{M,\text{dif},\text{Kn}}} + \frac{1}{C_{M,\text{dif},\text{mol}}} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

in Reihe aufsummiert werden können (vgl. **Abbildung 3.3 a)**) [46, 75, 83, 242].

Wie **Abbildung 3.3 b)** zeigt, wird der zusätzliche Stofftransportwiderstand des Luftspaltes in der Luftspaltvariante $C_{AG,\text{dif},\text{mol}}$ mittels molekularer Diffusion berücksichtigt [83]. Der Stofftransportwiderstand des Luftspaltes dominiert den Gesamtstofftransportwiderstand $C_{M,AG}$

$$C_{M,AG} = \left(\frac{1}{C_{M,\text{dif}}} + \frac{1}{C_{AG,\text{dif},\text{mol}}} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{C_{M,\text{dif},\text{Kn}}} + \frac{1}{C_{M,\text{dif},\text{mol}}} + \frac{1}{C_{AG,\text{dif},\text{mol}}} \right)^{-1} \quad (3.10)$$

bei Weitem [37]. Daher haben die Membraneigenschaften im Luftspaltverfahren weniger starken Einfluss auf die Prozessleistung. Dies führt dazu, dass manche Modelle die membran-spezifischen Stofftransportwiderstände vernachlässigen [243–245].

Prinzipiell könnte auch natürliche Konvektion im Luftspalt auftreten. Es wurde jedoch gezeigt, dass die ausschlaggebenden Kennzahlen vergleichsweise klein bleiben [16, 37], was die Transportmechanismen im Luftspalt auf Diffusion und Wärmeleitung beschränkt [246–248]. Ferner zeigten numerische Simulationen, dass durch hohe Aspektverhältnisse im Luftspalt für schmale Spalte ($\delta_{AG} < 5$ mm) die Wärmeleitung dominiert [249].

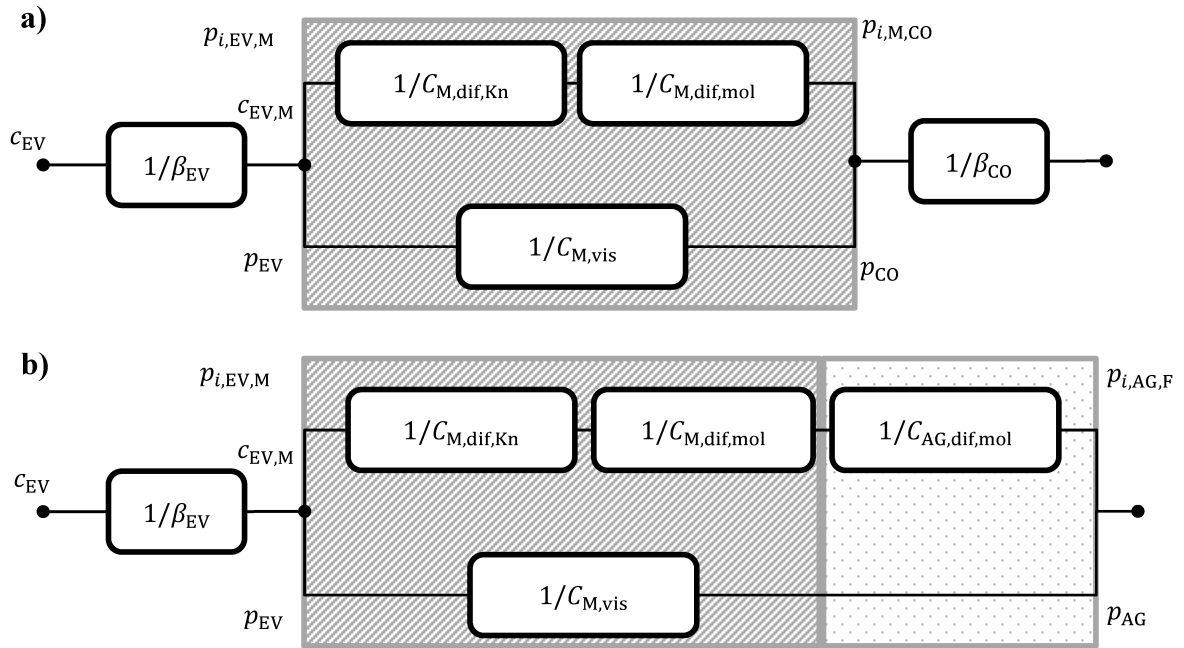


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Stofftransportwiderstände in der a) Direktkontakt- und b) Luftspaltmembrandestillation. Die Stoffübertragungsflächen A_i werden als konstant angenommen und daher in der Darstellung der Widerstände nicht berücksichtigt.

3.2 Wärmetransport über die Membran

In MD-Prozessen sind Wärme- und Stofftransport durch die Verdampfungsenthalpie des transportierten Dampfes gekoppelt. Daneben wird Wärme durch Konvektion in den Strömungskanälen sowie durch Leitung im Matrixmaterial und in den gasgefüllten Poren der Membran übertragen, wie in **Abbildung 3.4 a)** gezeigt. Die Wärmestromdichte \dot{q}_{DCMD} im Direktkontaktverfahren ergibt sich zu

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_{DCMD} &= \alpha_{EV} (\vartheta_{EV} - \vartheta_{EV,M}) \\
 &= \frac{\lambda_M}{\delta_M} (\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{M,CO}) + \dot{m}_i \Delta \bar{h}_V \\
 &= \alpha_{CO} (\vartheta_{M,CO} - \vartheta_{CO}).
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Hierbei ist α der Wärmeübergangskoeffizient im jeweiligen Strömungskanal, λ_M ist die effektive Wärmeleitfähigkeit der porösen Membran und $\Delta \bar{h}_V$ ist die mittlere spezifische Verdampfungsenthalpie des Permeats mit der Massenstromdichte \dot{m}_i [11, 16, 37, 83]. Typischerweise wird die spezifische Wärmekapazität des Dampfes gegenüber der durch die Kondensation freiwerdende Verdampfungsenthalpie vernachlässigt [50].

Im Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 3.4 b)**) müssen zusätzlich die Wärmeleitung durch den Luftspalt, die Verdampfungsenthalpie des durch den Luftspalt transportierten Dampfes, der konvektive Wärmeübergang bei der Kondensation und die Wärmeleitung durch die Kondensatoroberfläche berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_{AGMD} &= \alpha_{EV} (\vartheta_{EV} - \vartheta_{EV,M}) = \frac{\lambda_M}{\delta_M} (\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{M,AG}) + \dot{m}_i \Delta \bar{h}_V \\
 &= \frac{\lambda_{AG}}{\delta_{AG}} (\vartheta_{M,AG} - \vartheta_{AG,F}) + \dot{m}_i \Delta \bar{h}_V = \dot{q}_F = \frac{\lambda_W}{\delta_W} (\vartheta_{F,W} - \vartheta_{W,CO}) \\
 &= \alpha_{CO} (\vartheta_{W,CO} - \vartheta_{CO})
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

mit

$$\dot{q}_F = \alpha_F (\vartheta_{AG,F} - \vartheta_{F,W}) = \left(\frac{64 g \rho_F (\rho_F - \rho_V) \Delta \bar{h}_V \lambda_F^3}{81 \mu_F (\vartheta_F^* - \vartheta_{F,W}) H} \right)^{0,25} (\vartheta_{AG,F} - \vartheta_{F,W}). \tag{3.13}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient der Kondensation α_F kann dabei mit der Nußeltschen Wasserhauttheorie bestimmt werden, wobei g die Fallbeschleunigung, ϑ_F^* die Sättigungstemperatur des Kondensatfilms und H die Höhe der gekühlten Oberfläche ist [16, 52, 78, 243, 248, 250–252].

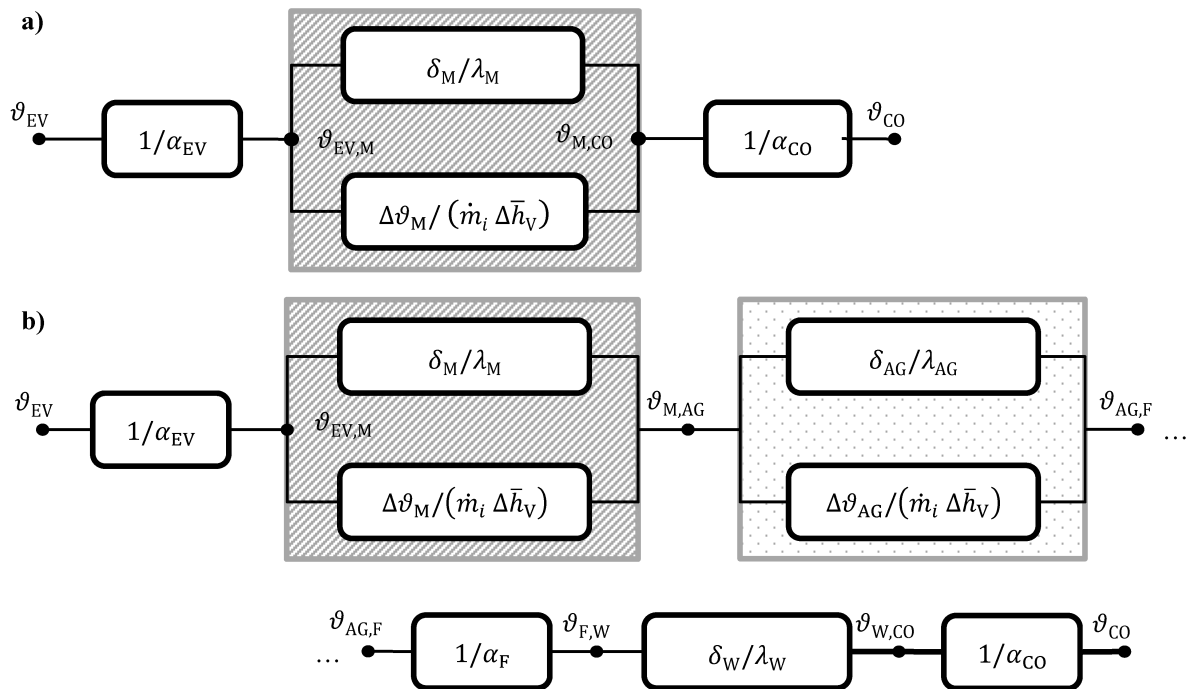


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Wärmetransportwiderstände in der a) Direktkontakt- und b) Luftspaltmembrandestillation. Die Wärmeübertragungsflächen A_i werden als konstant angenommen und daher in der Darstellung der Widerstände nicht berücksichtigt.

Ein weiterer potenzieller Mechanismus, über den neben der freien Konvektion (vgl. Kapitel 3.1) Wärme im Luftspalt übertragen werden könnte, ist die Wärmestrahlung. Winter [37] hat abgeschätzt, dass abhängig von der Temperatur bis zu 3,9 % des Wärmestroms in der Luftspaltmembrandestillation mittels Strahlung übertragen werden. Aufgrund dieses geringen Beitrags zum Wärmetransport wird die Strahlung im Allgemeinen vernachlässigt [14, 16, 52], könnte jedoch in Spezialfällen Bedeutung haben [37].

Im Allgemeinen stellt in gut ausgelegten Membranmodulen neben einem ggf. vorhandenen Luftspalt die Membran den dominierenden Wärmetransportwiderstand dar. Über die Membran wird Wärme zum einen in Form des Dampfmassenstroms, der auf der Permeatseite kondensiert, übertragen. Zum anderen findet gemäß Gleichung (3.11) bzw. (3.12) Wärmeleitung durch das Matrixmaterial und die gasgefüllten Membranporen statt. Die effektive Wärmeleitfähigkeit der Membran (vgl. Abschnitt 2.1.4) ist daher ein entscheidender Parameter, der bestimmt, wie groß der Wärmestrom ist, dem kein Stofftransport zugrunde liegt und deshalb als parasitär betrachtet werden kann.

Zur Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit λ_M der Membran wird deren innere Struktur und Zusammensetzung betrachtet. Sowohl die Wärmeleitfähigkeit des Matrixpolymers λ_s als auch die Wärmeleitfähigkeit des in den Poren enthaltenen Gasgemisches λ_g tragen zur effektiven Wärmeleitfähigkeit bei. Für die relevanten Polymere ist die Wärmeleitfähigkeit von der Art des Materials (Kristallinität, räumliche Anordnung und Streckung) abhängig und eine schwache Funktion der Temperatur. Sie kann zwischen 0,1 und 0,5 W/(m K) liegen [53, 81]. Die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase bestehend aus dem permeierenden Dampf und der in den Poren eingeschlossenen Luft entspricht in guter Näherung der des reinen Dampfes, da die Wärmeleitfähigkeiten von Dampf und Luft ähnlich sind [81]. Um die effektive Wärmeleitfähigkeit von aus verschiedenen Phasen zusammengesetzten Verbundstoffen zu bestimmen, wurden in der Literatur (z. B. [81, 253]) diverse Ansätze diskutiert. Schilling und Glade [27] geben einen Überblick über die verwendeten Modelle. Vielfach wird ein einfaches Modell unter Annahme paralleler Widerstände (engl. *isostrain*) gemäß

$$\lambda_{M, \text{Isostrain}} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot \lambda_i = \varepsilon_M \lambda_g + (1 - \varepsilon_M) \lambda_s \quad (3.14)$$

vorgeschlagen [14, 16, 54, 81, 238, 254–257], dass dem volumengewichteten Mittelwert der Wärmeleitfähigkeiten entspricht. Laut Krischer et al. [258] stellt Gleichung (3.14) einen Extremfall dar, in dem der Feststoff als durchgängiges Netzwerk betrachtet wird. Sowohl Phattaranawik et al. [81] als auch Huang und Reprongle [256] haben jedoch gezeigt, dass die Berechnung unter der Annahme paralleler Widerstände in einer zu großen effektiven Wärmeleitfähigkeit resultiert. Oft wird deshalb auch eine Reihenschaltung der Widerstände (engl. *isostress*) gemäß

$$\lambda_{M, \text{Isostress}} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\varepsilon_i}{\lambda_i} \right)^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_M}{\lambda_g} + \frac{(1 - \varepsilon_M)}{\lambda_s} \right)^{-1} \quad (3.15)$$

angenommen [14, 16, 54, 81, 256]. Hierbei wird die Fluidphase als Kontinuum betrachtet. Da die Gleichungen (3.14) und (3.15) jeweils die Extremfälle der reinen Parallel- bzw. Reihenanordnung der Wärmeleitwiderstände darstellen, gingen Krischer et al. [258] dazu über, die Wärmeleitfähigkeit anhand einer Überlagerung gemäß

$$\lambda_{M,Sup} = \left(\frac{1-C}{\lambda_{M,Isostrain}} + \frac{C}{\lambda_{M,Isostress}} \right)^{-1} \quad (3.16)$$

zu bestimmen, wobei C eine Gewichtungskonstante zwischen der maximalen ($\lambda_{M,Isostrain}$) und der minimalen ($\lambda_{M,Isostress}$) Wärmeleitfähigkeit mit $0 < C < 1$ ist [50, 54, 253]. Für Membranen mit einer homogenen Porenstruktur nimmt Nikolaus [50] einen Wert von $C = 0,5$ an. Weiterhin kann die effektive Wärmeleitfähigkeit von Kompositmaterialien auch als geometrischer Mittelwert gemäß

$$\lambda_{M,Geo} = \prod_{i=1}^n \lambda_i^{\varepsilon_i} = \lambda_g^{\varepsilon_M} \cdot \lambda_s^{(1-\varepsilon_M)} \quad (3.17)$$

berechnet werden [253, 259].

Alternativ wird die effektive Wärmeleitfähigkeit anhand der Maxwell-Lösung der Laplace-Gleichung für das Temperaturfeld um sphärische Partikel in einem Kontinuum gemäß

$$\lambda_{M,Maxwell} = \lambda_g \cdot \frac{1 + 2 \cdot (1 - \varepsilon_M) \frac{\lambda_s - \lambda_g}{\lambda_s + 2 \lambda_g}}{1 - (1 - \varepsilon_M) \frac{\lambda_s - \lambda_g}{\lambda_s + 2 \lambda_g}} \quad (3.18)$$

ermittelt. Ferner argumentieren Winter [37] und Hagedorn et al. [231], dass die effektive Länge des Wärmeleitpfades in der festen Phase des Membranmaterials länger ist als die eigentliche Membrandicke, was unter Berücksichtigung der Membrantortuosität τ zu einer Modifizierung der Parallelanordnung gemäß

$$\lambda_{M,Mod} = \varepsilon_M \lambda_g + (1 - \varepsilon_M) \frac{\lambda_s}{\tau_M} \quad (3.19)$$

führt.

Wie von Phattaranawik et al. [81] betont wurde, zeigte ein Vergleich der Messungen von Izquierdo-Gil et al. [77] mit den Modellgleichungen die beste Übereinstimmung mit dem Ansatz für die Reihenschaltung. Gleiches berichteten Huang und Reprongle [256]. Im Gegensatz dazu zeigten die Messungen von Qiu et al. [260] eine gute Übereinstimmung mit dem Modell der Parallelschaltung. Bei einem Vergleich diverser Wärmeleitfähigkeitsmodelle mit Messungen an verschiedenen Membranproben kamen García-Payo und Izquierdo-Gil [253]

zu dem Schluss, dass der Parallelansatz zwar zu hohe Wärmeleitfähigkeiten liefert, aber auch der Ansatz der Reihenwiderstände stark abweichende und zu geringe Modellwerte ergibt. Die anderen Wärmeleitfähigkeitsmodelle ergaben Werte, die zwischen diesen Extremen lagen, wobei die Wärmeleitfähigkeit nach dem Maxwell-Modell den Messwerten an porösen Membranen ($\varepsilon_M > 0,6$) am nächsten war. Daher wurde vorgeschlagen, das Maxwell-Modell gemäß Gleichung (3.18) bevorzugt zu nutzen, da es die physikalische Realität am besten abbildet und keine zusätzlichen Unbekannten beinhaltet [253]. Hitsov et al. [261] zeigten, dass das Maxwell-Modell insbesondere für die Vorhersage der Wärmeleitfähigkeit gereckter Membranen geeignet scheint, wohingegen Membranen, die durch Phaseninversion oder Elektrosponning hergestellt wurden, besser durch das Modell der Parallelschaltung beschrieben werden [262]. Zukünftig können auch Techniken des maschinellen Lernens eingesetzt werden, um die Genauigkeit der Modelle weiter zu verbessern [263].

Oftmals ist die eigentliche Membran als aktive Trennschicht auf einer grobporigen Stützstruktur aufgebracht, welche ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Wärmeleitwiderstand haben kann [37, 257]. Dies wird jedoch nur von wenigen Autoren [254, 264] berücksichtigt. Dabei wird die Stützstruktur als ein beliebig gearteter zusätzlicher Widerstand angesehen (vgl. **Abbildung 3.5**).

Winter [37] entwickelte das Wärmetransportmodell der Stützstruktur weiter, indem er die Porosität der Stützstruktur ε_B sowie deren Wärmeleitfähigkeit λ_B und Dicke δ_B berücksichtigte und annahm, dass durch dieses Material nur Wärmeleitung stattfindet. Der mit dem Stofftransport einhergehende Wärmestrom wird dabei vollständig über die freie Membranoberfläche abgeführt. Es resultiert ein relativ komplexes Widerstandsschaltbild, das in **Abbildung 3.5** dargestellt ist.

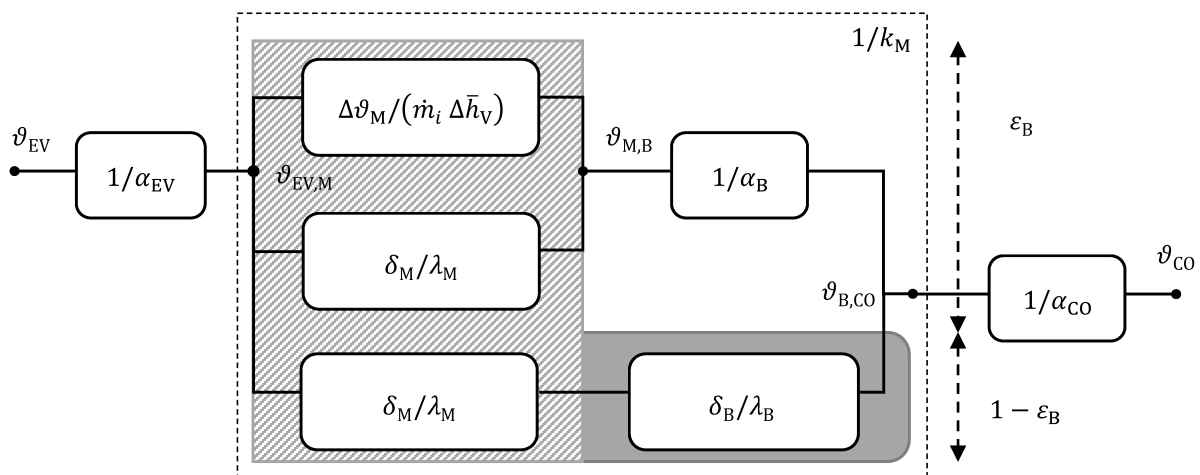


Abbildung 3.5: Widerstandsschaltbild zur Berücksichtigung des Wärmeleitwiderstandes der Stützstruktur (in Anlehnung an [37]). Die Wärmeübertragungsflächen A_i werden als konstant angenommen und daher in der Darstellung der Widerstände nicht berücksichtigt.

Die Einzelwiderstände sind in **Tabelle 3.1** aufgeführt und beschreiben folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 \dot{q} &= \alpha_{EV}(\vartheta_{EV} - \vartheta_{EV,M}) \\
 &= \dot{m}_i \Delta \bar{h}_V + \frac{\varepsilon_B \lambda_M}{\delta_M} (\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{M,B}) + \frac{1 - \varepsilon_B}{\frac{\delta_M}{\lambda_M} + \frac{\delta_B}{\lambda_B}} (\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{B,CO}) \\
 &= \varepsilon_B \alpha_B (\vartheta_{M,B} - \vartheta_{B,CO}) + \frac{1 - \varepsilon_B}{\frac{\delta_M}{\lambda_M} + \frac{\delta_B}{\lambda_B}} (\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{B,CO}) \\
 &= k_M (\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{B,CO}).
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Tabelle 3.1: Einzelwiderstände bei der Berücksichtigung des Wärmeleitwiderstandes der Stützstruktur (in Anlehnung an [37]) mit der Annahme konstanter Flächen A_i .

Phänomen	Widerstand	Triebkraft
Stofftransport durch Membran	$\frac{\Delta \vartheta_M}{\dot{m}_i \Delta \bar{h}_V}$	$\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{M,B}$
Wärmeleitung durch Membran an freie Oberfläche	$\frac{\delta_M}{\varepsilon_B \lambda_M}$	$\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{M,B}$
Wärmeleitung durch Membran und Stützstruktur	$\frac{\delta_M}{\lambda_M} + \frac{\delta_B}{\lambda_B}$ $1 - \varepsilon_B$	$\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{B,CO}$
Konvektion in Kavitäten der Stützstruktur	$\frac{1}{\alpha_B}$	$\vartheta_{M,B} - \vartheta_{B,CO}$
Gesamter Wärmedurchgang durch Membran	$\frac{1}{k_M}$	$\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{B,CO}$

3.3 Transportvorgänge in den Grenzschichten

Wie Gleichung (3.1) zeigt, wirkt neben der Temperatur auch die Konzentration der Lösung auf den Partialdampfdruck an der Membranoberfläche ein. Die Temperaturdifferenz über der Membran ist dabei, wie in **Abbildung 3.6** dargestellt, durch die Transportvorgänge in der Grenzschicht reduziert, wodurch die Triebkraft verringert wird.

Das Ausmaß dieser Temperaturpolarisation beschreibt der Temperaturpolarisationskoeffizient θ [37, 238]

$$\theta = \frac{\Delta T_M}{\Delta T} = \frac{\vartheta_{EV,M} - \vartheta_{CO,M}}{\vartheta_{EV} - \vartheta_{CO}}, \tag{3.21}$$

der bei einer hohen Prozesseffizienz gegen 1 strebt.

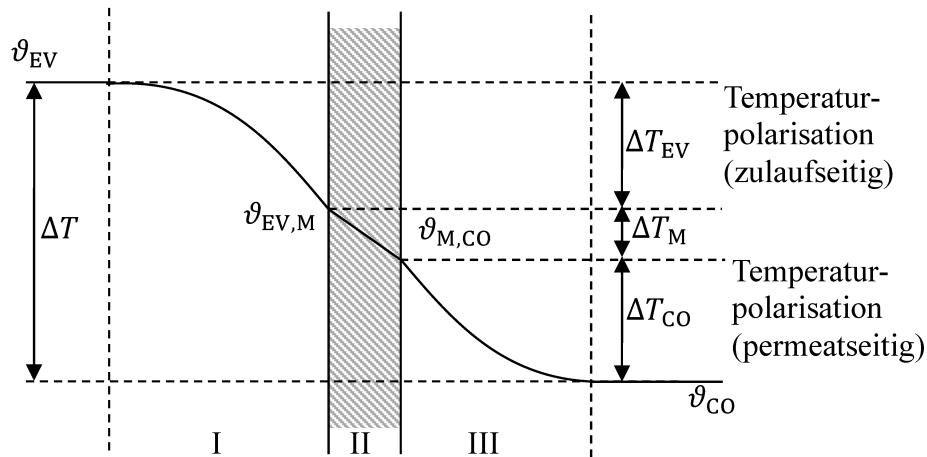


Abbildung 3.6: Schematischer Temperaturverlauf in den Temperaturgrenzschichten und über die Membran im Direktkontaktverfahren. I: zulaufseitige Temperaturgrenzschicht, II: Membran, III: permeatseitige Temperaturgrenzschicht.

Durch den Stofftransport von Wasserdampf durch die Membran werden nichtflüchtige Bestandteile in der Zulauflösung an der Membranoberfläche akkumuliert und teilweise zurück in die Kernströmung transportiert. Dieses Phänomen wird Konzentrationspolarisation genannt (vgl. Abschnitt 2.1.3). Da ein Konzentrationsanstieg typischerweise zu einer Verringerung des Dampfdrucks führt, wird die Triebkraft des MD-Prozesses reduziert. Gleichzeitig kann die erhöhte Konzentration auch die Ablagerungsbildung fördern, da hierdurch die Kristallisation initiiert oder verstärkt werden kann (vgl. Abschnitt 2.2.3). Die Konzentration an der Membranoberfläche $c_{EV,M}$ im Vergleich zu jener im Kern der Strömung c_{EV} wird durch den Konzentrationspolarisationskoeffizienten \mathcal{E} charakterisiert und mithilfe der Permeatmassenstromdichte \dot{m}_i sowie der Flüssigkeitsdichte der permeierenden Komponente bei der Temperatur der Zulauflösung $\rho_{l,i}$ oft gemäß des Standard-Film-Modells

$$\mathcal{E} = \frac{c_{EV,M}}{c_{EV}} = \exp\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i} \beta_{EV}}\right) \quad (3.22)$$

bestimmt [11, 14, 174], wobei dem Stoffübergangskoeffizienten β_{EV} , berechnet auf Grundlage von empirischen Korrelationen für die Sherwood-Zahl

$$Sh = \frac{\beta_{EV} d_h}{D_{j,i}}, \quad (3.23)$$

maßgebliche Bedeutung zukommt [13, 46, 64, 83, 265]. Hierin ist $D_{j,i}$ der Diffusionskoeffizient der an der Membranoberfläche akkumulierenden Komponenten j in der Zulauflösung und d_h der hydraulische Durchmesser des Strömungskanals, welcher dem Innendurchmesser einer schlauchförmigen Membran entspricht. In mit netzartigen Abstandshaltern ausgerüsteten Strömungskanälen in Plattenmodulen ergibt sich der hydraulische Durchmesser zu

$$d_h = \frac{4 \varepsilon_{Sp}}{\frac{2}{\delta_{Sp}} + (1 - \varepsilon_{Sp}) \frac{4}{d_{Sp}}} \quad (3.24)$$

mit der Porosität ε_{Sp} und der Dicke δ_{Sp} des Abstandshalters und dem Durchmesser der einzelnen Filamente d_{Sp} [37, 266–268].

Die Sherwood-Zahl wird dabei auch auf Basis der Chilton-Colburn-Analogie [269] anhand des Wärmeübergangs

$$\frac{Sh}{C_1 Re^{c_2} Sc^{c_3}} = \frac{Nu}{C_1 Re^{c_2} Pr^{c_3}} \quad (3.25)$$

bestimmt, wobei Sc die Schmidt-Zahl und Pr die Prandtl-Zahl sind und gemäß

$$Re = \frac{\rho \bar{u} d_h}{\eta}, \quad Sc = \frac{\eta}{\rho D_{j,i}} \quad \text{und} \quad Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad (3.26)$$

definiert werden, wobei η die dynamische Viskosität, ρ die Dichte, c_p die spezifische isobare Wärmekapazität und λ die Wärmeleitfähigkeit der Lösung sind.

Die den Wärmeübergang charakterisierende Nußelt-Zahl

$$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda} = C_1 Re^{c_2} Pr^{c_3} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{c_4} \quad (3.27)$$

lässt sich ebenfalls mit empirischen Korrelationen auswerten. Das Verhältnis von hydraulischem Durchmesser d_h zu einer bestimmten Länge L definiert dabei die Geometrie des Strömungskanals. Für kreisförmige Querschnitte in Rohrmodulen entspricht L typischerweise der kompletten Länge des Kanals. Bei der Anwendung von Abstandshaltern in Plattenmodulen ist es jedoch angebracht, die mittlere Maschenweite $\bar{l}_{Sp} = \frac{1}{2} (l_{Sp,1} + l_{Sp,2})$ als Abstand sich wiederholender Filamente zu berücksichtigen [268, 270, 271]. Daraus folgt eine im Vergleich zum Strömungskanal kurze Einlauflänge, deren Einfluss daher meist zu vernachlässigen ist [37, 231, 272].

Auch die kritische Reynolds-Zahl, ab der in der Strömung Turbulenzen auftreten können, sinkt durch die Abstandshalter aufgrund der Bildung von rezirkulierenden Wirbeln um etwa eine Größenordnung im Vergleich zu kreisrunden Querschnitten erheblich. Diese Instabilitäten im Strömungsregime wurden bei Reynolds-Zahlen von etwa $Re > 180$ identifiziert [273–275] und stellen die Anwendung konventioneller empirischer Korrelationsgleichungen in Frage. In der Tat wiesen Mojab et al. [276] darauf hin, dass die Strömung bei $Re \approx 250$ oszillatorisch wird und bis $Re < 300$ laminar-unstetig-periodisch ist, während sie bei $Re > 300$ vollständig unregelmäßig wird. Ähnliche Beobachtungen wurden von Qamar et al. [277] berichtet, die eine laminare Strömung unterhalb von $Re < 250$ nachwiesen. Weiteres Erhöhen der Reynolds-Zahl

bei $Re > 250$ führte zu Unstetigkeiten aufgrund von Wirbelbildung sowie vollständig turbulenter Strömung ab $Re > 350$. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass das Einsetzen der Wirbelbildung und der turbulenten Strömung auch von der Oberflächenrauheit und vom Abstand der Filamente abhängig ist [278, 279].

Neben dem Strömungsregime und den Fluideigenschaften bestimmt die Geometrie des Fluidkanals die empirischen Koeffizienten der Nußelt-Korrelationen. Im Folgenden werden wesentliche empirische Gleichungen für die Nußelt-Zahl, die bisher häufig für die Modellierung des Wärmeübergangs in der MD verwendet worden sind, zusammengefasst, wobei die Grundformen der Gleichungen ohne Modifikation (siehe Gleichung (3.27)) angegeben werden. Schilling und Glade [27] geben einen umfassenden Überblick (vgl. **Tabelle A.1**). Es ist zu beachten, dass die meisten Nußelt-Korrelationen ursprünglich nicht für eine Anwendung in der MD abgeleitet wurden, sondern für starre Metalloberflächen in Wärmeübertragern, z. B. für die Strömung durch Rohre oder die Strömung über Platten.

Für die Berechnung von Wärmeübergangskoeffizienten bei laminarer Strömung auf der Lumenseite in MD-Rohrmodulen wird häufig auf die Gleichungen von Lévêque [280]

$$\overline{Nu} = \frac{\int_0^L Nu_z dz}{\int_0^L dz} = 1,62 \left(Re Pr \frac{d_h}{L} \right)^{0,333} \quad (3.28)$$

sowie Sieder und Tate [281]

$$\overline{Nu} = 1,86 \left(Re Pr \frac{d_h}{L} \right)^{0,333} \quad (3.29)$$

zurückgegriffen [47, 48, 174, 282–284]. Obwohl der Vorfaktor $C_1 = 1,62$ in der Lévêque-Gleichung aus dem Hagen-Poiseuille-Gesetz für kreisförmige Rohre mit einem Reibungsbeiwert von $\zeta = 64/Re$ [285] resultiert, wurden diese Gleichungen auch häufig für rechteckige Kanäle in Plattenmodulen verwendet [78, 81, 85, 243, 252, 254, 267, 286–292]. Daneben kann der Wärmeübergangskoeffizient an einer überströmten Platte mit der Gleichung von Gröber et al. [293] beschrieben werden. Die mittlere Nußelt-Zahl ist dann gemäß

$$\overline{Nu} = 0,664 Re^{0,5} Pr^{0,333} \quad (3.30)$$

gegeben [294]. Die Gleichung (3.30) wurde für die Berechnung von Wärmeübergangskoeffizienten in der MD vorgeschlagen, wenn die Fluidkanäle mit Abstandshaltern ausgerüstet sind, diese jedoch keine Änderung der Strömungsrichtung bewirken [267]. Für die Durchströmung des Spaltes zwischen parallelen ebenen Platten leitete Pohlhausen [295, 296] durch Integration entlang des Strömungswegs L die mittlere Nußelt-Zahl

$$\overline{Nu} = 0,664 Re^{0,5} Pr^{0,333} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{0,5} \quad (3.31)$$

ab. Darauf aufbauend entwickelten Da Costa et al. [268, 297] eine empirische Gleichung für Kanäle mit Abstandshaltern

$$\overline{Nu} = 0,644 f_{Sp} Re^{0,5} Pr^{0,333} \left(\frac{2 d_h}{\bar{l}_{Sp}} \right)^{0,5} \quad (3.32)$$

mit dem Faktor f_{Sp}

$$f_{Sp} = 1,654 \left(\frac{d_{Sp}}{\delta_{Sp}} \right)^{-0,039} \varepsilon_{Sp}^{0,75} \left(\sin \left(\frac{\Phi_{Sp}}{2} \right) \right)^{0,086}, \quad (3.33)$$

der die Dicke δ_{Sp} , Porosität ε_{Sp} des Abstandshalters sowie den Filamentdurchmesser d_{Sp} und -winkel Φ_{Sp} berücksichtigt. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit begünstigt das Auftreten von Strömungsinstabilitäten die Bildung von Turbulenzen, wodurch die Grenzschichtdicke reduziert und infolgedessen der Wärmeübergangskoeffizient erhöht wird. Mengual et al. [48] beschreiben den Wärmeübergang in einem Kapillarmodul für den Übergang zwischen laminarer und vollturbulenter Strömung mit

$$\overline{Nu} = 0,116 (Re^{0,667} - 125) Pr^{0,333}. \quad (3.34)$$

Für die Berechnung von Wärmeübergangskoeffizienten in voll entwickelter turbulenter Strömung wird vielfach die Gleichung von Colburn [298]

$$\overline{Nu} = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,333} \quad (3.35)$$

angewendet [9, 81, 233, 282, 299, 300]. Weiterhin wird die Modifikation gemäß Dittus und Boelter [301]

$$\overline{Nu} = 0,023 Re^{0,8} Pr^C \quad \text{mit} \quad C = \begin{cases} 0,4 & : \vartheta_W > \vartheta \text{ (beheizend)} \\ 0,3 & : \vartheta_W < \vartheta \text{ (abkühlend)}, \end{cases} \quad (3.36)$$

die den Exponenten C zur Prandtl-Zahl in Abhängigkeit der Richtung der Wärmestromdichte vorsieht, zur Vorhersage der Wärmeübergangskoeffizienten bei turbulenter Strömung in rohrförmigen [48, 238, 283] und spaltförmigen [78, 85, 238, 252] Kanälen verwendet. Alternativ dazu wird die von Sieder und Tate [281] entwickelte Korrelation [48, 81, 290, 292]

$$\overline{Nu} = 0,027 Re^{0,8} Pr^{0,333} \quad (3.37)$$

sowie deren Modifikation mit einer Einlauflänge $Nu/Nu_\infty = 4/3 \cdot (d_h/L)^{0,055}$ [81, 302]

$$\overline{Nu} = 0,036 Re^{0,8} Pr^{0,333} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{0,055} \quad (3.38)$$

bei turbulenter Strömung in kreisförmigen und rechteckigen Querschnitten angewendet. Eine weitere Korrelationsgleichung, die in der MD angewendet wird, wurde ursprünglich von

Gnielinski [303] aus der Analogie des Impulstransports in einer voll entwickelten turbulenten Strömung durch kreisrunde Rohre abgeleitet. Für die Nußelt-Zahl gilt demnach [81, 265, 292]

$$\overline{Nu} = \frac{\frac{\zeta}{8} (Re - 1000) Pr}{1 + 12,7 \left(\frac{\zeta}{8}\right)^{0,5} (Pr^{0,667} - 1)}, \quad (3.39)$$

wobei ζ der Reibungsbeiwert ist. Der Reibungsbeiwert gibt die Intensität des Druckabfalls im Inneren von Rohren an und ist auch von der Rauheit der Rohrwand abhängig. Er kann in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl berechnet werden [72, 231, 304, 305]. Darüber hinaus entwickelten Incropera et al. [306] eine Korrelation

$$\overline{Nu} = 0,13 Re^{0,64} Pr^{0,38} \quad (3.40)$$

für turbulente Strömung ($5000 < Re < 14000$) durch rechteckige Kanäle.

Winter [37] untersuchte den Wärmeübergang in Kanälen mit Abstandshaltern für die Membrandestillation und verglich zwei verschiedene Typen von Abstandshaltern mit dem freien Kanal. Er stellte den höchsten Wärmeübergang mit einem rhombischen Abstandshalter ($\varepsilon_{sp} = 80 \%$, $\delta_{sp} = 2 \text{ mm}$, $\bar{l}_{sp} = 5 \text{ mm}$) fest und bestimmte \overline{Nu} zu

$$\overline{Nu} = 0,106 Re^{0,695} Pr^{0,333}. \quad (3.41)$$

Chernyshov et al. [307] und Hagedorn et al. [231] verglichen unterschiedlich geformte Abstandshalter und untersuchten den Einfluss ihrer Eigenschaften auf den Wärmeübergang im Vergleich zum Druckverlust. Sie stellten fest, dass der Druckverlust insbesondere vom hydraulischen Durchmesser abhängt und somit mit größerer Maschenweite bzw. Porosität abnimmt. Weiterhin fanden Hagedorn et al. [231], dass ein hohes Verhältnis von Maschenweite zur Dicke des Abstandshalters einen geringeren Druckverlust bewirkt. Dementgegen zeigte die Dicke keinen bedeutenden Einfluss auf den Wärmeübergang [231]. Chernyshov et al. [307] beobachteten in ähnlicher Weise eine Analogie zwischen Wärme- und Impulstransport, wenn der hydraulische Widerstand nicht zu groß war. Im Gegensatz zu Chernyshov et al. [307] und Koutsou et al. [271] konnten Hagedorn et al. [231] keinen systematischen Zusammenhang zwischen Druckverlust und dem Winkel der Filamente erkennen und schlossen daraus, dass für jeden Abstandshalter eine eigene Korrelation zwischen Impuls- und Wärmetransport abgeleitet werden sollte [231].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine Vielzahl unterschiedlicher empirischer Korrelationen für die Nußelt-Zahl verwendet wird, um den Wärmeübergang in den Fluidkanälen der Membrandestillation zu bestimmen [40]. Es ist jedoch entscheidend, eine geeignete Korrelation zu wählen, die den Wärmeübertragungsmechanismus angemessen

beschreibt [254]. Die meisten empirischen Korrelationen wurden für glatte und starre Wärmeübertragungsflächen aus Metall abgeleitet, obwohl die Hydrodynamik in Plattenmodulen auch durch Abstandshalter beeinflusst wird, die die Strömung destabilisieren und selbst im laminaren Bereich Wirbel erzeugen, die den Impuls-, Wärme- und Stofftransport verstärken [40, 61, 308]. So können mit Abstandshaltern gefüllte Kanäle deutlich andere Wärmeübertragungseigenschaften aufweisen, da die Strömungsgeschwindigkeiten und kritischen Reynolds-Zahlen im Vergleich zu denen in konventionellen Wärmeübertragern oder leeren Kanälen wesentlich niedriger sind. Es gibt nur wenige Studien [9, 37, 48, 309–311], die eine empirische Korrelation für die Nußelt-Zahl vorstellen, die aus Messungen in MD-Systemen abgeleitet wurde. Außerdem wurde der Exponent der Prandtl-Zahl während der Anpassung in der Regel unverändert gelassen [37, 48, 309–311] und beschreibt daher nicht angemessen die Veränderungen der Eigenschaften mit der Temperatur und dem Salzgehalt insbesondere für hochkonzentrierte Lösungen. Verknüpft mit der Ablagerungsbildung setzt hier die vorliegende Arbeit an.

4 Erweiterung des Prozessmodells für die Membrandestillation unter Berücksichtigung der Ablagerungsbildung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Prozessmodell für DCMD und AGMD auf Basis der Ansätze zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports (vgl. Kapitel 3) für die Simulation von Membranmodulen mit gängiger Kanallänge entwickelt und um verschiedene Aspekte der Ablagerungsbildung erweitert. Die Konzentrationspolarisation, d. h. die Akkumulation nicht-flüchtiger gelöster Bestandteile der Zulauflösung an der Membranoberfläche, wurde mit der Bildung kristalliner Ablagerungen verknüpft. Auf Basis theoretischer Betrachtungen wurde dazu ein Ausdruck für die Konzentration an der Grenzfläche zwischen sich bildender Belagschicht und Zulauflösung abgeleitet. Ferner wurde das MD-Prozessmodell mithilfe von zusätzlichen Wärme- und Stofftransportwiderständen so erweitert, dass der Einfluss einer Belagschicht mit gegebener Dicke auf die Permeatstromdichte ermittelt werden kann. Der Zustand der Übersättigung wird durch die vorliegende Konzentration als auch die oftmals temperaturabhängige Löslichkeit des betrachteten Minerals bestimmt. Da sowohl die Konzentrationen als auch die Temperaturen in großtechnischen MD-Modulen entlang des Strömungsweges deutlichen Änderungen unterliegen, wurde die Übersättigung anhand des Sättigungsindex analysiert.

4.1 Implementierung des Prozessmodells

Die in Kapitel 3 vorgestellten Modellansätze zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in der Membrandestillation wurden in Matlab R2019a implementiert und weiterentwickelt. Die Annahme konstanter Bedingungen entlang des Strömungsweges, auf der das Einzelknotenmodell in Kapitel 3 beruht, ist nicht mehr gültig, sobald Strömungskanäle in Membranmodulen im Industriemaßstab betrachtet werden, da der transmembrane Wärme- und Stoffübergang den thermodynamischen Zustand der Fluide entlang der Länge der Kanäle beeinflusst. Um der lokalen Veränderung der Prozessgrößen Rechnung zu tragen, werden die Kanäle der Länge L und Höhe H daher gemäß der Methode der finiten Differenzen mit n Stützpunkten diskretisiert

$$\Delta z = \frac{L}{n - 1}, \quad (4.1)$$

sodass kleinere Segmente entstehen, an denen jeweils wieder die Annahme der konstanten Bedingungen gültig ist. Die thermodynamischen Bedingungen am Eingang jedes Segments k ($k \leq n$), gegeben durch die lokalen Massenströme $\dot{M}_{EV,k}$ und $\dot{M}_{CO,k}$, die lokalen Salzgehalte

$S_{EV,k}$ und $S_{CO,k}$ und die lokalen Temperaturen $T_{EV,k}$ und $T_{CO,k}$, entsprechen den Austrittsbedingungen des vorangehenden Segments ($k - 1$), sodass die lokale Permeatstromdichte $\dot{m}_{i,k}^*$ und die lokale Wärmestromdichte \dot{q}_k^* (nach Erreichen der Konvergenz (vgl. **Abbildung 4.1**)) zu bestimmen sind. Die Austrittsbedingungen des Segments k ergeben sich gemäß der Anwendung von Massen- und Energieerhaltungssätzen und stellen die Eintrittsbedingungen für das folgende Segment ($k + 1$) dar. Für k aufsteigend entlang des Strömungsweges der heißen Zulauflösung folgt daher für die Permeatstromdichte und die Massenströme des Zulauf- und Kühlmittelkanals

$$\begin{aligned} \dot{m}_{k+1} &= \dot{m}_k^* \\ \dot{M}_{EV,k+1} &= \dot{M}_{EV,k} - \dot{m}_{i,k} H \Delta z \\ \dot{M}_{CO,k+1} &= \begin{cases} \dot{M}_{CO,k} - \dot{m}_{i,k} H \Delta z & \text{DCMD} \\ \dot{M}_{CO,k} & \text{AGMD} \end{cases} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Da angenommen werden kann, dass nichtflüchtige Komponenten die Membran nicht passieren, ergibt sich der Salzgehalt auf Basis der Konzentration bzw. Verdünnung gemäß

$$\begin{aligned} S_{EV,k+1} &= S_{EV,k} \cdot \frac{\dot{M}_{EV,k}}{\dot{M}_{EV,k+1}} \\ S_{CO,k+1} &= S_{CO,k} \cdot \frac{\dot{M}_{CO,k}}{\dot{M}_{CO,k+1}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die Temperaturen im Kern der Strömungen ergeben sich aus Enthalpiebilanzen zu

$$\begin{aligned} T_{EV,k+1} &= \frac{\dot{M}_{EV,k} c_{p,EV,k} T_{EV,k} - \dot{q}_k^* H \Delta z}{\dot{M}_{EV,k+1} c_{p,EV,k}} \\ T_{CO,k+1} &= \frac{\dot{M}_{CO,k} c_{p,CO,k} T_{CO,k} - \dot{q}_k^* H \Delta z}{\dot{M}_{CO,k+1} c_{p,CO,k}}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei die spezifische Wärmekapazität des nächsten Segments mit der aktuellen lokalen Temperatur abgeschätzt werden muss (vgl. auch [37]).

Es wurde eine iterative Lösungsstrategie gewählt, da der Eintrittsmassenstrom des Kühlmittelkanals $\dot{M}_{CO,n} = \dot{M}'_{CO}$ in der Gegenstromanordnung im letzten Segment vorgegeben ist. Als Konsequenz muss der Massenstrom im ersten Segment $\dot{M}_{CO,1}$ geschätzt und nachfolgend korrigiert werden. Anschließend folgt die sequenzielle Lösung der diskretisierten Segmente entlang des Strömungsweges, wobei in jedem Segment die Bestimmung des gekoppelten Wärme- und Stofftransports stattfindet. Dies geschieht ebenfalls iterativ, wobei die Summe der Differenzen der Wärmestromdichten zum Vorschritt als Konvergenzkriterium betrachtet wird. **Abbildung 4.1** zeigt schematisch die Lösungsprozedur.

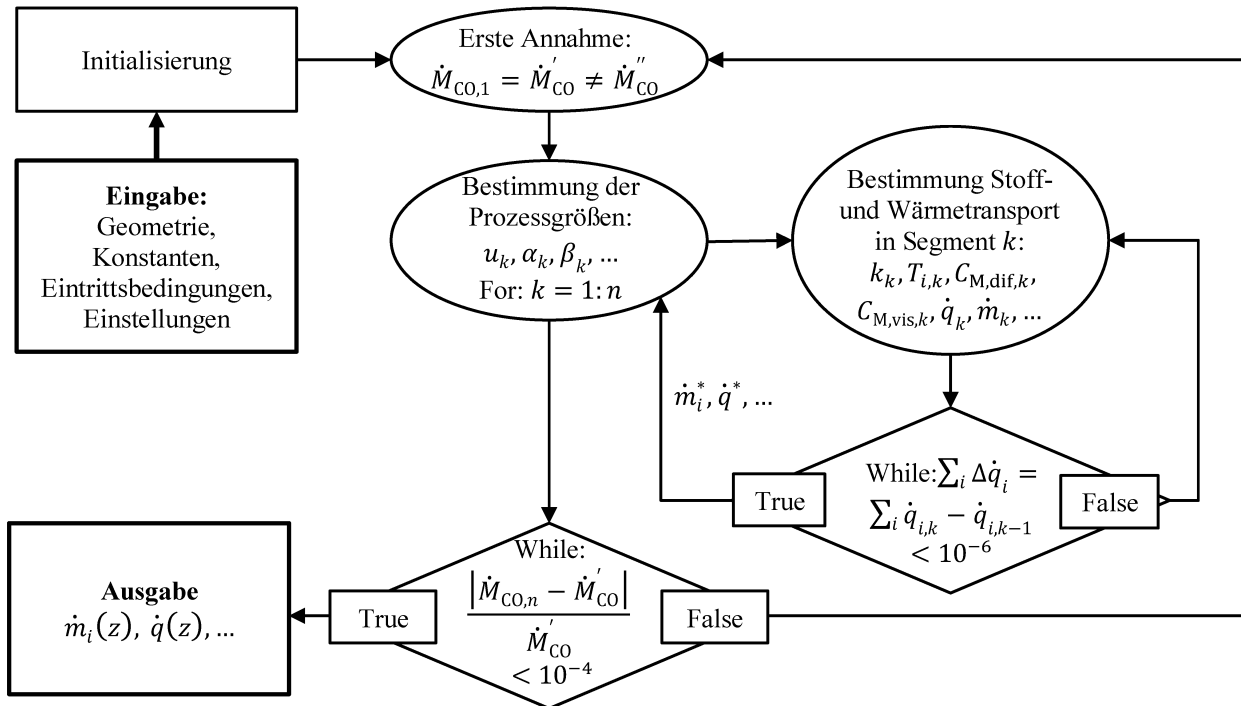


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der iterativen Lösungsstrategie des Prozessmodells.

4.2 Einfluss der Ablagerungsbildung auf die Konzentrationspolarisation

Im Prozessmodell wird die Konzentrationspolarisation, d. h. die Akkumulation nichtflüchtiger gelöster Bestandteile der Zulauflösung an der Membranoberfläche, mit der Bildung kristalliner Ablagerungen verknüpft. Da die Bildung einer Belagschicht eine Stoffsenke darstellt, verringert sich die Konzentration der belagbildenden Verbindung $c(y)$ an der Membran aufgrund von Kristallisation. **Abbildung 4.2** zeigt die Stoffmengenstromdichte der belagbildenden Komponente, die zur Membran transportiert wird $(c(y) \dot{m}_i / \rho_{l,i})$, durch Kristallisation an der Membran abgelagert wird $(k_r (c_{EV,C} - c^*)^{n_c})$, durch die Membran permeiert $(c_p \dot{m}_i / \rho_{l,i})$ und wieder in die Kernströmung zurück transportiert wird $(D_{j,i} \partial c / \partial y)$. Da die Kristallisation in der vorliegenden Betrachtung lediglich an der Phasengrenzfläche zwischen Zulauflösung und Membran- bzw. Kristallschichtoberfläche stattfindet, ist der Term $(k_r (c_{EV,C} - c^*)^{n_c})$ unabhängig von y und kann wie $(c_p \dot{m}_i / \rho_{l,i})$ als ein konstanter Term behandelt werden.

Im stationären Gleichgewicht sind die Stoffmengenstromdichten, die einen Transport hin zur Membran bewirken, sowie jene, die einen Forttransport darstellen, gleich groß [174]. In diesem Fall gilt die Stoffmengenbilanz

$$c(y) \frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i}} - D_{j,i} \frac{\partial c}{\partial y} = c_p \frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i}} + k_r (c_{EV,C} - c^*)^{n_c}. \quad (4.5)$$

Mit der für MD-Prozesse gut erfüllten Annahme, dass die Permeatkonzentration vernachlässigbar klein ($c_p = 0$) ist, vereinfacht sich die Lösung, sodass eine analytische Lösung gefunden werden kann.

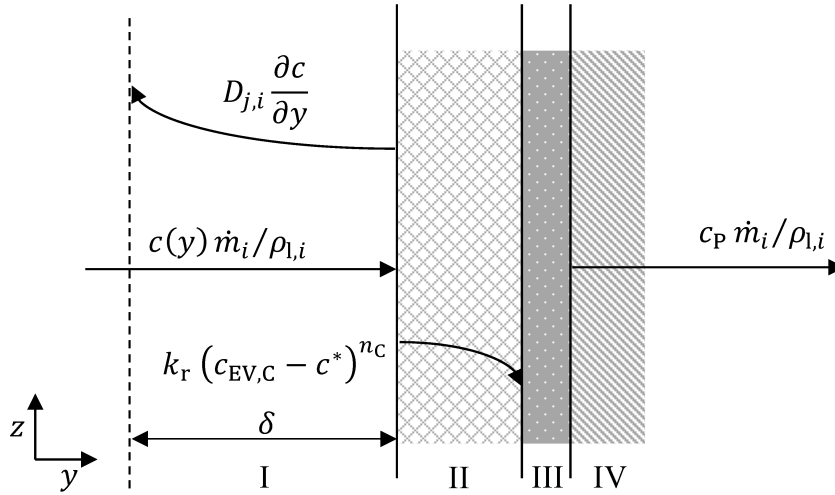


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Stoffmengenstromdichten der belagbildenden Komponente von und zur Membranoberfläche bei kristalliner Ablagerung. I: Stofftransportgrenzschicht, II: Adsorptionsgrenzschicht, III: Kristallschicht, IV: Membran.

Mit den Integrationsgrenzen $c(y = 0) = c_{EV}$ und $c(y = \delta) = c_{EV,C}$ sowie $n_C = 2$ für schwer und invers lösliche Salze [165], ergibt sich die Konzentration an der Phasengrenzfläche der Zulauflösung zur Kristallschicht gemäß

$$c_{EV,C} = C_1 + \sqrt{C_1^2 + C_2} \quad (4.6)$$

mit

$$C_1 = \frac{\frac{1}{\exp\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i} \beta}\right)} + \frac{2 k_r}{\rho_{l,i}} c^* \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i} \beta}\right)} - 1 \right)}{\frac{2 k_r}{\rho_{l,i}} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i} \beta}\right)} - 1 \right)} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{c_{EV} + \frac{k_r}{\rho_{l,i}} c^{*2} \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i} \beta}\right)} - 1 \right)}{\frac{k_r}{\rho_{l,i}} \left(1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\dot{m}_i}{\rho_{l,i} \beta}\right)} \right)}, \quad (4.7)$$

wobei der Diffusionskoeffizient in den Stoffübergangskoeffizienten $\beta = D_{j,i}/\delta$ übergeht.

4.3 Einfluss der Kristallschicht auf die Permeatstromdichte

Der Einfluss der Ablagerungsbildung auf den Prozess lässt sich analog zu Gleichung (2.19) anhand von zusätzlichen Wärme- und Stofftransportwiderständen beschreiben. Abhängig von der anliegenden Triebkraft führen diese zusätzlichen Widerstände zu einer Verschlechterung der Separationsleistung, indem sie die Permeatstromdichte reduzieren. Allgemein lässt sich die

Massenstromdichte der Ablagerung auch als Wachstum einer gleichförmigen homogenen Belagschicht mit der Dicke δ_C und der Dichte ρ_C

$$\dot{m}_C = \rho_C \partial \delta_C / \partial t \quad (4.8)$$

verstehen [180]. Der Wärmetransportwiderstand der Belagschicht $R_{th,C}$ kann dann mit der Schichtdicke δ_C sowie ihrer Wärmeleitfähigkeit λ_C gemäß

$$R_{th,C} = \delta_C / \lambda_C \quad (4.9)$$

charakterisiert werden [180]. Die Wärmestromdichte durch den Belag lautet entsprechend

$$\dot{q} = \lambda_C / \delta_C (\vartheta_{EV,C} - \vartheta_{C,M}) . \quad (4.10)$$

Während des Wachstums der Belagschicht wird die Gesamtwärmestromdichte somit reduziert, was zur Herabsetzung der Membranoberflächentemperatur $\vartheta_{C,M}$ und damit zum Triebkraftverlust führt. Somit bewirkt die Ablagerungsbildung eine Verringerung der Permeatstromdichte.

In konventionellen Membranprozessen wird die Ablagerungsbildung als zusätzlicher Widerstand zum membraneigenen Stofftransportwiderstand summiert [113, 312]. Dieser zusätzliche Stofftransportwiderstand $R_{n,C}$ lässt sich gemäß

$$R_{n,C} = \alpha_{n,C} \cdot m_C = \alpha_{n,C} \cdot \rho_C \cdot \delta_C \quad (4.11)$$

ausdrücken, wobei $\alpha_{n,C}$ ein spezifischer ablagerungsbezogener Stofftransportwiderstand und $m_C = M_C / A_0$ die Belagmassendichte sind [312].

In MD-Prozessen treten verschiedene Stofftransportmechanismen gleichzeitig auf, wie in Gleichung (3.9) zusammengefasst. Daher werden der diffusive $C_{M,dif,C}$ und der viskose $C_{M,vis,C}$ Stofftransportkoeffizient separat durch die Ablagerungsbildung beeinträchtigt [313]:

$$C_{M,dif,C} = \frac{1}{1/C_{M,dif} + R_{n,C}} \quad \text{und} \quad C_{M,vis,C} = \frac{1}{1/C_{M,vis} + R_{n,C}} . \quad (4.12)$$

Weiterhin nimmt der hydraulische Widerstand des Strömungskanals aufgrund der Verengung durch die sich bildende Ablagerung zu. Da typischerweise der Volumenstrom \dot{V} konstant gehalten wird, erhöht sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} gemäß

$$\bar{u} = \frac{\dot{V}}{(s - \delta_C) \cdot H \cdot \varepsilon_{Sp}} , \quad (4.13)$$

wobei der Strömungsquerschnitt durch die Kanalgeometrie (Spaltweite s und Höhe H) sowie durch die Porosität des Abstandshalters ε_{Sp} gegeben ist.

Alternativ zur Beschreibung der Ablagerungsbildung durch zusätzliche Stofftransportwiderstände, die letztlich eine poröse Schicht zunehmender Dicke beschreiben, kann die Ablagerungsbildung auch als Reduktion der effektiven Membranfläche verstanden werden. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass die Belagschicht der Masse M_C eine konstante Dicke aufweist, ihre Porosität jedoch durch die Ablagerungsbildung stetig verringert wird [113]. Die Ablagerungsbildung ist dann allgemein durch ein stetiges Wachstum der Anzahl von Einzelkristallen auf der Membran gekennzeichnet [314]. In dieser Arbeit wird angenommen, dass eine Proportionalität zwischen der abnehmenden Permeatstromdichte

$$\frac{\dot{m}}{\dot{m}_0} = \frac{A_{\text{eff}}}{A_0} = \varepsilon_C = \frac{M_C}{\rho_C \delta_C A_0} = \frac{m_C}{\rho_C \delta_C} \quad (4.14)$$

und der für den Stofftransport zur Verfügung stehenden Membranfläche A_{eff} besteht, sodass durch die Ablagerungsbildung die Porosität der Belagschicht ε_C gegebener Dicke abnimmt. Die Proportionalitätskonstante ist dann lediglich eine Funktion der Belageigenschaften [113, 314].

4.4 Übersättigung der belagbildenden Verbindungen

Eine für die Ablagerungsbildung grundlegende Voraussetzung ist das Vorhandensein einer Übersättigung der Lösung bezüglich der ausfallenden Komponente. Die Übersättigung ist bedingt durch die tatsächlich vorliegende (effektive) Konzentration der Komponente in der Lösung und ihrer Löslichkeit, die oft eine Funktion der Lösungstemperatur ist. Insofern bestimmen sowohl die Temperaturen als auch die Konzentrationen über das Maß der Übersättigung in der Kernströmung und an der Membranoberfläche. Da entlang des Strömungsweges insbesondere in großtechnischen MD-Modulen mit dem Wärme- und Stofftransport beachtliche Temperatur- aber auch Konzentrationsveränderungen einhergehen, liegt es nahe, dass sich der Zustand der Übersättigung entlang des Strömungsweges ebenfalls verändert.

Allgemein ist der Grad der Übersättigung als Verhältnis der vorliegenden Konzentration zur Sättigungskonzentration [144] oder genauer als Verhältnis des Ionenaktivitätsprodukts zum Löslichkeitsprodukt K_{SP} gegeben. Der Sättigungsindex SI ist als dekadischer Logarithmus des Verhältnisses des Ionenaktivitätsprodukts $\prod_{i=1}^n a_i^{v_i}$ und des Löslichkeitsprodukts $K_{\text{SP},i}$ der betrachteten Spezies definiert zu

$$\text{SI}_i = \log_{10} \left(\frac{\prod_{i=1}^n a_i^{v_i}}{K_{\text{SP},i}} \right). \quad (4.15)$$

Die Lösung ist bezüglich der betrachteten Verbindung i im Falle von $\text{SI}_i > 0$ übersättigt und im Falle von $\text{SI}_i < 0$ ungesättigt. Bei $\text{SI}_i = 0$ liegt das Sättigungsgleichgewicht vor [103, 166].

Der Einfluss der Nichtidealität von Elektrolytlösungen kann mithilfe des Aktivitätskoeffizienten γ_i

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c_{0,i}} \quad (4.16)$$

beschrieben werden, wobei $c_{0,i} = 1 \text{ mol/L}$ die Standardkonzentration der Komponente i ist. Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i der Ionenspezies existieren diverse Modelle, die grundsätzlich nur in einem begrenzten Bereich der Ionenstärke I der Elektrolytlösung gültig sind [166]. Die Ionenstärke ist gemäß

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i \cdot z_i^2 \quad (4.17)$$

anhand der jeweiligen Molalitäten b_i sowie der Ladungszahl z_i der entsprechenden gelösten Ionen zu bestimmen. Da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere Meerwasserkonzentrate betrachtet werden, muss auch die Wechselwirkung der jeweiligen Ionen berücksichtigt werden, was die Anwendung des Pitzer-Modells [166] für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten notwendig macht. Dieses Modell basiert auf dem Debye-Hückel-Ansatz ($I < 0,1 \text{ mol/kg}$)

$$\log(\gamma_i) = \frac{-C_1 z_i^2 I^{0,5}}{1 + C_2 \tilde{a}_i I^{0,5}}, \quad (4.18)$$

wobei \tilde{a}_i die effektive Ionengröße und z_i die Ladungszahl widerspiegeln [166], und berücksichtigt zudem weitere (nicht dargestellte) Exzessterme, die die spezifischen Ionenwechselwirkungen mithilfe der Virialkoeffizienten abbilden. Mit dieser Erweiterung ist die Pitzer-Gleichung für $I < 6 \text{ mol/kg}$ gültig [129, 315–319].

In der vorliegenden Arbeit wurde das Prozessmodell in Matlab R2019a mit der hydrogeochemischen Modellierungssoftware PHREEQC [320, 321] über eine virtuelle COM-Schnittstelle verknüpft, um die Sättigungsindizes relevanter Minerale im Meerwasser während der Aufkonzentrierung der Multikomponenten-Elektrolytlösung entlang des Strömungsweges zu bestimmen. Die Modellierungssoftware PHREEQC berechnet die Konzentrationen der einzelnen Spezies in der wässrigen, Gas- und Feststoffphase im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts und ermittelt die Sättigungsindizes. Für die erforderlichen Stoffdaten stehen verschiedene Datenbanken zur Verfügung, deren Umfang und Gültigkeitsbereich variiert. Unter den verfügbaren Optionen ist die *pitzer.dat*-Datenbank diejenige mit der besten Konsistenz, enthält jedoch nur einen begrenzten Umfang. Alle anderen Datenbanken sind Kompendien der Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsenthalpien, die aus verschiedenen Literaturquellen entnommen und zusammengeführt wurden [320]. Daher eignet sich für die Modellierung stark salzhaltiger Lösungen ($I < 6 \text{ mol/kg}$) insbesondere das

4 Erweiterung des Prozessmodells für die Membrandestillation unter Berücksichtigung der Ablagerungsbildung

Aktivitätsmodell nach Pitzer zusammen mit der entsprechenden Datenbank [322, 323]. Berechnungen des NaCl-H₂O-Systems mit der *pitzer.dat*-Datenbank unterliegen einem Gültigkeitsbereich der Temperatur zwischen 0 und 350 °C, wobei, wenn nicht anders spezifiziert, unter 100 °C Umgebungsdruck und darüber der Wasserdampfsättigungsdruck herrscht. Dagegen liefern Berechnungen des Carbonatsystems lediglich bis 100 °C verlässliche Werte [322].

5 Materialien und Methoden der experimentellen Untersuchungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zum Wärmeübergang in Strömungskanälen mit einem Abstandshalter, zum gekoppelten Wärme- und Stofftransport, zur Ablagerungsbildung auf den Membranen sowie zur Minderung der Ablagerungsbildung und zur Reinigung der Membranen in einer Membrandestillationsanlage im Labormaßstab durchgeführt. Im Folgenden werden die Versuchsanlage, die verwendeten Materialien und die Durchführung der jeweiligen Versuche beschrieben. Abschließend werden die Messtechniken, die zur Charakterisierung der kristallinen Beläge verwendet wurden, vorgestellt.

5.1 Beschreibung der Membrandestillationsanlage

Die Membrandestillationsanlage im Labormaßstab wurde von der SolarSpring membrane solutions GmbH (Freiburg im Breisgau, Deutschland) entwickelt, für die Versuche in dieser Arbeit in enger Zusammenarbeit modifiziert und gebaut. Hauptkomponente des MD-Systems ist ein Plattenmodul mit einer transparenten Frontabdeckung aus Polymethylmethacrylat. Die Abmessungen der heißen und kalten Flüssigkeitskanäle betragen jeweils 250 mm x 150 mm x 2 mm. Flachmembranen mit einer effektiven Membranfläche von 0,0375 m² können eingesetzt werden. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Strömungskanäle mit symmetrischen, 2 mm dicken rhombischen Abstandshaltern (CN1, TENAX Kunststoffe, Lindau, Deutschland, $\Phi_{sp} = 70^\circ$, $l_{sp} = 5$ mm, $\varepsilon_{sp} = 80$ %) ausgestattet. Der hydraulische Durchmesser der Strömungskanäle mit den Abstandshaltern beträgt gemäß Gleichung (3.24) $d_h = 1,83$ mm. Das Modul kann leicht modifiziert werden und ermöglicht den Betrieb der Versuchsanlage in diversen Verfahrensvarianten wie der Direktkontakt-, Luftspalt-, Vakuum-Luftspalt- und Permeatspaltkonfiguration (vgl. **Abbildung 2.1**).

Wie in **Abbildung 5.1** dargestellt, wird das MD-System in geschlossenen Kreisläufen im Gegenstrom betrieben, die von Membranpumpen P1 und P2 (Shurflo 2088-573-534, Pentair, Minneapolis, Vereinigte Staaten) angetrieben werden. Zur Messung der Volumenströme werden magnetisch-induktive Durchflussmesser FCR01 und FCR02 (Optiflux 4050 C, $\pm 0,5$ %, KROHNE Messtechnik, Duisburg, Deutschland) eingesetzt. Um eine konstante Zulaufeintrittstemperatur zu gewährleisten, durchfließt die Zulauflösung einen geschraubten Plattenwärmeübertrager H1 (Kelvion, Bochum, Deutschland), der primärseitig von einem elektrischen Heizsystem (Typ 35E1505, mkt-technical, Bad Soden Salmünster, Deutschland) gespeist wird. Die Austrittstemperatur auf der Kühlmittelseite wird mit dem Plattenwärmeübertrager H2

geregelt, der an einem Thermostaten (Unichiller 025-H, Peter Huber, Offenburg, Deutschland) angeschlossen ist.

Neben der Messung der elektrischen Leitfähigkeiten mit induktiven Leitfähigkeitsmessumformern CR01 und CR02 (CTI 500, < 0,5 %, JUMO, Fulda, Deutschland) werden alle Ein- und Austrittstemperaturen TCR01, TR02, TR03 und TCR04 mit Pt100-Widerstandsthermometern der Klasse A (TC Mess- und Regeltechnik, Mönchengladbach, Deutschland) gemessen. Für weitergehende Analysen können ein pH-Redox-Messsystem XIR01 (AMI-2, SWAN Analytische Instrumente, Ilmenau, Deutschland) mit einem pH-Sensor (EGS150I, ± 0,01, Xylem Analytics, Weilheim, Deutschland) oder ein Absolutdrucksensor PR01 (MIDAS S05, < 1,0 %, JUMO, Fulda, Deutschland) eingesetzt werden.

In **Abbildung 5.1** ist die Laboranlage in der Luftspaltkonfiguration dargestellt. In dieser Konfiguration wird das Permeat durch Gravitation aus dem Luftspaltkanal abgeleitet und im Permeatbehälter T3 gesammelt. Die Temperatur TR05 (Pt100, Klasse A, TC Mess- und Regeltechnik, Mönchengladbach, Deutschland) und die elektrische Leitfähigkeit CR03 (tecLine Ci-S, < 1 %, JUMO, Fulda, Deutschland) des erzeugten Permeats werden gemessen.

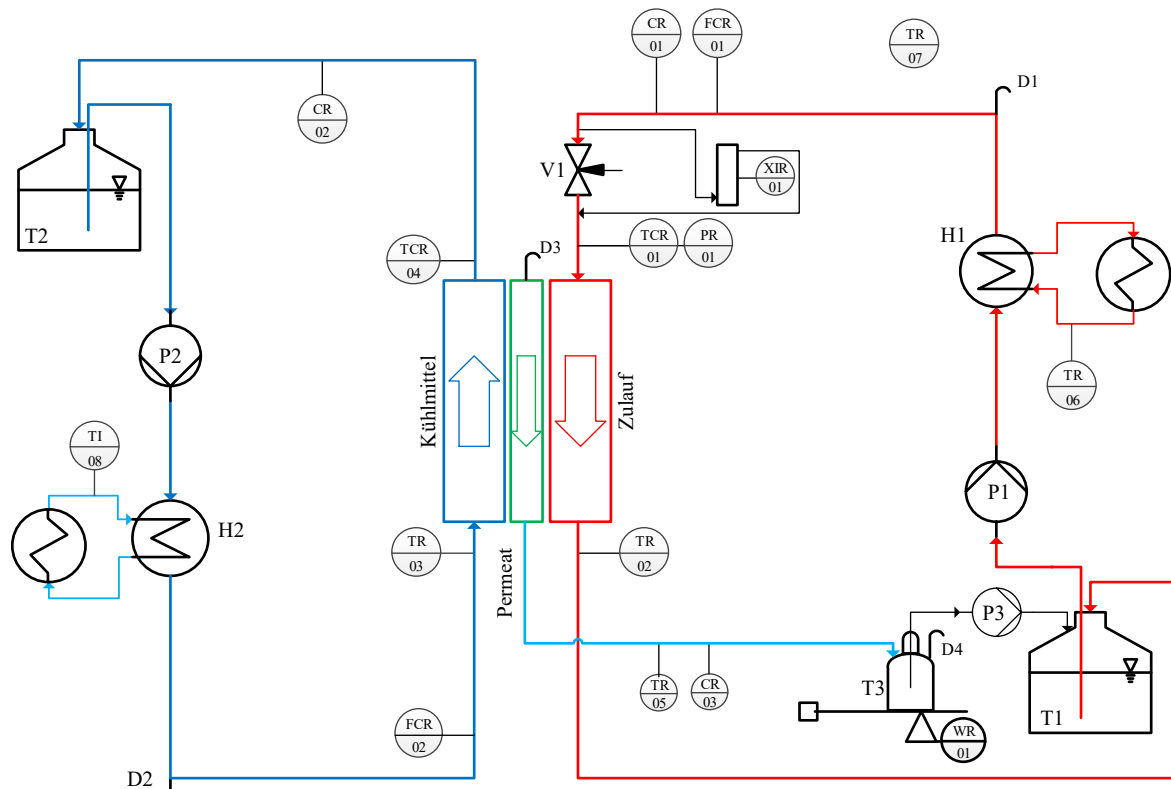


Abbildung 5.1: Fließdiagramm der Membrandestillationsanlage in Luftspaltkonfiguration.

In der Direktkontaktkonfiguration vergrößert sich das Volumen der Lösung im Kühlmittel-tank T2 mit der Zeit, da das Permeat direkt in der Kühlflüssigkeit kondensiert. Mittels einer Überlaufleitung wird das Tankvolumen konstant gehalten und das Permeat in den Permeattank geleitet. Die Masse des gesammelten Permeats wird mit einer Wägeplattform WR01 (Typ 2890.04.040, ± 1 g, Soehnle Industrial, Backnang, Deutschland) kontinuierlich über die Zeit gemessen. Für Langzeitversuche kann das Permeat mit einer Tauchpumpe P3 (Typ 04, Barwig, Bad Karlshafen, Deutschland) aus dem Permeattank gefördert und wieder dem Zulaufkanal T1 zugeführt werden.

5.2 Beschreibung der Versuchsdurchführungen

Im Folgenden werden die Versuchsdurchführungen zur Bestimmung des Wärmeübergangs in mit Abstandshaltern ausgerüsteten Strömungskanälen sowie zur Untersuchung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes bei der Membrandestillation beschrieben. Außerdem werden die Versuche zur Untersuchung der Ablagerungsbildung, ihrer Verminderung und der Membranreinigung dargelegt.

5.2.1 Untersuchung des Wärmeübergangs in den Strömungskanälen

Zur Untersuchung des Wärmeübergangs in mit Abstandshaltern gefüllten Kanälen in Plattenmodulen (vgl. Abschnitt 2.1.2) wurde die in Kapitel 5.1 vorgestellte Membrandestillationsanlage in der Direktkontaktkonfiguration genutzt. Anstelle einer Membran wurde eine Aluminiumplatte (Al 99.0, EN AW 1200) mit einer Dicke von $\delta_{Al} = 2$ mm in das Modul eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Wärmeübergang für eine Konzentrierung von Meerwasser untersucht. Um die Bildung von Ablagerungen auf der Wärmeübertragungsfläche zu verhindern, die bei natürlichem oder künstlichem Meerwasser zu erwarten wäre [132], wurde eine NaCl-Lösung verwendet. Die Konzentration der NaCl-Lösung im Zulaufkanal wurde von 1 bis 95 g/kg variiert, während die Konzentration im Kühlmittelkanal bei 1 g/kg lag. Zur Herstellung der Versuchslösung wurde NaCl (> 99 %, VWR International, Darmstadt, Deutschland) in deionisiertem Wasser ($\kappa < 1$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) gelöst.

Für die Messungen wurden je 10 L der Versuchslösung in den Behältern T1 und T2 der Membrandestillationsanlage vorgelegt. Die Volumenströme in den beiden Strömungskanälen wurden zwischen 50 und 300 L/h in Schritten von jeweils 25 L/h variiert. Zudem wurde jeweils die Temperatur am Eintritt des heißen Stroms zwischen 30 und 80 °C variiert, während die Temperaturdifferenz zwischen dem Eintritt des heißen und dem Austritt des kalten Stroms (warmes Modulende) konstant bei 10 K gehalten wurde. Durch die Änderung des Temperaturniveaus und der Volumenströme sowie des Salzgehaltes wurde ein weiterer Bereich

von Strömungsbedingungen ($100 < Re < 1500$) und Stoffeigenschaften ($2,30 < Pr < 6,50$) abgedeckt. Nach jeder Änderung der Betriebsparameter wurden diese für mindestens eine Stunde konstant gehalten, um einen stationären Zustand zu erreichen, bevor die relevante Messung gestartet wurde. An jedem Messpunkt wurden die Temperaturen am Moduleintritt und -austritt sowie die Volumenströme der Zulauf- und der Kühlflüssigkeit 30 min lang mit einer Messfrequenz von 0,2 Hz aufgezeichnet. Für die Auswertung wurden entsprechende Mittelwerte gebildet.

5.2.2 Untersuchung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes

Zur Untersuchung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes und Validierung des Prozessmodells wurden Untersuchungen in der Membrandestillationsanlage (vgl. Kapitel 5.1) in der Direktkontakt- und der Luftspaltkonfiguration durchgeführt. Dazu wurde eine in der Literatur [19, 22, 37, 68, 236, 324–326] beschriebene PTFE-Membran GSC-FI912355 (Gore, Putzbrunn, Deutschland) mit einer mittleren Porengröße von $0,2 \mu\text{m}$, einer Porosität von 80 % und einer Dicke von $76 \mu\text{m}$ verwendet. Die Membran ist auf eine $280 \mu\text{m}$ starke Trägerstruktur aus Polypropylen aufgebracht. Im Luftspaltverfahren wurde eine Folie ($\delta_W = 127 \mu\text{m}$) aus Polypropylen als gekühlte Kondensationsoberfläche eingesetzt.

In einem ersten Schritt wurde die Zulaufeintrittstemperatur zwischen 50 und $80 \text{ }^\circ\text{C}$ variiert, während die Kühlmittelaustrittstemperatur zwischen 20 und $40 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Es ist zu beachten, dass diese extremen Temperaturdifferenzen (bis zu 60 K) zwischen Zulaufeintritt und Kühlmittelaustritt hauptsächlich von akademischem Interesse sind, da MD-Systeme in der Praxis mit einem Temperaturunterschied von etwa 10 K betrieben werden. Diese hohen Temperaturunterschiede erleichtern jedoch die Untersuchung von MD-Prozessen, da die relativen Messfehler bei höheren Wärmeübertragungsraten geringer sind [22, 37]. Für diese Versuche wurde ein hoher Volumenstrom von 300 L/h in beiden Kanälen gewählt, was einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa $0,3 \text{ m/s}$ entspricht. Diese relativ hohe Strömungsgeschwindigkeit dient einerseits der Verringerung der Temperaturpolarisation. Andererseits führt eine hohe Strömungsgeschwindigkeit zu größeren Druckverlusten, wodurch eine erhöhte Absolutdruckdifferenz und damit der viskose Stofftransportmechanismus begünstigt wird. Bei konstanten Volumenströmen in den Fluidkanälen sind die Reynolds-Zahlen maßgeblich von der vorliegenden Temperatur der Lösung abhängig und haben gemäß Gleichung (2.7) Werte zwischen 600 und 1700 , sodass auch bei kleineren Reynolds-Zahlen ein turbulentes Strömungsregime angenommen werden kann [37, 276, 277].

In einem zweiten Schritt wurde der Einfluss der Volumenströme untersucht. Hierzu wurden die Volumenströme auf beiden Seiten der Membran zu je 50 , 150 bzw. 250 L/h eingestellt. Diese Volumenströme bewirken mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von $0,055$, $0,165$ bzw.

0,275 m/s, während die Reynolds-Zahlen in den Fluidkanälen für die Volumenströme im Bereich von 100 bis 300, 300 bis 800 bzw. 500 bis 1400 liegen. Für diese Versuchsreihe wurde die mittlere Temperatur ($\bar{\vartheta}_0 = \bar{\vartheta}|_{z=0} = 0,5 (\vartheta'_{EV} + \vartheta''_{CO})$) zwischen 25 und 75 °C bei einer technisch sinnvollen treibenden Temperaturdifferenz von 10 K variiert.

Die Versuche wurden mit einer verdünnten NaCl-Lösung ($\kappa < 500 \mu\text{S}/\text{cm}$) durchgeführt, die durch Zugabe von NaCl (> 99 %, VWR International, Darmstadt, Deutschland) in deionisiertes Wasser hergestellt wurde.

Nach jeder Änderung der Betriebsparameter wurden diese für mindestens eine Stunde konstant gehalten, um einen stationären Zustand zu erreichen, bevor die relevante Messung gestartet wurde. An jedem Messpunkt wurden die Temperaturen am Moduleintritt und -austritt, die Volumenströme der Zulauf- und der Kühlflüssigkeit sowie der Zulaufeintrittsdruck und die Masse des Permeats 30 min lang mit einer Messfrequenz von 0,2 Hz aufgezeichnet, sodass sich für die Permeatstromdichte eine typische Messunsicherheit von $\Delta\dot{m}_i \leq \pm 0,1 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ ergibt.

5.2.3 Untersuchung der Ablagerungsbildung während der Membrandestillation

Die Untersuchungen zur Ablagerungsbildung bei der Konzentrierung von Meerwasser wurden in der Membrandestillationsanlage (vgl. Kapitel 5.1) in der Direktkontaktkonfiguration durchgeführt. Für die anwendungsorientierte Untersuchung der Ablagerungsbildung wurde eine Membran aus Polyethylen (Lydall, Geleen, Niederlande) ausgewählt, die auch in der industriellen Praxis [327–330] Anwendung findet. Die Membran verfügt bei einer Porosität von 85 % über eine mittlere Porengröße von 0,3 μm . Die Membran hat eine Dicke von 76 μm und kommt ohne Trägerstruktur aus. Es wurde für jeden Versuch stets eine neue Membran im Modul installiert.

Die Untersuchungen zur Ablagerungsbildung wurden mit künstlich hergestellten Meerwasserkonzentraten durchgeführt, die die Sole am Austritt einer Meerwasserentsalzungsanlage bzw. deren weitere Konzentrierung darstellen sollen. Die Zusammensetzung des künstlichen Meerwassers beruht auf einer Formulierung von Kester et al. [331] aus der Ozeanographie und repräsentiert 99,9 % der Salze, die in natürlichem Meerwasser enthalten sind. Die einzelnen Komponenten und ihre Konzentrationen sind in **Tabelle 5.1** für die Standard-Meerwasserkonzentration von 35 g/kg und für die Meerwasserkonzentrate mit Salzgehalten von 65, 80 und 95 g/kg aufgeführt. Eine weitere Erhöhung der Konzentration über 100 g/kg führt zu einer Nukleation während der Lösungsvorbereitung und wurde daher nicht weiter untersucht. Für jeden Versuch wurde eine Gesamtmasse von 20 kg künstlichem Meerwasser durch das Einwiegen ($M_i > 10 \text{ g}$: $\pm 0,01 \text{ g}$, LC6200S, Sartorius, Deutschland bzw. $M_i \leq 10 \text{ g}$: $\pm 0,1 \text{ mg}$, AJ100, Mettler-Toledo, Deutschland) der einzelnen Salze (> 98 %, VWR International,

Darmstadt, Deutschland) und nachfolgendem Lösen in deionisiertem Wasser vorbereitet. Die Salzlösung wurde jeweils über einen Zeitraum von ca. 18 h stetig gerührt, um das Carbonatsystem mit der Umgebungsluft ins Gleichgewicht zu bringen. Im Gleichgewicht betrug der pH-Wert bei Raumtemperatur zwischen 8,2 und 8,3. Um die Auswirkungen der Erhöhung der Konzentration von jenen der Ablagerungsbildung unterschieden zu können, wurde zudem eine Lösung aus reinem NaCl ($S_{0,EV} = 65 \text{ g/kg}$) untersucht.

Tabelle 5.1: Salzkonzentrationen der verschiedenen Komponenten in künstlichem Meerwasser nach Kester et al. [331] und in Meerwasserkonzentraten mit verschiedenen Salzgehalten.

S	g/kg	35	65	80	95
NaCl	g/kg	23,37	42,46	51,70	60,73
Na ₂ SO ₄	g/kg	3,92	7,11	8,66	10,17
KCl	g/kg	0,66	1,20	1,46	1,72
NaHCO ₃	g/kg	0,19	0,35	0,42	0,50
KBr	g/kg	0,10	0,17	0,21	0,25
H ₃ BO ₃	mg/kg	25,40	46,14	56,18	66,00
NaF	mg/kg	2,93	5,32	6,48	7,62
MgCl ₂ · 6H ₂ O	g/kg	10,58	19,22	23,40	27,49
CaCl ₂ · 2H ₂ O	g/kg	1,48	2,70	3,28	3,85
SrCl ₂ · 6H ₂ O	mg/kg	23,44	42,59	51,85	60,91
<i>I</i>	mol/kg	0,723	1,39	1,73	2,09

Zur Bestimmung des Einflusses der Betriebsparameter auf die Ablagerungsbildung wurden diverse Versuche mit verschiedenen mittleren Temperaturen, treibenden Temperaturdifferenzen, Volumenströmen sowie initialen Salzgehalten durchgeführt. Die Konzentrierung des Meerwassers während des Prozesses wird häufig mit dem Konzentrationsfaktors CF ausgedrückt [332, 333]:

$$CF = \frac{S_{EV}(t)}{S_{0,EV}} = \frac{M_0}{M_0 - M_P(t)}. \quad (5.1)$$

Hierin ist $S_{EV}(t)$ der Salzgehalt der verdampfenden Lösung zum Zeitpunkt t und $S_{EV,0}$ die Konzentration der verdampfenden Lösung zum Startzeitpunkt. Unter der Annahme, dass der Salzgehalt im Permeat vernachlässigbar gering ist, kann der Konzentrationsfaktor mit den Massenströmen der Zulauflösung und des Permeats ermittelt werden, wie in Gleichung (5.1) angegeben.

Nach der Änderung eines Betriebsparameters wurden stets alle anderen konstant gehalten. Eine Übersicht des Versuchsplans ist **Tabelle A.2** gegeben und in **Tabelle 5.2** zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der untersuchten Betriebsparameter in den Versuchen zur Ablagerungsbildung.

Mittlere Temperatur am heißen Modulende	Treibende Temperaturdifferenz	Volumenstrom im Zulauf- und Kühlmittelkanal	Anfänglicher Salzgehalt
$\bar{\vartheta}_0 = \bar{\vartheta} _{z=0} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T = \vartheta'_{\text{EV}} - \vartheta''_{\text{CO}} / \text{K}$	$\dot{V} / \text{L/h}$	$S_{0,\text{EV}} / \text{g/kg}$
60	10	50	65
45	15	150	80
30	20	250	95

Bedingt durch die unterschiedlich hohen Permeatstromdichten bei verschiedenen Betriebsparametern wurden die Versuche mit einer Dauer zwischen ca. 30 und 200 h durchgeführt, bis eine signifikante Ablagerungsbildung eintrat, die den Stofftransport zum Erliegen brachte. Die relevanten Messgrößen wurden dabei mit einer Frequenz von 0,2 Hz aufgenommen und in Intervallen von 5 min ausgewertet, sodass die typische Messunsicherheit der Permeatstromdichte $\Delta \dot{m}_i \leq \pm 0,36 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ aufweist.

Nach dem Versuch wurde die mit Kristallen belegte Membran vorsichtig aus dem Modul entnommen und an der Umgebungsluft getrocknet. Die Versuchsanlage wurde für 15 min mit deionisiertem Wasser gespült und nachfolgend durch Zirkulation von 20 L Essigsäure (10 g/kg, VWR International, Darmstadt, Deutschland) für einige Stunden gereinigt. Nach dem Ausspülen der Essigsäure mit deionisiertem Wasser betrug die elektrische Leitfähigkeit der austretenden Flüssigkeit stets $\kappa < 3 \mu\text{S}/\text{cm}$.

5.2.4 Untersuchungen zur Minderung der Ablagerungsbildung und zur Membranreinigung

Die experimentellen Untersuchungen wurden in zwei Teilen durchgeführt. Zum einen wurde die Wirksamkeit verschiedener Additive, die dem Speisewasser hinzugefügt wurden, untersucht. Zum anderen wurden unterschiedliche Testlösungen zur chemischen Reinigung des Membranmoduls evaluiert. Die Versuche wurden in der Membrandestillationsanlage (vgl. Kapitel 5.1) in Direktkontaktkonfiguration durchgeführt.

Zur Untersuchung der Wirksamkeit verschiedener Additive zur Verminderung der Ablagerungsbildung während der Konzentrierung von Meerwasser wurden kommerzielle Additive ausgewählt, die bereits in Verdampfungs- bzw. Umkehrosmoseanlagen für die Meerwasserentsalzung eingesetzt werden. Nach gemeinsamer Diskussion mit dem Hersteller BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland) wurden vier Additive der Sokalan[®]-Produktreihe für die Untersuchungen ausgewählt.

Sokalan® RO 100 (im Folgenden RO 100 genannt) ist eine wässrige Lösung eines sehr kurzkettigen Polycarboxylats mit einem pH-Wert von ca. 5,0. Als Additiv zur Unterdrückung der Ablagerungsbildung wird es in vielfältigen Membranverfahren zur Verhinderung von Ablagerungen aus Calciumcarbonat, Calciumsulfat und Bariumsulfat eingesetzt. Im Vergleich der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Additive basiert der Wirkmechanismus von RO 100 vorwiegend auf der Inhibierung der Kristallbildung und weniger auf der Dispersion in der Lösung vorliegender Kristalle, dennoch trägt diese auch zur Verringerung der kolloidalen Ablagerungsbildung bei [334].

Sokalan® RO 3500 (im Folgenden als RO 3500 bezeichnet) ist ein speziell für die Umkehrosmose entwickeltes, kurzkettiges und hydrophil modifiziertes Polycarboxylat in wässriger Lösung. Neben der Inhibierung von Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Calciumfluorid und Calciumphosphat wird ebenfalls die Ablagerungsbildung durch Eisenpartikel kontrolliert. Weiterhin wirkt es als sehr gutes Dispersionsmittel und reduziert so kolloidale Ablagerungen sowie die Ablagerung von Silikaten. Der pH-Wert beträgt etwa 3,5. Im Vergleich zu RO 100 wirkt RO 3500 etwas stärker dispergierend. Der Wirkmechanismus beruht allgemein dennoch eher auf der Inhibierung der Kristallbildung [335].

Sokalan® PM 15 I (im Folgenden PM 15 I genannt) wird für die effektive Verminderung der Ablagerungsbildung in der thermischen Meerwasserentsalzung eingesetzt und beruht auf einem extrem kurzkettigen, hydrophob modifizierten Polycarboxylat, dessen wässrige Lösung einen pH-Wert von 8,0 aufweist. Die Wirkweise des PM 15 I ist gegenüber RO 100 und RO 3500 stärker dispergierend, da die inhibierende Wirkung aufgrund der chemischen Struktur verringert ist [336].

Sokalan® PM 10 I (im Folgenden als PM 10 I bezeichnet) basiert auf einem sehr kurzkettigen, hydrophob modifizierten Polycarboxylat und wird ebenfalls für die thermische Meerwasserentsalzung eingesetzt. In wässriger Lösung weist PM 10 I einen pH-Wert um 7,5 auf. In dieser Arbeit ist PM 10 I das Additiv, welches am stärksten dispergierend wirkt. Dahingegen ist die eigentliche Inhibierung der Kristallbildung vergleichsweise gering ausgeprägt. Zudem ist PM 10 I relativ tolerant gegen hohe Salzgehalte und chemisch härtestabil [337].

Die Untersuchung der Wirksamkeit der Additive in der Membrandestillation wurde bei einer mittleren Temperatur von 60 °C, einer treibenden Temperaturdifferenz von 10 K und Volumenströmen von 150 L/h in beiden Kanälen durchgeführt. Die Versuche wurden mit künstlich hergestellten Meerwasserkonzentraten mit Salzgehalten von 65 g/kg und 80 g/kg durchgeführt. Dabei wurden Additivkonzentrationen von 1,5 mg/kg bzw. 10 mg/kg eingesetzt. Die Einwaage der Zugabe der Additive erfolgte mit einer Feinwaage (AJ100, Mettler-Toledo, Gießen,

Deutschland) mit der Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg, wobei die Additive der Versuchslösung direkt vor Beginn des Versuchs zugegeben wurden.

Da die Ablagerungsbildung auch bei Anwendung von Additiven nicht immer vollständig unterdrückt werden kann [338, 339], wurde in einem zweiten Teil die Wirksamkeit von verschiedenen Reinigungsmitteln untersucht. Neben deionisiertem Wasser wurden nach gemeinsamer Diskussion mit dem Hersteller verdünnte Methansulfonsäure (25 g/kg, Lutropur[®] MSA, BASF, Ludwigshafen, Deutschland) und Ethylendiamintetraacetatlösung (50 g/kg, Trilon[®] B lq., BASF, Ludwigshafen, Deutschland) für die Untersuchungen ausgewählt.

Lutropur[®] MSA ist eine wässrige Lösung der organischen Methansulfonsäure (MSA). Diese eignet sich besonders, um carbonathaltige Beläge zu entfernen, da sie einen sehr geringen pH-Wert kleiner als 1 aufweist [340]. Trilon[®] B lq. ist die wässrige Lösung des Tetranatriumsalzes der Ethylendiamintetraacetatlösung (EDTA). Durch die Beimischung von Natriumhydroxid hat diese Lösung einen hohen pH-Wert größer als 11. Die wichtigste chemische Eigenschaft ist die Fähigkeit der Komplexbildung mit multivalenten Metallionen wie Ca^{2+} in einem weiten pH-Bereich. Diese Komplexbildung geschieht stöchiometrisch 1:1, sodass empfohlen wird, eine erhöhte Wirkstoffkonzentration anzuwenden [341]. Im Unterschied zu anderen Komplexbildnern erfolgt bei EDTA auch bei höherer Temperatur keine Zersetzung [342].

Zur Untersuchung der Eignung der Reinigungschemikalien wurden jeweils Versuche zur Ablagerungsbildung mit künstlichem Meerwasserkonzentrat (vgl. Abschnitt 5.2.3) bei einer mittleren Temperatur von 60 °C, einer treibenden Temperaturdifferenz von 10 K, Volumenströmen von 150 L/h und einem initialen Salzgehalt von 65 g/kg durchgeführt. Nach einer Versuchszeit von 48 h war stets eine erhebliche Ablagerungsbildung erkennbar. Die Versuchslösung wurde aus der Anlage entfernt und mit 2 kg der jeweiligen Reinigungslösung ersetzt. Die Reinigungslösung wurde für 20 min bei den gleichen Betriebsbedingungen zirkuliert und nachfolgend wiederum durch zuvor neu hergestelltes, künstliches Meerwasserkonzentrat mit einem Salzgehalt von 65 g/kg ausgetauscht. Um die Auswirkungen der Reinigung auf den nachfolgenden Ablagerungsprozess zu evaluieren, wurde die Abfolge von Ablagerungsversuch und chemischer Reinigung insgesamt dreimal wiederholt, ohne die Membran aus dem Modul zu entfernen.

5.3 Charakterisierung der Beläge

Zur Charakterisierung der Beläge wurden verschiedene Methoden nach dem Ausbau der Membran aus dem Modul und ihrer Trocknung an der Umgebungsluft *ex situ* eingesetzt. Die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) dient zunächst der Erfassung der Struktur der

Belagschicht und kann in Kombination mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie auch eingesetzt werden, um Informationen über die Elementzusammensetzung des Belags zu erhalten. Mithilfe der Röntgendiffraktion (XRD) können zudem auch chemisch gleichartig zusammengesetzte Kristallmodifikationen, wie sie beim Calciumcarbonat auftreten, unterschieden werden. Die Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR) ist eine weitere Messtechnik, um die Zusammensetzung der Proben zu bestimmen, wobei insbesondere die funktionellen Gruppen der Anionen der Kristalle identifiziert werden können. Durch die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) besteht zudem die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung diverser Elemente in der Belagschicht. In **Abbildung 5.2** ist die Aufteilung der Membran für die Probennahme der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden gezeigt, die im Folgenden näher erläutert werden.

5.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscope*, SEM) ist ein bildgebendes Standardverfahren, das sich insbesondere zur topografischen Darstellung im Milli- bis Nanometer-Bereich eignet. Auch durch die besonders große Schärfentiefe können Aussagen zur Kristallgröße, Kristallorientierung und Kristallstruktur getroffen werden [343]. Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde das Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop SUPRA40 (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) des Rasterelektronenmikroskopie-Labors im Fachgebiet Petrologie der Ozeankruste des Fachbereichs Geowissenschaften an der Universität Bremen genutzt.

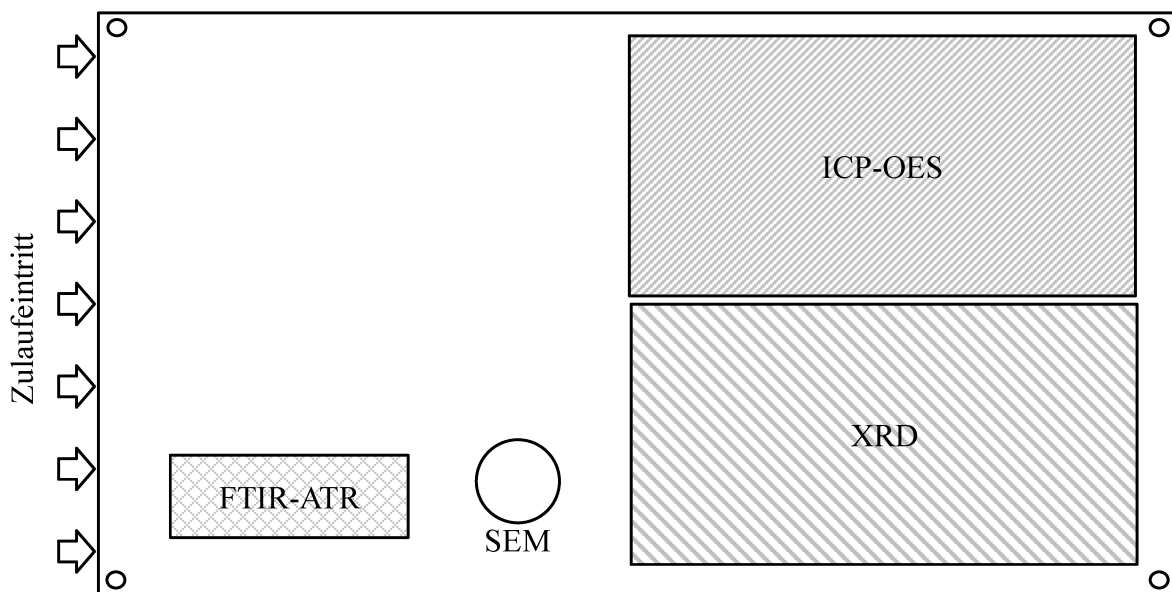


Abbildung 5.2: Probennahme des Belags an den gekennzeichneten Stellen der Membran für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden.

Im Rahmen der Probenvorbereitung wurde, wie in **Abbildung 5.2** gezeigt, eine repräsentative runde Probe der belegten Membran (vgl. Abschnitte 5.2.3 und 5.2.4) mit einem Henkel-locheisen (12 mm, Matador, Remscheid, Deutschland) ausgestanzt und auf dem Probenhalter befestigt. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche wurden die Proben nachfolgend mit einer Goldbeschichtung mittels Cressington Sputter Coater (Tescan, Dortmund, Deutschland) bedampft.

5.3.2 Röntgendiffraktion

Die Messmethode der Vielkristall-Röntgendiffraktion (engl. *X-ray diffraction*, XRD) beruht auf der Interferenz von Röntgenstrahlung am Raumgitter eines bestrahlten Kristalls. Der Interferenz liegt dabei ein Gangunterschied zwischen zwei benachbarten reflektierten Strahlen zugrunde, welche nur unter bestimmten Winkeln θ konstruktiv ist (vgl. **Abbildung 5.3 a**). Da der Gangunterschied direkt mit dem kristallspezifischen Abstand der Gitterebenen zusammenhängt, lässt sich somit ein direkter Rückschluss auf die vorliegende Kristallphase ziehen [343]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktion an einem X'Pert Pro (Philips, Amsterdam, Niederlande) im Fachgebiet Kristallographie des Fachbereichs Geowissenschaften an der Universität Bremen durchgeführt. Das Mehrzweck-Diffraktometer ist mit einer Cu-Röntgenröhre ($K\alpha$ 1,541 Å, 45 kV, 40 mA), einem festen Divergenzspalt von $\frac{1}{4}^\circ$, einem sekundären Monochromator und dem X'Celerator-Detektor ausgestattet. Die Proben wurden dabei als gepresstes Schüttgutpulver kontinuierlich im Bereich von 3 - 85 $^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von 0,016 $^\circ 2\theta$ vermessen.

Zur Probenvorbereitung wurde ca. 1 g des Belags von der Membranoberfläche (vgl. **Abbildung 5.2**) mechanisch abgelöst und in einem Mörser zu feinem Pulver zerrieben, welches im nächsten Schritt in einen Probenhalter gepresst wurde.

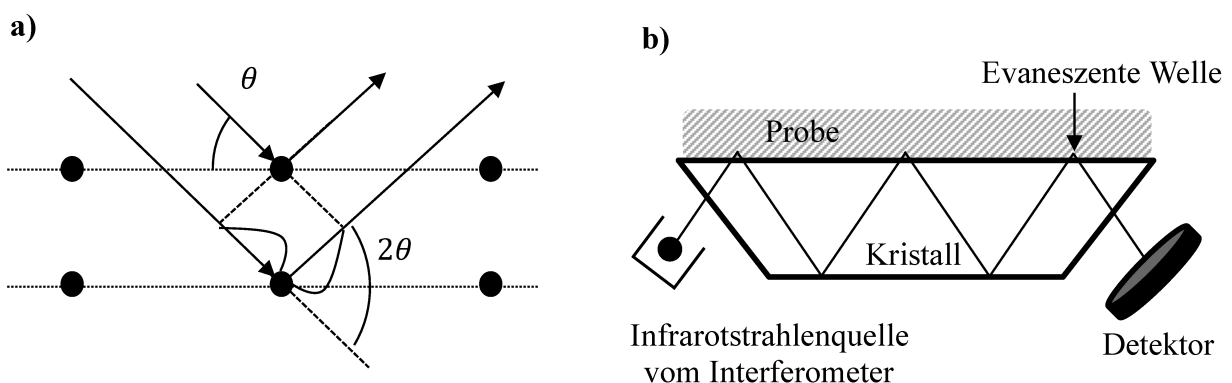


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der a) Röntgendiffraktion und der b) Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion.

5.3.3 Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion

Die Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR) dient der Oberflächenuntersuchung flüssiger oder fester Proben. Kernstück der Spektroskopie ist das Reflexionselement (ATR-Kristall), in dem die Strahlung in Totalreflexion geführt wird (vgl. **Abbildung 5.3 b**). Die Intensität der ausfallenden Strahlung lässt dabei Rückschlüsse auf die Absorption innerhalb der Probe zu. Die Absorption beruht dabei auf der Wechselwirkung der durch die an der Kristalloberfläche stattfindenden Totalreflexion ausgelösten evaneszenten Wellen, welche mit dem Probenmaterial wechselwirken. Somit wird die Strahlung innerhalb des Reflexionselements mit jeder Totalreflexion abgeschwächt. Vom Detektor werden daher die zeitabhängigen Intensitäten eines Interferogramms aufgenommen, das mittels Fourier-Transformation in ein frequenzabhängiges Spektrum überführt wird [344].

Die Infrarotspektren wurden mit einem Cary 630 Spektrometer (Agilent, Santa Clara, Vereinigte Staaten) aufgenommen, während für die Totalreflexion (einmalige Reflexion, 45°) ein Diamantkristall eingesetzt wurde. Für jedes Spektrum wurden 16 Messungen gemittelt, um Spektren mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

In einem ersten Schritt wurde eine Reihe von Referenzsalzen (> 98 %, VWR International, Darmstadt, Deutschland) analysiert und wie erhalten verwendet. Eine Übersicht der Referenzsalze ist in **Tabelle A.3** gegeben. Vor bzw. nach jeder Messung wurde der Kristall vorsichtig und sorgfältig mit Ethanol gereinigt. In einem zweiten Schritt wurden die Beläge der Membranen (vgl. Abschnitte 5.2.3 und 5.2.4) untersucht, in dem diese direkt auf den Kristall gelegt und mithilfe des Anpressstempels fixiert wurden (vgl. **Abbildung 5.2**).

5.3.4 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) dient der Bestimmung der in einer meist wässrigen Lösung enthaltenen Elemente sowie deren Konzentrationen. Dabei wird die Probenlösung zu einem Aerosol zerstäubt und dieses in ein induktiv gekoppeltes Plasma eingebracht, sodass das Aerosol verdampft, atomisiert und teilweise ionisiert wird. Zudem wird das Aerosol im Plasma zur Emission seiner elementspezifischen Strahlung angeregt, deren Wellenlänge und Intensität detektiert werden kann [345]. Die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Emissionsspektralanalysen wurden am Zentrum für Marine Umweltwissenschaften der Universität Bremen mit einem Varian Vista PRO (Agilent, Santa Clara, Vereinigte Staaten) durchgeführt. Dazu wurde ein Viertel der Membran (vgl. **Abbildung 5.2**) zur Auflösung des anhaftenden Belags in ein Becherglas gegeben. Der Belag wurde unter stetigem Rühren in ca. 500 mL verdünnter Salpetersäure (1 %, VWR International, Darmstadt, Deutschland) für 1,5 h aufgelöst.

6 Untersuchungen zum Wärme- und Stofftransport

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zum Wärmeübergang in mit Abstandshaltern ausgerüsteten Strömungskanälen vorgestellt und diskutiert. Hierzu wird zunächst die Auswertung der Wärmedurchgangsmessungen erläutert. Nachfolgend wird aus den ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten eine neue Korrelation für die Nußelt-Zahl abgeleitet, die im Modell des Membrandestillationsprozesses verwendet wird. Zudem werden Messungen der Permeat- und Wärmestromdichte im Direktkontakt- und Luftspaltverfahren mit den Modellrechnungen verglichen. Auf diese Weise erfolgt die Validierung des Modells des Wärme- und Stofftransportes in der Membrandestillation.

6.1 Wärmeübergang in mit Abstandshaltern gefüllten Strömungskanälen

In einer Vielzahl von Studien (z. B. [22, 37, 62, 265, 346–349]) werden theoretische Modelle für den Wärme- und Stofftransport während der Membrandestillation vorgestellt. Diese Modelle beruhen zumeist auf einem Ansatz der Serienwiderstände (vgl. Kapitel 3.2), der auch den konvektiven Wärmeübergang von der Kernströmung zur Membran einschließt. Dabei finden sich diverse empirische Korrelationen für die den Wärmeübergang charakterisierende Nußelt-Zahl (vgl. **Tabelle A.1**), die für glatte und starre Wärmeübertrageroberflächen aus Metall abgeleitet wurden [40]. Jedoch kann die Hydrodynamik in MD-Modulen auch maßgeblich von den Abstandshaltern beeinflusst werden, die die Strömung destabilisieren und selbst im laminaren Strömungsregime Wirbelströmungen erzeugen, welche den Impuls-, Wärme- und Stofftransport erhöhen [40, 61, 308].

Um den Wärmeübergang in mit Abstandshaltern gefüllten Strömungskanälen zu bestimmen, wurden Messungen des Wärmedurchgangs gemäß der Beschreibung in Abschnitt 5.2.1 in der Membrandestillationsanlage (vgl. Kapitel 5.1) durchgeführt, wobei anstatt der Membran eine Aluminiumplatte als Wärmeübertragungsoberfläche eingesetzt wurde.

6.1.1 Auswertung der Wärmedurchgangsmessungen

Im Gegensatz zur MD-Modellierung kann bei der Auswertung von Wärmeübertragungsexperimenten der Stoffübergang über die Membran vernachlässigt werden. Die Massen- und Energiebilanzen um den Zulauf- und Kühlmittelkanal ergeben

$$\dot{Q}_{EV} = \dot{M}_{EV} c_{p,EV} \Big|_{\bar{\vartheta}_{EV}} (\vartheta'_{EV} - \vartheta''_{EV}) \quad \text{und} \quad \dot{Q}_{CO} = \dot{M}_{CO} c_{p,CO} \Big|_{\bar{\vartheta}_{CO}} (\vartheta''_{CO} - \vartheta'_{CO}), \quad (6.1)$$

wobei der vom Zulaufstrom abgegebene Wärmestrom $|\dot{Q}_{EV}| \cong |\dot{Q}_{CO}|$ im stationären Zustand dem Wärmestrom entspricht, der vom Kühlmittel aufgenommen wird, wenn das System nach

außen adiabat ist. Um Messungenauigkeiten entgegenzuwirken, ist es im Weiteren sinnvoll, einen mittleren Wärmestrom für beide Fluidströme \bar{Q} zu ermitteln. Zusätzlich zu den Bilanzgleichungen ergibt sich der übertragene Wärmestrom im Gegenstrom zu

$$\bar{Q} = \frac{|\dot{Q}_{EV}| + |\dot{Q}_{CO}|}{2} = k A \frac{(\vartheta'_{EV} - \vartheta''_{CO}) - (\vartheta''_{EV} - \vartheta'_{CO})}{\ln(\vartheta'_{EV} - \vartheta''_{CO}) - \ln(\vartheta''_{EV} - \vartheta'_{CO})}, \quad (6.2)$$

wobei k der Wärmedurchgangskoeffizient bezogen auf die Oberfläche A ist. Der Wärmedurchgangswiderstand $1/(k A)$ wird als Summe aller aufeinanderfolgenden Widerstände betrachtet, die durch Konvektion in der Grenzschicht der Zulauflösung, durch Wärmeleitung in der Aluminiumplatte und durch Konvektion in der Grenzschicht des Kühlmittels bewirkt werden [350, 351]

$$\frac{1}{kA} = \frac{1}{\alpha_{EV} A_{EV}} + \frac{\delta_{Al}}{\lambda_{Al} \bar{A}} + \frac{1}{\alpha_{CO} A_{CO}}. \quad (6.3)$$

Ferner ist es für Plattenmodule zulässig, alle Flächen A_i als gleich groß anzusehen. Da für kleine Temperaturunterschiede, die die Fluideigenschaften in den Fluidkanälen nur geringfügig verändern, angenommen werden kann, dass die Wärmeübergangskoeffizienten in beiden Fluidkanälen gleich groß ($\bar{\alpha} = \alpha_{EV} \hat{=} \alpha_{CO}$) sind [27, 352], kann der mittlere Wärmeübergangskoeffizient gemäß

$$\bar{\alpha} = \frac{2}{\frac{1}{k} - \frac{\delta_{Al}}{\lambda_{Al}}} \quad (6.4)$$

ermittelt werden.

6.1.2 Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten und Ableitung einer Korrelation für die Nußelt-Zahl

Der Wärmeübergang wird maßgeblich von der Hydrodynamik und den Eigenschaften der Lösung bestimmt und kann mithilfe der Nußelt-Zahl quantifiziert werden. Ausgehend von der länglichen Form der MD-Module kann gefolgert werden, dass die Auswirkungen der Einlauflänge bei der Berechnung des Wärmeübergangs vernachlässigt werden können [11, 27, 37, 231, 272]. Daher ist es zulässig, Gleichung (3.27) unter der Annahme $C_4 = 0$ zu vereinfachen [37, 231, 297] gemäß

$$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda} = C_1 Re^{C_2} Pr^{C_3}, \quad (6.5)$$

wobei die drei unbekanntenen, unabhängigen empirischen Konstanten C_1 , C_2 und C_3 aus einer multidimensionalen Regression experimenteller Daten gewonnen werden können.

Die mittleren Wärmeübergangskoeffizienten, die nach der in Abschnitt 6.1.1 vorgestellten Methode in der Membrandestillationsanlage (vgl. Abschnitt 5.2.1) ermittelt wurden, sind in **Abbildung 6.1** in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl für NaCl-Lösungen mit verschiedenen Salzgehalten dargestellt. Die Wärmeübergangskoeffizienten steigen im Allgemeinen wie erwartet mit der Reynolds-Zahl von $1500 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ bei $Re \approx 100$ bis $8300 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$ bei $Re \approx 1500$ an. Die Fehlerbalken geben die geschätzte maximale Fehlerfortpflanzung (Größtfehlerabschätzung, vgl. **Tabelle A.4**) an, die sich aus den Messunsicherheiten sowie aus den Unsicherheiten der Stoffdaten [70] ergibt.

Es fällt auf, dass die Streuung der Messwerte mit steigender Reynolds-Zahl tendenziell zunimmt. Diese Streuung ist eine Folge der Veränderung der Fluideigenschaften aufgrund unterschiedlicher Temperaturen und Salzgehalte in verschiedenen Experimenten, die zu einer Prandtl-Zahl im Bereich von $2,3 < Pr < 6,4$ führen. Für die Wärmeübergangskoeffizienten ist jedoch der Einfluss des Volumenstroms, der die Geschwindigkeit und damit die Reynolds-Zahl bestimmt, dominant. Darüber hinaus ist anzumerken, dass mit Ausnahme weniger Messungen ($Re < 300$) die Strömungsdynamik als voll-entwickelt turbulent angesehen werden kann, was die Streubreite ebenfalls vergrößert. Die Zunahme der Abschätzung der Messfehler beruht dabei auf der bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten vergleichsweise geringen Änderung der Temperaturen vom Moduleintritt zum -austritt, wodurch der Messfehler der Temperaturmessung relativ betrachtet größer wird [22, 37].

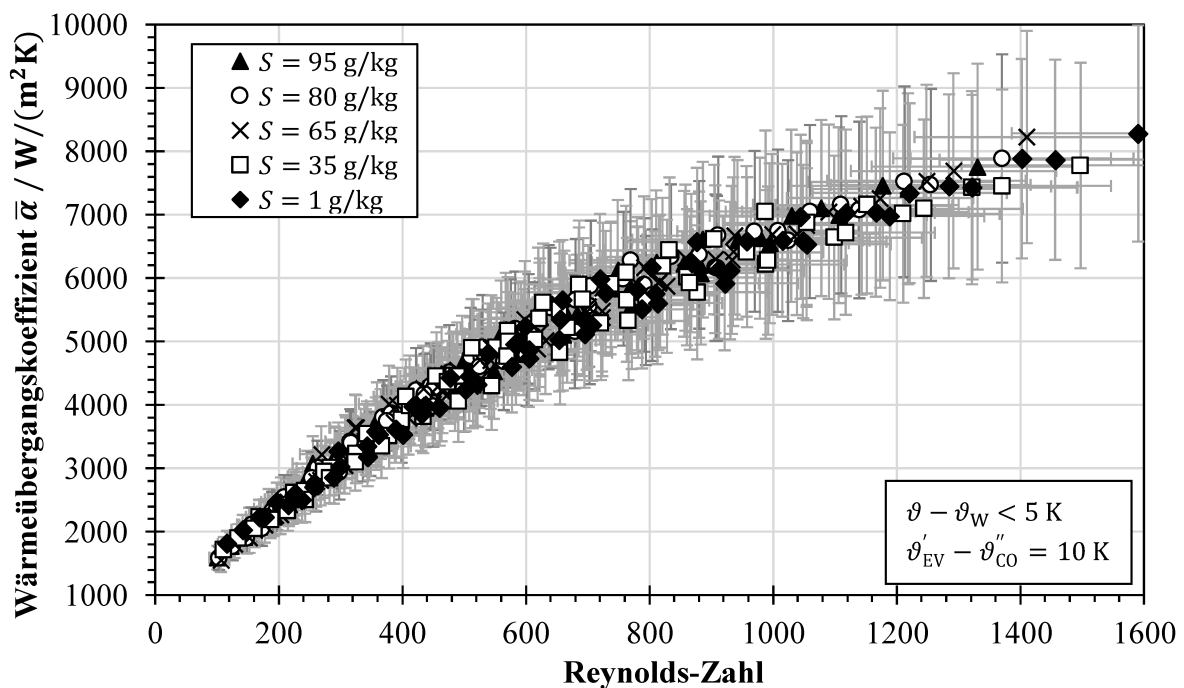


Abbildung 6.1: Mittlere Wärmeübergangskoeffizienten in einem mit Abstandshaltern gefüllten Kanal als Funktion der Reynolds-Zahl mit Natriumchloridlösung bei verschiedenen Salzgehalten (Fehlerbalken zeigen die Größtfehlerabschätzung, vgl. **Tabelle A.4**).

Aufgrund der weiten Variation der Betriebsparameter wurde eine multidimensionale Regression durchgeführt, um eine Korrelation für die Nußelt-Zahl auf der Grundlage der Reynolds- und Prandtl-Zahlen zu erhalten. Die Regression wurde in Matlab R2019a für die in **Abbildung 6.2** dargestellten Nußelt-Zahlen durchgeführt, die aus den zuvor gezeigten Wärmeübergangskoeffizienten für diverse Reynolds- und Prandtl-Zahlen berechnet wurden.

Die Anwendung der Regression auf der Grundlage von Gleichung (6.5) ergibt die Korrelation

$$\overline{Nu} = 0,158 Re^{0,652} Pr^{0,277} , \quad (6.6)$$

welche nach einer nichtlinearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate in einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus die beste Anpassung an die experimentellen Daten darstellt. Die Güte des Parametersatzes für die Anpassungsfunktion ist durch die Summe der quadrierten Fehler $SSE = 44,474$, das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,9936$ und den mittleren Quadratwurzelfehler $RMSE = 0,3688$ gekennzeichnet und stellt somit eine sehr gute Annäherung dar.

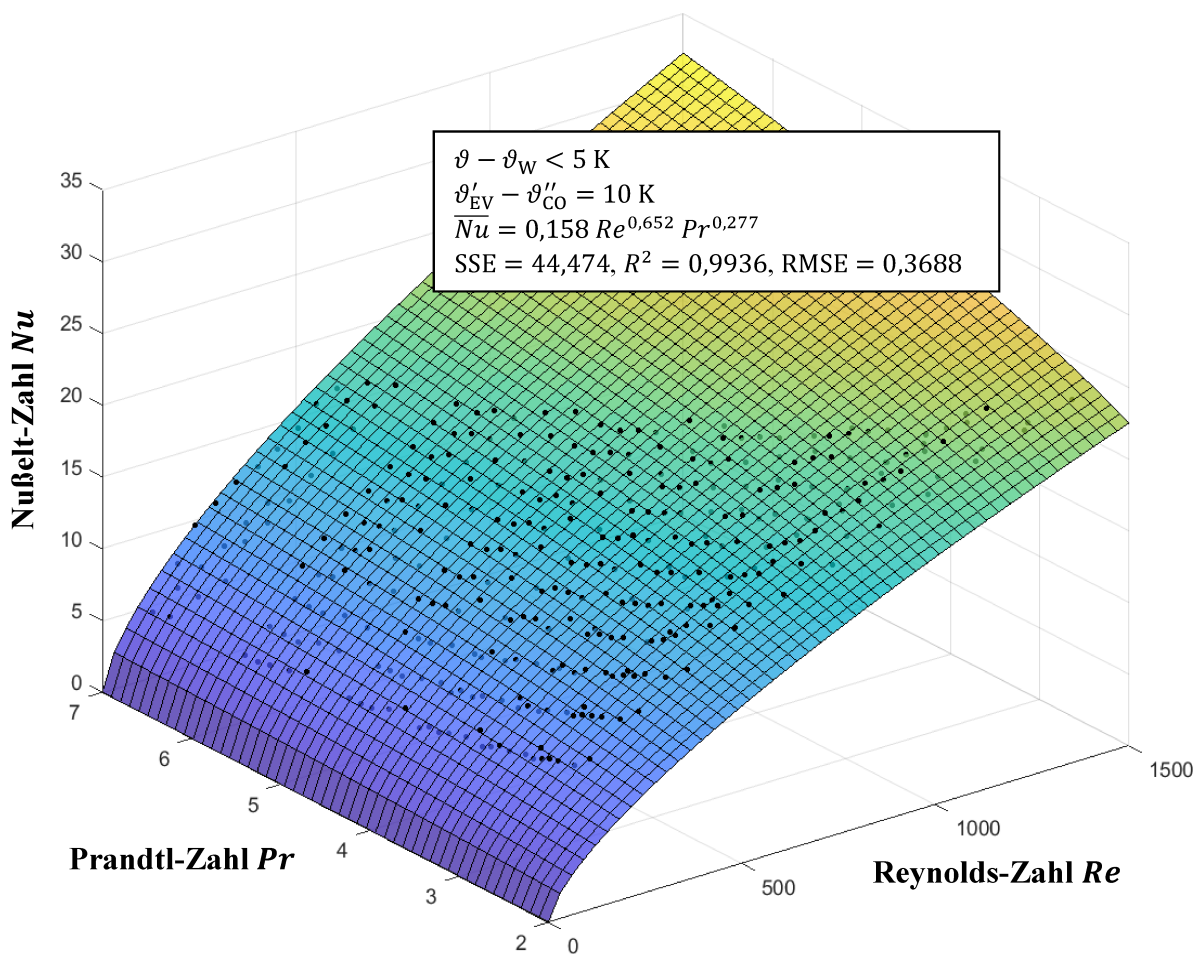


Abbildung 6.2: Ermittelte Nußelt-Zahlen (gekennzeichnet durch Symbole) auf der Grundlage experimentell ermittelter Wärmeübergangskoeffizienten mit Natriumchloridlösung und multidimensionale Regression auf der Grundlage der kleinsten Fehlerquadrate.

Die 95%-Konfidenzintervalle sind in **Tabelle 6.1** angegeben. Die Nußelt-Korrelation in Gleichung (6.6) gilt für $100 < Re < 1500$ und $2 < Pr < 7$ mit arithmetisch gemittelten Temperaturen zwischen Einlass und Auslass des Zulauf- bzw. Kühlmittelkanals.

Tabelle 6.1: Empirische Konstanten der Korrelation für die Nußelt-Zahl gemäß Gleichung (6.6) basierend auf einer multidimensionalen Regression der Gleichung (6.5) mit 95%-Konfidenzintervallen.

Konstante	Wert	Unterer Grenzwert des 95%-Konfidenzintervalls	Oberer Grenzwert des 95%-Konfidenzintervalls
C_1	0,1580	0,1491	0,1669
C_2	0,6521	0,6450	0,6592
C_3	0,2767	0,2656	0,2877

6.1.3 Diskussion

Abbildung 6.3 zeigt die neu abgeleitete Korrelation für die Nußelt-Zahl im Vergleich zu verschiedenen Korrelationen, die in der MD-Modellierung für Plattenmodule verwendet worden sind (vgl. **Tabelle A.1**).

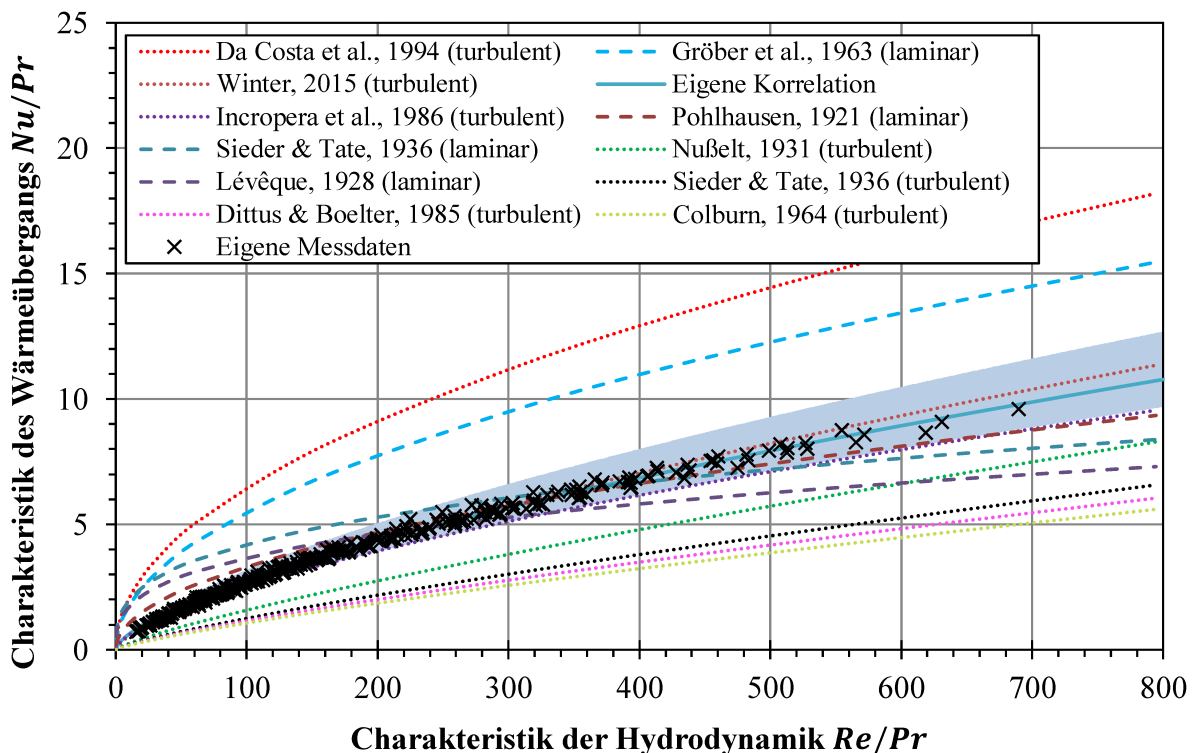


Abbildung 6.3: Charakteristik der Wärmeübertragung für verschiedene in der MD-Modellierung verwendete Wärmeübergangskorrelationen als Funktion der Charakteristik der Hydrodynamik. Vergleich der in dieser Arbeit entwickelten Korrelation mit experimentellen Daten und weiteren Korrelationen (der hinterlegte Bereich kennzeichnet das 95%-Konfidenzintervall).

Die in dieser Arbeit ermittelte Korrelation liefert relativ hohe Wärmeübergangskoeffizienten, die lediglich von Korrelationen nach Da Costa et al. [268] und Gröber et al. [293] übertroffen werden. Die von Winter [37] vorgestellte Korrelation zeigt sehr ähnliche Ergebnisse, was durch einen vergleichbaren Versuchsaufbau und einen äquivalenten Abstandshalter in den Fluidkanälen erklärt werden kann. Allerdings nahm Winter [37] einen Exponenten der Prandtl-Zahl $C_2 = 0,333$ an, der in dieser Arbeit zu $C_2 = 0,277$ bestimmt wurde. Dennoch liegen die nach der Korrelation von Winter [37] berechneten Nußelt-Zahlen klar innerhalb des 95 %-Konfidenzintervalls der neu entwickelten Korrelation.

Obwohl die Strömung in mit Abstandshaltern gefüllten Kanälen als turbulent angesehen wird, ergeben die herkömmlichen Gleichungen, die im turbulenten Strömungsregime angewendet werden können (Nußelt [302], Sieder und Tate [281], Dittus und Boelter [301] und Colburn [298]), deutlich geringere Wärmeübergangskoeffizienten. Daher sind sie in mit Abstandshaltern gefüllten Kanälen wegen der dort vorherrschenden vergleichsweise niedrigeren Reynolds-Zahlen nicht repräsentativ.

Ferner ist zu bemerken, dass Gleichungen für laminare Strömung (Sieder und Tate [281], Lévêque [280] und Pohlhausen [295]), tendenziell zu höheren Nußelt-Zahlen führen verglichen mit konventionellen Gleichungen, die im turbulenten Regime für dieselbe Reynolds-Zahl angewendet werden können. Dies unterstreicht die Unzulänglichkeit der bestehenden empirischen Korrelationen in mit Abstandshaltern gefüllten Kanälen.

6.2 Wärme- und Stofftransport während des Membrandestillationsprozesses

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse zum Wärme- und Stofftransport in der Direktkontakt- und Luftspaltmembrandestillation präsentiert und mit eigenen Modellrechnungen (vgl. Kapitel 4.1) verglichen, um das Prozessmodell zu validieren.

6.2.1 Experimentelle Bestimmung der Permeatstromdichte im Direktkontakt- und Luftspaltverfahren

Die experimentelle Untersuchung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes in der Membrandestillation wurde mit verdünnter NaCl-Lösung ($\kappa < 500 \mu\text{S}/\text{cm}$) in der Membrandestillationsanlage (vgl. Kapitel 5.1), wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, durchgeführt. Die Permeat- und Wärmestromdichten wurden dabei in Abhängigkeit der Betriebsparameter sowohl für das Direktkontakt- als auch das Luftspaltverfahren bestimmt. Dabei wurden sowohl die Temperaturen im Zulauf- und Kühlmittelstrom sowie die treibenden Temperaturdifferenzen als auch die Volumenströme systematisch variiert (vgl. Abschnitt 5.2.2).

Die neu abgeleitete Nußelt-Korrelation in Gleichung (6.6) wurde in das Prozessmodell implementiert. Die Membrantortuosität wurde so angepasst (vgl. **Tabelle A.5**), dass der mittlere Quadratwurzelfehler (RMSE) zwischen Messwerten und Modell sowohl für die Permeat- als auch für die Wärmestromdichte minimiert wurde. Weiterhin wurden die verschiedenen Modelle der effektiven Membranwärmeleitfähigkeit verglichen und das modifizierte Isostrain-Modell nach Winter [37] (vgl. Gleichung (3.19)) als jenes mit der geringsten Modellabweichung identifiziert.

Abbildung 6.4 zeigt die Permeatstromdichte in Abhängigkeit der Betriebsparameter für das Direktkontaktverfahren. In der Abbildung kennzeichnen Symbole die Messwerte und Linien stellen die Ergebnisse der Modellrechnungen dar. In **Abbildung 6.4 a)** ist der Einfluss der Zulaufeintrittstemperatur auf die Permeatstromdichte für verschiedene Kühlmittelaustrittstemperaturen dargestellt. Sowohl eine Zunahme der Zulaufeintrittstemperatur als auch eine Verringerung der Kühlmittelaustrittstemperatur führt zu einer Erhöhung der Permeatstromdichte, wobei der Einfluss der Zulaufeintrittstemperatur erheblich stärker ausgeprägt ist. Die Ergebnisse der Modellrechnungen stimmen mit den experimentellen Werten überein. Allerdings wird die Permeatstromdichte bei geringen Kühlmitteltemperaturen leicht unterschätzt, die Abweichungen betragen jedoch weniger als 10 %.

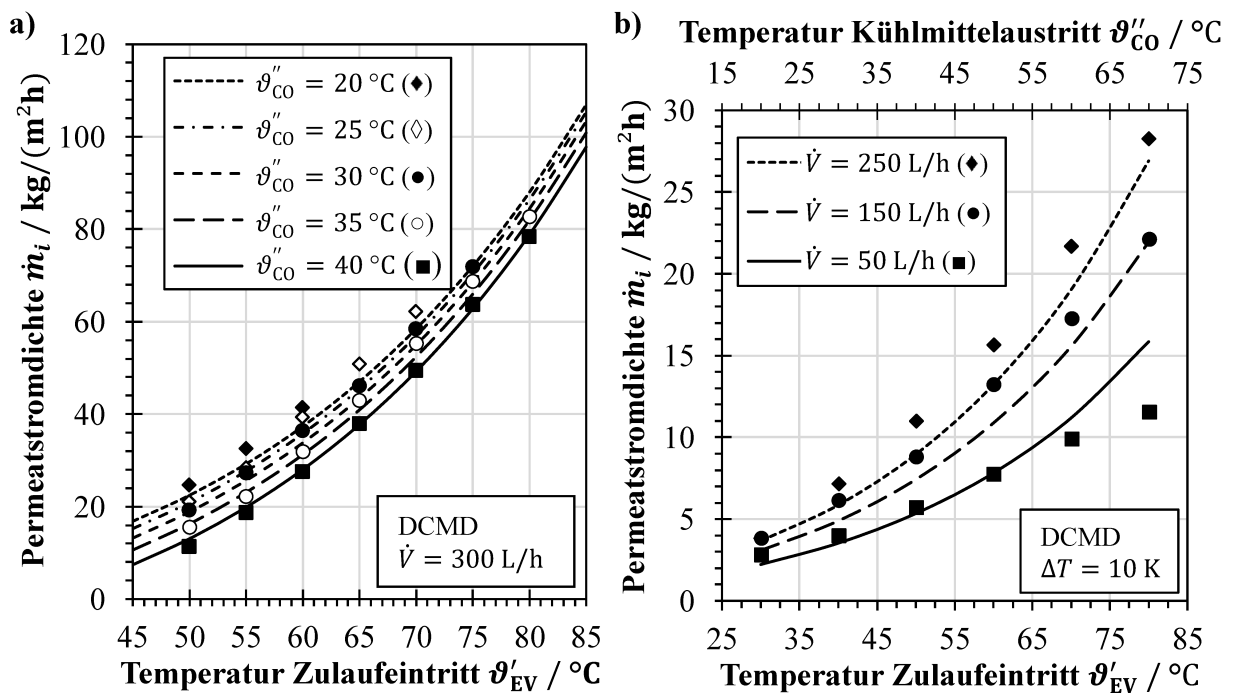


Abbildung 6.4: Änderung der Permeatstromdichte in Abhängigkeit von der a) Zulaufeintritts- und Kühlmittelaustrittstemperatur und b) Zulaufeintrittstemperatur und den Volumenströmen in der Direktkontaktkonfiguration. Symbole zeigen Messwerte und Linien stellen Modellrechnungen dar.

Abbildung 6.4 b) zeigt die Permeatstromdichte in Abhängigkeit der mittleren Temperatur für die verschiedenen Volumenströme von 50, 150 und 250 L/h. Hier ist ebenfalls ein exponentieller Anstieg der Permeatstromdichte mit der Erhöhung des Temperaturniveaus zu erkennen. Zudem führt auch eine Anhebung der Volumenströme zu einer Zunahme der Permeatstromdichte, wobei die Steigerung von 50 auf 150 L/h eine größere Zunahme der Permeatstromdichte bewirkt als die weitere Erhöhung von 150 auf 250 L/h. Die Modellrechnungen geben die Messwerte quantitativ wieder, wobei die maximalen Abweichungen ca. 25 % betragen. Insbesondere bei geringeren Temperaturen bis 50 °C kommt es tendenziell zu einer Unterschätzung der Messwerte.

In **Abbildung 6.5** ist die Permeatstromdichte in der Luftspaltkonfiguration in Abhängigkeit der Betriebsparameter dargestellt. Wiederum zeigen die Symbole die Messwerte, während die Ergebnisse der Modellrechnungen durch Linien repräsentiert werden. Im Vergleich zur Direktkontaktkonfiguration sind die in der Luftspaltkonfiguration erzielten Permeatstromdichten signifikant geringer. Wie **Abbildung 6.5 a)** zeigt, nimmt die Permeatstromdichte auch in der Luftspaltkonfiguration mit steigender Zulaufstemperatur zu. Zugleich erhöht eine Verringerung der Kühlmitteltemperatur den Permeatstrom, wobei dieser Effekt weniger stark ausgeprägt ist als in der Direktspaltkonfiguration. Die Modellrechnungen geben die Messwerte quantitativ mit guter Genauigkeit wieder, wobei die maximalen Abweichungen < 30 % betragen.

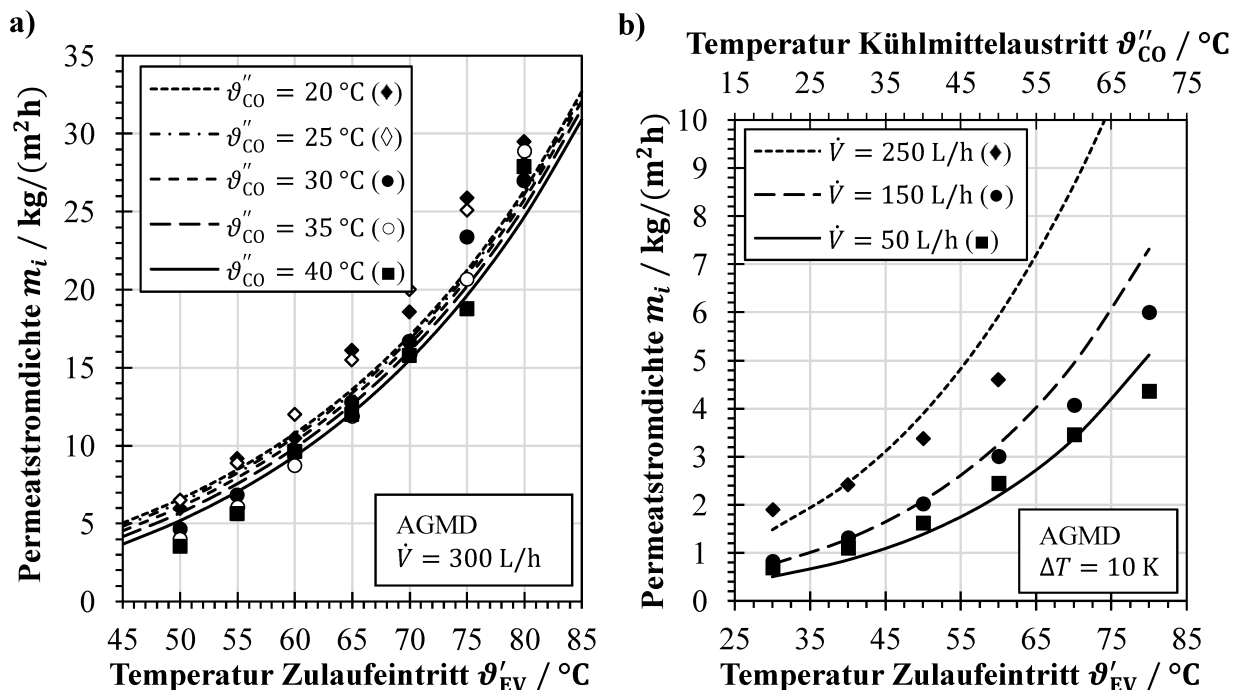


Abbildung 6.5: Änderung der Permeatstromdichte in Abhängigkeit von der a) Zulaufeintritts- und Kühlmittelaustrittstemperatur und b) Zulaufeintrittstemperatur und den Volumenströmen in der Luftspaltkonfiguration. Symbole zeigen Messwerte und Linien stellen Modellrechnungen dar.

Ein Vergleich von gemessener und berechneter Permeat- und Wärmestromdichte im Direktkontaktverfahren ist in **Abbildung 6.6** dargestellt. Es zeigt sich insbesondere für größere Permeatstromdichten eine sehr gute Übereinstimmung ($\pm 10\%$) von Modellrechnung und Messwerten, wobei die Permeatstromdichte tendenziell etwas unterschätzt wird (vgl. **Abbildung 6.6 a**). Die Wärmestromdichte, dargestellt in **Abbildung 6.6 b**), wird in gleicher Weise bei höheren Werten teilweise unterschätzt, zeigt aber im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung ($\pm 10\%$).

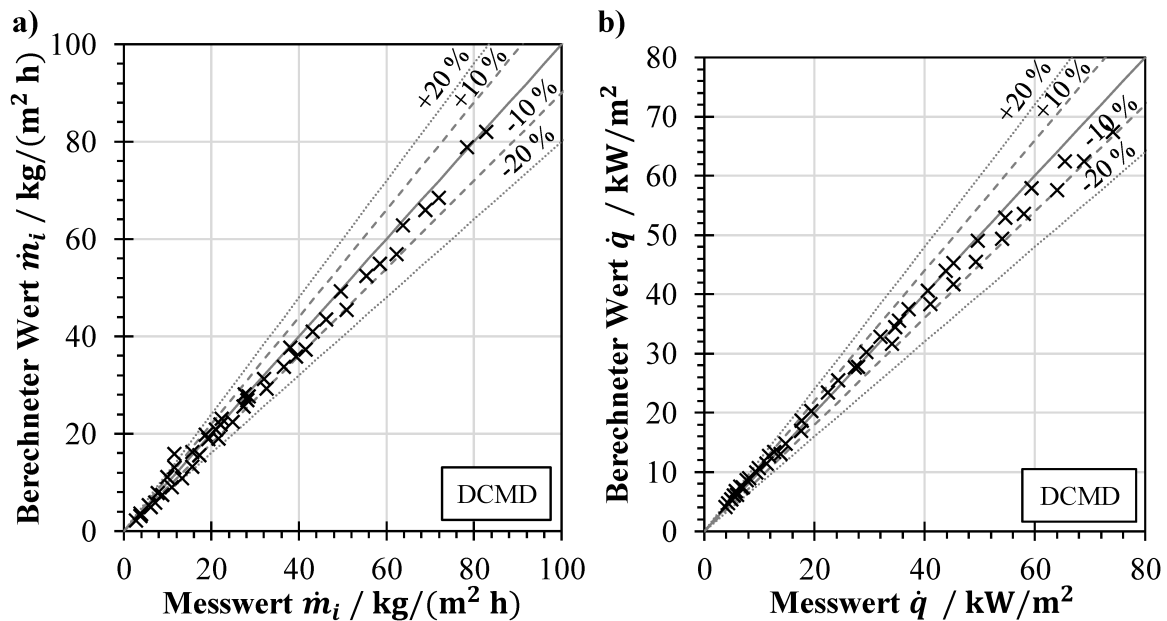


Abbildung 6.6: Vergleich von Modellrechnung und gemessenen Werten der a) Permeatstromdichte und b) Wärmestromdichte für die Direktkontaktkonfiguration.

Abbildung 6.7 zeigt einen Vergleich von gemessener und berechneter Permeat- und Wärmestromdichte im Luftspaltverfahren. Wie in **Abbildung 6.7 a**) dargestellt, stimmen die Modellrechnungen und die Messwerte für die Permeatstromdichte in der Regel gut überein ($\pm 20\%$). Insbesondere bei höheren Permeatstromdichten werden kleinere Abweichungen beobachtet. Weiterhin stimmt auch die Berechnung der Wärmestromdichte im Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 6.7 b**) gut ($\pm 20\%$) mit den gemessenen Werten überein, wobei insbesondere bei den Versuchen mit konstanter geringer Temperaturdifferenz von 10 K eine systematische Abweichung auffällt, da die gemessenen Werte die berechneten signifikant übersteigen.

6.2.2 Diskussion

Im direkten Vergleich zwischen Direktkontakt- und Luftspaltkonfiguration (vgl. **Abbildungen 6.4** und **6.5**) fällt auf, dass die Luftspaltkonfiguration generell geringere Permeatstromdichten aufweist, was mit dem zusätzlichen Stofftransportwiderstand durch die

Diffusion im Luftspalt erklärt werden kann (vgl. Gleichung (3.10)). Die Permeatstromdichte zeigt zudem sowohl im Direktkontakt- als auch im Luftspaltverfahren einen exponentiellen Anstieg mit zunehmender Zulaufeintrittstemperatur, was auf den starken Anstieg des Partialdrucks des Wasserdampfs mit der Temperatur zurückzuführen ist (vgl. Gleichungen (2.2) bis (2.5)). Darüber hinaus nimmt der Permeatstrom mit zunehmender Kühlmittelaustrittstemperatur ab, da ein Anstieg der Kühlmitteltemperatur zu einem Anstieg des Wasserdampfdrucks und damit zu einer geringeren Triebkraft führt. Dieser Effekt der Kühlmitteltemperatur scheint bei niedrigeren Zulaufemperaturen stärker zu sein, erweist sich jedoch insgesamt als weniger stark ausgeprägt. Im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Temperaturen am Zulaufeintritt und Kühlmittelaustritt (vgl. **Abbildungen 6.4 a)** und **6.5 a)**) wurden die Volumenströme der Fluide zu 300 L/h eingestellt, um zum einen die Temperaturpolarisation zu verringern und zum anderen den Beitrag des viskosen Transportmechanismus zu betonen. Die Reynolds-Zahl ist daher maßgeblich eine Funktion der Temperatur und beträgt im Zulaufkanal zwischen 900 und 1700, während sie im Kühlmittelkanal zu 600 bis 900 bestimmt werden konnte. Der geringere Einfluss der Variation der Kühlmitteltemperatur könnte daher zum Teil auf die in diesem Strömungskanal weniger stark ausgeprägte Turbulenz zurückzuführen sein.

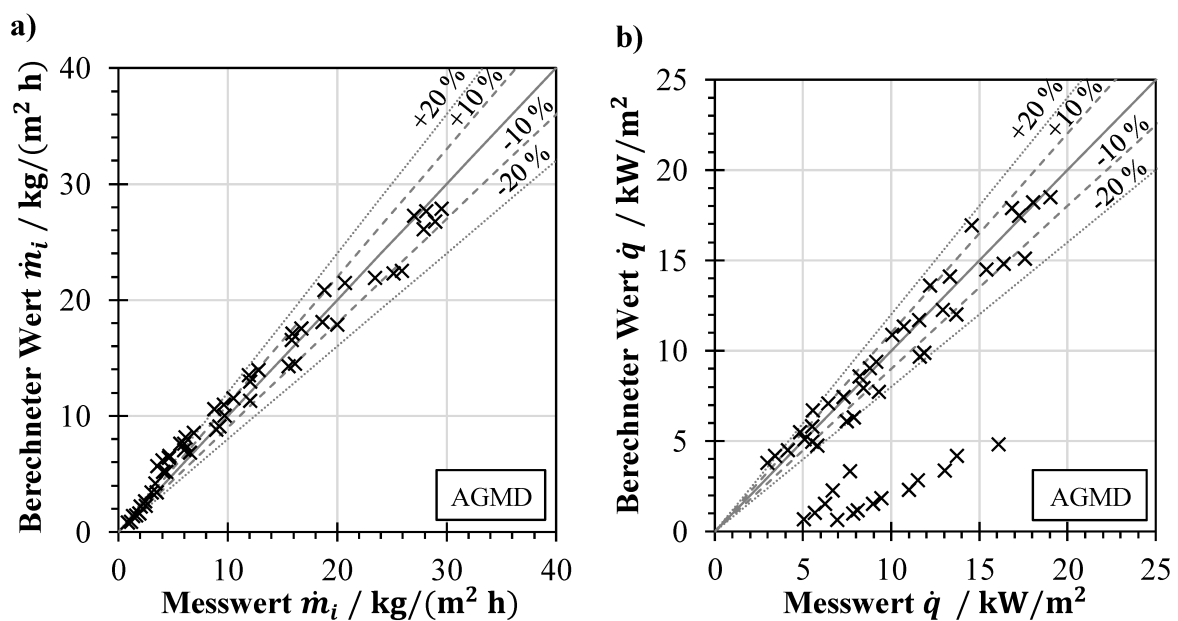


Abbildung 6.7: Vergleich von Modellrechnung und gemessenen Werten der a) Permeatstromdichte und b) Wärmestromdichte für die Luftspaltkonfiguration.

Der Anstieg der Volumenströme im Zulauf- und im Kühlmittelkanal führt sowohl im Direktkontakt- (vgl. **Abbildung 6.4 b)**) als auch im Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 6.5 b)**) zu einer Zunahme der Permeatstromdichte, da die Dicke der hydrodynamischen Grenzschicht

durch eine Zunahme der Turbulenz verringert wird. Im gleichen Maße nimmt die Temperaturdifferenz zwischen dem Kern der Zulauflösung und der Membranoberfläche (d. h. die Temperaturpolarisation, vgl. Gleichung (3.21)) ab, sodass die Triebkraft zunimmt, was eine höhere Permeatstromdichte bewirkt [16]. Dies ist auch in **Abbildung 6.8** gezeigt. Für das Direktkontaktverfahren nimmt der Temperaturpolarisationskoeffizient unabhängig von der Temperatur mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zu (z. B. [353]). Dabei ist der Temperaturpolarisationskoeffizient bei geringerer Temperatur tendenziell erhöht. Mit zunehmendem Stofftransport bei höheren Temperaturen nimmt der Temperaturpolarisationskoeffizient daher ab (vgl. Gleichung (3.21)) [16, 81, 353].

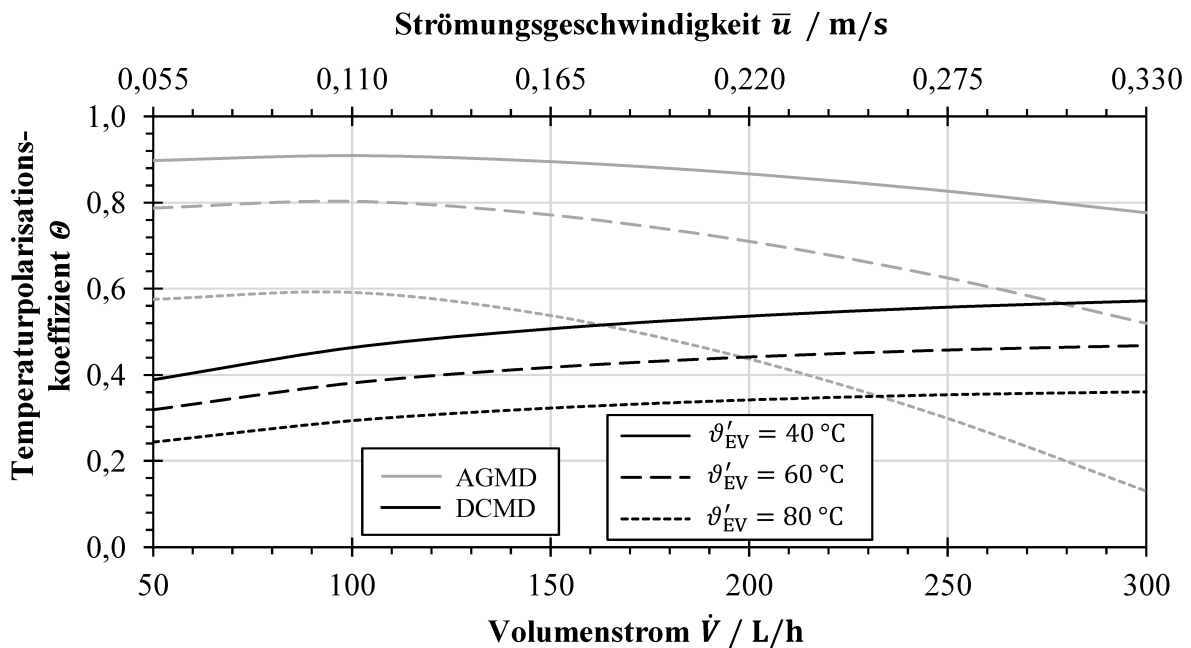


Abbildung 6.8: Temperaturpolarisationskoeffizient θ in Abhängigkeit des Volumenstroms bzw. der Strömungsgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen im Direktkontakt- und Luftspaltverfahren.

Durch den Luftspalt wird der Wärmetransport durch Wärmeleitung maßgeblich reduziert, was in deutlich höheren Temperaturpolarisationskoeffizienten resultiert. Jedoch durchschreitet der Temperaturpolarisationskoeffizient ein Maximum bei einem Volumenstrom von ca. 100 L/h und nimmt danach wieder ab. Dies könnte auf das Einsetzen des viskosen Stofftransportmechanismus zurückzuführen sein, wie im Folgenden erläutert wird.

Bei Vergleich der **Abbildungen 6.4 b)** und **6.5 b)** wird deutlich, dass die Steigerung der Permeatstromdichte im Direktkontaktverfahren vom niedrigen ($Re_{\dot{V}=50 \text{ L/h}}$ im Bereich von 100 bis 300) zum mittleren ($Re_{\dot{V}=150 \text{ L/h}}$ im Bereich von 300 bis 800) Volumenstrom stärker ausfällt als die weitere Steigerung vom mittleren zum hohen Volumenstrom ($Re_{\dot{V}=250 \text{ L/h}}$ im Bereich

von 500 bis 1400), was durch den Umschlag von laminar-unstetig-periodischer zu vollturbulenter Strömung bei Re im Bereich von 300 bis 350 [276, 277] begründet werden kann. Im Gegensatz dazu wird im Luftspaltverfahren die Permeatstromdichte durch die Steigerung vom mittleren zum hohen Volumenstrom stärker angehoben. Dies lässt sich, wie **Abbildung 6.9** verdeutlicht, mit dem stark zunehmenden Anteil des viskosen Stofftransportmechanismus erklären. Dieser ist im Luftspaltverfahren deutlich ausgeprägter als im Direktkontaktverfahren, da gegenüber der Fluidströmung im Zulaufkanal der Luftspalt auf Umgebungsdruck liegt. Dies führt dazu, dass insbesondere bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten der Absolutdruck im Zulaufkanal zunimmt. Somit steigt die Absolutdruckdifferenz an, was gemäß Gleichung (3.3) der Gesamtpermeatstromdichte zuträglich ist.

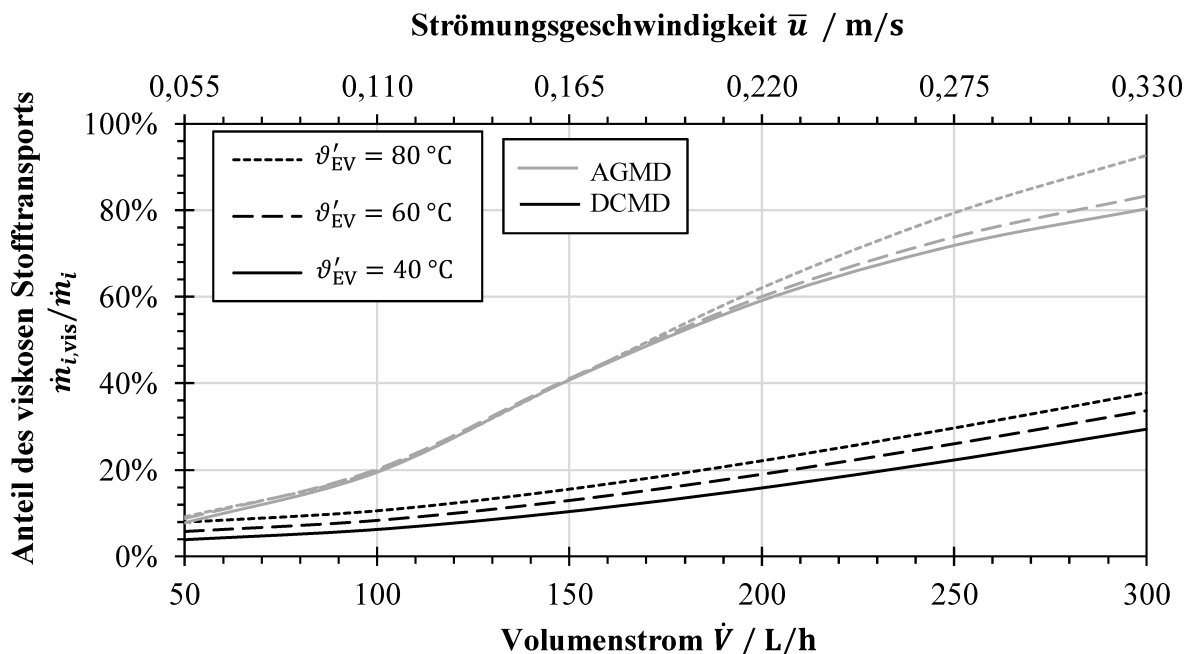


Abbildung 6.9: Anteil des viskosen Stofftransports an der Gesamtpermeatstromdichte in Abhängigkeit des Volumenstroms bzw. der Strömungsgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen im Direktkontakt- und Luftspaltverfahren.

Wie **Abbildung 6.6** zeigt, stimmen die Ergebnisse der Modellierung des Direktkontaktverfahrens, bis auf wenige Messwerte bei besonders geringen Permeatstromdichten, sehr gut mit den Messergebnissen überein. Die Abweichungen zwischen Messwerten und den Ergebnissen der Modellrechnungen im Luftspaltverfahren weisen hingegen etwas größere Abweichungen auf (vgl. **Abbildung 6.7**). Dies liegt in einem erhöhten Messfehler bei geringeren Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Auslass des jeweiligen Strömungskanals begründet. Da die Permeat- und Wärmestromdichten durch den Luftspalt reduziert werden, verkleinert sich so auch die Temperaturdifferenz entlang des Strömungskanals, was den

relativen Messfehler vergrößert. Insbesondere die deutliche Abweichung der Wärmestromdichte bei einer geringen treibenden Temperaturdifferenz muss jedoch auch auf eine Wärmeabgabe an die Umgebung zurückgeführt werden. Zudem ist die Modellierung aufgrund der zusätzlichen Prozesse durch den Luftspalt, den Kondensatfilm und die Kondensatorwand deutlich aufwendiger, wodurch die Anzahl der Grenzflächentemperaturen verdoppelt und der Rechenaufwand ungefähr vervierfacht wird. Deshalb ist nicht auszuschließen, dass zusätzliche numerische Fehler eingetragen worden sein könnten. Auch die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten der Kondensation gemäß der Nußeltschen Wasserhauttheorie (vgl. Gleichung (3.13)) muss als Abschätzung einer unteren Grenze betrachtet werden, da auf den als Kondensationsoberfläche eingesetzten PP-Folien auch Tropfenkondensation vorherrschen könnte [354, 355], jedoch ist dieser Wärmetransportwiderstand bei Weitem nicht der dominierende. Dennoch lässt sich die Permeatstromdichte im Luftspaltverfahren mit einer guten Übereinstimmung von $\pm 20\%$ zu den Messwerten voraussagen, was auch von der Literatur [78] bestätigt wird.

6.3 Fehlerbetrachtung

Im Folgenden werden mögliche Fehlerquellen, die aus dem Versuchsaufbau und der Durchführung der Versuche zur Bestimmung des Wärmeübergangs in mit Abstandshaltern bestückten Strömungskanälen sowie aus der Ermittlung des gekoppelten Wärme- und Stofftransports in der Membrandestillation resultieren, vorgestellt und diskutiert.

Für die Bestimmung des Wärmestroms durch die Aluminiumplatte wird angenommen, dass alle anderen Wände der Strömungskanäle adiabat sind. Um diese Annahme möglichst gut zu erfüllen, ist eine gute Isolierung des Plattenmoduls zu gewährleisten.

Ferner ist anzumerken, dass die Aluminiumplatte eine starre Wärmeübertragungsoberfläche darstellt, während anzunehmen ist, dass eine Membran zwischen den in den Strömungskanälen platzierten Abstandshaltern begrenzt beweglich ist. Daraus könnten sich im Realbetrieb der Module Änderungen der tatsächlichen Geometrie der Strömungskanäle ergeben, wenn die Membran z. B. aufgrund einer wirkenden Absolutdruckdifferenz in einen der beiden Abstandshalter gedrückt wird. Dies könnte sowohl zu höheren als auch geringeren Strömungsgeschwindigkeiten führen, wodurch auch die Reynolds- und die Nußelt-Zahl entsprechend beeinflusst würden.

Weiterhin zeigte die Betrachtung der Größtfehlerabschätzung, dass insbesondere bei Zunahme des Volumenstroms (hohe Reynolds-Zahlen) eine Erhöhung der Fehler eintritt. Dies ist maßgeblich durch die Messunsicherheit bei der Temperaturbestimmung zu erklären, welche für Pt100 Klasse A im relevanten Temperaturbereich bei $\pm 0,2$ bis $0,3$ K liegt. Wie Winter [37]

berichtet, ist dieser Messfehler insbesondere bei kleinen Änderungen zwischen Ein- und Austritt des Strömungskanals signifikant. Vor allem bei erhöhten Volumenströmen ist die Temperaturänderung zwischen Moduleintritt und -austritt gering, sodass die Zunahme des Fehlers der Nußelt-Zahl erklärt werden kann. Außerdem ergeben sich weitere Unsicherheiten durch die Stoffeigenschaften sowie bei der Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit, was sich gemäß der Fehlerfortpflanzung auch in der Reynolds-Zahl zeigt.

Die Fehler der Validierung des Modells des gekoppelten Wärme- und Stofftransports in der Membrandestillation mit experimentellen Daten können zum einen durch das Modell sowie dessen Implementierung und zum anderen durch Messabweichungen während der Versuche in der Membrandestillationsanlage verursacht werden. So ist durch die Diskretisierung eine systematische Unsicherheit zu erwarten, da die Stützstellenanzahl n nicht unendlich groß gewählt werden kann. Gleichzeitig bleibt der infinitesimal kleine Längenabschnitt dz bestimmbar groß. Im Rahmen der Implementierung wurde daher eine Mindeststützstellenanzahl von $n = 151$ festgelegt, sodass die numerische Unsicherheit gering ($\dot{m}_{i,n}/\dot{m}_{i,10000} \ll 0,1\%$) bleibt.

Entlang des Strömungsweges werden in den Stoff- und Energiebilanzen (vgl. Gleichungen (4.2) bis (4.4)) adiabate Strömungskanäle angenommen, die den Wärme- und Stofftransport lediglich über die Membran berücksichtigen. Im Realfall ist jedoch auch eine Abfuhr der Prozesswärme an die Umgebung möglich, weshalb insbesondere die Temperaturen am Modulausgang geringer sein könnten als durch das Modell ermittelt. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der zur Ausgestaltung der Strömungskanäle verwendeten Polymerwerkstoffe soll dieser Wärmeabfuhr zur Umgebung entgegengewirkt werden.

Außerdem wurde in der Modellierung die Veränderung der Permeabilität der Membran durch Kompaktierung aufgrund des hydrostatischen Drucks nicht berücksichtigt. Im Prinzip könnte die Kompaktierung zu einer Verringerung der Membrandicke und damit zur Erhöhung des übertragenen Wärmestroms führen. Gleichwohl könnten auch andere Membranparameter wie Porosität und Porengröße negativ beeinflusst werden, was Auswirkungen auf die Permeabilität haben könnte. Hitsov et al. [356] analysierten die Kompaktierung einer porösen Membran sowie deren Auswirkungen auf die Permeabilität in einem anwendungsorientierten Modul. Sie stellten fest, dass die Permeabilität mit dem hydrostatischen Druck geringfügig abnahm. Bei den kleinen Drücken in der Membrandestillation gilt zudem die Annahme, dass die Porengröße konstant bleibt [356]. Daher ist anzunehmen, dass die Membrankompaktierung keinen signifikanten Einfluss im Rahmen der vorliegenden Untersuchung hatte.

Neben den allgemeinen Messunsicherheiten (vgl. Kapitel 5.1) unterliegen auch die Membranen einer produktionsbedingten Toleranzschwankung. Um einen repräsentativen Messwert zu

erhalten, ist es daher erforderlich, jeweils ein ausreichend großes Membranstück zu untersuchen. In Abstimmung mit der SolarSpring membrane solutions GmbH wurde das Membranmodul mit den Dimensionen, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, gefertigt.

Die Bestimmung der Permeatmasse stellt eine weitere Fehlerquelle dar. So ist es notwendig, dass der Permeattank T3 (vgl. **Abbildung 5.1**) zur Atmosphäre hin offen ist, um einen Überdruck durch das übergetretene Permeat bzw. dessen Stauung im Membranmodul und den anbindenden Zuleitungen zu vermeiden. Daher könnte es grundsätzlich und insbesondere bei erhöhten Kühlmittel- bzw. Permeattemperaturen zur Verdunstung des Permeats aus dem Tank T3 kommen. Es konnte ermittelt werden, dass der Fehler der Permeatstromdichte durch die Verdunstung aus dem Permeatbehälter $\Delta\dot{m}_i \leq 0,07 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ beträgt und damit geringer ausfällt als die typische Messabweichung (vgl. Abschnitt 5.2.2).

7 Untersuchung der Ablagerungsbildung und ihrer Verminderung

Das validierte Prozessmodell zum gekoppelten Wärme- und Stofftransport in der Membrandestillation wurde um verschiedene Aspekte der Ablagerungsbildung erweitert, wie in Kapitel 4 beschrieben. Mit dem erweiterten Prozessmodell wurden Modellrechnungen durchgeführt. Außerdem wurden die Ablagerungsbildung, ihre Verminderung mit Additiven und die Reinigung der Membranen in der Membrandestillationsanlage im Labormaßstab experimentell untersucht, wie in Kapitel 5.2 dargestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ablagerungsbildung in der Membrandestillation präsentiert und diskutiert.

7.1 Modellrechnungen zur Ablagerungsbildung

Zum einen wurde der Einfluss der Kristallisation auf die Konzentrationspolarisation betrachtet. Zum anderen wurde das Prozessmodell um zusätzliche Wärme- und Stofftransportwiderstände erweitert und der Einfluss einer Belagschicht mit gegebener Dicke auf die Permeatstromdichte untersucht. Weiterhin wurde das Prozessmodell genutzt, um die Neigung zur Ablagerungsbildung verschiedener Minerale in Abhängigkeit der Prozessparameter zu bewerten. Die Ergebnisse der Modellrechnungen zur Ablagerungsbildung werden vorgestellt und diskutiert.

7.1.1 Einfluss der Ablagerungsbildung auf die Konzentrationspolarisation

In **Abbildung 7.1 a)** ist die Konzentrationspolarisation (vgl. Gleichung (3.22)) als Funktion der Permeatstromdichte, die in typischen Direktkontaktmembrandestillationsanlagen erzielt werden könnte, für verschiedene Stoffübergangskoeffizienten β_{EV} zunächst ohne Einfluss der Kristallisation dargestellt. Es zeigt sich, dass die Konzentrationspolarisation bei hohem Stoffübergangskoeffizienten nur zu einer marginalen Konzentrationserhöhung an der Membranoberfläche führt, da der Rücktransport entsprechend stark ausgeprägt ist. Entsprechend erfolgt bei einem geringen Stoffübergangskoeffizienten ein schwächer ausgeprägter Rücktransport, was zu einer erhöhten Konzentration an der Membran führt.

Neben der Verringerung der Triebkraft begünstigt der Anstieg der Konzentration an der Membranoberfläche zudem auch die Ablagerungsbildung durch Kristallisation. So kann durch eine erhöhte Konzentration $c_{EV,C}$ die Kristallisation initiiert werden, sobald diese die Sättigungskonzentration c^* übersteigt, obwohl die in der Kernströmung vorliegenden Komponenten nicht übersättigt sind (vgl. **Abbildung 7.1 b)** Fall 1.).

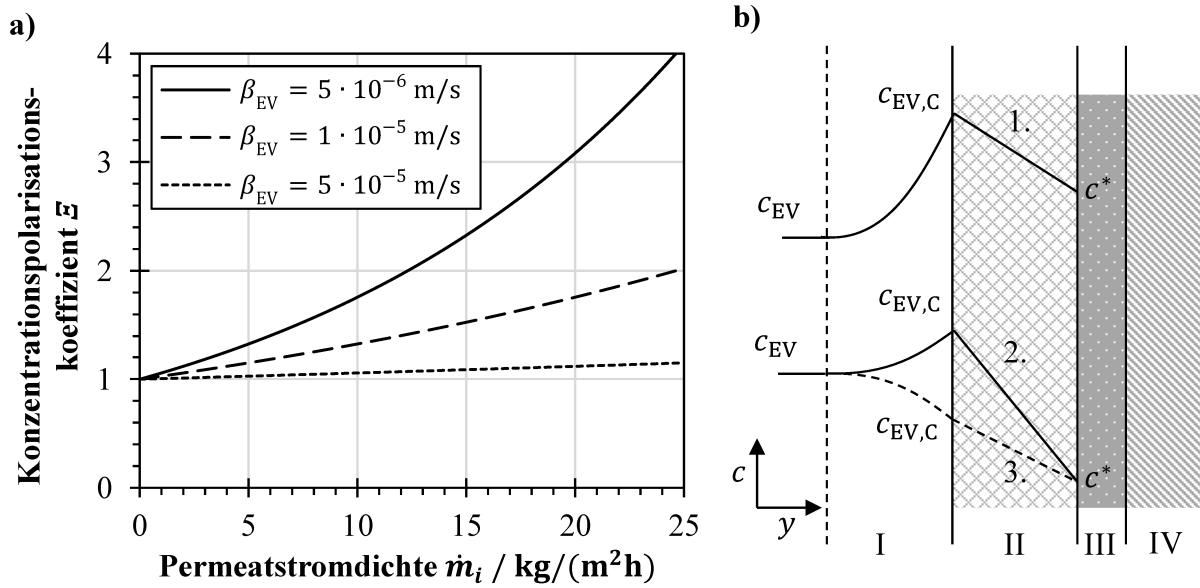


Abbildung 7.1: a) Konzentrationspolarisation als Funktion der Permeatstromdichte für verschiedene Stoffübergangskoeffizienten β_{EV} ohne Einfluss der Kristallisation ($n_C = 0$); b) Konzentrationsprofile beim Kristallwachstum an einer Membranoberfläche für drei Fälle. I: Stofftransportgrenzschicht, II: Adsorptionsgrenzschicht, III: Kristallschicht, IV: Membran.

Weiterhin zeigt sich ein Einfluss der Kristallisationskinetik auf das Konzentrationsprofil, auch wenn die Kernströmung bereits übersättigt ist. So kann zum einen der Stofftransport in der Stofftransportgrenzschicht (I) schneller sein als die Kinetik der Einbaureaktion in der Adsorptionsgrenzschicht (II). In diesem Fall (vgl. **Abbildung 7.1 b**) Fall 2.) wird die Grenzflächenkonzentration $c_{EV,C}$ durch die Kristallisation, welche eine zusätzliche Stoffsenke darstellt, nur geringfügig reduziert und liegt noch immer oberhalb der Konzentration der Kernströmung c_{EV} . Zum anderen kann die Einbaureaktion schneller ablaufen als der Stofftransport, sodass die Grenzfläche bezüglich der betrachteten Komponente verarmt. In diesem Fall (vgl. **Abbildung 7.1 b**) Fall 3.) kann die Grenzflächenkonzentration $c_{EV,C}$ unterhalb der Kernströmung liegen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kristallisation wurde auf Grundlage des stofflichen Gleichgewichts (vgl. Gleichung (4.5)) in Gleichung (4.6) ein erweiterter Ausdruck für die Grenzflächenkonzentration $c_{EV,C}$ hergeleitet, der auch die Kristallisationskinetik (vgl. Gleichungen (2.36) und (2.37)) berücksichtigt. **Abbildung 7.2** zeigt die hiermit berechnete Konzentrationspolarisation als Funktion der Permeatstromdichte unter Einfluss der Kristallisation für verschiedene Temperaturen. Sowohl eine Zunahme des präexponentiellen Faktors k_0 (vgl. **Abbildung 7.2 a**) als auch eine Abnahme der Aktivierungsenergie E_a (vgl. **Abbildung 7.2 b**) begünstigen die Kristallisation, was mit einer Verringerung der Grenzflächenkonzentration $c_{EV,C}$ und folglich der Konzentrationspolarisation verbunden ist. Zudem

zeigt sich, dass auch eine Erhöhung der Temperatur eine schnelle Kinetik bewirkt und somit die Kristallisation befördert, sodass an der Grenzfläche gegenüber der Kernströmung eine zum Teil erheblich geringere Konzentration vorliegt.

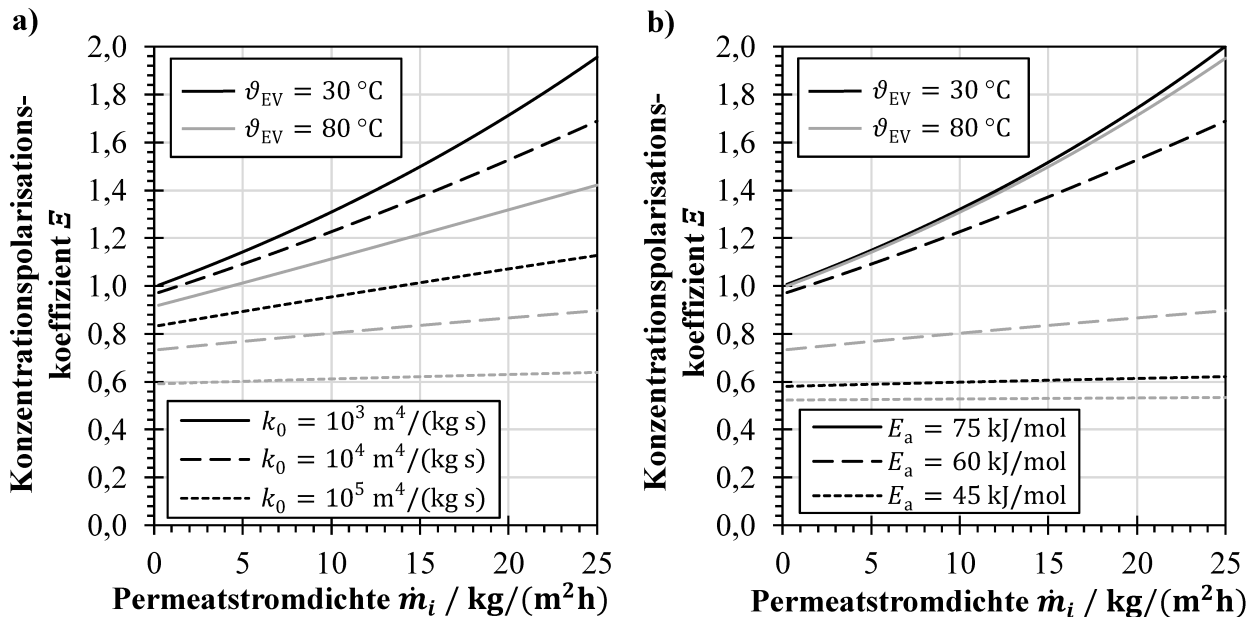


Abbildung 7.2: Konzentrationspolarisationskoeffizient E als Funktion der Permeatstromdichte für verschiedene Temperaturen (konstante Parameter: $\beta_{EV} = 10^{-5}$ m/s, $\Delta T_{EV} = 5$ K, $n_C = 2$). Einfluss der Reaktionskinetik: a) Einfluss des präexponentiellen Faktors k_0 (mit $E_a = 60$ kJ/mol), b) Einfluss der Aktivierungsenergie E_a (mit $k_0 = 10^4$ m⁴/(kg s)).

Diskussion

Abbildung 7.3 zeigt die Konzentrationspolarisation in Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors k_0 der Reaktionskinetik und fasst den Einfluss der verschiedenen Parameter zusammen. Mit zunehmendem k_0 wird in Abhängigkeit der weiteren Parameter die Kristallisation stärker begünstigt, sodass zwischen einem reaktionslimitierten und einem stofftransportlimitierten Bereich unterschieden werden kann. Ist das Konzentrationsprofil reaktionslimitiert, bedeutet das, dass der durch die Massenstromdichte hervorgerufene Stofftransport jenen der Kristallisation übersteigt. Es bildet sich ein Konzentrationsmaximum an der Grenzschicht (vgl. **Abbildung 7.1 b**) Fall 2.), dessen Lage – ähnlich wie ohne Berücksichtigung der Kristallisation ($n_C = 0$) – maßgeblich von der Permeatstromdichte und dem Stoffübergangskoeffizienten bestimmt wird. Abhängig von der vorliegenden Aktivierungsenergie E_a kann bei zunehmendem k_0 ein Übergangsbereich beobachtet werden, dessen Lage auch von der Temperatur an der Grenzfläche bestimmt wird. Dies führt dazu, dass eine erhöhte Zulauftemperatur ϑ_{EV} gemäß Gleichung (2.37) die Kristallisation befördert, gleichzeitig verringert eine Zunahme der Temperaturdifferenz ΔT_{EV} zwischen Kernströmung und Grenzfläche (Temperaturpolarisation) die Reaktionskinetik.

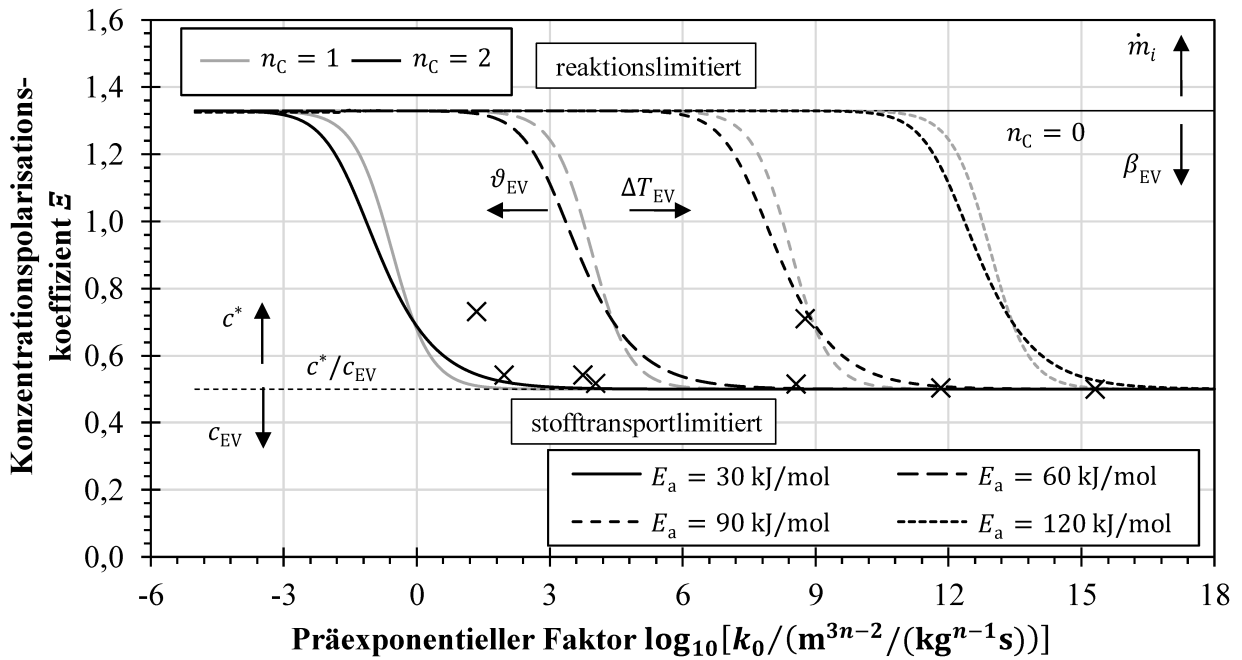


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Konzentrationspolarisation vom präexponentiellen Faktor der Reaktionskonstante der Einbaureaktion k_0 sowie weiterer Prozessgrößen (konstante Parameter: $\dot{m}_i = 10 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$, $\vartheta_{EV} = 80 \text{ °C}$, $\Delta T_{EV} = 5 \text{ K}$, $\beta_{EV} = 10^{-5} \text{ m/s}$, $c_{EV} = 2 c^*$). Symbole zeigen Beispielwerte technischer Prozesse (vgl. **Tabelle A.6**).

Nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu, kommt es zu einer Reduktion der Grenzflächenkonzentration $c_{EV,C}$, die sich der Sättigungskonzentration c^* annähert. In diesem Bereich liegt eine Limitierung durch den vergleichsweise langsamen Stofftransport vor, während die Einbaureaktion sehr schnell abläuft.

Die relevanten kinetischen Kenngrößen k_0 und E_a hängen von verschiedenen Prozessgrößen ab und sind jedoch oftmals nicht bekannt, weshalb sie experimentell oder numerisch ermittelt werden müssen [180]. Eine Auswahl der kinetischen Kenngrößen, die in technischen Systemen ermittelt wurden, ist in **Tabelle A.6** zusammengefasst. Der Einfluss dieser kinetischen Kenngrößen wurde mithilfe von Gleichung (4.6) ausgewertet. Wie in **Abbildung 7.3** anhand der Einzelpunkte dargestellt, ist in den meisten Systemen die Kristallisationskinetik begünstigt, sodass das Konzentrationsprofil durch die Stofftransportlimitierung bestimmt wird. Im Vergleich zu metallischen Werkstoffen können Polymere eine vergrößerte Energiebarriere für die heterogene Nukleation aufweisen (vgl. Gleichungen (2.27) - (2.34)), was die Konzentrationspolarisation tendenziell erhöht [185].

Bei dieser Betrachtung ist zu beachten, dass im Meerwasser im Wesentlichen NaCl gelöst ist (vgl. **Tabelle 5.1**), während CaSO_4 einen Massenanteil von 8,9 % und CaCO_3 lediglich einen Massenanteil von 1,6 % hat. Daher ist davon auszugehen, dass die Kristallisation einen Einfluss auf die Konzentrationspolarisation und wiederum auf die Ablagerungsbildung hat, da die

Konzentration an der Grenzfläche beeinflusst wird, jedoch der Einfluss auf den Sättigungsdampfdruck entsprechend der Massenanteile der Belagbildner vergleichsweise gering ist, sodass die Änderung der Prozesstriebkraft (vgl. Gleichungen (2.4) - (2.6)) vernachlässigbar sein sollte.

7.1.2 Einfluss der Kristallschicht auf die Permeatstromdichte

Die Effizienz des Membrandestillationsprozesses wird durch eine sich bildende Belagschicht beeinträchtigt, da diese sowohl für den Wärme- als auch für den Stofftransport einen zusätzlichen Widerstand darstellt. Gemäß Gleichung (4.9) nimmt der Wärmetransportwiderstand mit steigender Schichtdicke und abnehmender Wärmeleitfähigkeit des Belags zu. Der Stofftransport wurde unter Annahme einer homogen auf der Membranoberfläche verteilten, aufwachsenden Schicht modelliert, die einen spezifischen Stofftransportwiderstand α_C inne hat (vgl. Gleichung (4.11)). Für die im Folgenden dargestellten Simulationen wurde ein Gipsbelag mit der mittleren Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_C = 1,5 \text{ W/(m K)}$ angenommen [92]. Die weiteren Modellparameter können **Tabelle A.5** entnommen werden.

Abbildung 7.4 zeigt die Permeatstromdichte für verschiedene Zulaufeintrittstemperaturen bei einer treibenden Temperaturdifferenz von 10 K, einem Salzgehalt im Zulauf von 65 g/kg und Volumenströmen von je 150 L/h in beiden Kanälen. Die Strömungsgeschwindigkeit nimmt gemäß Gleichung (4.13) mit zunehmender Belagschichtdicke geringfügig zu. Für die Modellrechnungen wurde der spezifischer Belagwiderstand α_C zu $10^8 \text{ s m}^4\text{Pa/kg}^2$ angenommen.

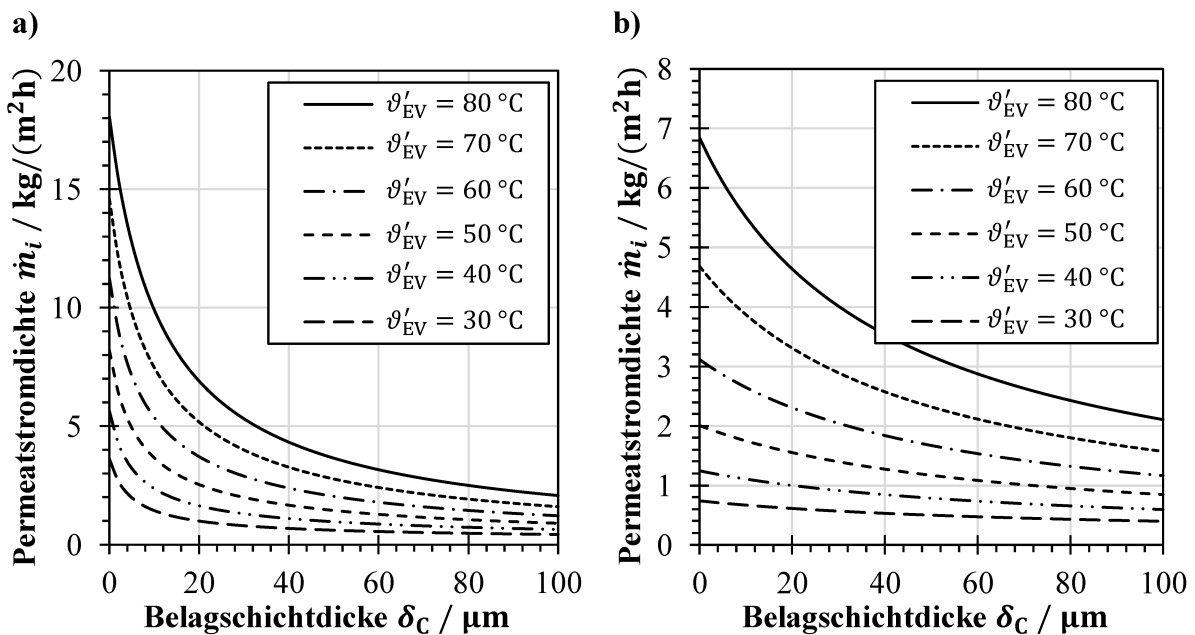


Abbildung 7.4: Permeatstromdichte als Funktion der Belagschichtdicke mit Berücksichtigung der Wärme- und Stofftransportwiderstände einer Belagschicht mit den Parametern $\Delta T = 10 \text{ K}$, $\dot{V} = 150 \text{ L/h}$, $\alpha_C = 10^8 \text{ s m}^4\text{Pa/kg}^2$ für die a) Direktkontakt- und b) Luftspaltkonfiguration.

Mit zunehmender Belagschichtdicke wird im Direktkontaktverfahren (vgl. **Abbildung 7.4 a)**) eine starke Verringerung der Permeatstromdichte beobachtet, wobei der Abfall für kleinere Schichtdicken stärker ist. Bei gleichen Prozessbedingungen sind die Permeatstromdichten im Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 7.4 b)**) gegenüber dem Direktkontaktverfahren signifikant reduziert. Es zeigt sich jedoch, dass bei gleichem spezifischen Belagwiderstand $\alpha_C = 10^8 \text{ s m}^4\text{Pa/kg}^2$ die Reduktion der Permeatstromdichte geringer ausgeprägt ist. Gleichwohl wird die Permeatstromdichte bei höheren Temperaturen stärker reduziert.

In **Abbildung 7.5** ist die normierte Permeatstromdichte in Abhängigkeit der Belagschichtdicke für die verschiedenen Volumenströme von 50 L/h ($\bar{u} = 0,555 \text{ m/s}$), 150 L/h ($\bar{u} = 0,165 \text{ m/s}$) und 250 L/h ($\bar{u} = 0,275 \text{ m/s}$) dargestellt. Im Direktkontaktverfahren (vgl. **Abbildung 7.5 a)**) zeigt sich bei hoher Temperatur nur ein geringer Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abnahme der Permeatstromdichte durch die Ablagerungsbildung. Jedoch ist bei geringeren Temperaturen zu erkennen, dass die Strömungsgeschwindigkeit dem negativen Einfluss der Ablagerungsbildung entgegenwirkt. Dies ist für das Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 7.5 b)**) nochmals stärker ausgeprägt.

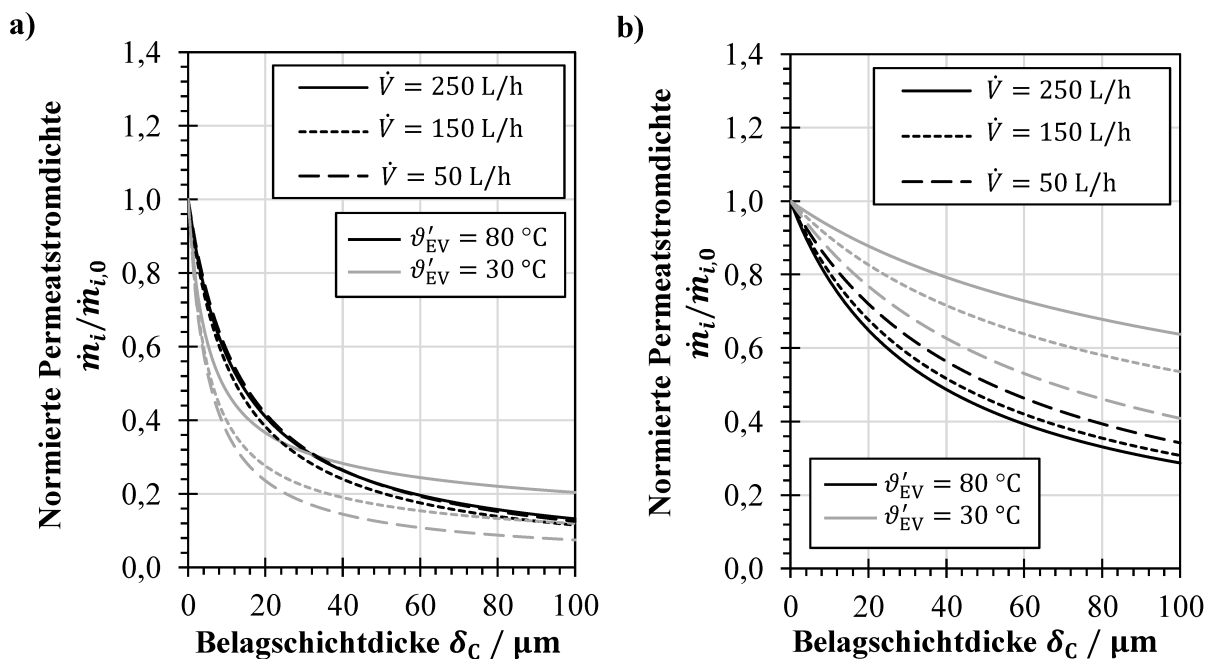


Abbildung 7.5: Normierte Permeatstromdichte als Funktion der Belagschichtdicke mit Berücksichtigung der Wärme- und Stofftransportwiderstände einer Belagschicht mit den konstanten Parametern $\Delta T = 10 \text{ K}$, $\alpha_C = 10^8 \text{ s m}^4\text{Pa/kg}^2$ für die a) Direktkontakt- und b) Luftspaltkonfiguration.

Diese Modellierung des Stofftransportwiderstands schließt neben der Belagschichtdicke auch einen angenommenen spezifischen Widerstand der Belagschicht α_C ein. Der Einfluss des spezifischen Belagwiderstands auf die Permeatstromdichte ist in **Abbildung 7.6** gezeigt. Mit zunehmendem Belagwiderstand nimmt die Permeatstromdichte in steigendem Maße ab, bis die Permeatstromdichte ungefähr halbiert ist. Mit weiterer Zunahme des Belagwiderstands läuft die Permeatstromdichte dann degressiv gegen 0 aus. Im Vergleich zum Direktkontaktverfahren (vgl. **Abbildung 7.6 a**) zeigt sich im Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 7.6 b**) ein signifikanter Abfall der Permeatstromdichte erst bei erhöhtem spezifischen Belagwiderstand.

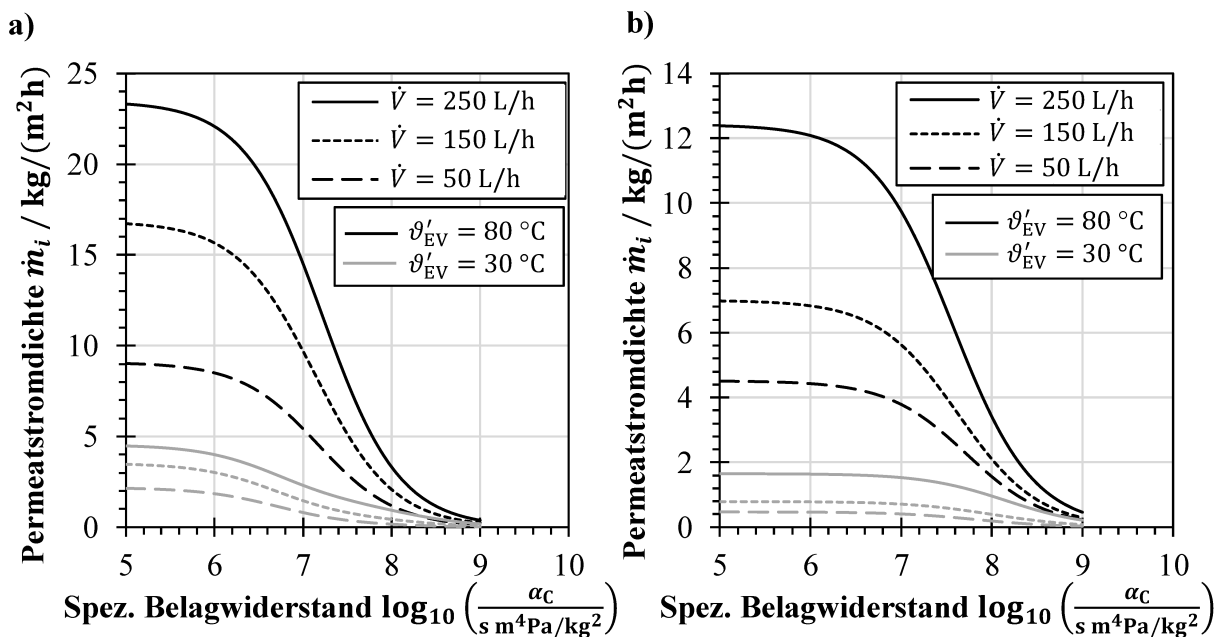


Abbildung 7.6: Permeatstromdichte als Funktion des spezifischen Belagwiderstands mit den Parametern $\Delta T = 10 \text{ K}$, $\delta_C = 100 \text{ }\mu\text{m}$ für die a) Direktkontakt- und b) Luftspaltkonfiguration.

Alternativ kann angenommen werden, dass der Stofftransport proportional der ihm verfügbaren Membranoberfläche ist. Gemäß Gleichung (4.14) entsteht auf einer Teilfläche eine Belagschicht gegebener Dicke, die an der Kontaktfläche zur Membran jegliche Stoffübertragung unterbindet. In **Abbildung 7.7** ist die Permeatstromdichte als Funktion des Anteils der belegten Membranfläche aufgetragen. Mit der Zunahme des Anteils der belegten Membranfläche fällt die Permeatstromdichte zunehmend ab. Dieser Abfall ist beim Direktkontaktverfahren (vgl. **Abbildung 7.7 a**) und beim Luftspaltverfahren (vgl. **Abbildung 7.7 b**) ähnlich ausgeprägt. Für beide Verfahrensvarianten nimmt bei höherer Temperatur die Permeatstromdichte verzögert ab, wobei ein größerer Volumenstrom die Reduktion der Permeatstromdichte jedoch tendenziell begünstigt.

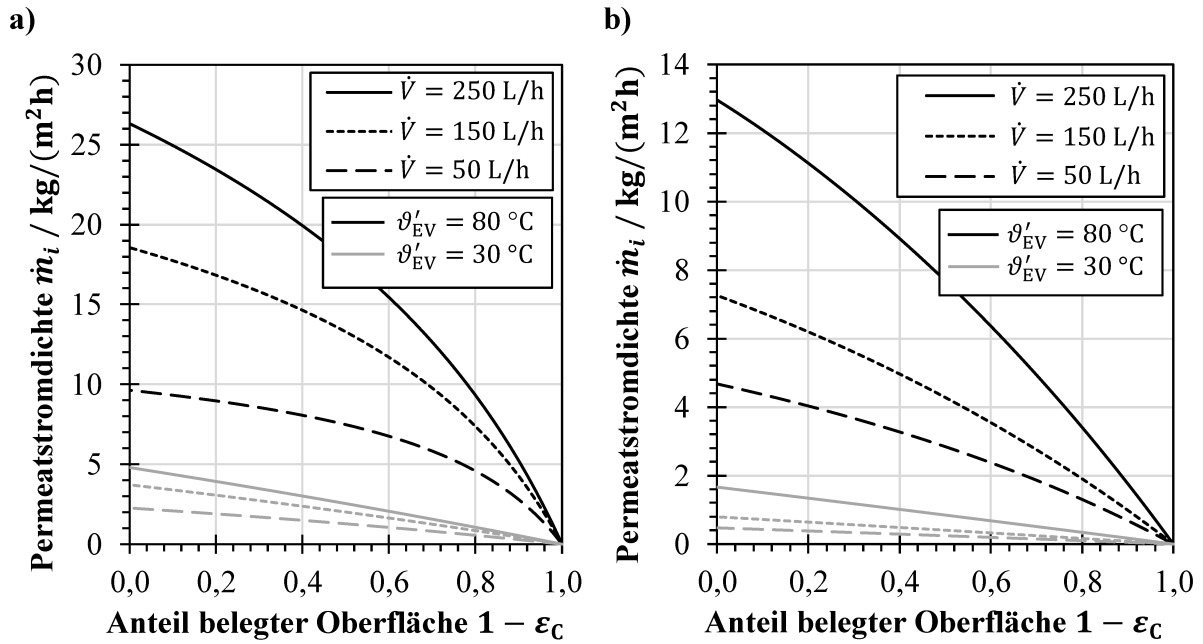


Abbildung 7.7: Berechnung der Permeatstromdichte als Funktion des Anteils der belegten Membranoberfläche bei verschiedenen Temperaturen und Volumenströmen mit den Parametern $\Delta T = 10 \text{ K}$, $\delta_c = 100 \mu\text{m}$ für die a) Direktkontakt- und b) Luftspaltkonfiguration.

Diskussion

Durch das Aufwachsen der Belagschicht wirken zusätzliche Widerstände auf den Wärme- und Stofftransport. So führt die Belagschicht dazu, dass die Membranoberflächentemperatur abnimmt. Dies bewirkt im Weiteren eine Reduktion der Triebkraft, sodass die Permeatstromdichte verringert wird. Ferner führt die Belagschicht auch zu einem zusätzlichen Stofftransportwiderstand, welcher als proportional zur Schichtdicke angenommen werden kann. Es ist jedoch anzumerken, dass der zusätzliche Wärmeleitwiderstand die prozesstreibende Temperaturdifferenz lediglich um weniger als 1 K im Direktkontaktverfahren und weniger als 0,25 K im Luftspaltverfahren verringert. Dies legt nahe, dass die Prozesstriebkraft durch die Ablagerungsbildung nur in geringerem Ausmaß beeinträchtigt wird und die maßgebliche Beeinträchtigung der Prozessperformance daher durch den zusätzlichen Stofftransportwiderstand verursacht wird.

Die Reduktion der Permeatstromdichte fällt im Luftspaltverfahren deutlich geringer aus als in der Direktkontaktkonfiguration (vgl. **Abbildungen 7.4** und **7.5**), was auf den Einfluss des Luftspaltes zurückzuführen ist, der einen inhärenten Wärme- und Stofftransportwiderstand darstellt. Dies bedeutet, dass der Luftspalt auch bei Ausbildung einer Belagschicht dennoch der dominierende Einzelwiderstand sein kann, was den relativen Einfluss der Belagschicht entsprechend verringert.

Neben der Belagschichtdicke bestimmt der spezifische Belagwiderstand den Stofftransportwiderstand der Ablagerungsschicht. Mit steigendem Belagwiderstand nimmt die Permeatstromdichte zunehmend ab, bis die Permeatstromdichte ungefähr halbiert ist. An dieser Stelle wird die Belagschicht zum dominierenden Stofftransportwiderstand ($R_{n,C} > 1/C_M$), was dazu führt, dass die Permeatstromdichte im Folgenden gegen 0 ausläuft.

Auch bei der alternativen Betrachtung des Rückgangs des Stofftransports proportional zur verfügbaren Membranfläche wird die Permeatstromdichte stetig reduziert. Bei geringerer Temperatur verläuft die in **Abbildung 7.7** dargestellte Permeatstromdichte auch proportional zur verfügbaren Membranfläche. Es zeigt sich jedoch, dass bei erhöhten Temperaturen und kleinen Flächenanteilen die Permeatstromdichte weniger stark reduziert wird. Insbesondere durch die Erhöhung des Volumenstroms wird die Temperaturpolarisation reduziert, sodass eine erhöhte Permeatstromdichte beibehalten werden kann.

7.1.3 Übersättigung der belagbildenden Verbindungen

Durch die hohen Temperaturen am Einlass des heißen Stroms in das Membranmodul wird die Löslichkeit invers löslicher Salze gesenkt, was zur erhöhten Ablagerungsneigung beiträgt. Außerdem führt der kontinuierliche Stofftransport des Permeats entlang des Strömungsweges auch zu einem Anstieg der Konzentration, was eine etwaige Übersättigung zusätzlich erhöht. Gleichzeitig bewirkt der Wärmetransport die stetige Verringerung der Lösungstemperatur. Daher treten entlang des Strömungsweges gegensätzliche Effekte in Bezug auf den Sättigungszustand der Salze auf.

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wurde das Prozessmodell mit der Software PHREEQC für hydrogeochemische Gleichgewichtsreaktionen kombiniert [320, 321], um die mit dem Prozessmodell ermittelten Temperatur- und Konzentrationsverläufe in der Kernströmung sowie an der Membranoberfläche in die Berechnung der Sättigungsindizes SI_i einfließen zu lassen und bessere Kenntnisse über den Sättigungszustand und die Neigung zur Ablagerungsbildung entlang des Strömungsweges in einem großtechnischen Modul zu erlangen.

In einem ersten Schritt wurde ermittelt, welche Salze im Meerwasserkonzentrat aus thermodynamischer Sicht ausfallen können. Dazu wurde basierend auf der relativen Zusammensetzung von künstlichem Meerwasser (vgl. **Tabelle 5.1**) ein Salzgehalt von 65 g/kg angenommen, um die aus einer Meerwasserentsalzungsanlage austretende Sole zu simulieren, die mit einem Membrandestillationsverfahren weiter konzentriert wird. Ferner wurde der aktuelle Partialdruck von Kohlenstoffdioxid [180] mittels einer Konzentration in der Umgebungsluft von 400 ppm angenähert. Wie **Tabelle 7.1** zeigt, wurden die Sättigungsindizes verschiedener Salze, wie Anhydrit und Gips (Calciumsulfat) sowie Calcit und Aragonit

(Calciumcarbonat) berechnet. Darüber hinaus wurden auch die Sättigungsindizes für Magnesiumcarbonate (Magnesit und Artinit) sowie Calcium-Magnesiumcarbonat-Mischkristalle (Dolomit und Huntit) berechnet.

Tabelle 7.1: Mittels PHREEQC berechnete Sättigungsindizes für Minerale in Meerwasserkonzentrat (vgl. **Tabelle 5.1**) mit einem Salzgehalt von 65 g/kg und einem pH-Wert von 8,3 (25 °C) bei verschiedenen Lösungstemperaturen.

Temperatur	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Anhydrit (CaSO₄)	-0,71	-0,49	-0,27	-0,07	0,11
Gips (CaSO₄ · 2H₂O)	-0,33	-0,34	-0,34	-0,34	-0,33
Calcit (CaCO₃)	1,17	1,38	1,53	1,63	1,70
Aragonit (CaCO₃)	0,91	1,06	1,18	1,29	1,37
Magnesit (MgCO₃)	1,31	1,38	1,37	1,29	1,13
Artinit (Mg₂CO₃(OH)₂ · 3H₂O)	-1,52	-0,39	0,58	1,39	1,98
Dolomit (CaMg(CO₃)₂)	3,18	3,63	3,89	3,98	3,87
Huntit (CaMg₃(CO₃)₄)	3,95	5,44	6,74	7,88	8,81

Es zeigt sich, dass Calciumsulfat im konzentrierten Meerwasser nahezu im gesamten betrachteten Temperaturbereich ungesättigt vorliegt. Nur für besonders hohe Temperaturen ab 87 °C wird der Sättigungsindex von Anhydrit positiv. Calcit und Aragonit hingegen zeigen bereits bei geringen Temperaturen positive Sättigungsindizes, die mit der Lösungstemperatur weiter zunehmen. Auch Magnesit zeigt eine deutliche Übersättigung, wobei der Sättigungsindex ein Maximum bei 48 °C durchläuft. Für Artinit zeigt sich eine besonders ausgeprägte inverse Löslichkeit, die eine deutliche Zunahme des Sättigungsindex und eine Übersättigung bei höheren Temperaturen bewirkt. Die Calcium-Magnesiumcarbonat-Mischkristalle sind im Vergleich zu den anderen Mineralen nochmals stärker übersättigt. Für Dolomit lässt sich zudem ein Löslichkeitsminimum bei 80 °C feststellen, während die Übersättigung bezüglich Huntit im betrachteten Temperaturbereich stetig zunimmt. Die natriumhaltigen Minerale wie Halit (NaCl), Thénardit (Na₂SO₄) und Mirabilit (Na₂SO₄ · 10H₂O) haben Sättigungsindizes im Bereich von -3,65 bis -1,65 und sind damit deutlich ungesättigt.

In einem zweiten Schritt wurden die Temperatur- und Konzentrationsprofile in einem großtechnischen MD-Modul mithilfe des Prozessmodells berechnet. In Anlehnung an Winter [37] und Schwantes [8] wurde eine Kanallänge von 7,0 m und eine Kanalhöhe von 0,7 m angenommen. Um eine ähnliche Hydrodynamik wie in den zuvor gezeigten Untersuchungen (vgl. Kapitel 6) zu gewährleisten, wurden die Spaltweite und die Geometrie in den Strömungskanälen nicht verändert. Die Volumenströme und Moduleingangsdrücke wurden so gewählt,

dass die resultierenden Strömungsgeschwindigkeiten und Modulausgangsdrücke mit denen der Laboranlage vergleichbar sind. Dabei entspricht der Volumenstrom von 250 L/h einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0,275 m/s, während diese bei 150 L/h ca. 0,165 m/s beträgt. Im Gegensatz zur Laborversuchsanlage sind die Membranen in großtechnischen Modulen einer höheren Absolutdruckdifferenz ausgesetzt, die aufgrund der Druckverluste der im Gegenstrom fließenden Ströme verursacht wird, was im Model berücksichtigt wird. Da der Betrag der lokalen Absolutdruckdifferenz entlang des Strömungskanals stetig variiert, ändert sich graduell der Betrag sowie die Richtung des viskosen Stofftransports.

In **Abbildung 7.8** sind die Temperatur- und Konzentrationsprofile in der Kernströmung und an der Membranoberfläche sowie der Verlauf der lokalen Permeatstromdichte für das Direktkontaktverfahren dargestellt.

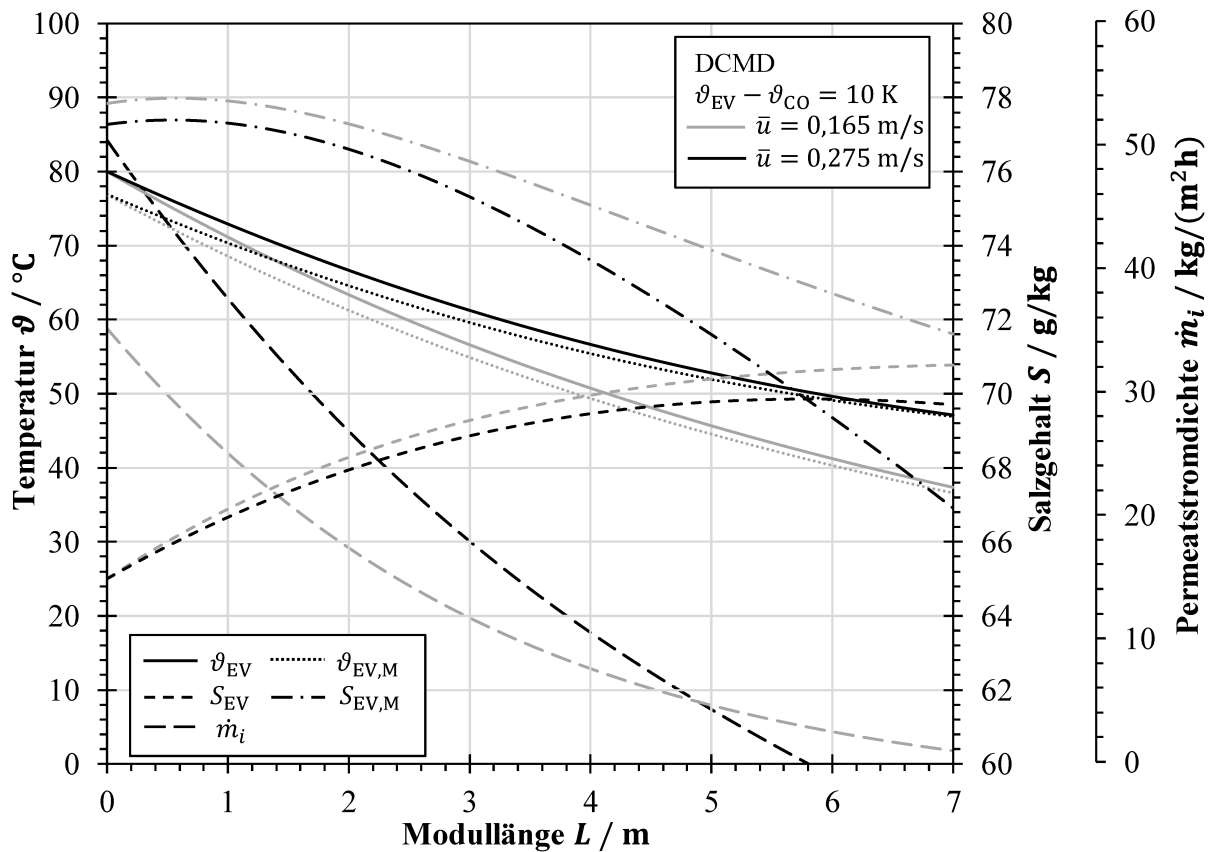


Abbildung 7.8: Temperatur- und Konzentrationsprofile entlang des Strömungsweges in der Kernströmung und an der Membranoberfläche sowie Verlauf der lokalen Permeatstromdichte im Direktkontaktverfahren in einem großtechnischen Modul.

Es ist zu erkennen, dass sich die Temperaturen an der Membran und in der Kernströmung in einem abfallenden Verlauf immer weiter annähern. Dies ist auf die sich stetig verringernde Wärme- und Permeatstromdichte zurückzuführen. Insbesondere bei höherer Strömungsgeschwindigkeit führt der höhere Druckverlust bei zunehmender Modullänge zu einer für den

Stofftransport ungünstigen Absolutdruckdifferenz, sodass sich ab ca. 5,8 m Modullänge eine höchst unerwünschte negative Permeatstromdichte einstellen könnte. Es ist anzumerken, dass ein solches Modul nicht mit diesen Parametern oder der ausgewählten Geometrie betrieben werden sollte.

Am Moduleingang entspricht die Konzentration der Kernströmung dem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg der Modelllösung. Die Konzentration an der Membranoberfläche ist jedoch im Vergleich zur Kernströmung deutlich erhöht, was auf eine beträchtliche Konzentrationspolarisation zurückzuführen ist. Durch den fortwährenden Stofftransport des Permeats nimmt die Konzentration im Kern der Strömung stetig zu. Es zeigt sich jedoch, dass die Konzentration an der Membranoberfläche nach Passieren der Eingangslänge abnimmt. Zudem fällt auf, dass die Membranoberflächenkonzentration bei einer geringeren Fluidgeschwindigkeit höher ist.

Abbildung 7.9 zeigt die Temperatur- und Konzentrationsprofile in der Kernströmung und an der Membranoberfläche sowie den Verlauf der lokalen Permeatstromdichte für das Luftspaltverfahren.

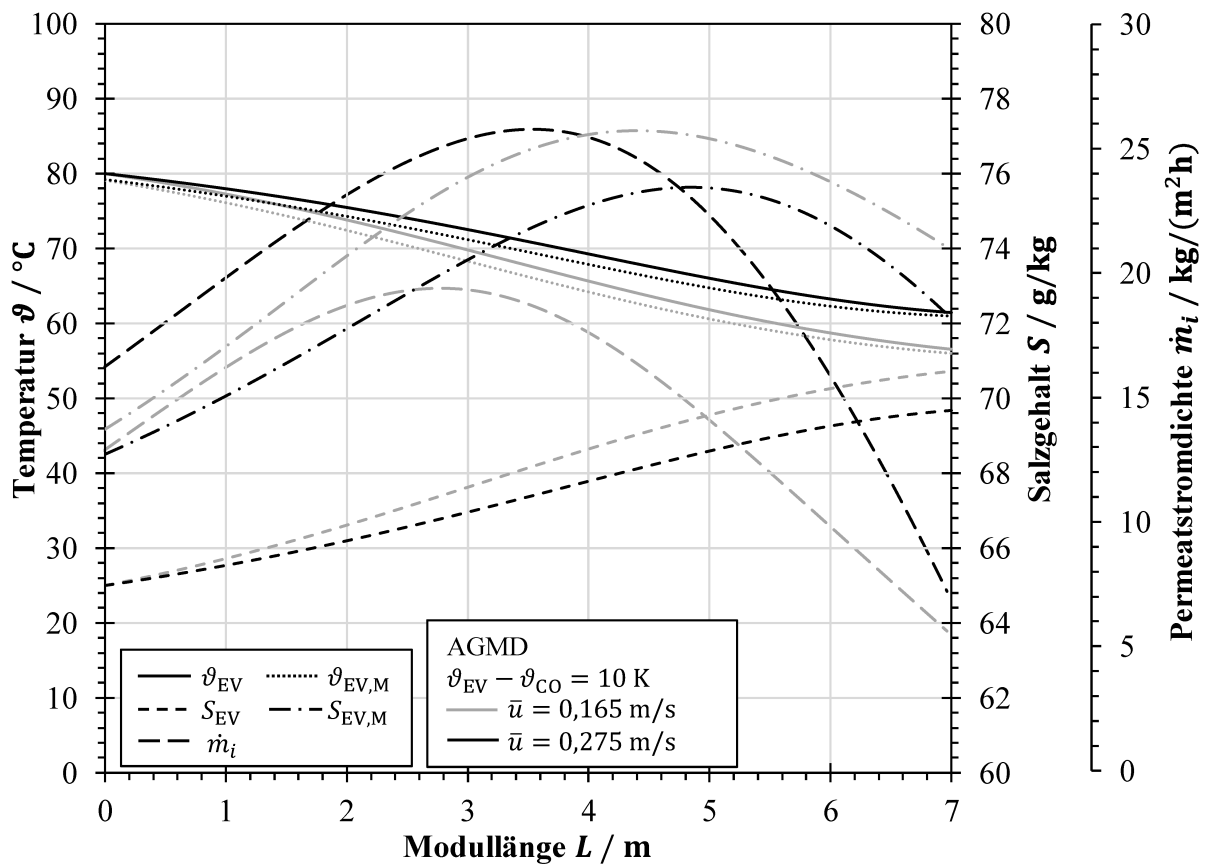


Abbildung 7.9: Temperatur- und Konzentrationsprofile entlang des Strömungsweges in der Kernströmung und an der Membranoberfläche sowie Verlauf der lokalen Permeatstromdichte im Luftspaltverfahren in einem großtechnischen Modul.

Auch hier lässt sich eine Differenz zwischen der Temperatur in der Kernströmung und der Temperatur an der Membranoberfläche (Temperaturpolarisation) erkennen, welche sich maßgeblich aus dem Verlauf der Permeatstromdichte ergibt. Im Unterschied zum Direktkontaktverfahren durchläuft die Permeatstromdichte ein Maximum bei 2,8 m bzw. 3,6 m, welches aus dem Verlauf des Absolutdrucks resultiert.

Wie im Direktkontaktverfahren wird die Lösung durch den stetigen Stofftransport aufkonzentriert, wobei wiederum die Konzentration bei geringerer Fließgeschwindigkeit stärker ausfällt. Die Membranoberflächenkonzentration ist wie im Direktkontaktverfahren gegenüber der Konzentration in der Kernströmung erhöht. Es zeigt sich jedoch eine der Permeatstromdichte folgende Zunahme der Konzentration bis zu einem Maximalwert bei 4,4 m bzw. 4,9 m, nach dessen Überschreitung die Konzentration an der Membranoberfläche wieder geringer wird.

Auf Basis der gezeigten Temperatur- und Konzentrationsverläufe wurden die in **Abbildung 7.10** und **7.11** dargestellten Sättigungsindizes für Minerale in künstlichem Meerwasserkonzentrat (vgl. **Tabelle 5.1**) berechnet. Die Sättigungsindizes der Calcium-Magnesiumcarbonate Dolomit und Huntit sind erheblich höher, aber ihr Auftreten ist dennoch unwahrscheinlich, wie unten diskutiert wird.

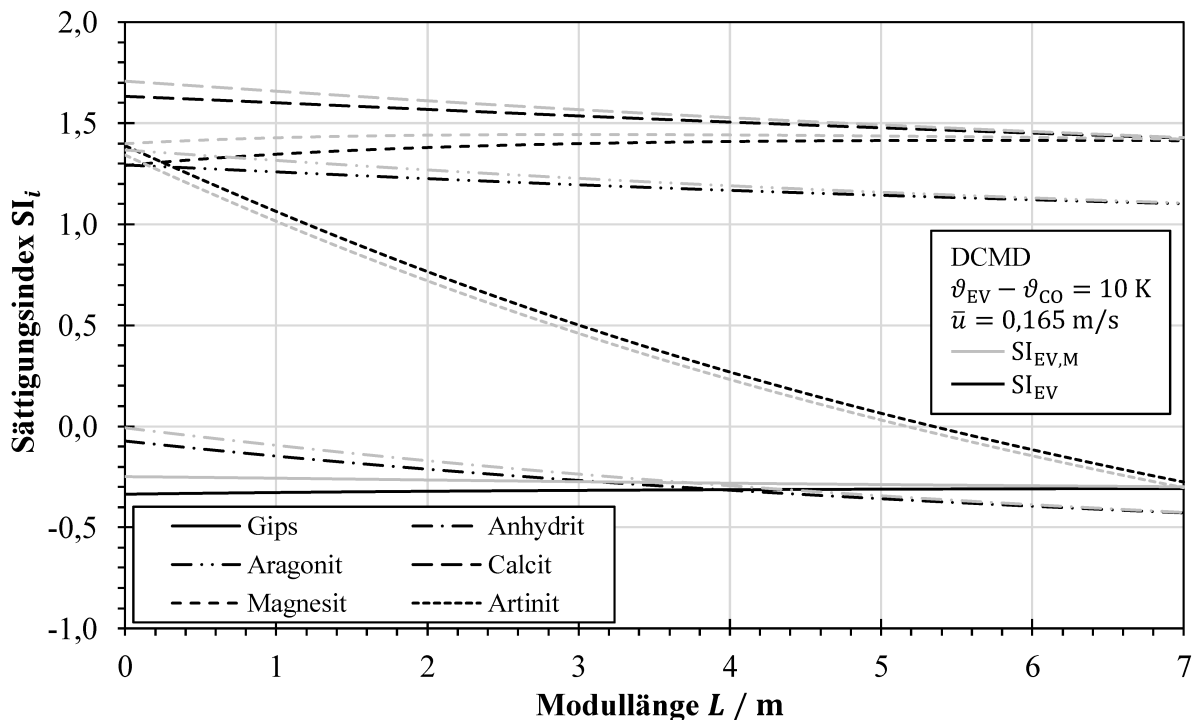


Abbildung 7.10: Verlauf des Sättigungsindex entlang der Modullänge im Kern des Flüssigkeitsvolumens (SI_{EV}) und an der Membranoberfläche ($SI_{EV,M}$) für verschiedene Minerale in künstlichem Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg im Direktkontaktverfahren.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden daher die Sättigungsindizes der Calcium-Magnesiumcarbonate Dolomit und Huntit nicht dargestellt. Wie sich zeigt, liegen die Calciumsulfat-Modifikationen Gips und Anhydrit in künstlichem Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg nicht gesättigt vor. Ihre Ausfällung ist daher hier nicht zu erwarten, obwohl sie bei weiterer Konzentration der Lösung ausfallen könnten (vgl. **Tabelle A.7**). Die calcium- (Calcit und Aragonit) und magnesiumhaltigen (Magnesit und Artinit) Carbonate weisen jedoch eine erhebliche Übersättigung auf. Es ist daher anzunehmen, dass diese Minerale zur Ablagerungsbildung beitragen können. Zudem zeigt sich außer für Gips und Magnesit ein genereller Trend abnehmender Übersättigung entlang des Strömungsweges. Gleichzeitig ist die Übersättigung aller Minerale bis auf Artinit an der Membranoberfläche gegenüber der Kernströmung erhöht.

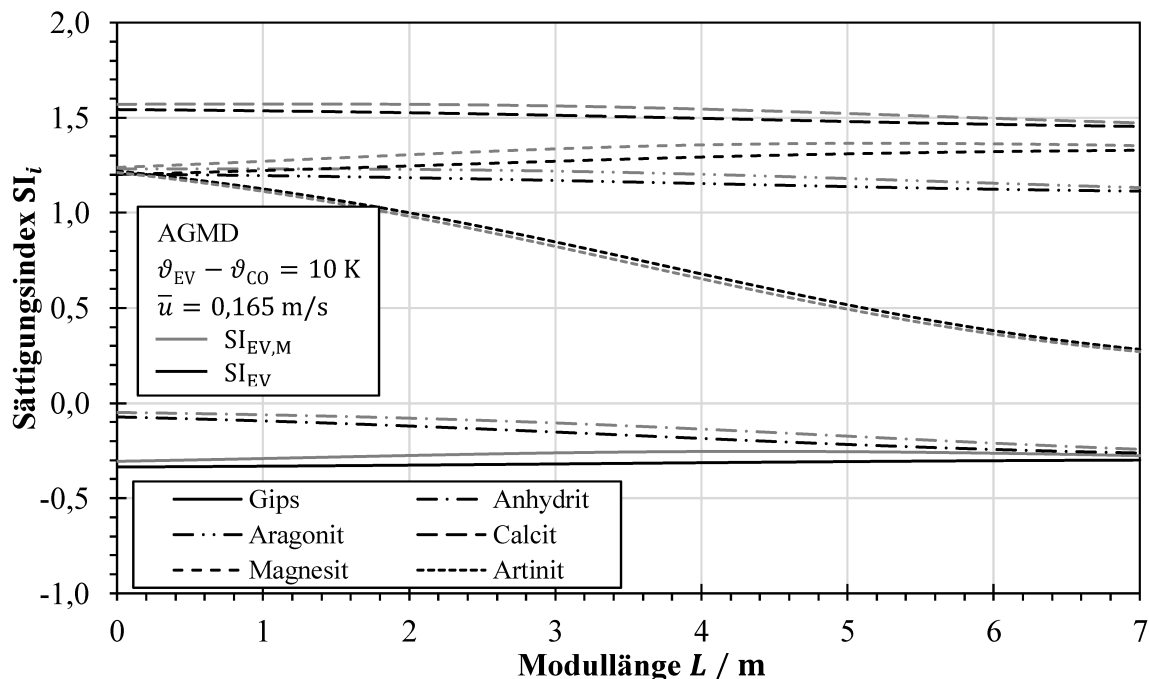


Abbildung 7.11: Verlauf des Sättigungsindex entlang der Modullänge im Kern des Flüssigkeitsvolumens (SI_{EV}) und an der Membranoberfläche ($SI_{EV,M}$) für verschiedene Minerale in künstlichem Meerwasser mit einem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg im Luftspaltverfahren.

Diskussion

Wie in den **Abbildungen 7.10** und **7.11** bzw. in den **Tabellen 7.1** und **A.7** gezeigt, ist die Ausfällung von Gips erst bei Salzgehalten $S > 100 \text{ g/kg}$ zu erwarten. Dahingegen könnte es auch bei geringeren Salzgehalten jedoch erhöhten Temperaturen zur Kristallisation von Anhydrit kommen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, ist die Nukleation von Anhydrit ein langsamer Prozess [143], weshalb davon auszugehen ist, dass Calciumsulfatablagerungen nur bei stark erhöhten Konzentrationen auftreten werden.

Demgegenüber zeigen carbonathaltige Minerale eine deutliche Übersättigung, was bedeutet, dass auf diese Salze eine hohe Kristallisationstriebskraft wirkt. Dies führt zu einer erhöhten Neigung zur Bildung von carbonathaltigen Ablagerungen. Es wird berichtet, dass in magnesiumreichen wässrigen Lösungen und bei höheren Temperaturen die Kristallisation von Aragonit im Vergleich zu Calcit stark begünstigt ist [126, 132, 133].

Ferner zeigt **Tabelle 7.1** hohe Sättigungsindizes für Magnesiumcarbonate und Calcium-Magnesiumcarbonate. Daher könnte es ebenfalls zum Ausfallen und zur Ablagerungsbildung durch diese Salze kommen. Die Bildung von Magnesit ist jedoch um 4 bis 6 Größenordnungen langsamer als die des Calcits, weshalb die Bildung von Magnesit lediglich in geologischen Zeiträumen relevant wird [357–359]. Die Entstehung von Dolomit wird ebenfalls als geologischer Prozess beschrieben, der durch das Eindringen magnesiumreicher Flüssigkeit in ein calciumcarbonathaltiges Gestein ausgelöst wird [360]. Gemäß der Ostwaldschen Stufenregel [361] bilden sich zuerst einfach aufgebaute Minerale, obwohl andere tendenziell stärker übersättigt und damit thermodynamisch stabiler wären. Durch die relativ kurze Verweilzeit der Flüssigkeit im Membranmodul ist die lange Zeit beanspruchende Bildung von magnesiumcarbonat- und calcium-magnesiumcarbonathaltigen Belägen unwahrscheinlich.

Es ist anzumerken, dass die präsentierten Simulationen auf dem Vergleich der effektiven Konzentrationen mit dem thermodynamischen Gleichgewicht beruhen, wobei lediglich die Einzelkristallausfällung betrachtet wird. Dies bedeutet, dass zum einen kinetische Effekte nicht berücksichtigt werden und zum anderen die Wechselwirkungen und das gleichzeitige Ausfallen verschiedener Salze vernachlässigt werden, die in Multikomponentenlösungen durchaus signifikanten Einfluss haben können.

Die in den **Abbildungen 7.8** und **7.9** gezeigten Temperatur- und Konzentrationsprofile entlang des Strömungsweges ergeben sich maßgeblich aus dem Verlauf des gekoppelten Wärme- und Stofftransports. Ferner zeigt sich auch ein Unterschied zwischen den Temperaturen und Konzentrationen an der Membranoberfläche gegenüber der Kernströmung. Insbesondere die beträchtliche Konzentrationspolarisation ist auf den am Moduleinlass deutlich ausgeprägten diffusiven, aber auch viskosen Permeatfluss zurückzuführen. Zudem fällt auf, dass die Membranoberflächenkonzentration bei einer geringeren Fluidgeschwindigkeit höher ist, was sich durch einen geringeren konvektiven Transport und damit eine höhere Konzentrationspolarisation erklären lässt.

Im Luftspaltverfahren liegt eine Überlagerung von diffusivem und viskosem Stofftransportmechanismus vor (vgl. auch Abschnitt 6.2.1), sodass eine maximale Permeatstromdichte bei einer Modullänge von 2,8 m bzw. 3,6 m erwirkt wird. Dem nachfolgend bildet das Konzentrationsprofil einen Höchstwert bei 4,4 m bzw. 4,9 m aus.

Die Konzentrationserhöhung an der Membranoberfläche zeigt sich dementsprechend auch in den **Abbildungen 7.10** und **7.11**, sodass die Übersättigung aller Minerale (bis auf Artinit) an der Membranoberfläche gegenüber der Kernströmung erhöht ist. Folglich ist hinsichtlich der Kristallisation die Auswirkung der Konzentrationspolarisation wichtiger als jene der Temperaturpolarisation. Aufgrund der deutlich stärkeren Temperaturabhängigkeit weicht Artinit von dieser Beobachtung ab. Signifikante Unterschiede der beiden Verfahrensvarianten zeigen sich eher am Modulausgang in der Höhe der Übersättigung der einzelnen Salze, was vor allem auf die unterschiedlichen Austrittstemperaturen der Lösung zurückzuführen ist.

7.2 Experimentelle Untersuchung der Ablagerungsbildung in der Membrandestillation

Im Folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Ablagerungsbildung in der Membrandestillation bei der Konzentrierung von Meerwasser dargestellt und diskutiert. Zunächst werden die Voruntersuchungen zur Belaganalyse durch Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (FTIR-ATR) beschrieben. In den nachfolgenden Abschnitten werden die Wiederholbarkeit der Versuche, der zeitliche Verlauf der Ablagerungsbildung und die Zusammensetzung der Beläge näher betrachtet. Anschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Betriebsparameter auf die Ablagerungsbildung im DCMD-Verfahren (vgl. Abschnitt 5.2.3) vorgestellt und diskutiert.

7.2.1 Voruntersuchungen zur Belaganalyse mittels Infrarotspektroskopie

Wie in Abschnitt 5.3.3 beschrieben, wurden in einem ersten Schritt die FTIR-Spektren verschiedener carbonat- und sulfathaltiger Referenzsalze (vgl. **Tabelle A.3**) aufgenommen, um die relevanten Absorptionsmaxima zu identifizieren, die für eine weitere Analyse und Detektion einzelner Verbindungen geeignet erscheinen. **Abbildung 7.12** zeigt die Absorptionsspektren der carbonathaltigen Referenzsalze, die für eine bessere Vergleichbarkeit auf ihren jeweiligen Maximalwert bezogen und damit normiert sind. Für Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ können starke Absorptionsbanden zwischen 1432 und 1397 sowie 877 und 851 cm^{-1} identifiziert werden. Die Hauptbande von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ist nach 1364 cm^{-1} verschoben und die Absorption um 883 cm^{-1} fällt im Vergleich geringer aus. Auch die Carbonate mit divalenten Kationen MgCO_3 , CaCO_3 und SrCO_3 weisen zwischen 1478 und 1387 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande auf, wobei eine ähnlich starke Absorption zwischen 884 und 854 cm^{-1} nur bei CaCO_3 und SrCO_3 gemessen wurde. Auffällig ist auch die starke Absorption bei 712 cm^{-1} , die nur bei CaCO_3 auftritt. Zudem weisen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eine breite

Absorptionsbande zwischen 3627 und 2957 cm^{-1} sowie bei 1675 bzw. 1653 cm^{-1} auf. Weniger stark sind diese Banden auch bei MgCO_3 zu erkennen.

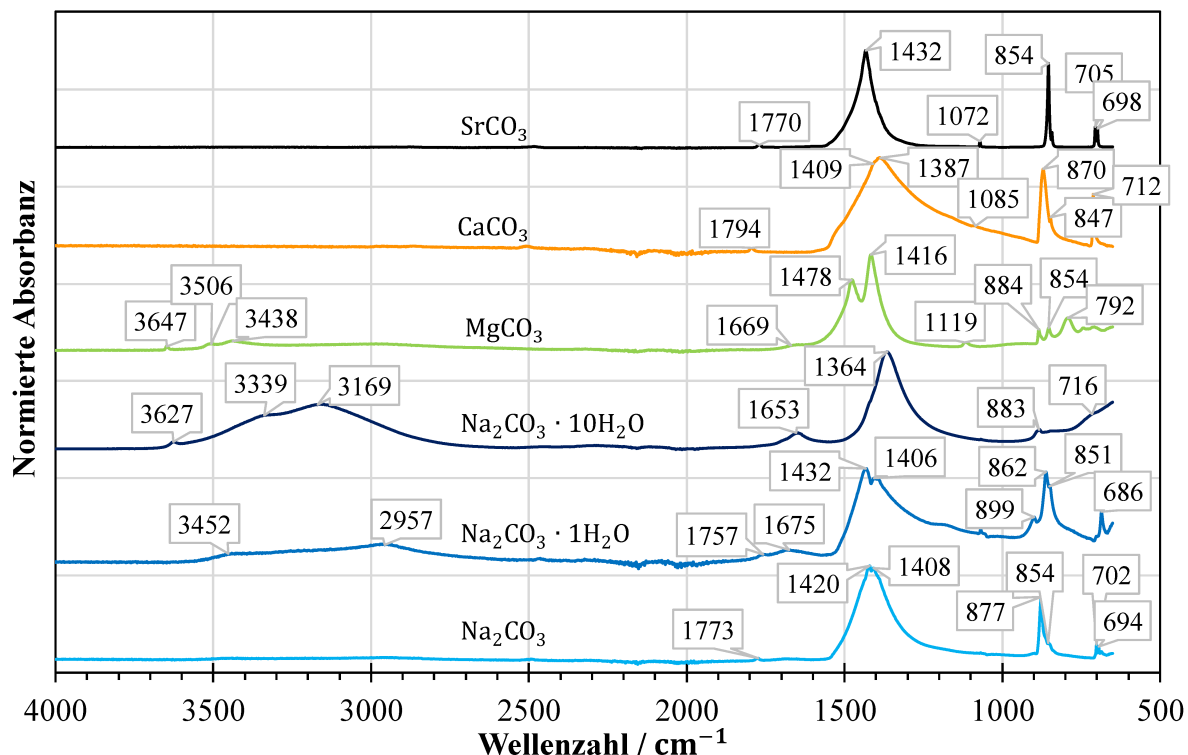


Abbildung 7.12: FTIR-Spektren der Referenzsalze mit Carbonatanion.

Die normierten Absorptionsspektren der sulfathaltigen Referenzsalze sind in **Abbildung 7.13** dargestellt. Für alle betrachteten Salze können breite Absorptionsmaxima im Bereich von 1144 bis 1059 cm^{-1} identifiziert werden, welche zum Teil deutlich in mehrere lokale Maxima untergliedert sind. Diese breite Absorptionsbande ist für die Natrium- und Magnesiumsulfate zudem die einzige stark ausgebildete Bande, wobei sich insbesondere für die Hydrate weitere Banden im Bereich von 3538 bis 3216 cm^{-1} sowie bei 1671 bzw. 1653 cm^{-1} finden. Die Calciumsulfate weisen neben der Hauptabsorption zwischen 1144 und 1086 cm^{-1} ein Absorptionsmaximum im Bereich von 672 bis 658 cm^{-1} auf, während die Calciumsulfathydrate zusätzliche Banden bei 3603 bis 3236 cm^{-1} und bei 1681 bzw. 1618 cm^{-1} zeigen, das wasserfreie CaSO_4 jedoch nicht.

Diskussion

Die charakteristischen Wellenzahlen der Absorptionsbanden der carbonathaltigen Referenzsalze sind in **Tabelle 7.2** zusammengefasst. Für alle in **Abbildung 7.12** gezeigten Carbonate wurde eine ausgeprägte Absorptionsbande im Bereich von 1432 bis 1397 cm^{-1} festgestellt, die folglich zur Identifikation des Carbonatanions geeignet ist.

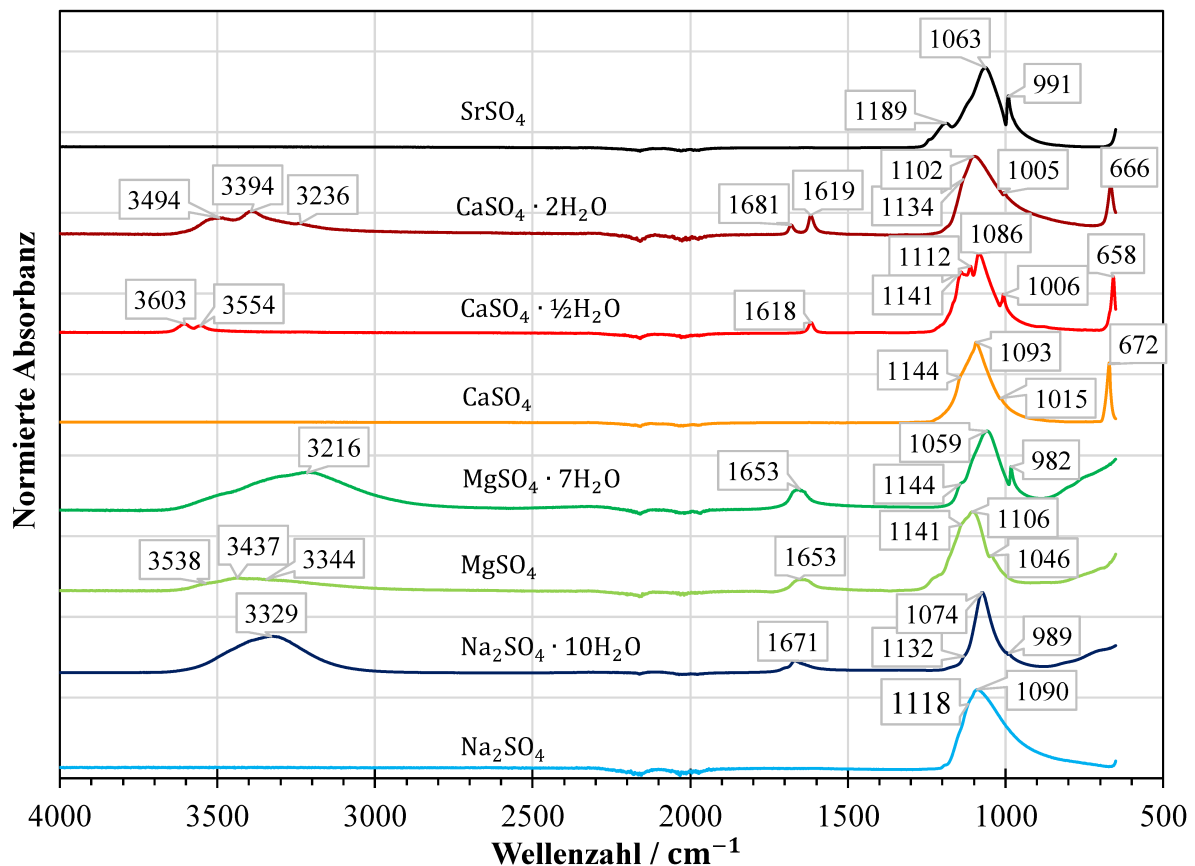


Abbildung 7.13: FTIR-Spektren der Referenzsalze mit Sulfatanion.

Hesse et al. [344] geben für die Absorption der Infrarotstrahlung bei Carbonaten Wellenzahlen zwischen 1450 und 1410 cm^{-1} an, die jedoch in Abhängigkeit der Art der Kationen verschoben werden können. Die starke Absorption in diesem Bereich geht auf die asymmetrische Valenzschwingung (Streckschwingung) des Carbonats zurück (vgl. **Tabelle 7.2**). Daneben ist die Absorptionsbande im Bereich von 883 bis 847 cm^{-1} mit der nicht-ebenen Deformationsschwingung des Carbonats zu erklären. Weiterhin zeigt das für die Ablagerungsbildung besonders relevante Calciumcarbonat zusätzlich eine starke Absorption bei 712 cm^{-1} , die mit der ebenen Deformationsschwingung erklärt wird. Eine Untersuchung der Polymorphe des Calciumcarbonats zeigte, dass die Absorption beim Aragonit tendenziell bei geringfügig höheren Wellenzahlen im Vergleich zu Calcit erfolgt [362]. Anhand der gemessenen Absorption bei 1085 cm^{-1} lässt sich somit Aragonit identifizieren [362–365], während die Banden bei 1409 sowie 870 und 712 cm^{-1} auf die Anwesenheit von Calcit hindeuten [362, 364, 366, 367]. Es ist somit anzunehmen, dass das Referenzsalz Kristalle beider Modifikationen enthält. Die Schwingungsbande bei 1794 bis 1770 cm^{-1} ist durch Kombination der symmetrischen Valenzschwingung und der ebenen Deformationsschwingung zu erklären [363, 364, 366, 368].

Tabelle 7.2: Charakteristische Wellenzahlen der Absorptionsbanden in den Fouriertransformations-Infrarotspektren der carbonathaltigen Referenzsalze in cm^{-1} .

Salz	Symmetrische Valenzschwingung	Asymmetrische Valenzschwingung	Nichtebene Deformationschwingung	Ebene Deformationschwingung
Na_2CO_3		1408, 1420 [89, 369]	854, 878 [89, 369–371]	694, 702 [89, 370]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{1H}_2\text{O}$		1397, 1406, 1432 [89]	851, 862, 899 [89]	686 [89]
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{10H}_2\text{O}$		1364 [89]	883 [89]	716
CaCO_3	1085 [362–365]	1387, 1409 [89, 365, 366]	847, 870 [89, 362–368]	712 [89, 362–368]
MgCO_3	1119 [372, 373]	1416, 1478 [372–374]	792, 854, 884 [365, 372–374]	
SrCO_3	1072 [365, 375]	1432 [376]	854 [365, 375–377]	705, 698 [365, 375, 377]

Die charakteristischen Wellenzahlen sowie die Zuordnung der Absorptionsbanden zu einzelnen Schwingungstypen ist in **Tabelle 7.3** für die sulfathaltigen Referenzsalze gezeigt. Die in **Abbildung 7.13** dargestellten Salze zeigen alle eine starke Absorptionsbande im Bereich von 1150 bis 1060 cm^{-1} , die auf die asymmetrische Valenzschwingung des Sulfatanions zurückgeht [344]. Daneben zeigt sich zum Teil deutlich zwischen 1015 und 989 cm^{-1} die symmetrische Valenzschwingung (vgl. **Tabelle 7.3**). Die Calciumsulfate können darüber hinaus an der charakteristischen Bande bei 672 bis 658 cm^{-1} identifiziert werden, welche auf eine ebene Deformationsschwingung zurückgeht [378].

Die Absorption bei besonders hohen Wellenzahlen zwischen 3600 und 3200 sowie 1680 und 1610 cm^{-1} tritt insbesondere bei den Hydraten und damit wasserhaltigen Mineralen auf. Die sehr breite Bande um 3400 cm^{-1} ist ein klarer Indikator für in der Probe enthaltenes Kristallwasser, da hier die Valenzschwingung der Verbindung angeregt wird. Weiterhin wird um 1650 cm^{-1} die Deformation des Wassermoleküls festgestellt. Für eine ausführliche Diskussion der Absorptionsbande des Wassers sei auf die Literatur [344, 379, 380] verwiesen.

Tabelle 7.3: Charakteristische Wellenzahlen der Absorptionsbanden in den Fourier-Transformations-Infrarotspektren der sulfathaltigen Referenzsalze in cm^{-1} .

Salz	Symmetrische Valenzschwingung	Asymmetrische Valenzschwingung	Ebene Deformationsschwingung
Na_2SO_4		1090, 1118 [89, 381]	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	989 [382]	1074, 1132 [382]	
MgSO_4		1046, 1106, 1141 [383, 384]	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	982 [385]	1059, 1144 [385–387]	
CaSO_4	1015 [378]	1093, 1144 [89, 378]	672 [89, 378]
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1006 [89, 378]	1086, 1112, 1141 [89, 378]	658 [89, 378]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1005 [378]	1102, 1134 [89, 378]	666 [89, 378]
SrSO_4	991 [376, 388]	1063, 1189 [376, 389]	

7.2.2 Wiederholbarkeit und zeitlicher Ablauf der Ablagerungsbildung

Zum Zweck der Überprüfung der Wiederholbarkeit der Versuche zur Ablagerungsbildung wurden fünf Versuche mit künstlichem Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt $S_{0,\text{EV}} = 65 \text{ g/kg}$ (vgl. **Tabelle 5.1**) bei einer mittleren Temperatur $\bar{\vartheta}_0 = \bar{\vartheta}|_{z=0} = 0,5 (\vartheta'_{\text{EV}} + \vartheta''_{\text{CO}}) = 60 \text{ °C}$, einer treibenden Temperaturdifferenz $\Delta T = 10 \text{ K}$ und einem Volumenstrom $\dot{V} = 150 \text{ L/h}$ im Zulauf- und im Kühlmittelkanal in der Membrandestillationsanlage in Direktkontaktkonfiguration mit einer PE-Membran durchgeführt, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben. **Abbildung 7.14 a)** zeigt den zeitlichen Verlauf der Permeatstromdichte für die fünf Versuche. Die dargestellten Werte sind jeweils Mittelwerte eines fünfminütigen Zeitintervalls.

Wie in **Abbildung 7.14 a)** dargestellt, ist der zeitliche Verlauf der Permeatstromdichte in den fünf Versuchen sehr ähnlich. Die anfänglich hohe Permeatstromdichte um $10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$, die sich nach einer kurzen Einlaufphase einstellt, sinkt mit zunehmender Versuchszeit in einer ersten Phase stetig um ca. 20 %. Ab einem bestimmten Zeitpunkt nach etwa 34 h ist ein abrupter starker Abfall der Permeatstromdichte zu erkennen, die gegen 0 ausläuft.

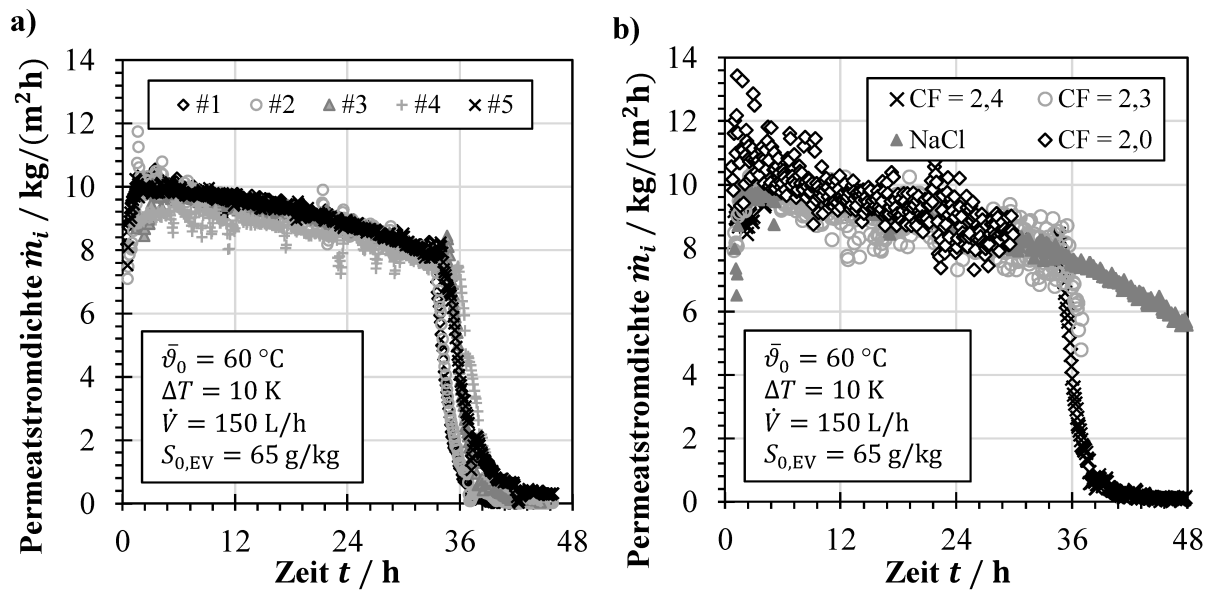


Abbildung 7.14: Zeitlicher Verlauf der Permeatstromdichte a) bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat (anfänglicher Salzgehalt $S_{0,\text{EV}} = 65\text{ g/kg}$) für fünf Versuche mit den gleichen Betriebsparametern und b) bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat ($S_{0,\text{EV}} = 65\text{ g/kg}$) bis zum Erreichen von verschiedenen Konzentrationsfaktoren CF im Vergleich zur Konzentrierung einer NaCl-Lösung ($S_{0,\text{EV}} = 65\text{ g/kg}$).

Um den zeitlichen Verlauf der Ablagerungsbildung und die Zusammensetzung der Beläge näher zu untersuchen, wurde künstliches Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg (vgl. **Tabelle 5.1**) bis zum Erreichen von verschiedenen Konzentrationsfaktoren CF in der Membrandestillationsanlage in Direktkontaktkonfiguration mit einer PE-Membran konzentriert. Zum Vergleich wurde eine NaCl-Lösung mit dem gleichen anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg konzentriert, um den Einfluss der Ablagerungsbildung auf den MD-Prozess auszuschließen. In **Abbildung 7.14 b)** ist der zeitliche Verlauf der Permeatstromdichte für die Versuche dargestellt. Es zeigt sich sowohl bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat als auch bei der Konzentrierung der NaCl-Lösung eine graduelle Reduktion der Permeatstromdichte nach ca. 34 h um ca. 20 %. Während die Permeatstromdichte im Versuch mit der NaCl-Lösung stetig weiter abnimmt, tritt in den Versuchen mit den Meerwasserkonzentraten ein starker Abfall der Permeatstromdichte nach ca. 34 h auf, der auf die Ablagerungsbildung zurückzuführen ist.

Abbildung 7.15 zeigt die FTIR-Spektren der Beläge auf den Membranen, die nach Erreichen der unterschiedlichen Konzentrationsfaktoren des künstlichen Meerwassers aus dem Modul entnommen wurden, im Vergleich zum FTIR-Spektrum der unbenutzten PE-Membran. Die unbenutzte Membran zeigt Absorption bei Wellenzahlen von 2915, 2848, 1472, 1463, 1367 sowie bei 731 und 718 cm^{-1} . Das FTIR-Spektrum des Belags nach Erreichen eines

Konzentrationsfaktors von $CF = 2,0$ zeigt zusätzlich zu den Absorptionsbanden der unbenutzten Membran auch Banden bei den Wellenzahlen 1782, 1614, 1083, 853, 713 und 700 cm^{-1} . Hinzu kommen auch breite Banden zwischen 3600 und 3200 sowie zwischen 1550 und 1300 cm^{-1} und um 1145 cm^{-1} , während die schwache Absorption bei 1367 cm^{-1} nicht mehr detektiert wurde. Nach weiterer Konzentrierung ($CF = 2,3$) der Lösung weist das Spektrum eine stärkere Absorption im Bereich über 3000 cm^{-1} sowie bei 1682 und 1618 cm^{-1} auf. Zudem tritt eine deutliche Absorption bei 1100 sowie 667 cm^{-1} auf. Der Stofftrennungsprozess kommt nach weiterer Konzentrierung ($CF = 2,4$) zum Erliegen und der Permeatstrom versiegt. Im Vergleich zum Spektrum bei $CF = 2,3$ zeigen sich wenige Änderungen, jedoch einige zusätzliche, schwach ausgeprägte Banden bei 1442, 854 und 712 cm^{-1} .

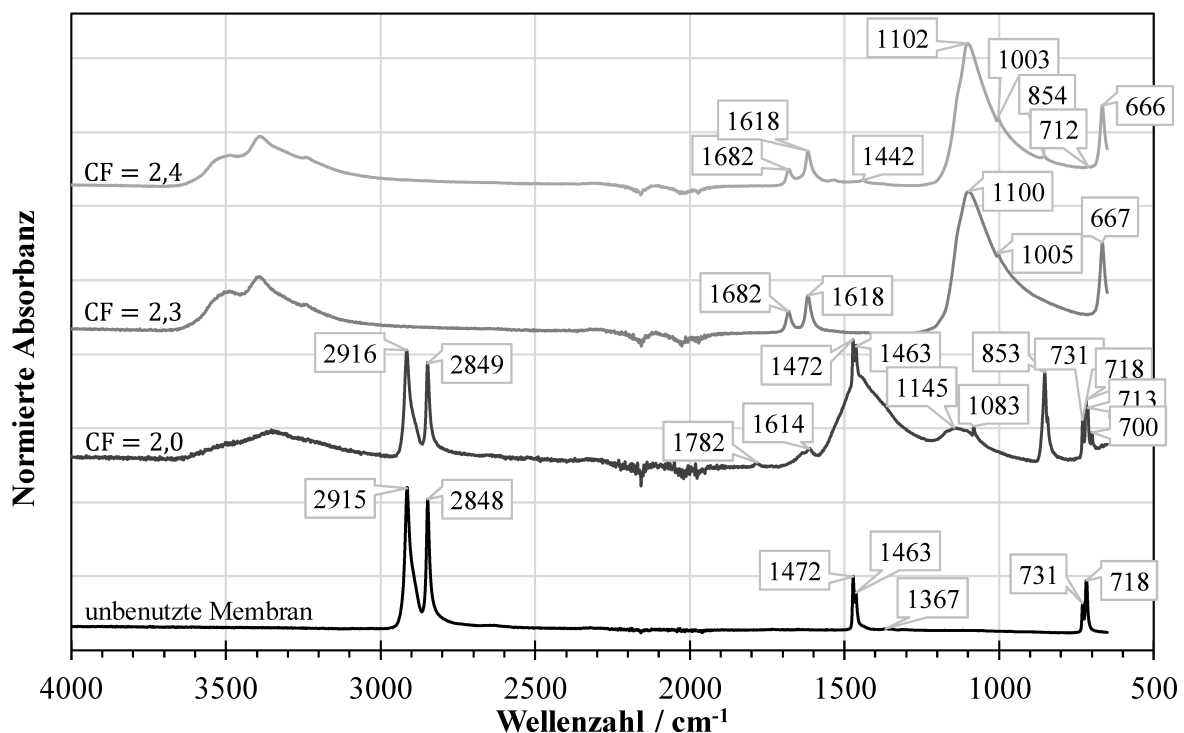


Abbildung 7.15: FTIR-Spektren der Beläge, die in Versuchen mit künstlichem Meerwasserkonzentrat (anfänglicher Salzgehalt $S_{0,EV} = 65\text{ g/kg}$) bis zum Erreichen des Konzentrationsfaktors CF auf der Membranoberfläche entstanden sind, im Vergleich zur unbenutzten PE-Membran.

In **Abbildung 7.16** sind Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Aufnahmen der Membranoberfläche vor und nach dem Versuch, in dem der Konzentrationsfaktor $CF = 2,4$ erreicht wurde, dargestellt. Die unbenutzte PE-Membran (vgl. **Abbildung 7.16 a**) zeigt keinerlei Verschmutzungen und es ist ein faserartiges Netzwerk der Polymerfäden zu erkennen. Nach dem Versuch ist die Membranoberfläche dicht mit nadel- und plättchenförmigen Kristallen unterschiedlicher Größe und Morphologie bedeckt. Die eigentliche Membranoberfläche ist nicht mehr erkennbar (vgl. **Abbildung 7.16 b**).

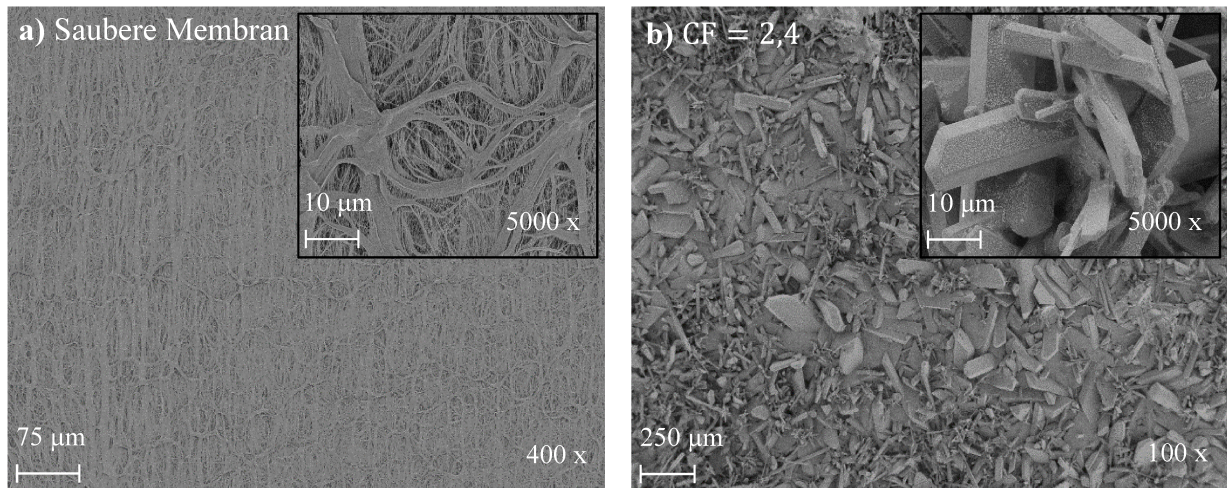


Abbildung 7.16: SEM-Aufnahmen der Oberfläche der PE-Membran a) vor dem Versuch (unbenutzte Membran) und b) nach dem Versuch ($CF = 2,4$, $\bar{\vartheta}_0 = 60\text{ °C}$, $\Delta T = 10\text{ K}$, $\dot{V} = 150\text{ L/h}$).

Abbildung 7.17 stellt das Ergebnis der Strukturanalyse des Belags auf der Membranoberfläche mittels Röntgendiffraktometrie nach dem Versuch ($CF = 2,4$) dar. Die meisten Reflexionen sind bei den Winkeln $11,9$, $21,0$, $23,6$ und $29,4\text{ °}2\theta$ zu beobachten. Gemäß der Zuordnung von Mineralen zu den charakteristischen Beugungswinkeln kann festgestellt werden, dass der Belag maßgeblich aus Gips (87 %) besteht. Zudem ist im Belag zu kleineren Anteilen Aragonit (2 %) und Halit (5 %) enthalten sowie weitere Nebenphasen (7 %), die Offerit, Eucryptit, Chabazit, Cristobalit und Grimaldiit beinhalten.

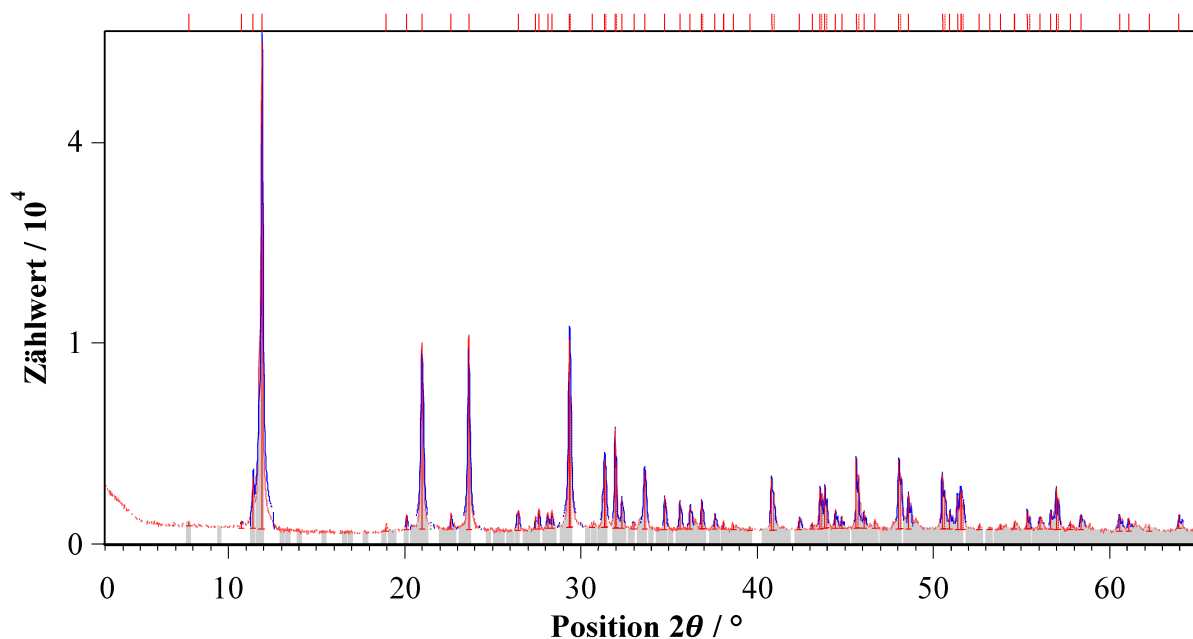


Abbildung 7.17: Ergebnis der Strukturanalyse des Belags auf der Membranoberfläche mittels Röntgendiffraktometrie nach dem Versuch ($CF = 2,4$, $\bar{\vartheta}_0 = 60\text{ °C}$, $\Delta T = 10\text{ K}$, $\dot{V} = 150\text{ L/h}$).

Diskussion

Abbildung 7.14 a) zeigt die Wiederholbarkeit der durchgeführten Versuche zur Ablagerungsbildung. Leichte Differenzen der Verläufe der Permeatstromdichte zwischen den einzelnen Versuchen ergeben sich in der Höhe der Permeatstromdichte und im Zeitpunkt, an dem der signifikante Abfall der Permeatstromdichte einsetzt. Gleichwohl ist die Standardabweichung der initialen Permeatstromdichte um den Mittelwert $\bar{m}_i = 9,69 \pm 0,083 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ ($< 1 \%$) geringer als die typische Messunsicherheit (vgl. Abschnitt 5.2.3). Der deutliche Abfall der Permeatstromdichte setzte im Mittel nach 34,2 h ein, wobei eine Standardabweichung von einer Stunde ermittelt wurde, was 3,1 % der bis dahin abgelaufenen Versuchszeit entspricht.

Die stetige Reduktion der Permeatstromdichte in der ersten Phase der Konzentrierung bis zu einem CF von 2,2 ist maßgeblich durch die Erhöhung der Lösungskonzentration geprägt. Dies geschieht für künstliches Meerwasser und für die nicht zur Belagbildung neigende NaCl-Lösung gleichermaßen und beruht maßgeblich auf der Verringerung des Wasserdampf-sättigungsdrucks mit steigendem Salzgehalt gemäß den Gleichungen (2.4) bis (2.6), jedoch werden zusätzlich auch andere Stoffeigenschaften durch die Zunahme des Salzgehaltes beeinflusst. Auf Grundlage der Stoffdaten von Meerwasser [69, 70] lässt sich berechnen, dass der Wasserdampf-sättigungsdruck bei 140 g/kg (CF $\approx 2,2$) lediglich 94 % des Sättigungsdrucks bei 65 g/kg beträgt. Zusätzlich nehmen die Dichte leicht um 5 % und die dynamische Viskosität erheblich ($> 20 \%$) zu, was die Hydrodynamik beeinflusst und letztlich die Reynolds-Zahl verringert. Damit wird auch die Ausprägung der Temperatur- und Konzentrationsgradienten verändert, sodass ein erhöhter Salzgehalt auch zu verstärkter Temperatur- und Konzentrationspolarisation führt. Auch mit dem Prozessmodell wurde eine Abnahme der Permeatstromdichte um 20 % aufgrund der Erhöhung der Salzkonzentration ermittelt, was der Reduktion der normierten Permeatstromdichte in **Abbildung 7.14** entspricht.

Das Spektrum der unbenutzten Membran zeigt die für Polyethylen typischen Absorptionsbanden, die sich aus der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung (2915 und 2848 cm^{-1}) als auch aus der ebenen Deformationsschwingung (Spreizung, 1472 und 1463 cm^{-1}) ergeben [390]. Darüber hinaus weisen Gulmine et al. [390] die Absorption bei 1367 cm^{-1} der nicht-ebenen Deformation (Kippen) zu, während sie die Absorption bei 731 und 718 cm^{-1} der ebenen Deformation durch Pendelschwingung zuschreiben. Da diese Absorptionsbanden auch bei der Membran auftreten, die zur Konzentrierung des künstlichen Meerwassers bis zu einem CF von 2,0 eingesetzt wurde, ist davon auszugehen, dass bis hierhin ein Großteil der Membranoberfläche optisch frei zugänglich ist und damit noch nicht durch eine Belagschicht abgedeckt wird. Dennoch weisen die weiteren Banden bei 3600 bis 3200 cm^{-1} sowie 1614 cm^{-1}

auf vorhandenes Wasser hin, das beispielsweise in dem durch die Absorption bei 1782 sowie bei 1550 bis 1300 cm^{-1} nachgewiesenem Carbonatmineral enthalten sein könnte. Die Absorption bei 1083 und 700 cm^{-1} deutet zudem darauf hin, dass es sich um CaCO_3 in der Aragonit-Modifikation handeln könnte. Gleichwohl findet sich auch ein breites, weniger stark ausgeprägte Absorptionsbande bei 1145 cm^{-1} , das die Anwesenheit von Sulfatkristallen anzeigen könnte. Eine eindeutige Identifikation des Calciumsulfats durch die Absorption bei 667 cm^{-1} lässt sich jedoch erst bei einem CF von 2,3 treffen. Hier ist die Präsenz eines Sulfatminerals auch am ausgeprägten Maximum um 1100 cm^{-1} mit einem Seitenausschlag bei 1005 cm^{-1} klar zu erkennen. Da die Bande des Kristallwassers bei 3600 bis 3200 cm^{-1} und insbesondere die Spreizung zwischen 1682 und 1618 cm^{-1} deutlich ausfallen, ist davon auszugehen, dass es sich um Gips (Calciumsulfat-Dihydrat) handelt. Im Belag, der bei einer Konzentrierung des Meerwassers bis zum Konzentrationsfaktor $\text{CF} = 2,4$ entstanden ist, kann ebenfalls ein gipshaltiger Belag insbesondere an den Banden 1682, 1618, 1102, 1003 und 666 cm^{-1} festgestellt werden. Kleinere Absorptionsbanden bei 1442, 854 und 712 cm^{-1} deuten jedoch auch auf die Anwesenheit eines kleinen Anteils an Calciumcarbonat hin, sodass anzunehmen ist, dass es sich um einen gemischten Belag mit hohem Gipsanteil handelt, was auch durch die Kristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie (vgl. **Abbildung 7.17**) nachgewiesen werden kann.

Obwohl mittels FTIR bei einem CF von 2,0 die Ablagerung von Calciumcarbonat auf der Membran nachgewiesen werden kann, führt der CaCO_3 -Belag nicht zu einer signifikanten Verringerung der Permeatstromdichte. Diese Beobachtung wurde auch von Nghiem und Cath [38] sowie von He et al. [140] beschrieben. Zurückgeführt wurde dies auf eine sehr hohe Übersättigung, welche eine spontane Nukleation im Kern der Strömung bewirkte, sodass auf der Membranoberfläche kaum Belag entstand. Weiterhin betonen sie einen Unterschied zu natürlichen Wässern, die Verunreinigungen enthalten können, welche die Ablagerungsbildung beeinflussen können. So zeigten Gryta et al. [391] und Gryta [34–36], dass auch calciumcarbonathaltige Ablagerungen zu einer signifikanten Beeinträchtigung der Permeatstromdichte führen können.

Dagegen zeigen Nghiem und Cath [38] bei Ablagerungsbildung von Calciumsulfat, wie auch in dieser Arbeit festgestellt, eine signifikante Reduktion des Permeatstroms, der nach einer gewissen Betriebszeit von einer Plateauphase plötzlich abfällt. Dies wird vielfach in der Literatur [142, 146, 217, 224, 314, 392–397] bestätigt. Die Entstehung der mittels FTIR festgestellten Kristallmodifikation Gips (anstatt des thermodynamisch stabileren Anhydrits) wurde gleichermaßen von He et al. [94] beschrieben. Dies ist mit der kinetischen Hemmung der Anhydrit-Keimbildung bei den vorliegenden moderaten Temperaturen zu erklären, wie

Hasson [143] ausführt. Ein ähnlicher Verlauf der Permeatstromdichte mit einem starken Abfall wurde auch für die Kristallisation von NaCl beschrieben, die allerdings erst bei noch höherer Konzentration ($S > 300$ g/kg) zu erwarten ist [194, 313].

Ein weiterer Grund dafür, dass Calciumsulfat gegenüber Calciumcarbonat zu einem starken Abfall der Permeatstromdichte führt, könnte darin liegen, dass die Löslichkeit von Calciumsulfat um zwei Größenordnungen höher ist als die von Calciumcarbonat. Damit ist die effektive Konzentration des Calciumsulfats beim Überschreiten der Löslichkeitsgrenze auch erheblich höher als die des Calciumcarbonats. Dies begünstigt eine hohe Ablagerungsrate gemäß Gleichung (2.36) und resultiert in einer schnellen Akkumulation an der Membranoberfläche, sodass die Massendichte des Belags ebenfalls schneller zunimmt. Wie in **Abbildung 7.16 b)** dargestellt, entsteht so ein sehr dichter Belag, der die für Gips typische Morphologie aus nadel- und plättchenförmigen Strukturen zeigt [38, 140].

7.2.3 Einfluss der mittleren Temperatur

Die mittlere Temperatur $\bar{\vartheta}_0 = \bar{\vartheta}|_{z=0} = 0,5 (\vartheta'_{EV} + \vartheta''_{CO})$ hat einen maßgeblichen Einfluss auf den Wärme- und Stofftransport und ist daher ein bedeutender Prozessparameter. Zudem hat die Temperatur auch eine Auswirkung auf die Kristallisation (vgl. Kapitel 2), da die Kinetik beeinflusst wird. Um den Einfluss der mittleren Temperatur auf die Ablagerungsbildung in der Membrandestillation zu untersuchen, wurden Versuche, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, durchgeführt.

Abbildung 7.18 a) zeigt den zeitlichen Verlauf der Permeatstromdichte bei verschiedenen mittleren Temperaturen. Zum einen lässt sich erkennen, dass die mittlere Temperatur für die Höhe der Permeatstromdichte von signifikanter Bedeutung ist. Zum anderen ist ersichtlich, dass mit der fortwährenden Konzentration der Lösung eine geringfügige Abnahme der Permeatstromdichte einhergeht. Ab einem gewissen Zeitpunkt, der stark von der mittleren Temperatur abhängt, ist eine drastische Abnahme der Permeatstromdichte zu erkennen. So zeigt sich, dass die Permeatstromdichte bei einer mittleren Temperatur von 60 °C bereits nach ca. 34 h abfällt, wohingegen dies bei 45 °C nach ca. 62 h und bei 30 °C nach ca. 106 h eintritt. Dieser starke Abfall der Permeatstromdichte fällt jeweils mit dem Auftreten von sichtbarer Ablagerungsbildung auf der Membranoberfläche zusammen.

Der Verlauf der Permeatstromdichte \dot{m}_i , die auf ihren anfänglichen Wert $\dot{m}_{i,0}$ normiert wurde, ist als Funktion des Konzentrationsfaktors in **Abbildung 7.18 b)** dargestellt. Es zeigt sich, dass die zuerst eintretende geringfügige Abnahme der normierten Permeatstromdichte für alle mittleren Temperaturen mit ähnlicher Steigung erfolgt, bis eine kritische Konzentration erreicht wird, ab der ein abrupter Abfall des Permeatstroms einsetzt. Dieser plötzliche Abfall der

Permeatstromdichte tritt bei einer mittleren Temperatur von 60 °C bei einem CF = 2,2 und einem Salzgehalt S_{EV} von rund 140 g/kg auf, während der Abfall der Permeatstromdichte bei mittleren Temperaturen von 45 °C und 30 °C bei einem Konzentrationsfaktor von ca. 2,3 einsetzt und ungefähr zusammenfällt. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Abfall der Permeatstromdichte bei der niedrigen mittleren Temperatur von 30 °C weniger steil verläuft.

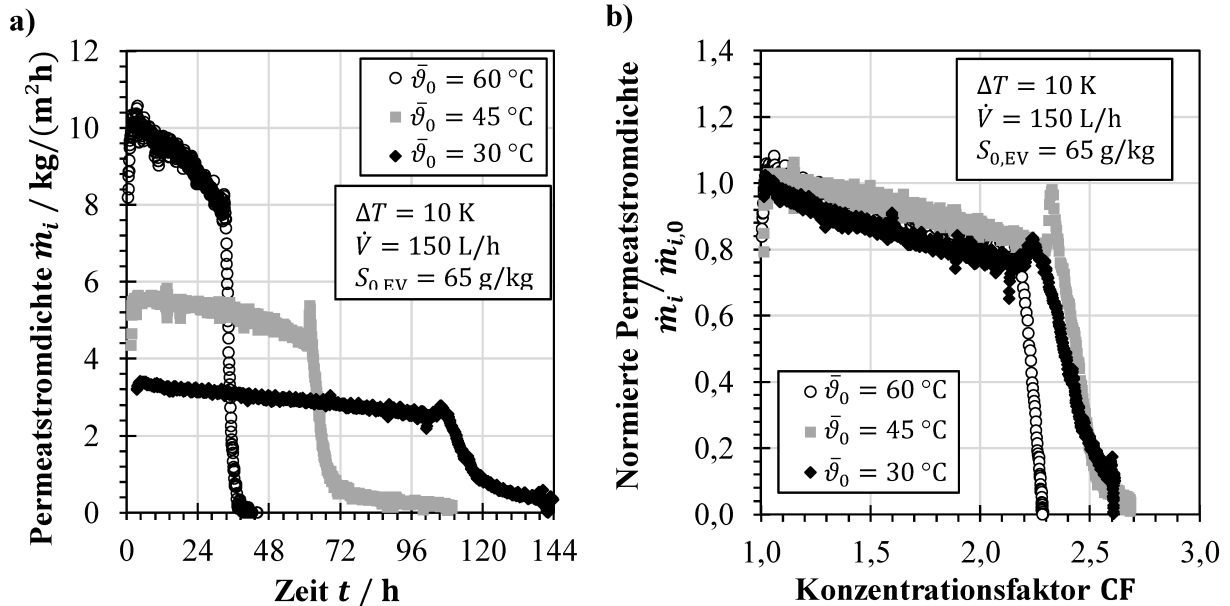


Abbildung 7.18: Verlauf der Permeatstromdichte bzw. der normierten Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichen Meerwasserkonzentraten für unterschiedliche mittlere Temperaturen a) über die Versuchszeit und b) über dem Konzentrationsfaktor.

In **Abbildung 7.19** sind die Wärmestromdichte \dot{q} und der spezifische thermische Energiebedarf \dot{q}/\dot{m}_i im zeitlichen Verlauf für unterschiedliche mittlere Temperaturen dargestellt. Wie die Permeatstromdichte nimmt auch die Wärmestromdichte mit der mittleren Temperatur zu. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Wärmestromdichte temperaturabhängig zu einem bestimmten Zeitpunkt, der dem des Abfalls der Permeatstromdichte entspricht, stark verringert wird.

Im Gegensatz zur Permeatstromdichte versiegt die Wärmestromdichte jedoch nicht vollständig, sondern nimmt einen stationären Wert zwischen 3 und 5 kW/m² an. Der spezifische thermische Energiebedarf \dot{q}/\dot{m}_i nimmt mit steigender mittlerer Temperatur ab und beträgt in der Konzentrationsphase zwischen 865 und 1980 kWh/t_p. Im zeitlichen Verlauf nimmt der spezifische thermische Energiebedarf zuerst geringfügig zu. Mit dem Einsetzen des abrupten Abfalls der Permeatstromdichte geht jedoch ein starker Anstieg des spezifischen thermischen Energiebedarfs einher, sodass dieser um ein Vielfaches zunimmt.

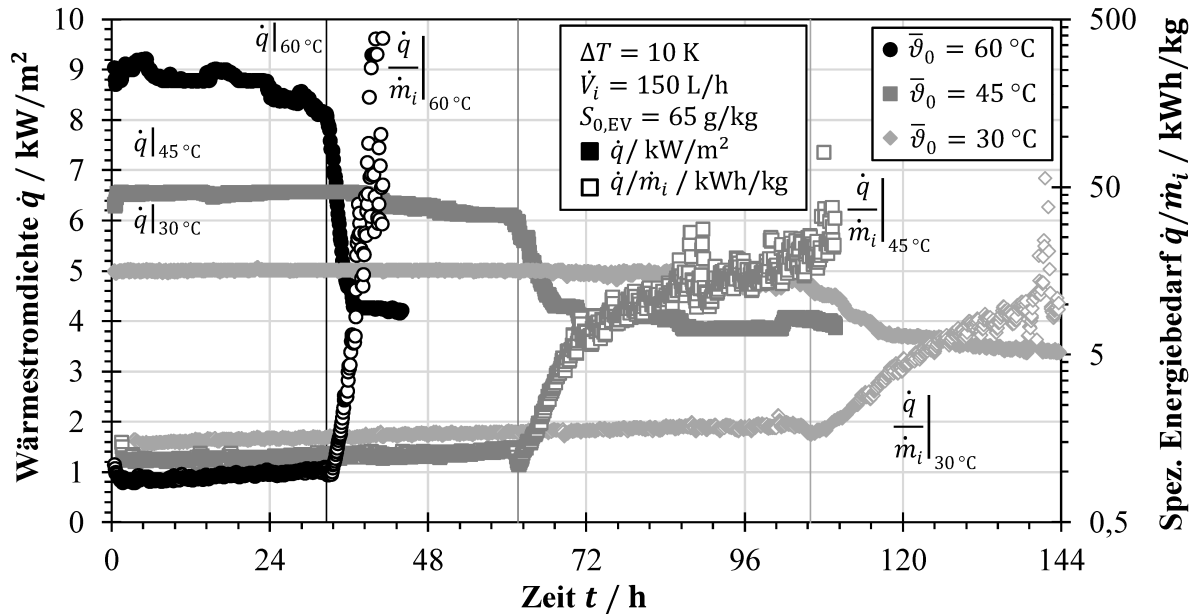


Abbildung 7.19: Zeitlicher Verlauf der Wärmestromdichte \dot{q} und des spezifischen thermischen Energiebedarfs \dot{q}/\dot{m}_i bei der Konzentrierung von künstlichen Meerwasserkonzentraten für unterschiedliche mittlere Temperaturen.

Abbildung 7.20 a) zeigt die Ergebnisse der ICP-Analyse der Zusammensetzung des Belags, der nach Beendigung des Versuchs bei einer mittleren Temperatur von 60 °C von der Membran abgelöst wurde. Der Belag besteht zum Großteil aus Calcium und Schwefel, wobei auch kleinere Anteile Natrium, Magnesium und Strontium nachgewiesen wurden. Die Bestimmung der Gehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff ist jedoch methodenbedingt nicht möglich.

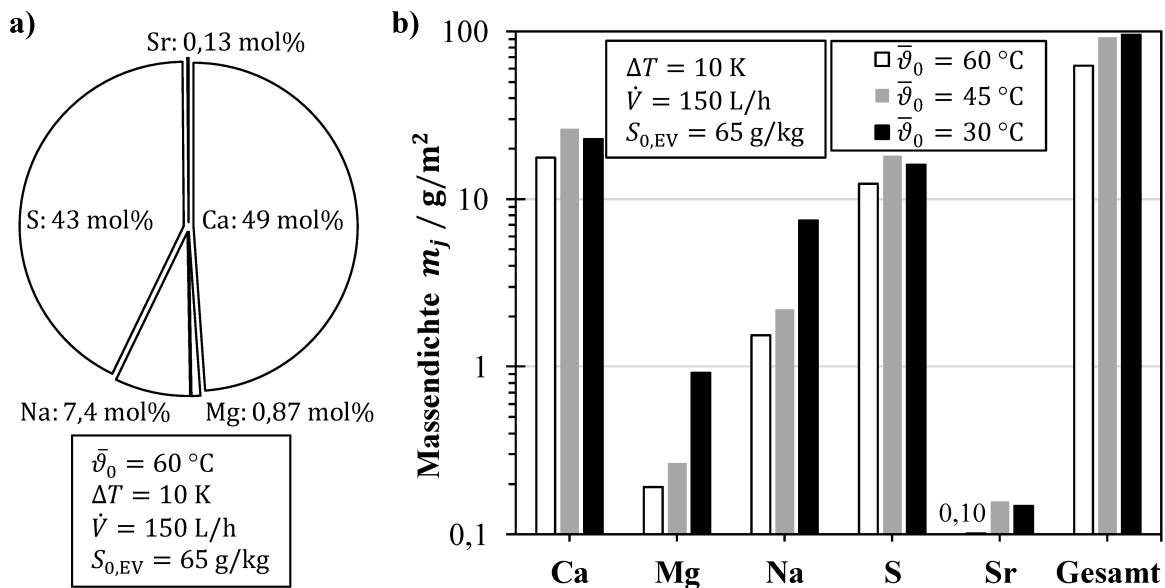


Abbildung 7.20: Ergebnisse der ICP-Analyse: a) Stoffmengenanteile der Elemente im Belag bei einer mittleren Temperatur von 60 °C und b) Massendichte der Elemente im Belag m_j bezogen auf die Membranoberfläche bei verschiedenen mittleren Temperaturen.

In **Abbildung 7.20 b)** sind die Massendichten der Elemente der Beläge, die bei verschiedenen mittleren Temperaturen entstanden sind, dargestellt. Bei allen Temperaturen ist festzustellen, dass die Calcium- und Schwefelgehalte am höchsten sind, wobei ein Einfluss der Temperatur nicht klar zu erkennen ist. Es zeigt sich jedoch, dass die Calcium-, Schwefel- und Strontiumgehalte korrelieren. Zudem ändern sich die Magnesium- und Natriumgehalte in ähnlicher Weise mit der Temperatur.

In **Abbildung 7.21** sind die FTIR-Spektren der Beläge, die bei verschiedenen mittleren Temperaturen entstanden sind, im Vergleich zu den charakteristischen Wellenzahlen von Gips dargestellt (vgl. Abschnitt 7.2.1). Für alle Temperaturen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zum Referenzsalz. Lediglich die Absorptionsbande bei 1005 cm^{-1} erscheint etwas in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung ist ebenfalls beim Absorptionsmaximum um 1100 cm^{-1} im Spektrum des Belags zu erkennen, der bei einer mittleren Temperatur von 60 °C entstanden ist. Gleichzeitig ist der Peak dieser prominenten Bande im Vergleich zu dem des reinen Calciumsulfats (vgl. **Abbildung 7.13** bzw. **Abbildung A.4**) relativ rund. Zusätzlich lässt sich im Spektrum des Belags, der bei einer mittleren Temperatur von 30 °C entstanden ist, eine schwach ausgeprägte Absorption bei 1447 und 1377 cm^{-1} erkennen. Es konnte also noch die Membranoberfläche durch den Belag hindurch erkannt werden.

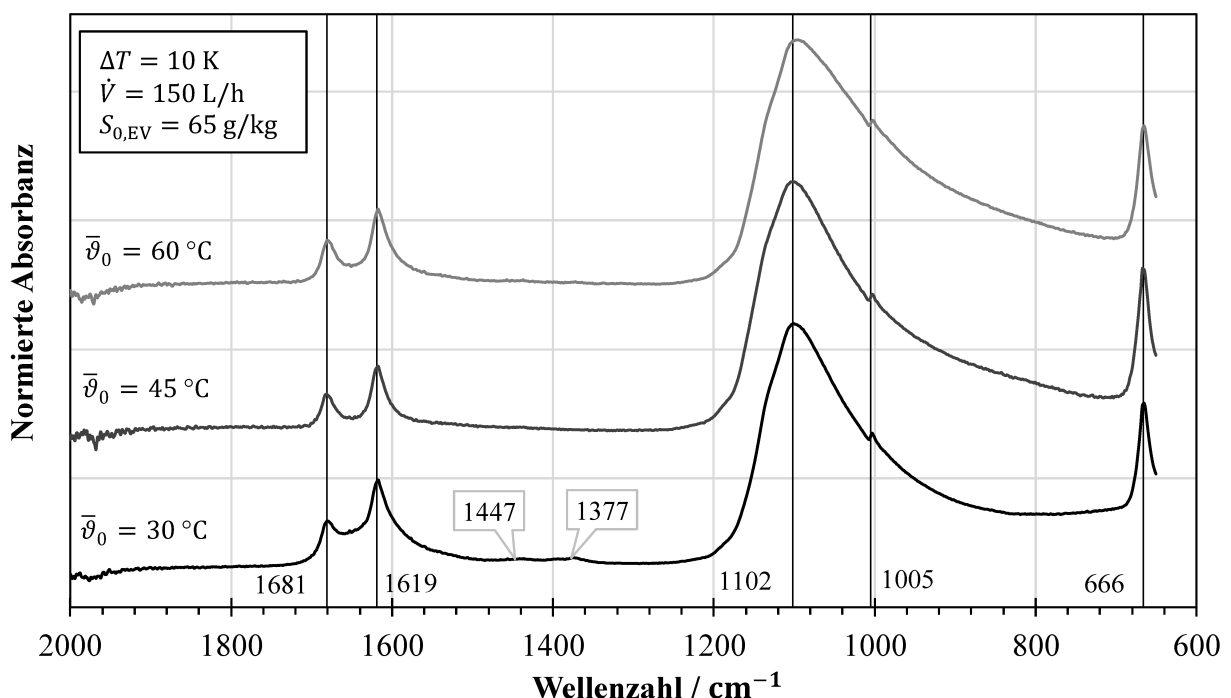


Abbildung 7.21: FTIR-Spektren der Beläge auf der Membranoberfläche für unterschiedliche mittlere Temperaturen. Vertikale Linien zeigen die charakteristischen Wellenzahlen von Gips.

Diskussion

Die Höhe der Permeatstromdichte in der Membrandestillation wird in erheblichem Maße durch die Membraneigenschaften (vgl. Abschnitt 2.1.4), die die Permeabilität beeinflussen, und durch die Triebkraft (die Partialdruckdifferenz des Wasserdampfes) bestimmt. Der Sättigungsdruck des Wasserdampfes nimmt dabei näherungsweise exponentiell mit der Temperatur zu, was die in **Abbildung 7.18 a)** dargestellte Erhöhung der Permeatstromdichte mit der mittleren Temperatur erklärt [13, 16]. Gleichwohl führt die zunehmende Aufkonzentrierung der Lösung zur steigenden Konzentration nichtflüchtiger Bestandteile, was eine Erniedrigung des Sättigungsdampfdrucks sowie Änderung weiterer Stoffeigenschaften [13] und damit eine stetige Abnahme der Permeatstromdichte bewirkt.

Die plötzliche starke Abnahme der Permeatstromdichte ist das Resultat der Ablagerungsbildung, die maßgeblich auf die Kristallisation von Calciumsulfat zurückgeht. Wie auch **Abbildung 7.20 a)** zeigt, besteht der Belag zu über 90 % aus den Spezies Calcium und Schwefel. Als häufiges Element wurde auch Natrium im Belag festgestellt. Aus der Betrachtung der Phasengleichgewichte in Abschnitt 7.1.3 kann geschlossen werden, dass die Ausfällung natriumhaltiger Beläge nicht zu erwarten ist, weshalb es sich hierbei um die Rückstände der auf dem Belag und der Membranoberfläche getrockneten Versuchslösung handeln könnte. Die kleineren Anteile von Strontium und Magnesium können durch Ablagerungsbildung während des Prozesses oder durch die Trocknung der Versuchslösung nach Beendigung des Versuches zu erklären sein.

Zudem ist in **Abbildung 7.20 b)** eine Korrelation zwischen den Gehalten an Calcium und Schwefel einerseits sowie Natrium und Magnesium andererseits zu erkennen. Ein Zusammenhang der Calcium- und Schwefelgehalte liegt nahe, da davon ausgegangen werden kann, dass der Belag hauptsächlich aus Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) besteht. Hierauf deuten ebenfalls die FTIR-Spektren in **Abbildung 7.21** hin, die eine gute Übereinstimmung mit den für Gips charakteristischen Wellenzahlen zeigen. Der Peak um 1100 cm^{-1} ist jedoch relativ rund, was durch einen kleinen Anteil an CaCO_3 verursacht werden könnte (vgl. **Abbildung A.4**). Gleichwohl enthält der in **Abbildung 7.20 a)** dargestellte Belag einen höheren Calciumgehalt als stöchiometrisch (1:1) für die Entstehung von Calciumsulfat zu erwarten wäre, was ebenfalls die Existenz calciumhaltiger Nebenphasen nahelegt.

Abbildung 7.22 zeigt die Massendichten verschiedener Salze auf der Membranoberfläche, die auf Basis der ICP-Elementanalyse berechnet wurden. Hierbei wird angenommen, dass der Schwefelgehalt durch $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zu erklären ist, da die Löslichkeiten von $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ deutlich höher liegen. Der Calciumüberschuss gegenüber dem Schwefelgehalt wäre dann durch die Ablagerungsbildung von CaCO_3 zu erklären. Weiterhin könnte

Strontium als Coelestin (SrSO_4) oder Strontianit (SrCO_3) ausgefallen sein, wobei die Löslichkeit des Carbonats geringer ist. Auch die Kristallisation von Magnesiumcarbonaten wäre bei Betrachtung der Sättigungsindizes von Magnesit und Artinit vorstellbar (vgl. **Tabelle 7.1**).

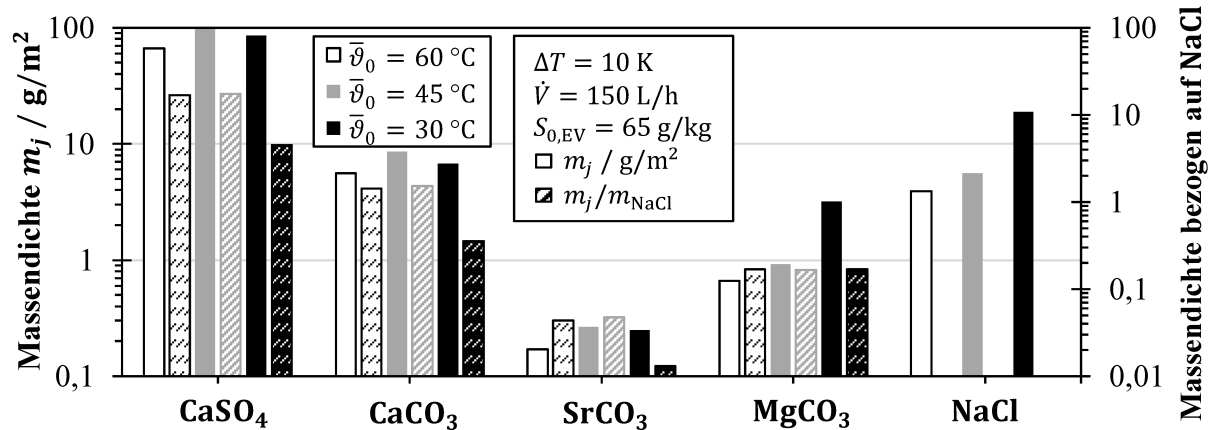


Abbildung 7.22: Massendichte potenzieller Salze j im Belag berechnet auf Basis der Elementanalyse und Massendichte der Salze bezogen auf die Massendichte von NaCl im Belag.

Wie in **Abbildung 7.22** dargestellt, besteht der Belag zum größten Teil aus Calciumsulfat. Mit Gehalten von wenigen Prozent ist jedoch auch Calciumcarbonat enthalten. Der geringfügige Gehalt an Strontiummineralen ist für die Folgen der Ablagerungsbildung irrelevant. Wie oben ausgeführt, ist der Natriumgehalt auf die Trocknung der Versuchslösung zurückzuführen. Bezogen auf die Massendichte von NaCl, die ein Maß für die getrocknete Versuchslösung darstellt, zeigt sich, dass die Ablagerung von CaSO_4 und CaCO_3 bei mittleren Temperaturen von 45 °C und 60 °C stärker ausgeprägt ist als bei der niedrigen Temperatur von 30 °C. Das Verhältnis der Massendichte der magnesiumhaltigen Ablagerung zur Massendichte von NaCl ist gleichbleibend und entspricht ungefähr dem Verhältnis der Spezies in der Versuchslösung, sodass der Magnesiumgehalt in der Belagprobe ebenfalls durch die Trocknung der Versuchslösung nach Versuchsende zu erklären ist und nicht durch die Ablagerungsbildung während des Prozesses.

Abbildung 7.23 zeigt die Sättigungsindizes von Calciumcarbonat- und Calciumsulfat-Kristallmodifikationen bei der Konzentrierung von Meerwasserkonzentraten. Wie zu erwarten, steigen die Sättigungsindizes für alle Minerale mit dem Konzentrationsfaktor degressiv an. Darüber hinaus zeigen die Calciumcarbonat-Modifikationen Calcit und Aragonit eine deutliche inverse Löslichkeit, die zu höherer Übersättigung mit steigender Temperatur führt (vgl. **Abbildung A.5**). Im künstlichen Meerwasser ist Calciumcarbonat bereits ab Versuchsbeginn übersättigt ($\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ ist positiv) und könnte daher zur Ablagerung von Aragonit führen (vgl. **Abbildung 7.17**).

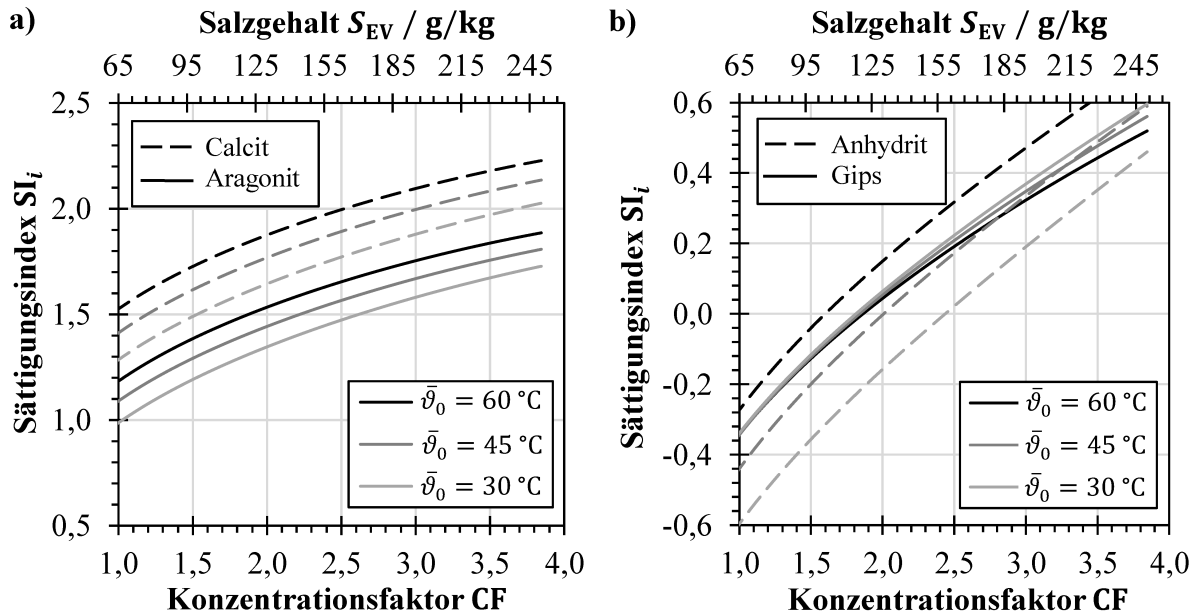


Abbildung 7.23: Mittels PHREEQC berechnete Sättigungsindizes von a) Calciumcarbonat- und b) Calciumsulfat-Modifikationen in künstlichem Meerwasserkonzentrat ($S_{0,EV} = 65 \text{ g/kg}$) als Funktion des Konzentrationsfaktors für verschiedene mittlere Temperaturen.

Dies weisen die gezeigten FTIR-Spektren (vgl. **Abbildung 7.15**) nach. Die Sättigungsindizes des Anhydrits nehmen mit zunehmender Temperatur zu und liegen bei 60°C über denen von Gips. Dagegen ist die Übersättigung von Gips nahezu temperaturunabhängig und quasi ausschließlich eine Funktion der Konzentration. Eine Übersättigung von Gips in der Lösung tritt ab einem Konzentrationsfaktor von 1,8 auf. Bei weiterer Konzentrierung liegt Gips nahezu temperaturunabhängig übersättigt vor und führt bei einem CF von etwa 2,2 zur Ablagerungsbildung, die mit dem Verlust der Permeatstromdichte einhergeht. Der Zeitpunkt des Eintretens des in **Abbildung 7.18 a)** dargestellten starken Abfalls der Permeatstromdichte ist daher die direkte Konsequenz des Erreichens bzw. Überschreitens einer kritischen Konzentration, ab der die Ablagerungsbildung von Gips einsetzt [38].

Abbildung 7.18 b) zeigt, dass der Abfall der Permeatstromdichte bei höherer mittlerer Temperatur bei etwas geringeren Konzentrationen geschieht. Nghiem und Cath [38] führen aus, dass die Ablagerungsbildung von CaSO_4 erst nach ausreichend langer Induktionszeit auftreten kann. Diese hängt gemäß Gleichung (2.30) invers von der Keimbildungsrate und damit auch von der Übersättigung ab. Durch die stetige Konzentrierung der Lösung wird somit die Keimbildungsrate kontinuierlich erhöht und die Induktionszeit verringert, bis es zur erfolgreichen Nukleation kommt und die Kristallisation beginnt. Zudem konnten Nghiem und Cath [38] zeigen, dass auch eine Zunahme der Temperatur zur Verringerung der Induktionszeit führt, was ebenfalls der klassischen Nukleationstheorie (vgl. Abschnitt 2.2.3) entspricht [94, 165]. Weiterhin bewirkt eine erhöhte Temperatur, die eine höhere Permeatstromdichte zur

Folge hat, eine verstärkte Konzentrationspolarisation. Dies führt zu einer höheren Membranoberflächenkonzentration und damit zu einer stärkeren Übersättigung an der Membranoberfläche, was die Ablagerungsbildung bei höheren Temperaturen weiter begünstigt.

Eine weitere Erklärung könnte in der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Calciumcarbonat liegen, die bei erhöhter Temperatur verringert ist. Dadurch ist die Übersättigung erhöht, was nach der klassischen Nukleationstheorie zu einer verstärkten Nukleation und damit zu einer höheren Keimzahl führt. Die somit erhöhte CaCO_3 -Keimzahl könnte wiederum die Nukleation von Gips begünstigen. Sheikholeslami [398] berichtet, dass die nadelartigen Gipskristalle im CaCO_3 - CaSO_4 -Mischsystem auf den hexagonalen Calciumcarbonatkristallen aufwachsen. Die Calciumcarbonatkristalle stellen somit neben der Membranoberfläche eine weitere Grenzfläche für die heterogene Nukleation des Gipses bereit.

Außerdem ist zu beobachten, dass die Permeatstromdichte bei höherer mittlerer Temperatur steiler abfällt (vgl. **Abbildung 7.18**). Dies könnte mit einer schnelleren Kristallisationskinetik bei erhöhten Temperaturen gemäß Gleichung (2.37) begründet werden. Jedoch legt die Diskussion in Abschnitt 7.1.1 nahe, dass das hier betrachtete System nicht reaktions- sondern stofftransportkontrolliert ist, weshalb der Einfluss der Reaktionskinetik der Einbaureaktion zumindest nicht dominierend sein sollte.

Weiterhin könnte dies auch mit einer höheren Konzentration an der Membranoberfläche aufgrund der bei höheren Temperaturen ausgeprägten Konzentrationspolarisation zu erklären sein, die eine höhere Ablagerungsrate bewirkt. Außerdem lässt sich ein Einfluss der Temperatur auf den Ablagerungsmechanismus identifizieren. **Abbildung 7.24** zeigt den zeitlichen Verlauf der normierten Permeatstromdichte direkt nach Einsetzen der Ablagerungsbildung für verschiedene mittlere Temperaturen. Die verschiedenen Modellgleichungen des Verblockungsgesetzes (vgl. **Tabelle 2.2**) wurden mittels einer evolutionären Optimierungsroutine an die Verläufe der Permeatstromdichte angepasst. Bei mittleren Temperaturen von 60 °C und 45 °C erfolgt die beste Anpassung an die Permeatstromdichten mit einer exponentiellen Abnahme ($n = 2$ in Gleichung (2.17)). Diesem Verlauf wurde der Mechanismus der kompletten Porenverblockung zugeordnet, wobei ein vollständiges Verschließen der Porenöffnungen an der freien Membranoberfläche eintritt. Dagegen zeigt sich bei einer mittleren Temperatur von 30 °C eine langsamere Reduktion der Permeatstromdichte, die gut mit der Porenverengung ($n = 3/2$) abgebildet werden kann. In diesem Fall könnte eine Ablagerung an den inneren Porenwänden stattgefunden haben. Dies würde die zumindest partielle Benetzung der inneren Membranporen bedingen.

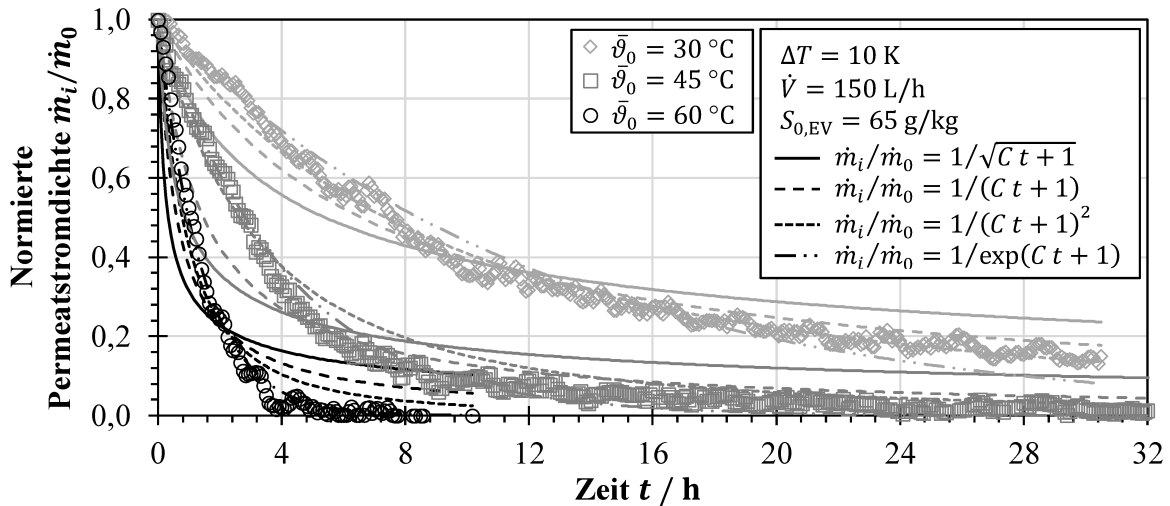


Abbildung 7.24: Zeitlicher Verlauf der normierten Permeatstromdichte direkt nach Einsetzen der Ablagerungsbildung für verschiedene Temperaturen sowie Anpassung der Modellgleichungen des Verblockungsgesetzes (vgl. **Tabelle 2.2**).

Gryta [34, 36, 136] berichtet, dass kristalline Ablagerungen nicht nur die Membranoberfläche bedecken, sondern auch in das Innere der Poren eindringen können. Weiterhin können sich Benetzbarkeit und Porenverengung gegenseitig verstärken, sodass mit der Ablagerungsbildung eine partielle Benetzung einhergehen kann [36, 137]. Eine vollständige Benetzung der Membranporen während der Ablagerungsbildung, die zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des Permeats geführt hätte, wurde in dieser Arbeit jedoch nicht beobachtet.

Die in **Abbildung 7.19** dargestellten Wärmestromdichten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Permeatstromdichten. Die Erhöhung der Wärmestromdichte mit steigender mittlerer Temperatur ist direkt durch die Erhöhung der Permeatstromdichte zu erklären, da gemäß Gleichung (3.11) die über die Membran transportierte Wärmestromdichte der Summe aus Wärmeleitung und Stofftransport entspricht. Nach dem Einsetzen der Ablagerungsbildung nimmt die Wärmestromdichte ebenso wie der Stofftransport ab, läuft jedoch bei 3 bis 5 kW/m² aus, während der Permeatstrom komplett versiegt. In dieser Phase wird Wärme lediglich durch Wärmeleitung durch die Belagschicht und die Membran übertragen.

Der spezifische thermische Energiebedarf nimmt durch die Konzentrierung erst langsam zu. In dieser Phase entspricht er jenen Werten, die in der Literatur [399–401] für die Direktkontaktmembrandestillation ohne Wärmerückgewinnung genannt werden. Durch den drastischen Abfall der Permeatstromdichte bei weniger stark reduzierter Wärmestromdichte nimmt der spezifische thermische Energiebedarf durch die Ablagerungsbildung im weiteren Verlauf erheblich zu. Dies geschieht bei höheren mittleren Temperaturen früher, da durch die erhöhte Permeatstromdichte eine schnellere Konzentrierung der Lösung und eine frühere Kristallisation einsetzt.

7.2.4 Einfluss der treibenden Temperaturdifferenz

Die Temperaturdifferenz zwischen der heißen und kalten Phasengrenzfläche bestimmt die Partialdruckdifferenz über der Membran, die die Triebkraft des Membrandestillationsprozesses darstellt. Damit beeinflusst die treibende Temperaturdifferenz auch maßgeblich den Wärme- und Stofftransport durch die Membran. Der Einfluss der treibenden Temperaturdifferenz auf die Ablagerungsbildung wurde in der Membrandestillationsanlage mit künstlichem Meerwasserkonzentrat (anfänglicher Salzgehalt $S_{0,EV} = 65 \text{ g/kg}$), einem Volumenstrom von 150 L/h in beiden Kanälen bei verschiedenen mittleren Temperaturen am heißen Modulende untersucht, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben.

Abbildung 7.25 a) zeigt den Verlauf der Permeatstromdichte für unterschiedliche Temperaturdifferenzen bei einer mittleren Temperatur von $\bar{\vartheta}_0 = 60 \text{ °C}$. Es ist zu erkennen, dass eine größere Temperaturdifferenz eine höhere Permeatstromdichte bewirkt. Zudem ist bei größerer Temperaturdifferenz ein deutlich früherer Abfall der Permeatstromdichte zu erkennen. Dieser setzt bei einer hohen Temperaturdifferenz $\Delta T = 20 \text{ K}$ nach 17 h ein, während bei mittlerer Temperaturdifferenz $\Delta T = 15 \text{ K}$ bis zum signifikanten Abnehmen der Permeatstromdichte 22 h vergehen. Wird die Permeatstromdichte wiederum normiert und in Abhängigkeit des Konzentrationsfaktors betrachtet, wie in **Abbildung 7.25 b)** gezeigt, ist zu beobachten, dass der Abfall der Permeatstromdichte bei den höheren Temperaturdifferenzen erst bei etwas höheren Konzentrationsfaktoren ($CF = 2,3$) einsetzt, dann jedoch die gleiche Steigung aufweist.

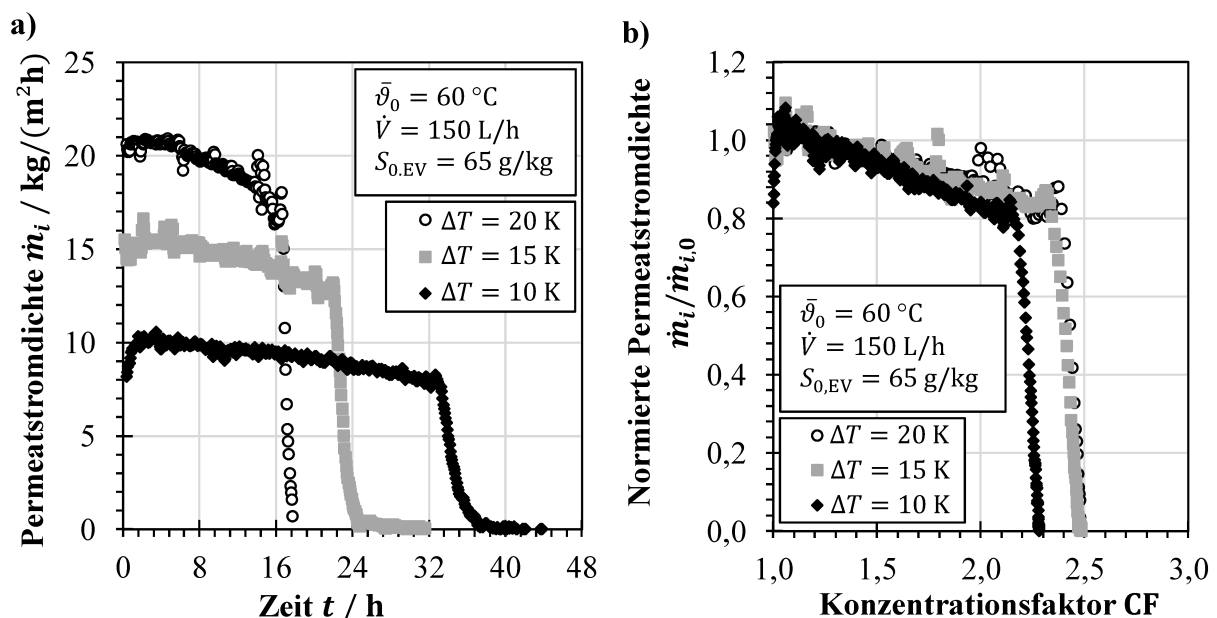


Abbildung 7.25: Verlauf der Permeatstromdichte bzw. der normierten Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat mit $\bar{\vartheta}_0 = 60 \text{ °C}$ für unterschiedliche treibende Temperaturdifferenzen a) über die Versuchszeit und b) über dem Konzentrationsfaktor.

In **Abbildung 7.26** sind die zeitlichen Verläufe der Permeatstromdichte für unterschiedliche Temperaturdifferenzen bei einer mittleren (vgl. **Abbildung 7.26 a**) und einer geringeren (vgl. **Abbildung 7.26 b**) Temperatur dargestellt. Wie bereits bei erhöhter Temperatur erkannt, bewirkt eine große treibende Temperaturdifferenz sowohl bei mittlerer als auch bei geringerer Temperatur eine höhere Permeatstromdichte. Dies geht mit einem früheren Auftreten des starken Abfalls der Permeatstromdichte einher, welcher bei $\bar{\vartheta}_0 = 45\text{ °C}$ nach 27 h ($\Delta T = 20\text{ K}$) bzw. 37 h ($\Delta T = 15\text{ K}$) und bei $\bar{\vartheta}_0 = 30\text{ °C}$ nach 49 h ($\Delta T = 20\text{ K}$) bzw. 66 h ($\Delta T = 15\text{ K}$) einsetzt.

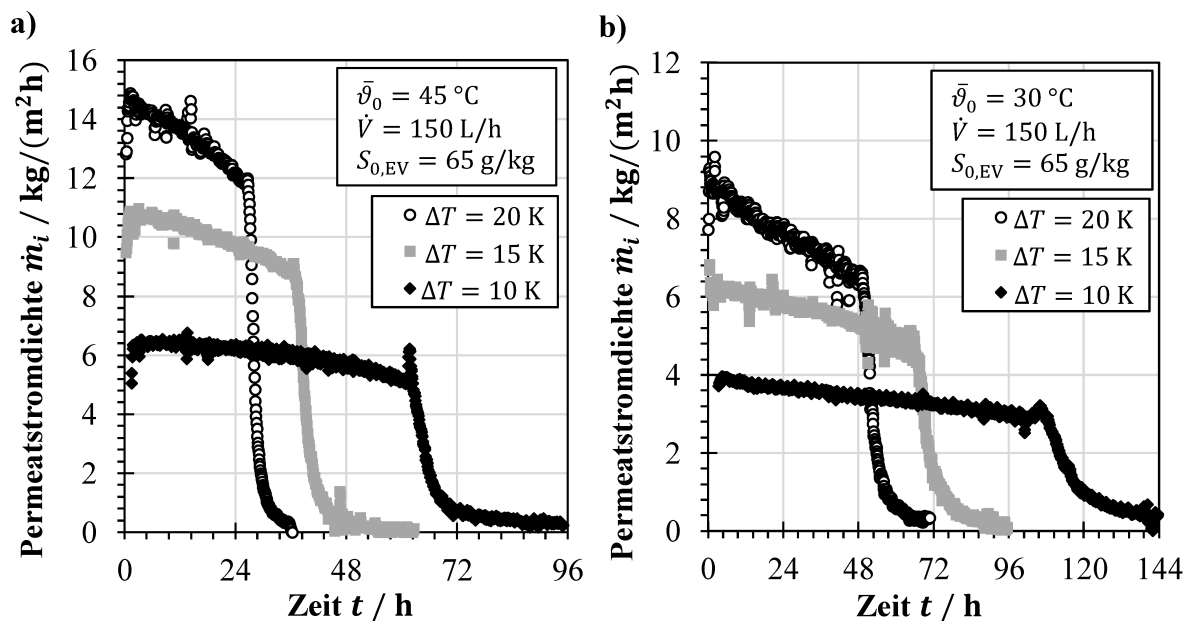


Abbildung 7.26: Zeitlicher Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat für unterschiedliche treibende Temperaturdifferenzen bei a) $\bar{\vartheta}_0 = 45\text{ °C}$ und b) $\bar{\vartheta}_0 = 30\text{ °C}$.

Abbildung 7.27 zeigt die berechneten Massendichten der potenziell auf der Membranoberfläche ausgefallenen Salze relativ zu der des Natriumchlorids im Belag für verschiedene treibende Temperaturdifferenzen bei unterschiedlichen mittleren Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass die Massendichte von CaSO_4 , CaCO_3 und SrCO_3 insbesondere bei geringerer Temperaturdifferenz erhöht ist. Dies ist bei mittleren Temperaturen von 60 °C und 45 °C besonders ausgeprägt.

Zudem zeigt sich, dass die relative Massendichte tendenziell mit der Temperatur abnimmt (vgl. Abschnitt 7.2.3). Die Massendichte des Magnesiumsalzes bezogen auf die Massendichte des NaCl wiederum ist für alle Temperaturen und Temperaturdifferenzen nahezu gleich, was darauf hindeutet, dass sich das Magnesiumsalz durch Verdunsten der Versuchslösung nach dem Versuchsende auf der Membranoberfläche abgelagert hat.

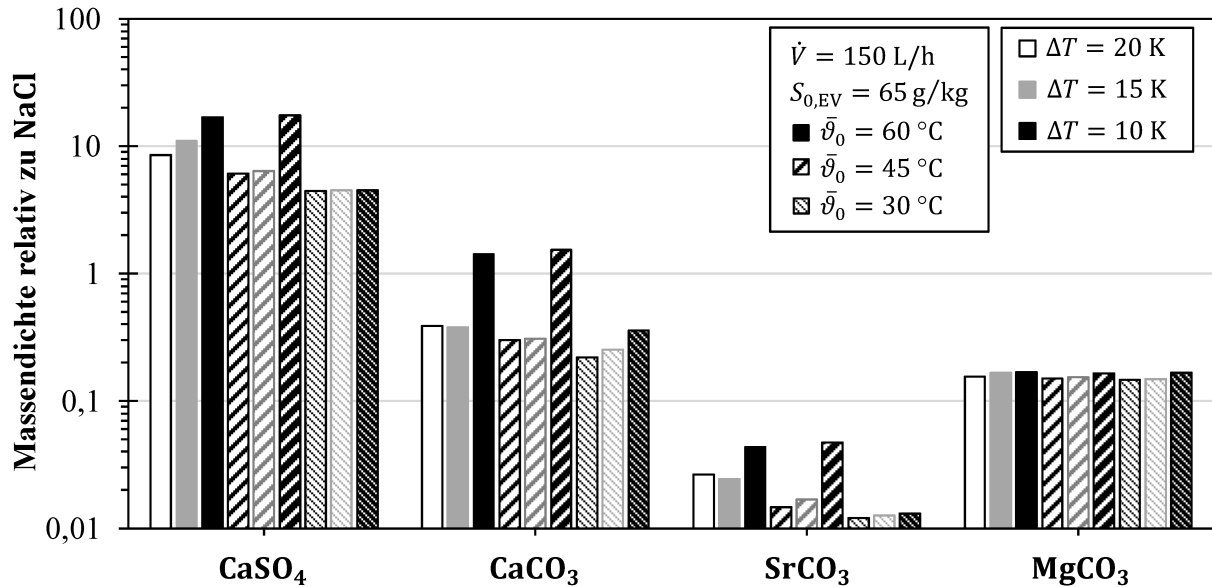


Abbildung 7.27: Massendichte potenzieller Salze bezogen auf die Massendichte von NaCl im Belag berechnet auf Basis der Elementanalyse für verschiedene treibende Temperaturdifferenzen und mittlere Temperaturen.

Diskussion

Abbildung 7.25 a) zeigt eine erhöhte Permeatstromdichte für eine größere Temperaturdifferenz. Dies ist mit der bei steigender Temperaturdifferenz erhöhten Dampfdruckdifferenz über der Membran zu erklären, die die Triebkraft des Membrandestillationsprozesses gemäß Gleichung (3.1) darstellt. Weiterhin zeigt sich im Vergleich mit **Abbildung 7.26** auch der Effekt einer steigenden mittleren Temperatur, welche die Permeatstromdichte ebenfalls befördert (vgl. Abschnitt 7.2.3). Durch die erhöhte Permeatstromdichte wird die Lösung auch entsprechend schneller konzentriert. Wie in **Abbildung 7.25 b)** dargestellt, setzt aufgrund der Ablagerungsbildung ab einem Konzentrationsfaktor von 2,2 eine erhebliche Reduktion der Permeatstromdichte ein, was mit dem Erreichen bzw. Überschreiten der Sättigungskonzentration des Gipses erklärt werden kann (vgl. **Abbildung 7.23 b)**). Es ist zu erkennen, dass die Ablagerungsbildung bei geringerer Temperaturdifferenz (und daher kleinerer Permeatstromdichte) bei etwas geringerem Konzentrationsfaktor abfällt. Dies ist mit einer verlängerten Verweilzeit zu erklären, wodurch die Induktionszeit bereits bei geringerer Konzentration überschritten wird (vgl. Gleichung (2.30)). Somit setzt auch die Nukleation des Calciumsulfatdihydrats eher ein und führt zu einem Abfall der Permeatstromdichte.

Auch die Analyse der Belagzusammensetzung (vgl. **Abbildung 7.27**) zeigt, dass hauptsächlich CaSO_4 auf der Membran abgelagert wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass insbesondere bei geringerer Temperaturdifferenz erhöhte Belagmassendichten von CaSO_4 und CaCO_3 auftreten. Auch hier liegt ein Erklärungsansatz in der verlängerten Verweilzeit bis zur Nukleation des

Calciumsulfats, da zuvor lediglich CaCO_3 abgelagert werden kann. Durch die Verlängerung der Zeit der Ablagerung des CaCO_3 stehen im Nachhinein mehr Keimstellen für die heterogene Nukleation des Calciumsulfats zur Verfügung. Somit könnte durch die verlängerte Verweilzeit die Energiebarriere der Nukleation des CaSO_4 gemäß Gleichung (2.27) aufgrund der vermehrten Bildung von Calciumcarbonat-Ablagerungen verringert sein.

7.2.5 Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit der Zulauflösung über die Membran wirkt sich in erheblichem Maße auf die Dicke der Grenzschichten und damit direkt auch auf die Temperatur- und Konzentrationspolarisation während des Membrandestillationsprozesses aus. Der Einfluss der Überströmungsgeschwindigkeit auf den Ablagerungsprozess wird im Folgenden analysiert. Hierzu wurden Versuche im Direktkontaktverfahren, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, durchgeführt.

Abbildung 7.28 zeigt den Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung des künstlichen Meerwasserkonzentrats bei einer mittleren Temperatur am heißen Modulende von $\bar{\vartheta}_0 = 60\text{ °C}$ für die Volumenströme 50 L/h, 150 L/h und 250 L/h und damit unterschiedliche mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von 0,555 m/s, 0,165 m/s bzw. 0,275 m/s.

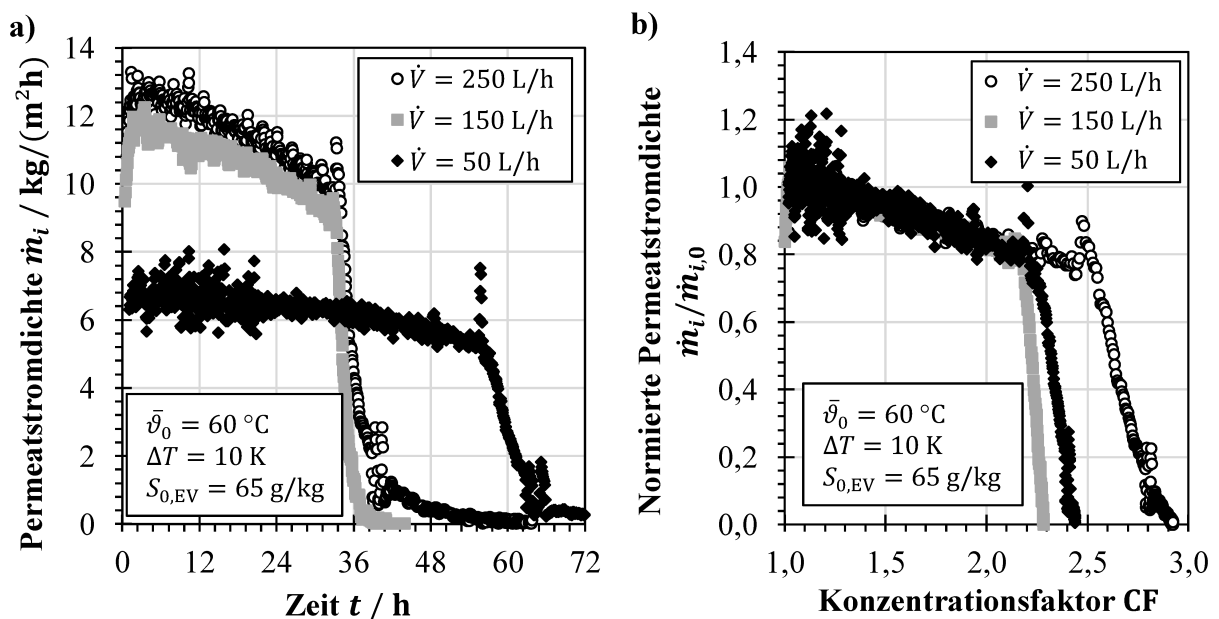


Abbildung 7.28: Verlauf der Permeatstromdichte bzw. der normierten Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat bei $\bar{\vartheta}_0 = 60\text{ °C}$ für unterschiedliche Volumenströme a) über die Versuchszeit und b) über dem Konzentrationsfaktor.

Wie in **Abbildung 7.28 a)** dargestellt, nimmt die Permeatstromdichte mit dem Volumenstrom zu, wobei eine Steigerung des Volumenstroms von 50 L/h auf 150 L/h die Permeatstromdichte

deutlich stärker erhöht als eine Steigerung von 150 auf 250 L/h. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Ablagerungsbildung bei hohem und mittlerem Volumenstrom nach etwa 34 h einsetzt, während die Konzentrationsphase bei 50 L/h deutlich länger andauert. Bei einem Volumenstrom von 250 L/h wird auch die höchste Aufkonzentrierung erreicht, bevor die Ablagerungsbildung zur signifikanten Reduktion der Permeatstromdichte führt, wie **Abbildung 7.28 b)** zeigt. Zudem ist die Rate des Abfalls geringer als bei niedrigerer Überströmungsgeschwindigkeit.

In **Abbildung 7.29** ist der zeitliche Verlauf der Permeatstromdichte für verschiedene Volumenströme bei mittleren Temperaturen $\bar{\vartheta}_0$ am heißen Modulende von 45 °C und 30 °C dargestellt. Wie bereits bei hoher Temperatur beobachtet, ist die Permeatstromdichte bei höheren Volumenströmen gesteigert. Wiederum ist zu erkennen, dass die Steigerung des Volumenstroms von 50 auf 150 L/h einen stärkeren Einfluss hat als die weitere Erhöhung des Volumenstroms.

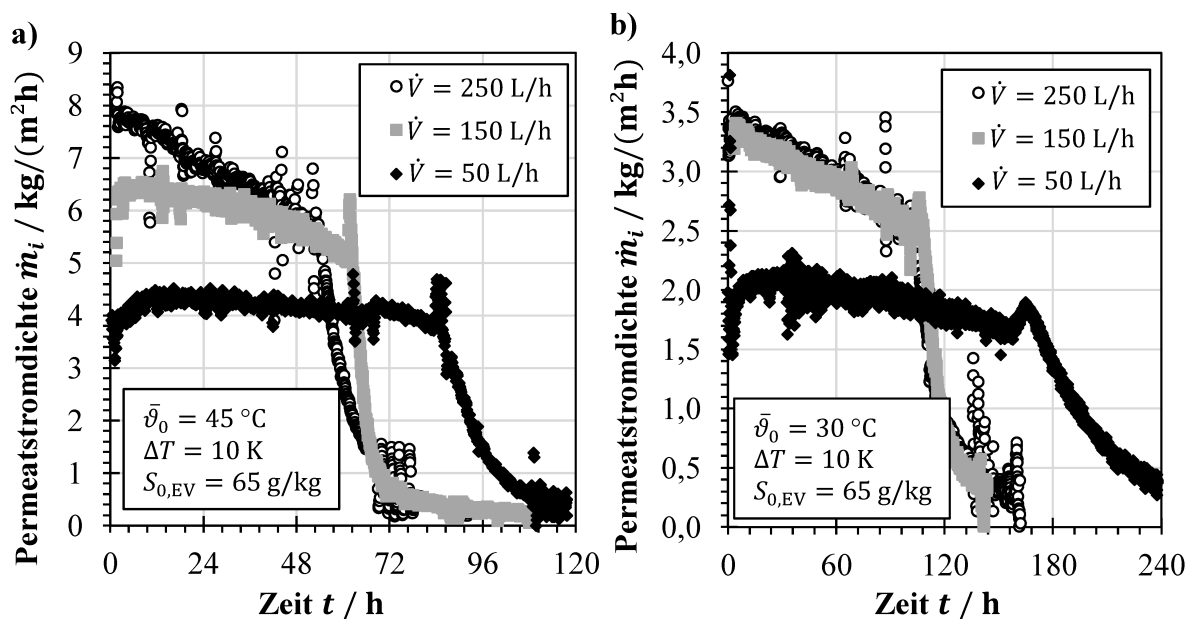


Abbildung 7.29: Zeitlicher Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat für unterschiedliche Volumenströme bei a) $\bar{\vartheta}_0 = 45$ °C und b) $\bar{\vartheta}_0 = 30$ °C .

Abbildung 7.30 zeigt die Massendichten verschiedener Salze auf der Membranoberfläche, die auf Basis der ICP-Elementanalyse berechnet wurden, für verschiedene Volumenströme bei den mittleren Temperaturen 30, 45 und 60 °C relativ zur detektierten Massendichte des Natriumchlorids im Belag. Es ist ersichtlich, dass der Belag vorwiegend aus Calciumsulfat besteht, wobei auch kleinere Anteile CaCO_3 enthalten sind. Weiterhin ist insbesondere für Calciumsulfat bei erhöhter Temperatur zu erkennen, dass die relative Massendichte mit

abnehmendem Volumenstrom größer wird. Außerdem zeigt sich, dass die relativen Massendichten von CaSO_4 , CaCO_3 und SrCO_3 tendenziell mit der Temperatur abnehmen, während die der magnesiumhaltigen Verbindung auf unverändertem Niveau bleibt.

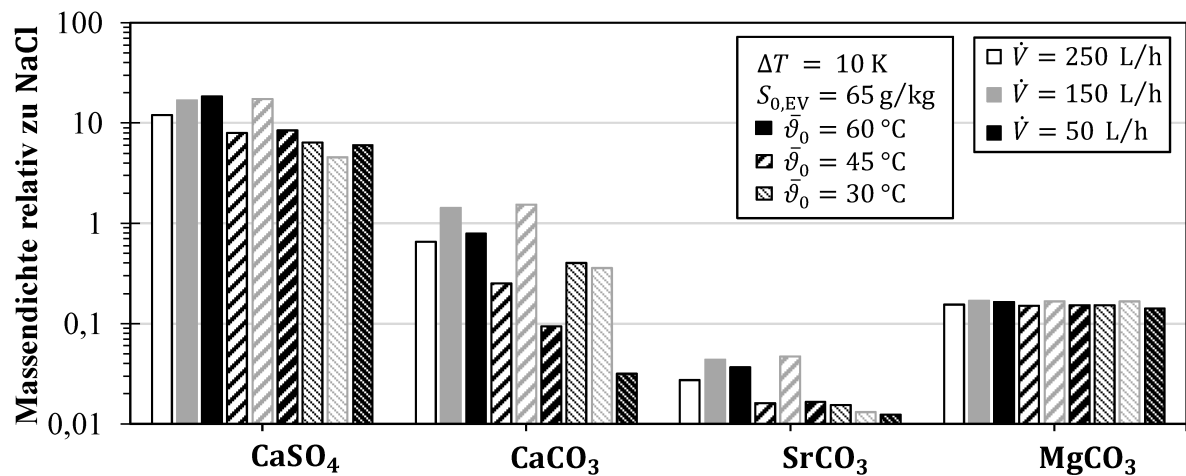


Abbildung 7.30: Massendichte potenziell ausfallender Salze bezogen auf die Massendichte von NaCl im Belag bei verschiedenen Volumenströmen und mittleren Temperaturen.

Abbildung 7.31 zeigt SEM-Aufnahmen der auf den Membranoberflächen haftenden Beläge, die bei hohen und geringen Volumenströmen sowie mittleren Temperaturen gebildet wurden.

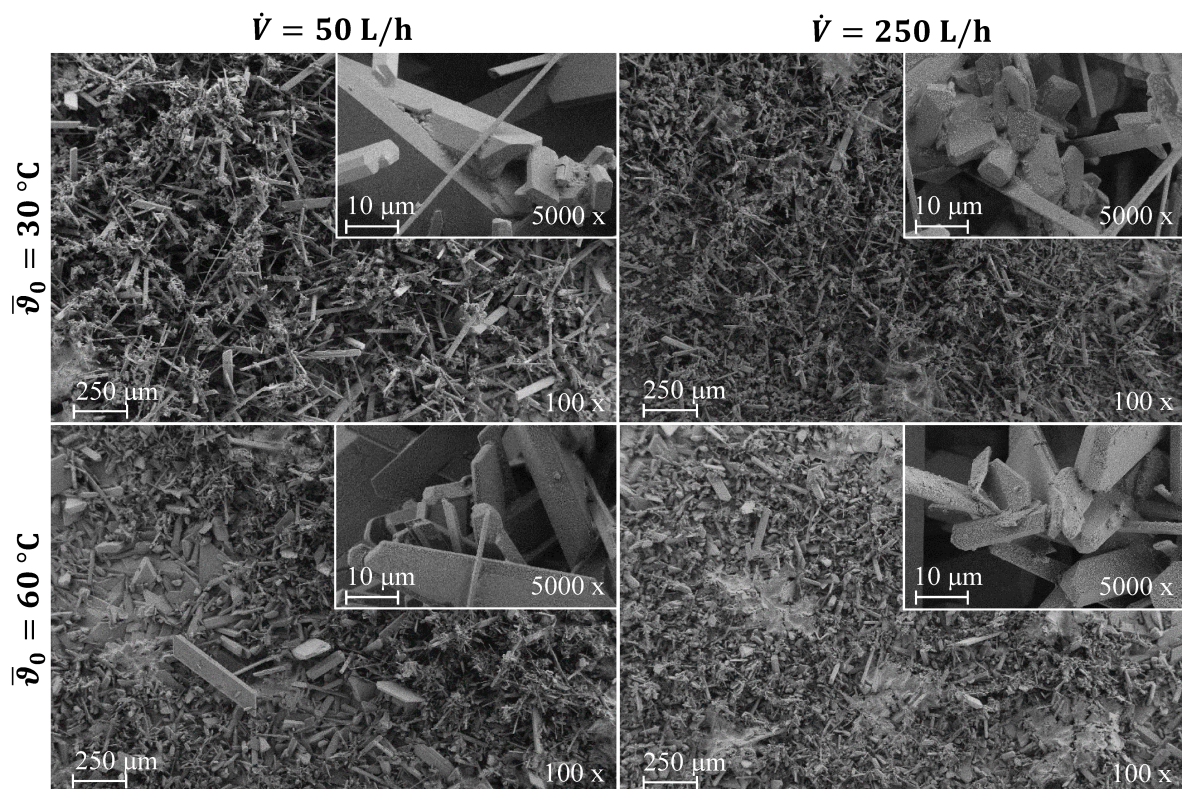


Abbildung 7.31: SEM-Aufnahmen der Membranoberfläche bei verschiedenen Volumenströmen und mittleren Temperaturen ($\Delta T = 10 \text{ K}$, $S_{0,EV} = 65 \text{ g/kg}$).

Es ist zu erkennen, dass bei geringer Temperatur ein Belag entsteht, der viele nadelartige Kristalle mit großem Aspektverhältnis aufweist. Bei erhöhter Temperatur sind dagegen auch plättchenförmige Strukturen zu erkennen. Durch die Erhöhung der Volumenströme entstehen vermehrt kleinere Kristallstrukturen. Dies ist sowohl bei kleiner als auch bei hoher Vergrößerung zu erkennen.

Tabelle 7.4 zeigt die Analyse der Belagzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie. Als Hauptbestandteil aller Beläge konnte Gips nachgewiesen werden. Daneben sind kleinere Anteile an Aragonit und Halit zu erkennen. Dennoch sind auch einige Anteile an Nebenphasen zu erkennen. Bei hoher Temperatur konnten auch Spuren von Bassanit nachgewiesen werden.

Tabelle 7.4: Mittels Röntgendiffraktometrie ermittelte Zusammensetzung der kristallinen Beläge, die bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat bei verschiedenen mittleren Temperaturen und Volumenströmen gebildet wurden ($\Delta T = 10 \text{ K}$, $S_{0,EV} = 65 \text{ g/kg}$).

	$\bar{\vartheta}_0 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$		$\bar{\vartheta}_0 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$	
	$\dot{V} = 50 \text{ L/h}$	$\dot{V} = 250 \text{ L/h}$	$\dot{V} = 50 \text{ L/h}$	$\dot{V} = 250 \text{ L/h}$
Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	84 %	90 %	86 %	84 %
Aragonit (CaCO_3)	-	1 %	4 %	2 %
Halit (NaCl)	-	6 %	2 %	4 %
Andere	16 %	2 %	6 %	9 %

Diskussion

Der Volumenstrom ist neben der Temperatur einer der bedeutenden Prozessparameter der Membrandestillation. Wie in **Abbildungen 7.28** und **7.29** dargestellt, steigt die Permeatstromdichte mit dem Volumenstrom an. Dies ist zum einen auf die Verringerung der Polarisationsphänomene bei verbesserter Hydrodynamik zurückzuführen. Zum anderen begünstigt auch eine Erhöhung des viskosen Anteils des Stofftransports gemäß Gleichung (3.3) die Permeatstromdichte.

So führt die höhere Strömungsgeschwindigkeit bei erhöhten Volumenströmen zur Reduktion der Dicke der hydrodynamischen und thermischen Grenzschichten. Demnach wird durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit der Turbulenzgrad in den Strömungskanälen vergrößert, was einen höheren Wärmeübergangskoeffizienten zur Folge hat. Die Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten geht mit einer Verringerung der Temperaturpolarisation einher, sodass die treibende Temperaturdifferenz einen größeren Anteil an der Gesamttemperaturdifferenz einnimmt. Die Zunahme des Temperaturpolarisationskoeffizienten mit dem Volumenstrom ist in **Abbildung 7.32** dargestellt. Gleichzeitig begünstigen höhere Volumenströme in Analogie zum Wärmetransport auch den Stoffübergang, sodass der Rücktransport

nichtflüchtiger Lösungsbestandteile von der Membranoberfläche zurück in die Kernströmung gemäß der Gleichungen (3.22) und (3.23) befördert wird. Auf diese Weise wird der negative Einfluss nichtflüchtiger Substanzen an der Membranoberfläche beispielsweise auf den Sättigungsdruck des Wasserdampfes verringert. Es zeigt sich, dass die Polarisationsphänomene bei geringeren Temperaturen weniger stark ausgeprägt sind, was eine direkte Folge der kleineren Permeatstromdichte ist.

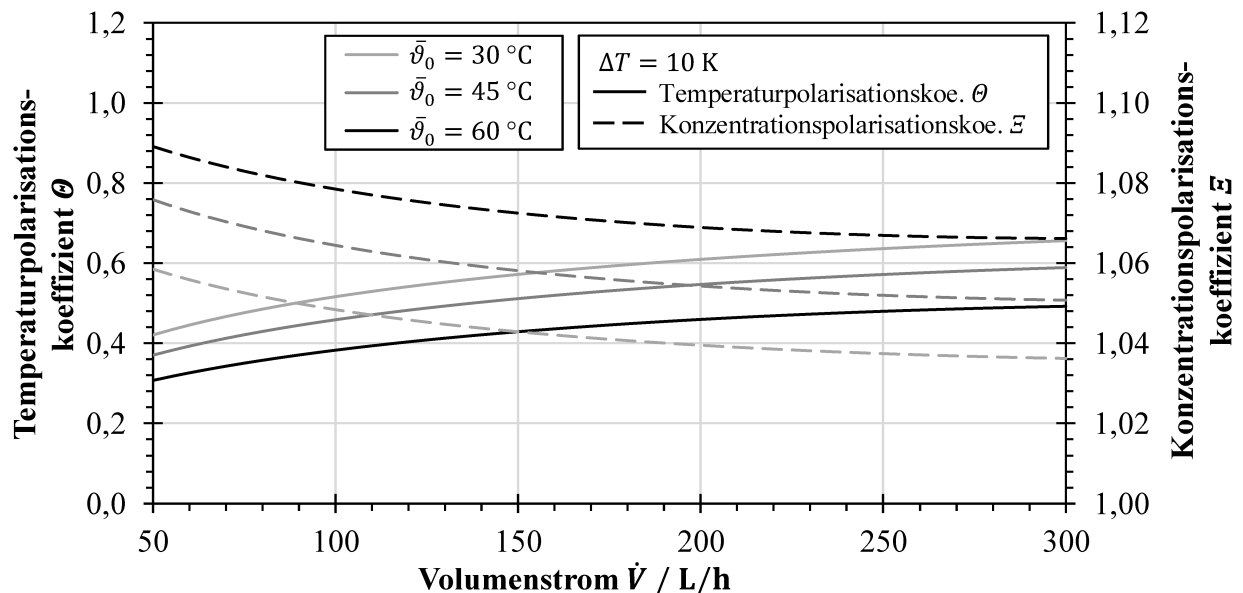


Abbildung 7.32: Temperatur- und Konzentrationspolarisation in Abhängigkeit der Volumenströme für verschiedene mittlere Temperaturen (vgl. Gleichungen (3.21) und (3.22)).

Neben der Verringerung der Temperatur- und Konzentrationsunterschiede in den Strömungskanälen führt eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit zu einem größeren Druckverlust beim Durchfließen des netzartigen Abstandshalters. Dies führt zu einer Erhöhung der Absolutdruckdifferenz über die Membran, die als Triebkraft für den viskosen Stofftransportmechanismus (vgl. Gleichung (3.8)) dient. Mit Simulationsrechnungen (vgl. **Abbildung 6.9**) wurde festgestellt, dass der Anteil des viskosen Stofftransports auch im Direktkontaktverfahren auf bis zu 30 % ansteigen kann, wenn die Druckverhältnisse die Permeatstromdichte entsprechend befördern.

Die in den **Abbildungen 7.28** und **7.29** dargestellte starke Erhöhung der Permeatstromdichte bei Zunahme des Volumenstroms von 50 L/h auf 150 L/h lässt sich weiterhin auch durch einen Umschlag von laminarer Strömung bei 50 L/h (Re im Bereich von 115 bis 186) zu vollständig turbulenter bei 150 L/h (Re im Bereich von 350 bis 563) erklären. Ein weiteres Steigern der Strömungsgeschwindigkeit führt dementsprechend zwar zu einer Zunahme der Reynolds-Zahl Re im Bereich von 584 bis 942, jedoch nicht mehr zur Änderung des Strömungsregimes. Demnach wird der Temperaturpolarisationskoeffizient nur noch geringfügig mit steigender

Strömungsgeschwindigkeit erhöht, was auch damit zu erklären ist, dass andere Transportwiderstände, wie der der Membran an Bedeutung zunehmen und ab einem gewissen Punkt überwiegen.

Wie in den **Abbildungen 7.28** und **7.29** gezeigt, tritt der Abfall der Permeatstromdichte bei hohen und mittleren Volumenströmen ungefähr zeitgleich auf. Dagegen wird die Lösung bis zum Einsetzen der Kristallisation bei geringen Volumenströmen länger konzentriert. Weiterhin zeigt **Abbildung 7.28 b)**, dass bei hohen Volumenströmen die Konzentration, die bis zum Einsetzen der Ablagerungsbildung erreicht wird, am höchsten ist. Erklärbar ist dies einerseits durch eine weniger stark ausgeprägte Nukleation, da die Membranoberflächenkonzentration aufgrund der reduzierten Konzentrationspolarisation geringer ist. Die tendenziell erhöhte Membranoberflächentemperatur hingegen kann die Nukleation eher begünstigen. Wie in **Abbildung 7.10** dargestellt, ist für die relevanten Minerale der Einfluss der Temperatur jedoch dem der Konzentration untergeordnet. Andererseits kann die geringere Nukleation bzw. der Abfall der Permeatstromdichte erst bei höheren Konzentrationen auch in einer erhöhten Abtragungsrate bei gesteigerter Strömungsgeschwindigkeit begründet liegen. Für Calciumcarbonat wird oftmals angenommen, dass die Abtragungsrate vernachlässigbar klein ist [180], dagegen kann die Abtragung für Ablagerungen aus Calciumsulfat durchaus relevant werden [97, 186]. Ein Abbrechen ganzer Ablagerungsstücke, wie von Müller-Steinhagen [98] beschrieben, wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt. Gleichwohl konnte beobachtet werden, dass die auf der Membranoberfläche abgelagerten CaSO_4 -Kristallstrukturen (vgl. **Abbildung 7.31**) bei erhöhter Überströmungsgeschwindigkeit kleiner und filigraner sind als die bei geringer Überströmungsgeschwindigkeit. Dies bestätigt die Ergebnisse von Gryta [35], der ebenfalls größere Kristalle (CaCO_3) sowie eine weniger poröse Belagschicht bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit beobachtete. Zudem zeigten Nghiem und Cath [38] in Versuchen mit CaSO_4 , dass die Belagschicht bei erhöhten Temperaturen größere, plättchenartige Kristalle aufwies, was in der vorliegenden Arbeit bestätigt werden konnte. Dies weist auf eine Veränderung des Kristallwachstumsmechanismus gegenüber den sonst nadelartigen Belägen hin [402].

Weiterhin konnte mittels Röntgendiffraktometrie wiederum Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) als Hauptbestandteil des Belages nachgewiesen werden. Daneben existieren mehrere Nebenphasen, die Carbonate unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten. Interessant ist der geringfügig höhere Anteil von Aragonit (CaCO_3) bei erhöhter mittlerer Temperatur, der sich durch die stärkere Übersättigung des invers löslichen Calciumcarbonats ergibt (vgl. Abschnitt 7.2.3). Wie in **Abbildung 7.30** dargestellt, nimmt die Massendichte der sich auf der Membranoberfläche ablagernden Salze tendenziell mit sinkender mittlerer Temperatur am heißen Modulende ab.

7.2.6 Einfluss der Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer

Neben der Temperatur hat der Salzgehalt der Lösung großen Einfluss auf den Dampfdruck der Lösung und damit auf den Membrandestillationsprozess. Gleichzeitig sind diese Parameter auch für die Kristallisation belagbildender Salze von sehr großer Bedeutung. Der Einfluss des Salzgehalts auf die Ablagerungsbildung und die Eignung der Membrandestillation zur Konzentrierung hochsalzhaltiger Wässer wurde im Direktkontakterfahren untersucht, wie in Abschnitt 5.2.3 aufgeführt.

In **Abbildung 7.33 a)** ist der zeitliche Verlauf der Permeatstromdichte für künstliche Meerwasserkonzentrate mit anfänglichen Salzgehalten von 65, 80 und 95 g/kg dargestellt. Es zeigt sich, dass die Permeatstromdichte bei erhöhten Salzgehalten reduziert ist. Gleichzeitig fällt die Permeatstromdichte bei höheren Salzgehalten zu einem früheren Zeitpunkt signifikant ab, sodass die Lösung mit der kleinsten Startkonzentration für einen längeren Zeitraum konzentriert wurde. Wird die Permeatstromdichte auf die anfängliche Permeatstromdichte normiert und als Funktion des berechneten aktuellen Salzgehaltes (vgl. **Abbildung 7.33 b)**) betrachtet, ist zu erkennen, dass die Lösung mit der höchsten Startkonzentration weniger stark konzentriert werden kann als die Lösungen mit geringeren Startkonzentrationen. Zudem lässt sich feststellen, dass mit dem anfänglichen Salzgehalt auch die Rate der Reduktion der Permeatstromdichte zunimmt.

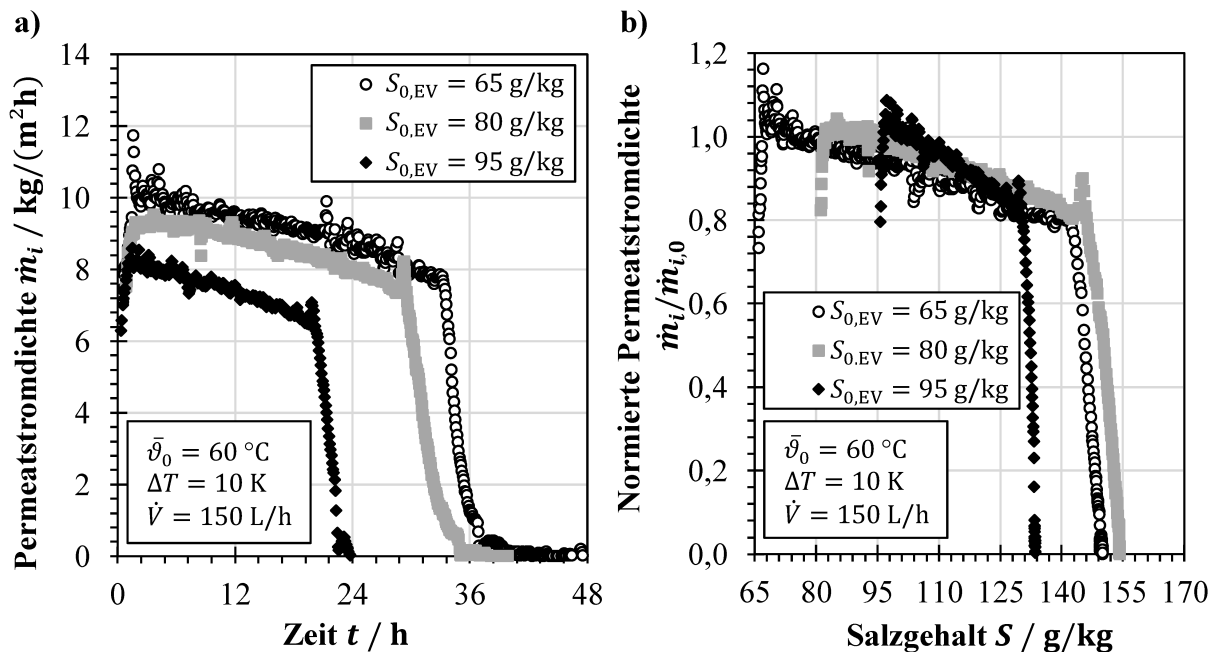


Abbildung 7.33: Verlauf der Permeatstromdichte bzw. der normierten Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichen Meerwasserkonzentraten mit unterschiedlichen anfänglichen Salzgehalten bei $\bar{\vartheta}_0 = 60$ °C a) über die Versuchszeit und b) über dem Salzgehalt.

In **Abbildung 7.34** ist der zeitliche Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasserkonzentrat mit unterschiedlichen anfänglichen Salzgehalten bei mittleren Temperaturen am heißen Modulende $\bar{\vartheta}_0$ von 45 °C und 30 °C dargestellt. Wie bei höherer Temperatur (**Abbildung 7.33 a**) ist die Permeatstromdichte durch einen erhöhten Salzgehalt reduziert, wobei der negative Einfluss des Salzgehaltes insgesamt weniger stark ausgeprägt ist. Durch die erhöhten Salzgehalte setzt die signifikante Reduktion der Permeatstromdichte zu früheren Zeitpunkten ein.

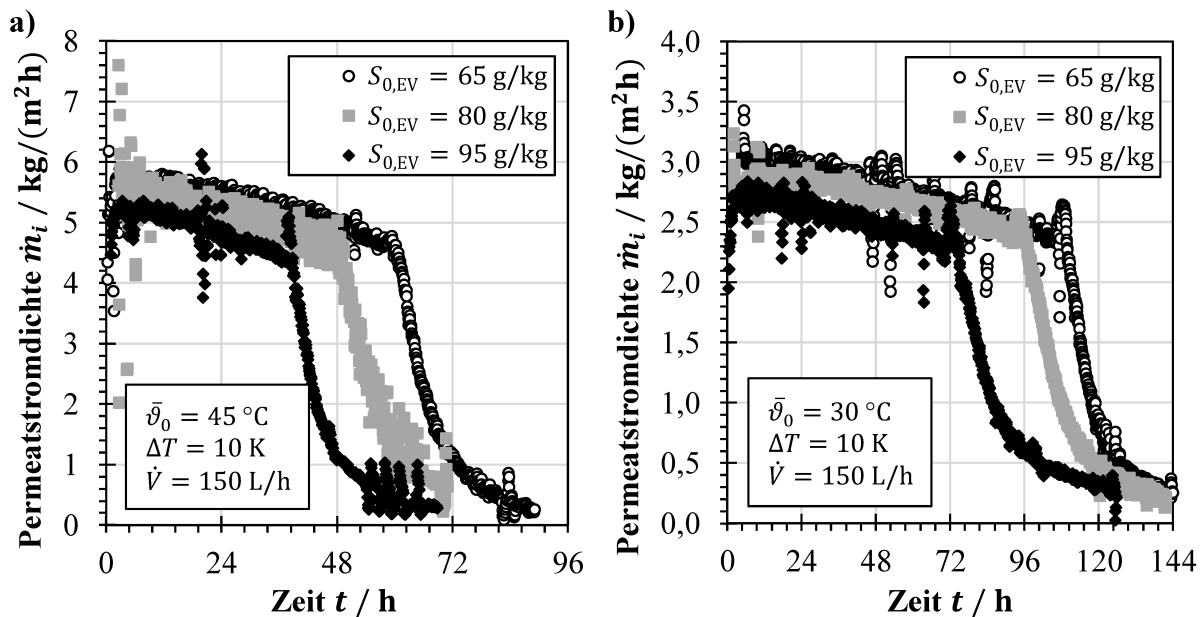


Abbildung 7.34: Zeitlicher Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichen Meerwasserkonzentraten mit unterschiedlichen anfänglichen Salzgehalten bei a) $\bar{\vartheta}_0 = 45 \text{ °C}$ und b) $\bar{\vartheta}_0 = 30 \text{ °C}$.

Die Massendichten der potenziell auf der Membranoberfläche ausgefallenen Salze basierend auf der Elementanalyse sind in Relation zur Massendichte des Natriumchlorids im Belag in **Abbildung 7.35** dargestellt. Wie auch bei Variation der anderen Prozessparameter (vgl. Abschnitte 7.2.3 bis 7.2.5), bestehen die Ablagerungen hauptsächlich aus Calciumsulfat, wobei kleinere Anteile an Calciumcarbonat enthalten sind. Der Salzgehalt hat keinen ersichtlichen Effekt auf die Höhe der Massendichten bzw. auf die Zusammensetzung des Belags. Mit abnehmender Temperatur ist eine Tendenz zu geringeren Massendichten zu erkennen. Die Massendichte der magnesiumhaltigen Ablagerung ist in Relation zu der des Natriumchlorids im Belag konstant, sodass der Magnesiumgehalt in der Belagprobe durch die Trocknung der Versuchslösung nach Versuchsende zu erklären ist und nicht durch die Ablagerungsbildung während des Prozesses.

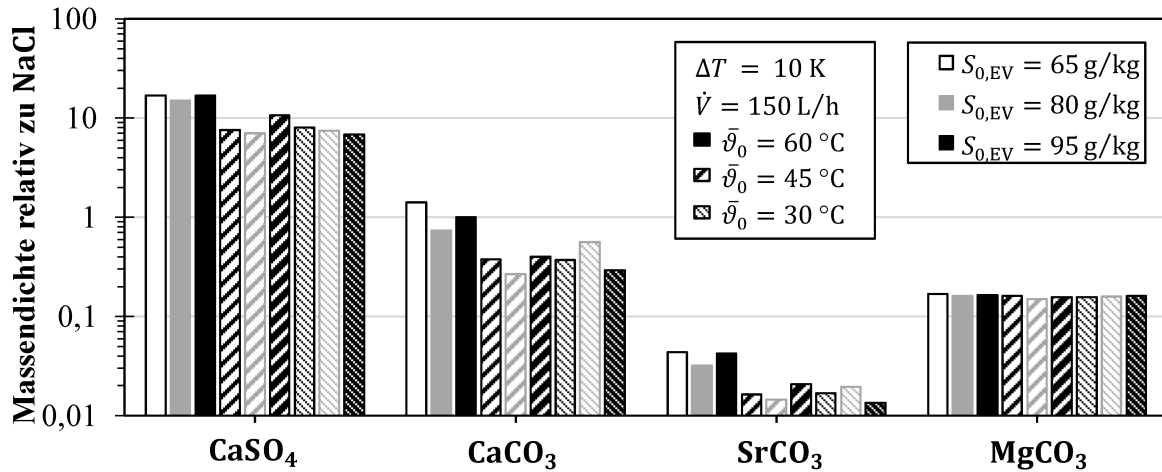


Abbildung 7.35: Massendichte potenziell ausfallender Salze bezogen auf die Massendichte von NaCl im Belag bei verschiedenen anfänglichen Salzgehalten und mittleren Temperaturen.

Diskussion

Der Salzgehalt hat deutlichen Einfluss auf die Permeatstromdichte zum einen durch die Herabsetzung der Partialdruckdifferenz und zum anderen durch die Ablagerungsbildung. Die **Abbildungen 7.33** und **7.34** zeigen eine grundsätzliche Abnahme der Permeatstromdichte mit zunehmendem Salzgehalt der Lösung. Die Reduktion der initialen Permeatstromdichte um 5 % bis 6 % bei Erhöhung des Salzgehaltes von 65 auf 80 g/kg stimmt mit Simulationsergebnissen überein und ist auf die Herabsetzung der Partialdruckdifferenz zurückzuführen (vgl. Gleichungen (2.4) - (2.6)). Die weitere Steigerung des Salzgehaltes führt gemäß der Simulationsergebnisse zu einer Reduktion der Permeatstromdichte um weitere 5 %, was den Messwerten der initialen Permeatstromdichte bei mittleren Temperaturen $\bar{\vartheta}_0$ von 45 °C und 30 °C entspricht. Jedoch zeigt sich bei erhöhter mittlerer Temperatur von 60 °C ein überproportionaler Verlust der Permeatstromdichte, der nicht mehr nur durch die Herabsetzung der Partialdruckdifferenz (vgl. Diskussion in Abschnitt 7.2.2) erklärt werden kann. Wie **Abbildung 7.33 b)** zeigt, tritt die Ablagerungsbildung bei erhöhtem Salzgehalt nach einer vergleichsweise kurzen Konzentrationsphase bei einem Salzgehalt von etwa $S = 130 \text{ g/kg}$ auf. Dies könnte damit zu erklären sein, dass eine signifikante Nukleation in der Lösung mit erhöhter Startkonzentration bereits während der Konzentrationsphase einsetzt, wenn ein maßgeblicher Teil der Induktionszeit hier bereits abgelaufen ist. Zudem könnte durch die erhöhte Startkonzentration eine verstärkte Calciumcarbonatbildung in der ersten Konzentrationsphase eintreten, wodurch im zweiten Schritt die Nukleation von Calciumsulfat begünstigt wird. Eine verstärkte Bildung und Ablagerung von Calciumcarbonat könnte weiterhin auch die signifikant geringere Permeatstromdichte bewirken. Zudem hat Calciumcarbonat eine stark inverse Löslichkeit, wodurch die Calciumcarbonatbildung bei erhöhter Temperatur weiter verstärkt wird.

7.3 Minderung der Ablagerungsbildung und Reinigung der Membran

Zur Verhinderung bzw. Minderung der kristallinen Ablagerungsbildung können verschiedene Maßnahmen getroffen werden [92, 99, 192, 197–199], wie in Abschnitt 2.2.4 zusammengefasst. Die Maßnahmen können die Ablagerungsbildung auf wärme- und stoffübertragenden Oberflächen reduzieren, jedoch kann die Ablagerungsbildung nicht über sehr lange Zeiträume und/oder bei allen Prozessbedingungen verhindert werden. Außerdem sind die Maßnahmen nicht geeignet, bestehende Ablagerungen zu entfernen [92]. Daher muss nach einer gewissen Betriebszeit die Membran gereinigt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Minderung der Ablagerungsbildung durch Additive sowie zur chemischen Membran- und Modulreinigung vorgestellt und diskutiert.

7.3.1 Einsatz von Additiven zur Minderung der Ablagerungsbildung

Zur Analyse der Wirkung verschiedener Additive (engl. *antiscalant*, AS) zur Minderung von Kristallisationsfouling wurden Versuche mit Meerwasserkonzentraten mit anfänglichen Salzgehalten von 65 und 80 g/kg bei einer mittleren Temperatur von 60 °C, einer treibenden Temperaturdifferenz von 10 K und Volumenströmen von 150 L/h im Direktkontaktverfahren durchgeführt, wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben. Die Additive wurden der Versuchslösung stets direkt vor dem Befüllen der Laborversuchsanlage hinzugegeben. Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der Ablagerungsbildung unter Einsatz der verschiedenen Additive miteinander verglichen.

Abbildung 7.36 a) zeigt den zeitlichen Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung einer Natriumchloridlösung, bei der keine Ablagerungsbildung erwartet wird, sowie von künstlichem Meerwasserkonzentrat mit einem initialen Salzgehalt von 65 g/kg ohne Additiv und bei Einsatz der verschiedenen Additive mit einer geringen Konzentration von 1,5 mg/kg. Es ist ersichtlich, dass die für thermische Entsalzungsverfahren entwickelten Additive PM 10 I und PM 15 I weniger effektiv wirken als die für Membranverfahren entwickelten Additive RO 100 und RO 3500. Insbesondere für das PM 15 I lässt sich gegenüber dem Referenzversuch ohne Additiv keine signifikante Belagverminderung feststellen. Es ist zu erkennen, dass die Ablagerungsbildung durch die RO-Additive verzögert wird, dennoch ist im Vergleich zur Konzentrierung der NaCl-Lösung ersichtlich, dass ab einer kritischen Konzentration eine Ablagerungsbildung einsetzt.

Dies zeigt sich auch anhand der normierten Permeatstromdichte, die in **Abbildung 7.36 b)** als Funktion des Konzentrationsfaktors aufgetragen ist. In der ersten Konzentrationsphase nimmt die normierte Permeatstromdichte bei allen Lösungen mit ähnlichem Gradienten ab. Während die Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichem Meerwasser ohne Additiv und

mit dem Additiv PM 15 I bereits bei einem CF von 2,2 abfällt, tritt der Abfall mit dem Additiv PM 10 I bei einem CF von 2,4 und mit den RO-Additiven erst bei einem CF über 3,0 ein.

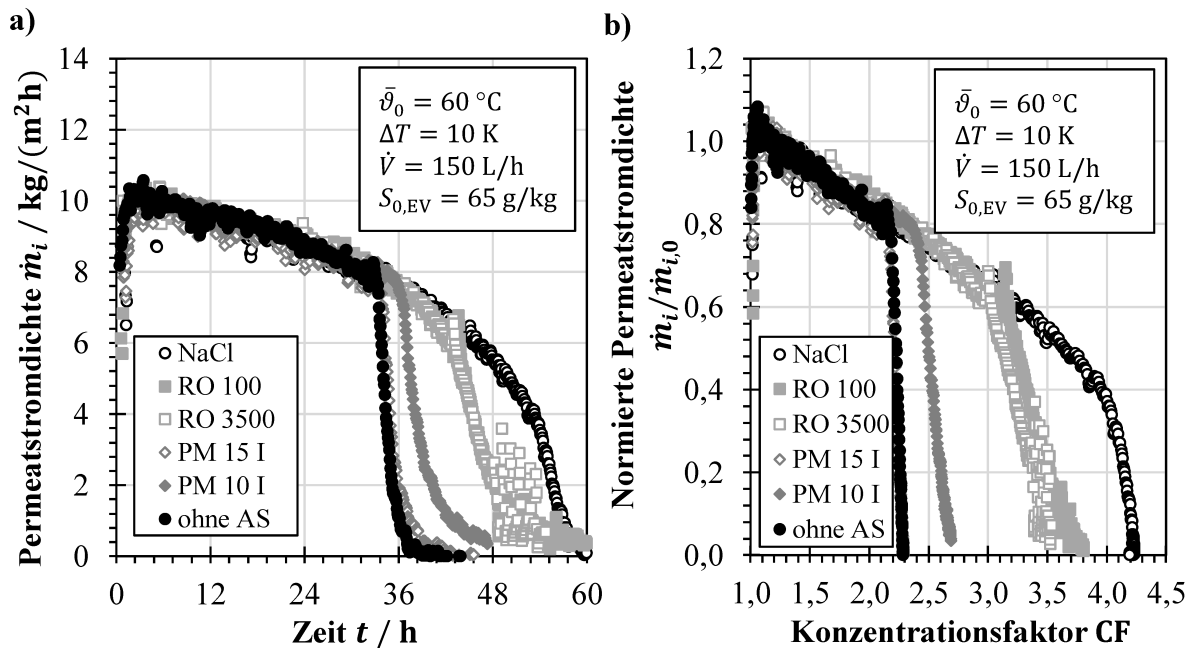


Abbildung 7.36: Verlauf der Permeatstromdichte bzw. der normierten Permeatstromdichte bei der Konzentrierung der NaCl-Lösung und von künstlichem Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg ohne Additiv (ohne AS) und mit verschiedenen Additiven der Sokalan®-Produktreihe bei einer Dosierung von 1,5 mg/kg a) über die Versuchszeit und b) über dem Konzentrationsfaktor.

Nach dem späteren Einsetzen der Ablagerungsbildung mit den RO-Additiven ist auch die Rate der Reduktion der Permeatstromdichte im Vergleich zu PM 15 I und PM 10 I geringer. Dennoch zeigt sich im Vergleich zur Konzentrierung der NaCl-Lösung eine deutliche Abnahme der Permeatstromdichte durch Ablagerungsbildung. Gegenüber den Versuchen mit künstlichen Meerwasserkonzentraten verläuft die Abnahme der Permeatstromdichte der NaCl-Lösung eher konvex und ist maßgeblich durch die Reduktion des Dampfdrucks bei fortschreitender Konzentrierung der Lösung bestimmt.

Abbildung 7.37 zeigt die Massendichten verschiedener Salze auf der Membranoberfläche, die auf Basis der ICP-Elementanalyse berechnet wurden, für die Versuche ohne Additiv und mit den verschiedenen Additiven relativ zur detektierten Massendichte des Natriumchlorids im Belag. Es ist zu erkennen, dass die Massendichte des Calciumsulfats durch die Verwendung der Additive PM 10 I, RO 100 und RO 3500 gegenüber dem Versuch ohne Additiv verringert ist. Auch die Massendichte von CaCO_3 und SrCO_3 ist bei Zugabe aller Additive und insbesondere mit PM 10 I und RO 100 reduziert.

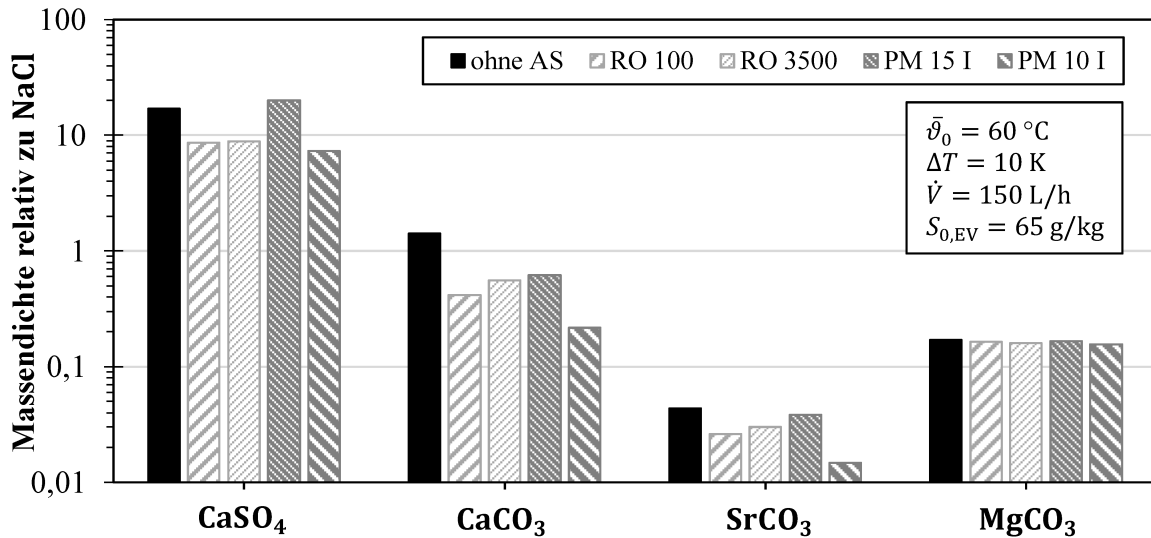


Abbildung 7.37: Massendichte potenziell ausfallender Salze bezogen auf die Massendichte von NaCl im Belag ohne Additiv (ohne AS) und bei Anwendung verschiedener Additive mit einer Konzentration von 1,5 mg/kg.

Die in **Abbildung 7.38** dargestellten SEM-Aufnahmen zeigen die auf der Membran abgelagerte Belagschicht, die unter der Anwendung der verschiedenen Additive entstanden ist.

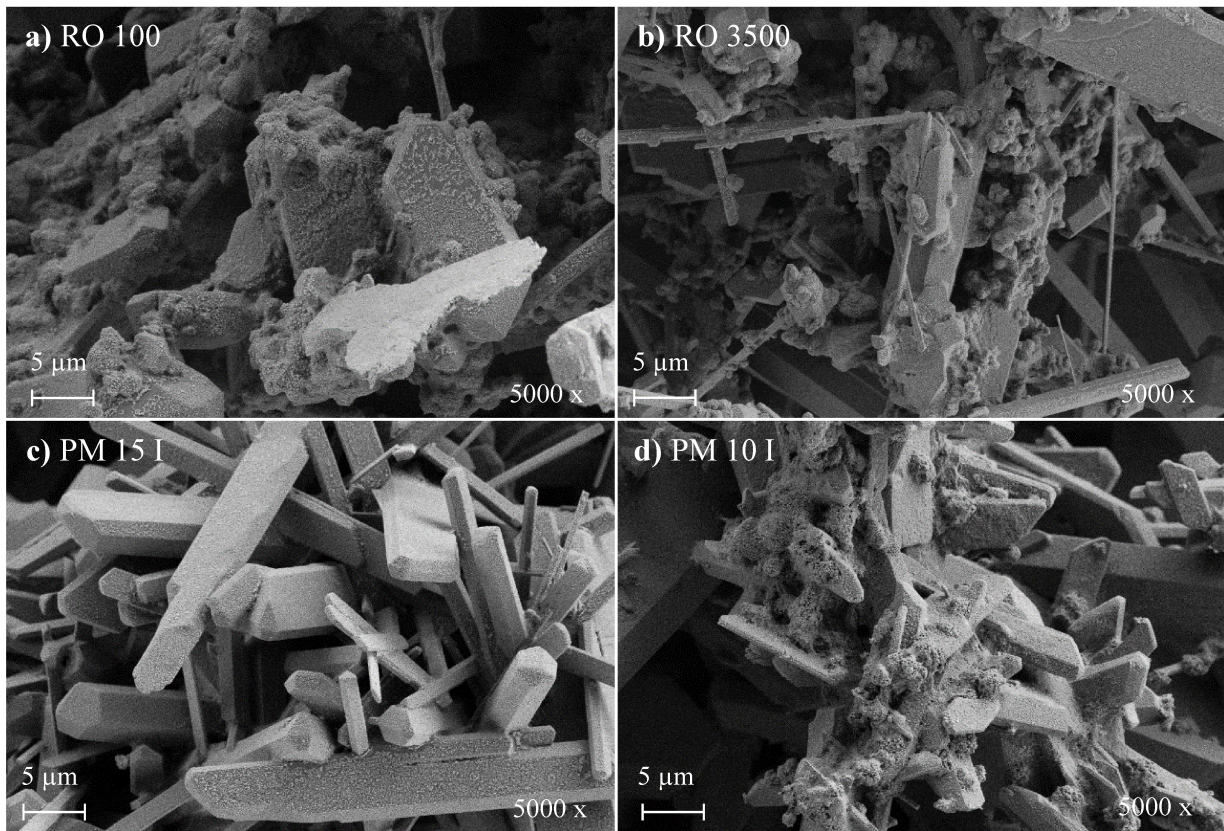


Abbildung 7.38: SEM-Aufnahmen der Belagschicht bei Anwendung der verschiedenen Additive mit einer Konzentration von 1,5 mg/kg: a) RO 100, b) RO 3500, c) PM 15 I und d) PM 10 I.

Neben den einzelnen stabförmigen Kristallen sind insbesondere bei den Additiven PM 10 I, RO 100 und RO 3500 amorphe Strukturen zu erkennen, die an den Einzelkristallen haften und diese miteinander aggregieren. Dagegen weist die Kristallschicht durch die Anwendung des PM 15 I keine visuell festzustellenden Veränderungen auf (vgl. **Abbildung 7.16 b**). Zudem bleiben die Einzelkristalle bei den Additiven PM 10 I, RO 100 und RO 3500 durch die Aggregation vergleichsweise klein.

Abbildung 7.39 a) zeigt den zeitlichen Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 80 g/kg und mit erhöhter Konzentration der Additive von 10 mg/kg. Durch die Erhöhung der Additivkonzentration wirken alle Additive effektiv und verhindern einen signifikanten Abfall der Permeatstromdichte, wie er ohne Additiv nach ca. 30 Stunden eintritt. Dennoch nimmt die Permeatstromdichte stetig ab und läuft gegen 0 aus.

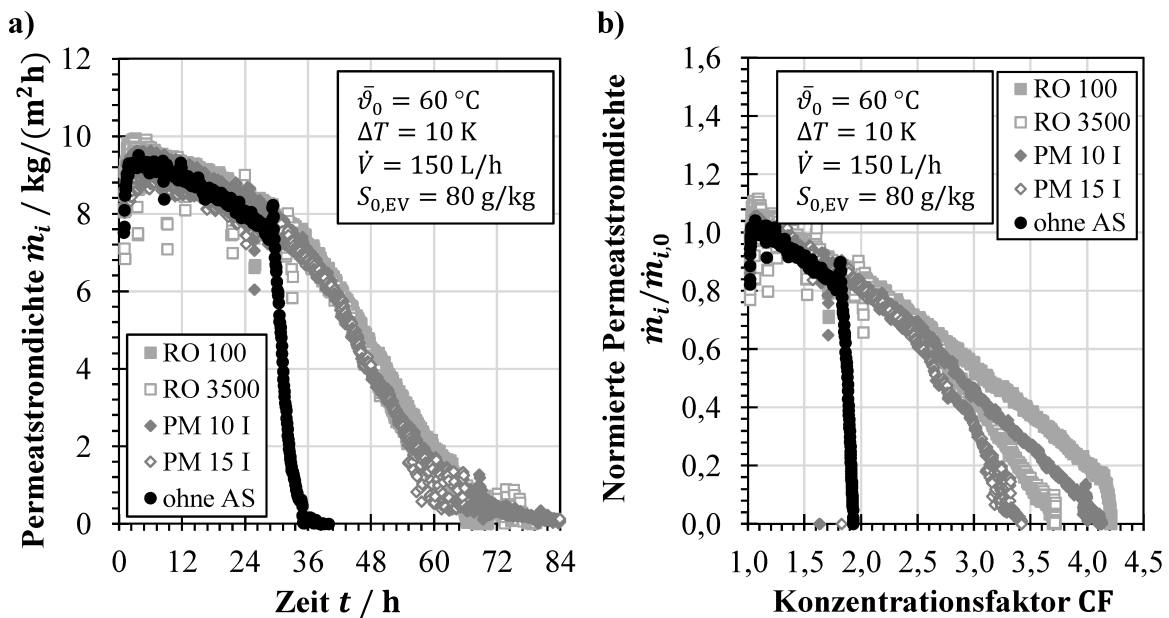


Abbildung 7.39: Verlauf der Permeatstromdichte bzw. der normierten Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von künstlichen Meerwasserkonzentraten mit einem Salzgehalt von 80 g/kg und verschiedenen Additive (AS) der Sokalan®-Produktreihe bei einer Dosierung von 10 mg/kg a) über die Versuchszeit und b) über dem Konzentrationsfaktor.

In **Abbildung 7.39 b)** ist die normierte Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von Meerwasser mit einem anfänglichen Salzgehalt von 80 g/kg und einer Additivkonzentration von 10 mg/kg als Funktion des Konzentrationsfaktors dargestellt. Im Vergleich zum Versuch ohne Additiv wurde bei Verwendung der Additive mit einer Konzentration von 10 mg/kg eine deutlich höhere Endkonzentration des Meerwasserkonzentrats erreicht. So ist ohne Einsatz eines Additivs bereits ab einem Konzentrationsfaktor von CF = 1,8 ein deutlicher Abfall der Permeatstromdichte zu erkennen. Im Vergleich der verschiedenen Additive zeigt wiederum das

RO 100 eine hervorragende Belagverminderung, während das PM 15 I am ehesten eine Verringerung der Permeatstromdichte zulässt. Ferner ist festzustellen, dass durch den Einsatz der Additive die Ablagerungsbildung zwar verzögert werden kann, wodurch eine höhere Endkonzentration erreicht wird, aber dennoch die Ablagerungsbildung ab einer kritischen Konzentration die Permeatstromdichte herabsetzt.

Die Massendichten der potenziell auf der Membranoberfläche ausgefallenen Salze basierend auf der Elementanalyse sind in Relation zur Massendichte von NaCl im Belag in **Abbildung 7.40** dargestellt. Bei einer Dosierung von 10 mg/kg reduzieren alle Additive die Massendichte des Calciumsulfats, wobei die stärkste Reduktion mit PM 10 I und RO 100 beobachtet werden kann. Diese Additive führen zudem zur annähernd vollständigen Vermeidung der CaCO_3 -Bildung. Dagegen zeigt sich keine signifikante Unterdrückung der Kristallisation von strontiumhaltigen Ablagerungen. Im Vergleich aller Additive lässt das PM 15 I erneut die meiste Ablagerungsbildung zu.

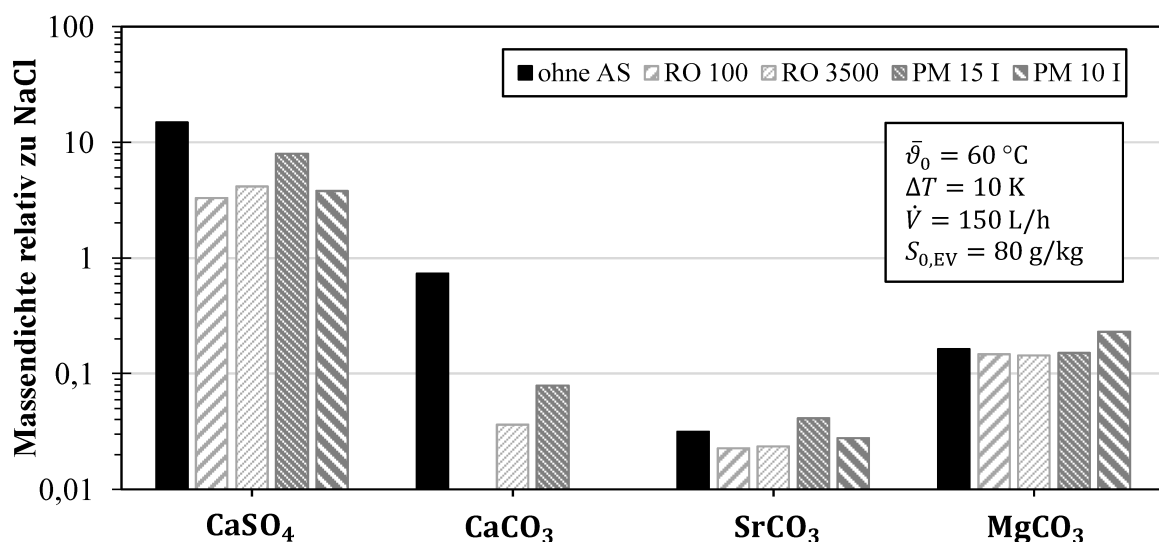


Abbildung 7.40: Massendichte potenziell ausgefallener Salze bezogen auf die Massendichte von NaCl im Belag ohne Additiv (ohne AS) und bei Anwendung verschiedener Additive mit einer Konzentration von 10 mg/kg.

Diskussion

Wie **Abbildung 7.36** zeigt, kann bei Einsatz des Additivs PM 10 I und insbesondere der Additive RO 100 und RO 3500 schon mit geringer Additivkonzentration von 1,5 mg/kg ein höherer Konzentrationsfaktor erreicht werden, bevor die Permeatstromdichte stark abfällt, als ohne Additiv. Dies könnte mit dem Schwelleneffekt der Additive zu erklären sein, der die dem Kristallwachstum vorausgehende Induktionszeit verlängert. Weiterhin ist festzustellen, dass die Rate der Reduktion der Permeatstromdichte für die RO-Additive geringer ist, was auf eine geringere Kristallwachstumsgeschwindigkeit hindeuten könnte.

Neben dem RO 100 wird auch dem RO 3500 eine gute Inhibierung der Kristallbildung zugeschrieben (vgl. Abschnitt 5.2.4), die eine Verzögerung der Ablagerungsbildung bewirken könnte. Zudem wird berichtet, dass insbesondere Polyacrylsäuren bei sehr geringen Konzentrationen effektiv gegen CaSO_4 -Beläge wirken [173, 403–407]. Ferner ist bekannt, dass die optimale Kettenlänge von Polyacrylsäuren zur Minimierung der Ablagerungsbildung von CaSO_4 zwischen 2 und 5 kDa liegt [189, 406–408]. Hasson und Semiat [208] führen dazu aus, dass Polyelektrolyte mit geringerem Molekulargewicht mobiler sind und daher leichter an den Wachstumszentren der Kristalle adsorbieren können, was zu einer Verlängerung der Induktionszeit führt. Allerdings ist die Quantität der Bindungen und damit die Stärke der Adsorption zwischen Additivmolekül und Kristallkeim bei größerem Molekulargewicht erhöht [209], wodurch die aktiven Zentren der Kristallisation eher besetzt bleiben. Es liegt der Schluss nahe, dass das sehr kurzketttige RO 100 eine für die CaSO_4 -Inhibierung optimale Kettenlänge aufweist. Die etwas geringere Effizienz des kurzketttigen RO 3500 könnte zum einen mit einem für diesen Einsatzzweck etwas zu hohen Molekulargewicht zu erklären sein. Zum anderen könnte auch die Modifikation, die die Dispersionswirkung erhöht, für die CaSO_4 -Inhibierung nachteilig wirken [404].

Gleichwohl sind die für Membranprozesse vorgesehenen RO-Additive für ein breites Spektrum an Belagbildnern entwickelt worden, sodass sie neben CaSO_4 auch auf die Ablagerungsbildung von CaCO_3 einwirken können [334, 335], die typischerweise bei der thermischen Meerwasserentsalzung auftritt. So ist auch zu erklären, dass die in **Abbildung 7.37** gezeigte Reduktion der CaCO_3 -Massendichte für alle Additive beobachtet werden kann, während insbesondere für das PM 15 I keine Verringerung der CaSO_4 -Massendichte festgestellt werden konnte, was auf dessen hydrophobe Modifikation zurückzuführen sein könnte [403, 404]. Zudem weist PM 15 I lediglich eine extrem kurze Kettenlänge auf, die für die CaSO_4 -Inhibierung unzureichend sein könnte [209].

Auch das PM 10 I weist eine hydrophobe Modifikation auf, wodurch die relativ geringe Inhibierungseffizienz zu erklären sein könnte [404]. Gegenüber dem PM 15 I beruht der Wirkmechanismus noch stärker auf der Dispersion der Kristalle in der Lösung. Dies könnte insbesondere bei den sehr geringen Fließgeschwindigkeiten der Lösung im Strömungskanal von Vorteil sein. Zudem ist die Kettenlänge des PM 10 I größer als die des PM 15 I. Daneben kann die Effektivität eines Additivs in Lösungen mit geringem pH [208] und hoher Ionenstärke [209] reduziert sein. Somit ist anzunehmen, dass auch die hohe Salinitäts- und Härtestabilität des PM 10 I vorteilhaft auf die Belagverminderung bei der Konzentrierung von Meerwasserkonzentraten wirkt.

Auch die SEM-Aufnahmen in **Abbildung 7.38** zeigen einen Einfluss der Anwendung von RO 100, RO 3500 und PM 10 I auf den Belag, während bei Einsatz von PM 15 I die für Gips typischen nadel- und stäbchenförmigen Einzelkristalle zu beobachten sind. Dies deutet weiter darauf hin, dass die kurzkettigen bzw. sehr kurzkettigen Moleküle ein für die Adsorption auf dem Gipskristall geeignetes Molekulargewicht besitzen, während die extrem kurze Kettenlänge des PM 15 I hierfür nicht ausreichend ist [209, 403]. Weiterhin ist zu erkennen, dass die amorphen Strukturen insbesondere beim RO 100 auf der kurzen Stirnseite der Gipskristalle adsorbieren, während bei RO 3500 und PM 10 I auch die größeren Kristalloberflächen belegt werden. Das RO 100 blockiert somit die Kristallseite mit der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit am effektivsten.

Bei der Konzentrierung des Meerwasserkonzentrats mit einem anfänglichen Salzgehalt von 80 g/kg und erhöhter Additivkonzentration von 10 mg/kg (vgl. **Abbildung 7.39**) wirken alle untersuchten Additive verzögernd auf die Ablagerungsbildung, sodass der signifikante Abfall der Permeatstromdichte nach ca. 30 Stunden ausbleibt. Die kontinuierliche Abnahme der Permeatstromdichte ist dann auf den stetig zunehmenden Salzgehalt bei konstanter treibender Temperaturdifferenz zurückzuführen (vgl. **Abbildung 7.36**). Normiert betrachtet nimmt die Permeatstromdichte bis $CF = 2,5$ ($S \approx 200$ g/kg) linear um ca. 40 % ab. Für RO 100 fällt die Permeatstromdichte mit gleicher Steigung bis $CF \approx 4,1$ ab, worauf folgend eine Ablagerungsbildung einsetzt. Dies könnte mit einem ausgeprägten Schwelleneffekt durch die effektive Inhibierung des RO 100 erklärt werden, wodurch die Belagbildner bis zu sehr hohen Konzentrationen in der Lösung gehalten werden können. Ferner zeigen die anderen Additive eine Ablagerungsbildung ab $CF = 2,5$, die mit einem steileren Abfall der Permeatstromdichte einhergeht. Wiederum kann festgestellt werden, dass PM 15 I weniger wirksam ist als die anderen Additive für diese konzentrierte Salzlauge. Im Vergleich mit dem eher inhibierend wirkenden RO 3500 zeigt das vorwiegend dispergierende PM 10 I eine stärkere Belagverminderung. Dies könnte einerseits durch die hohe Salinitäts- und Härtestabilität, andererseits durch erhöhte Relevanz der Dispersion bei geringen Fließgeschwindigkeiten zu erklären sein.

7.3.2 Einsatz von Reinigungschemikalien

Trotz Maßnahmen zur Verringerung der Ablagerungsbildung kann nach einer gewissen Betriebszeit die Reinigung der Membran erforderlich sein. Die eingesetzten Reinigungsmittel müssen dabei auf die belagbildenden Spezies abgestimmt sein. Da die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Beläge vor allem aus Calciumsulfat und Calciumcarbonat bestehen, wurden deionisiertes Wasser (DI), Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Methansulfonsäure (MSA) für die Untersuchungen ausgewählt.

In den Versuchen wurde eine Trilon B lq.-Lösung (EDTA) mit der Konzentration 50 g/kg eingesetzt, deren effektive Konzentration damit bei 2,00 % (pH > 11) lag. Außerdem wurde eine Lutropur® MSA-Lösung (MSA) mit der Konzentration 25 g/kg (in DI) verwendet, sodass eine Reinigungslösung mit 1,75 % effektiver Konzentration (pH < 2) vorlag. Weiterhin wurde der kombinierte Einsatz von zuerst EDTA und nachfolgend MSA (für jeweils 10 min) mit jeweils anschließendem Spülen mit deionisiertem Wasser evaluiert.

Zur Analyse der Eignung der Reinigungsmittel wurden drei aufeinander folgende Wiederholungen eines Versuchs mit jeweils anschließender Reinigung durchgeführt, wie in Abschnitt 5.2.4 beschrieben.

Abbildung 7.41 zeigt den zeitlichen Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von Meerwasserkonzentrat mit mehreren Reinigungszyklen. Wie bereits zuvor gezeigt, fällt die Permeatstromdichte nach einer moderaten Reduktion abrupt ab. Durch die anschließende Reinigung der Membran konnte wieder eine relativ hohe Permeatstromdichte im folgenden Versuch erreicht werden. Insbesondere nach der ersten MSA-Reinigung war die Permeatstromdichte nahezu vollständig wiederhergestellt (vgl. auch **Abbildung 7.42**), während die Permeatstromdichte nach der Reinigung mit der EDTA-Lösung deutlicher reduziert war, was zu einer längeren Dauer der Konzentrationsphase im folgenden Versuch führte. Außerdem zeigt **Abbildung 7.41**, dass die Ablagerungsbildung nach der DI-Reinigung am schnellsten einsetzt.

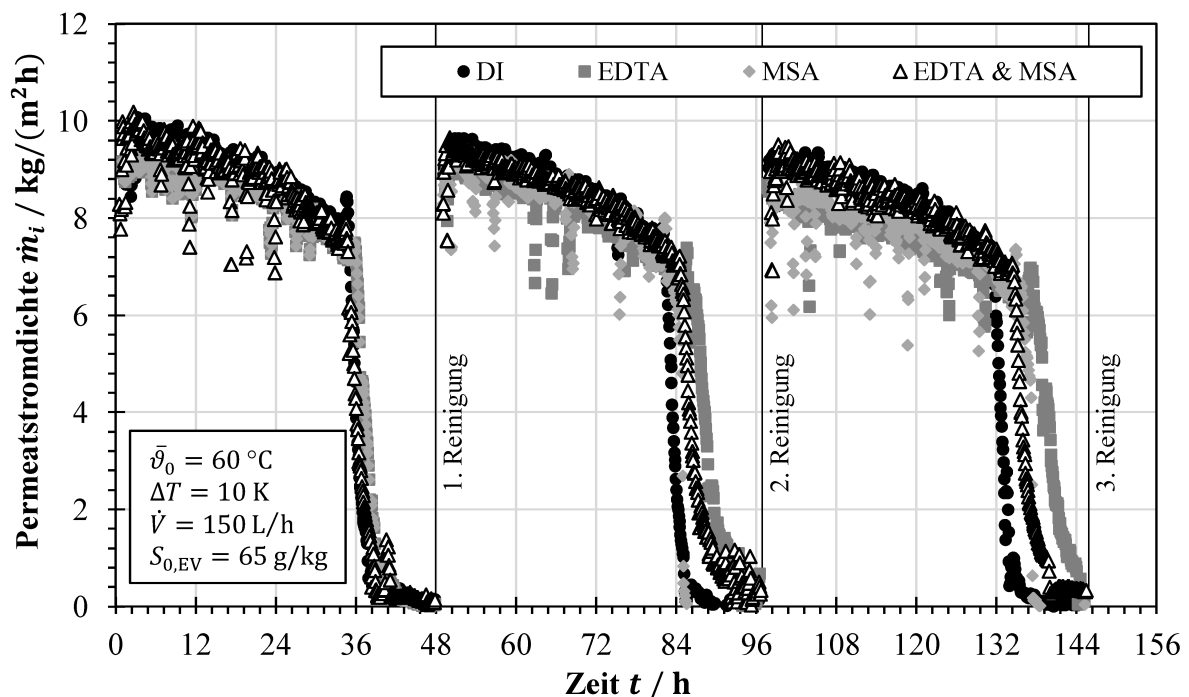


Abbildung 7.41: Zeitlicher Verlauf der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von Meerwasserkonzentrat mit Reinigung nach je 48 h Betriebszeit.

Abbildung 7.42 a) zeigt die jeweils initiale Permeatstromdichte, die mit der sauberen Membran und mit der gereinigten Membran nach der ersten und zweiten Reinigung erreicht wurde. Es ist zu erkennen, dass die Permeatstromdichte im Laufe der Reinigungszyklen abfällt. In **Abbildung 7.42 b)** ist die prozentuale Wiederherstellung der Permeatstromdichte bezogen auf die saubere Membran im Verlauf der Reinigungen für die verschiedenen Reinigungsmittel aufgetragen. Während die erste Reinigung mit MSA zu einer Permeatstromdichte führt, die fast 99 % der Permeatstromdichte der sauberen Membran beträgt, ist die Permeatstromdichte nach der ersten Reinigung mit EDTA am stärksten reduziert. Auch die Reinigung mit DI-Wasser zeigt eine deutlich höhere Reinigungseffektivität als jene mit EDTA. Nach der zweiten EDTA-Reinigung nimmt die initiale Permeatstromdichte weiter in gleichem Maße ab. Zudem ist festzustellen, dass nach der zweiten Reinigung mit MSA eine signifikante Abnahme der initialen Permeatstromdichte und damit der prozentualen Wiederherstellung der Permeatstromdichte eintritt. Die Wiederherstellung der Permeatstromdichte nach der zweiten DI-Reinigung nimmt auch weiter ab, jedoch weniger ausgeprägt. Durch den kombinierten Einsatz von EDTA und MSA kann die Reinigungseffizienz im Vergleich zu DI-Wasser geringfügig gesteigert werden.

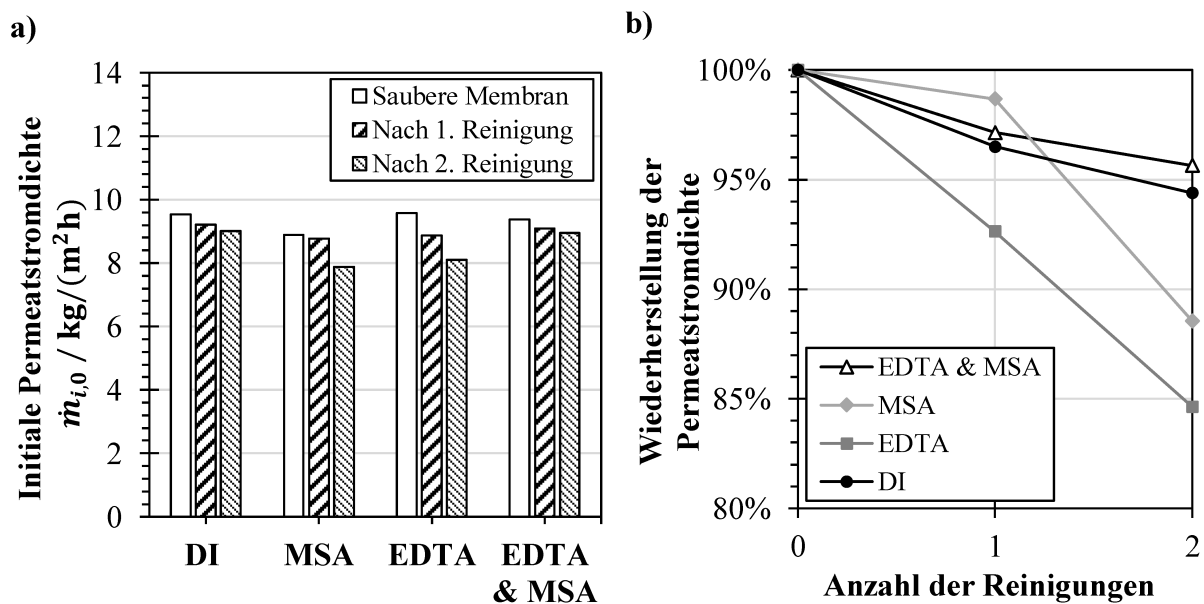


Abbildung 7.42: a) Initiale Permeatstromdichte der sauberen Membran sowie nach dem Einsatz eines Reinigungsmittels, b) Wiederherstellung der Permeatstromdichte über der Anzahl der Reinigungen für verschiedene Reinigungsmittel (Linien dienen zur Führung des Auges).

Die FTIR-Spektren der Membranoberfläche nach der dritten Reinigung sind im Vergleich zum Spektrum der sauberen Membran vor Versuchsbeginn in **Abbildung 7.43** gezeigt. Die saubere Membran weist die für Polyethylen typischen Absorptionsbanden bei 2915, 2848, 1472, 1463, 731 und 718 cm⁻¹ auf.

Nach der dritten Reinigung können neue Absorptionsbanden beobachtet werden. So zeigt sich nach der Reinigung mit DI-Wasser und EDTA neben der Absorption zwischen 1682 und 1616 cm^{-1} insbesondere eine breite und starke Absorptionsbande um 1446 sowie eine weitere bei 853 cm^{-1} . Darüber hinaus ist eine breite Absorptionsbande bei 1115 cm^{-1} mit einer hervorstechenden Absorption bei 1083 cm^{-1} zu beobachten. Das Spektrum der mit DI-Wasser gereinigten Membran weist zudem eine stärkere Absorption bei 3000 bis 3600 cm^{-1} im Vergleich zu EDTA sowie eine zusätzliche Bande bei 668 cm^{-1} auf.

Gegenüber DI und EDTA zeigen die Spektren der mit MSA und mit EDTA & MSA gereinigten Membran viel Ähnlichkeit zum Spektrum der sauberen Membran. Zusätzliche Absorptionsbanden zeigt lediglich die mit MSA gereinigte Membran bei 1617, 1083 und 793 cm^{-1} .

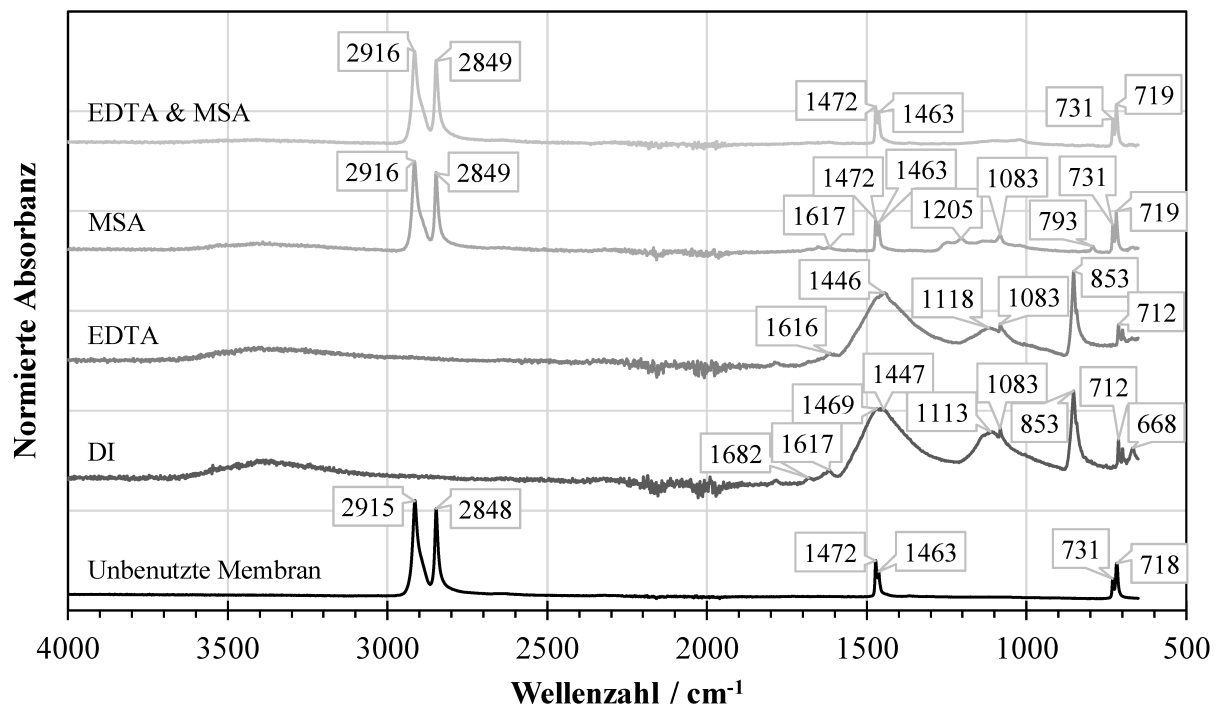


Abbildung 7.43: FTIR-Spektren der sauberen Membran und nach der dritten Reinigung mit den verschiedenen Reinigungsmitteln.

Abbildung 7.44 zeigt SEM-Aufnahmen der Membranoberfläche nach der dritten Reinigung mit den verschiedenen Reinigungsmitteln. Nach der Reinigung mit DI-Wasser sind auf der Membranoberfläche viele unregelmäßige Strukturen zu erkennen (vgl. **Abbildung 7.44 a**). Zum Teil finden sich neben der freien Membranoberfläche auch plättchen- und röschenförmige Kristallstrukturen, die in der Vergrößerung als Aggregate kurzer hexagonaler Stäbchen zu erkennen sind. Die EDTA-Reinigung (vgl. **Abbildung 7.44 b**) lässt auf der Membranoberfläche ebenfalls stäbchenförmige Kristalle auf der Membran zurück, die jedoch im Vergleich zur DI-Reinigung größer und irregulär geformt sind.

Nach der Reinigung mit der MSA-Lösung sind auf der Membranoberfläche einige wenige plättchenförmige Ablagerungen zurückgeblieben, wie in **Abbildung 7.44 c)** dargestellt. Zudem sind in der Vergrößerung der SEM-Aufnahme kleinere stäbchenförmige Kristalle zu sehen. Nach der kombinierten Reinigung mit EDTA & MSA sind nur sehr wenige Ablagerungen auf der sonst sauberen Membranoberfläche erkennbar, wie **Abbildung 7.44 d)** zeigt.

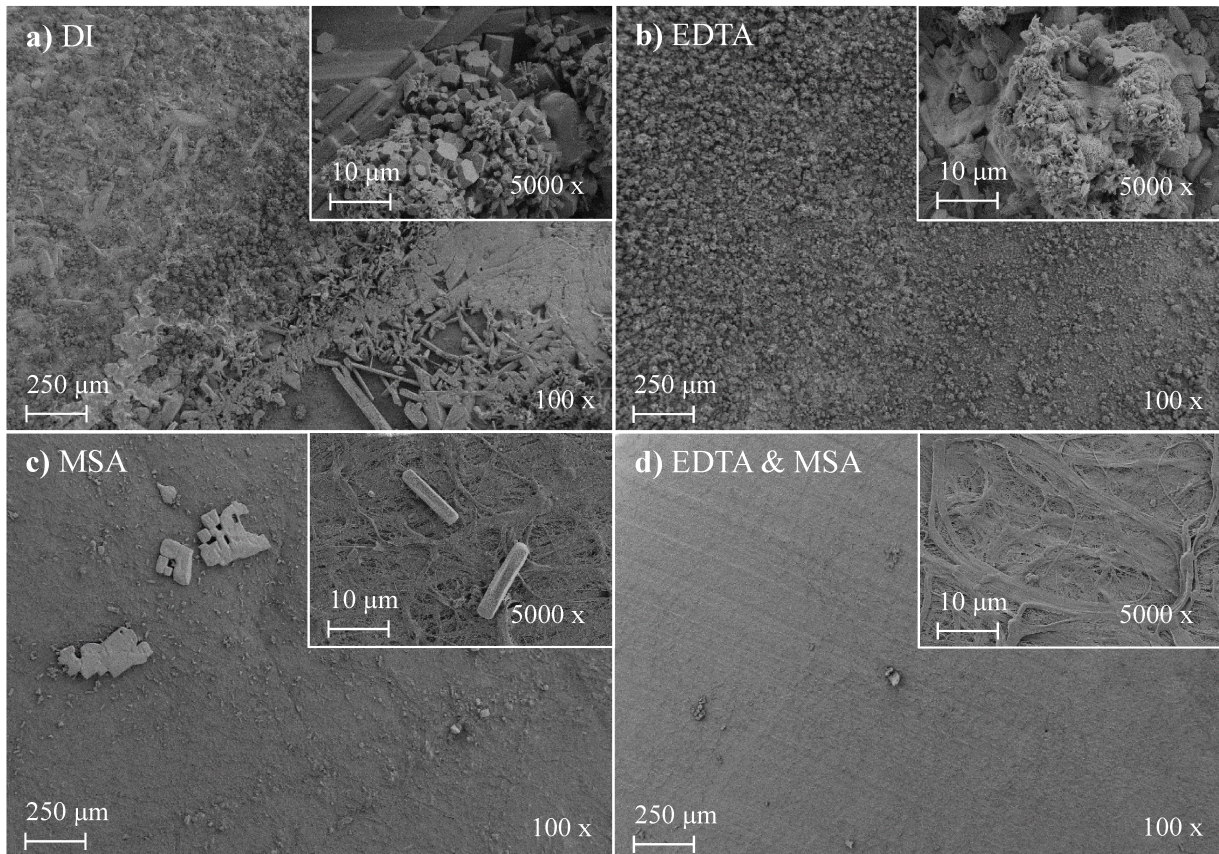


Abbildung 7.44: SEM-Aufnahmen der Membranoberfläche nach der dritten Reinigung mit den verschiedenen Reinigungsmitteln. a) DI, b) EDTA, c) MSA und d) EDTA & MSA.

Diskussion

Ablagerungsbildung und Reinigung müssen immer zusammen betrachtet werden. Wie **Abbildung 7.41** zeigt, ist die Permeatstromdichte nach der Anwendung aller Reinigungsmittel zu einem hohen Anteil wiederhergestellt, obwohl sie zuvor durch die Ablagerungsbildung vollständig versiegt war. Es zeigen sich jedoch Unterschiede beim Einsatz der Reinigungsmittel. So ist die Wiederherstellung der Permeatstromdichte nach der EDTA-Reinigung tendenziell am geringsten (vgl. **Abbildung 7.42**). Weiterhin zeigen die SEM-Aufnahmen in **Abbildung 7.44 b)** nach der dritten Reinigung einen porösen Belag stäbchenförmiger Kristalle auf der Membranoberfläche. Anhand des FTIR-Spektrums (vgl. **Abbildung 7.43**) kann hauptsächlich CaCO_3 in Form von Aragonit (1446 , 1083 , 853 und 712 cm^{-1}) identifiziert werden.

Auch die Reinigung mit DI-Wasser kann die Ablagerungen nicht vollständig entfernen (vgl. **Abbildung 7.44 a**)), wobei ein Belag zurückbleibt, der ebenfalls einen hohen Anteil an Aragonit aufweist. Zudem ist im Vergleich zur EDTA-Reinigung der Anteil des Calciumsulfats (Gips: 1682, 1617, 1113 und 668 cm^{-1}) leicht höher, worauf auch der größere Gehalt an Kristallwasser im FTIR-Spektrum (3600 bis 3200 cm^{-1}) hindeutet. Dies ist mit der Komplexierung der divalenten Ca^{2+} -Kationen durch das EDTA zu erklären, wodurch insbesondere das Calciumsulfat entfernt wurde.

Gegenüber dem DI-Wasser ist die Löslichkeit des Gipses in der EDTA-Lösung durch die Komplexierung erhöht, was dessen Entfernung begünstigt. Daneben können die Ablagerungen des Aragonits weder durch DI-Wasser noch durch die Reinigung mit EDTA wirksam entfernt werden, was auch durch die nochmals erheblich geringere Löslichkeit des Aragonits im Vergleich zum Gips zu begründen ist. Weiterhin benötigt die Reinigung mit EDTA erhöhte pH-Werte, um eine effektive Komplexierung von Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} zu erreichen. Der minimale pH-Wert hierzu liegt zwischen 8 und 10 [341]. Durch einen erhöhten pH-Wert wird jedoch das Carbonatsystem zum CaCO_3 verschoben (vgl. **Abbildung A.1**) und die Löslichkeit des Calciumcarbonats reduziert, was zur Folge hat, dass vorwiegend CaSO_4 gelöst wird. Die vergleichsweise geringe Beeinträchtigung der Permeatstromdichte durch die nach der DI-Reinigung zurückgebliebenen Beläge könnte auf die Porosität der CaCO_3 -Ablagerungen zurückzuführen sein, die die Membranporen nur zu einem geringen Teil bedecken. Zudem führt die teilweise in der Versuchsanlage verbleibende Reinigungslösung im Fall von EDTA zu einer Erhöhung des pH-Wertes des künstlichen Meerwasserkonzentrats in der nachfolgenden Konzentrationsphase, was die Ablagerungsbildung durch CaCO_3 weiter begünstigt. Somit wäre die Ablagerungsbildung durch Calciumcarbonat nach der Reinigung mit EDTA-Lösung möglicherweise sogar verstärkt.

Die Permeatstromdichte wird nach der ersten MSA-Reinigung nahezu wiederhergestellt (vgl. **Abbildung 7.42 b**)). Die zweite Reinigung ist jedoch weniger effektiv. Dies könnte auch durch die in der Versuchsanlage zurückgebliebene Reinigungslösung begründet sein, da diese aufgrund des geringen pH-Wertes den des künstlichen Meerwasserkonzentrats beeinflussen könnte. Ähnlich wie bei einer Vorbehandlung des Speisewassers durch Säurezugabe könnte die Bildung von CaCO_3 nach der ersten Reinigung unterdrückt sein. Dies könnte bei Erreichen der Sättigungskonzentration von CaSO_4 zur Ausfällung des reinen CaSO_4 geführt haben. Hierfür spricht auch der sehr steile Abfall der Permeatstromdichte nach der ersten MSA-Reinigung (vgl. **Abbildung 7.41**). Eine vorwiegend aus weniger säurelöslichem CaSO_4 bestehende Belagschicht erklärt auch, dass die folgende Reinigung mit MSA weniger wirksam ist. Wie die SEM-Aufnahmen in **Abbildung 7.44 c**) zeigen, sind nach der MSA-Reinigung plättchen- und

stäbchenförmige Ablagerungen auf der Membranoberfläche zurückgeblieben. Diese Morphologie deutet ebenfalls auf Anwesenheit von CaSO_4 hin. Dennoch zeigt das FTIR-Spektrum lediglich gering ausgeprägte Absorptionsbanden, die nicht mit der Polyethylenmembran zu erklären wären. So deutet die Absorption bei 1083 cm^{-1} auf die Anwesenheit von Aragonit hin. Auch lassen sich die Absorptionsbanden des Kristallwassers bei 3600 bis 3200 sowie 1617 cm^{-1} beobachten, was auf Gipsrückstände hindeuten könnte (vgl. **Abbildung 7.43**). Eine ausgeprägte Absorption des Sulfats um 1110 cm^{-1} ist jedoch nicht festzustellen, was durch die insgesamt geringe Menge des Belags begründet sein könnte.

Die Permeatstromdichte bezogen auf die initiale Permeatstromdichte der sauberen Membran ist nach der zweiten Reinigung mit EDTA & MSA höher als mit DI-Wasser und deutlich höher als bei alleiniger Anwendung von EDTA bzw. MSA, weil sowohl CaSO_4 als auch CaCO_3 effektiv entfernt werden. Die SEM-Aufnahme (vgl. **Abbildung 7.44 d**) und das FTIR-Spektrum (vgl. **Abbildung 7.43**) lassen nach der dritten kombinierten Reinigung mit EDTA & MSA nur sehr wenige Ablagerungen auf der Membranoberfläche erkennen.

7.4 Fehlerbetrachtung

Im Folgenden werden mögliche Fehlerquellen, die aus dem Versuchsaufbau und der Durchführung der Versuche zur Untersuchung der Ablagerungsbildung sowie deren Minderung und Reinigung resultieren, vorgestellt und diskutiert.

Die Vorbereitung der Lösung ist für die Ablagerungsbildung ein entscheidender Schritt, da ihre Zusammensetzung einen maßgeblichen Einfluss auf den Ablagerungsprozess hat. Im Rahmen der Untersuchungen erfolgte die Einwaage und Auflösung der einzelnen Salze sukzessive in mehreren Schritten, um eine spontane Nukleation während der Vorbereitung zu verhindern. Der Fehler der Einwaage ist durch die hohe Genauigkeit der Waagen sehr gering ($\leq 0,1\%$). Ferner können Verunreinigungen der Salze nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Reinheit der verwendeten Chemikalien betrug jedoch stets Analysequalität (p. a., ACS, $\geq 99\%$). Auch bei der Handhabung, wie dem Ansetzen sowie der Belüftung der Lösung, wäre eine Kontamination der Lösung prinzipiell möglich. Die Belüftung der Lösung ist für das Carbonatsystem relevant, da sich erst mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen der gelösten Kohlensäure, den Hydrogencarbonat- und Carbonatspezies und dem Kohlenstoffdioxid in der Umgebungsluft einstellt. Da sich dieses Gleichgewicht auf den pH-Wert auswirkt, ist der pH-Wert ein geeigneter Kontrollparameter zum einen für die Güte der Belüftung und zum anderen für die metastabile Übersättigung. In den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, die mit Meerwasserkonzentraten durchgeführt wurden, betrug der pH-Wert der Versuchslösung vor Beginn des Experiments stets zwischen 8,2 und 8,3.

Da der Permeatsammelbehälter (vgl. T3 in **Abbildung 5.1**) aufgrund der Versuchsanordnung zur Atmosphäre hin offen sein muss, könnte es potenziell zu Verdunstung des Permeats in die Umgebungsluft und damit zu einer Minderbestimmung der Permeatstromdichte gekommen sein. Dieser Fehler der Permeatstromdichte konnte durch Beobachtungen auf $\Delta \dot{m}_i \leq 0,07 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ geschätzt werden und liegt somit deutlich unterhalb der typischen Messabweichung von $\leq \pm 0,36 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ (vgl. Abschnitt 5.2.3). Während der Versuchslaufzeit ($< 48 \text{ h}$) kann der Fehler der Verdunstung hinsichtlich der Konzentration der Versuchslösung $< 1 \%$ geschätzt werden.

Weiterhin wurde für die Versuchsdurchführung festgelegt, dass das Experiment nach dem Erliegen des Stofftransportprozesses $\dot{m}_i \rightarrow 0 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ durch die Ablagerungsbildung beendet wird. Dennoch beruht dieses Kriterium tendenziell auf einer subjektiven Einschätzung. Es ist jedoch besser, den Ablagerungsverlauf bei unterschiedlichen Prozessbedingungen vergleichbar zu machen als ein etwaiges festes Zeitintervall anzunehmen, da die Prozessbedingungen die Höhe der Permeatstromdichte und damit die Konzentrierung der Lösung stark beeinflussen können.

Neben der Lösungsvorbereitung und der Versuchsdurchführung kann es auch bei der Analyse des Belags zu potenziellen Fehlern kommen. Nach dem Ausbau aus dem Membranmodul wurden die Membranen zunächst an der Umgebungsluft getrocknet. Dies führte dazu, dass Salze beim Verdunsten des Wassers aus der Versuchslösung nach Versuchsende auf der Membran zurückblieben. So wurde beispielsweise Natriumchlorid im Belag nachgewiesen, das aufgrund der hohen Löslichkeit nicht durch Kristallisation während des Versuches auf der Membranoberfläche abgelagert worden sein konnte. Daher wurde die Verdunstung der Versuchslösung auf der Membran nach Versuchsende in der Auswertung berücksichtigt, in dem die Massendichten der belagbildenden Salze auf die Massendichte von Natriumchlorid im Belag bezogen wurden.

Ferner wurde die Belagzusammensetzung auch mittels Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie untersucht. In der angewandten Form ist die FTIR-ATR eine Methode der Oberflächenanalyse, da die evaneszente Welle lediglich eine begrenzte Eindringtiefe (typischerweise $< 1 \mu\text{m}$) hat. Daher könnte es durch Inhomogenitäten der Belagschicht potenziell zu einer nichtrepräsentativen Messung kommen. Die Beprobung der Oberfläche mit dem anhaftenden Belag und die Beprobung eines zuvor von der Membran mechanisch abgelösten und zerkleinerten Belags haben jedoch vergleichbare Messergebnisse ergeben. Auch wurden keine Unterschiede der Belagzusammensetzung in der räumlichen Verteilung festgestellt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz der Membrandestillation für die Meerwasserentsalzung zur Versorgung der Menschheit mit sauberem Brauch- und Prozesswasser ist insbesondere in Kombination mit konventionellen Entsalzungsanlagen und mit regenerativen Energien, wie Solarenergie, sowie mit Abwärmenutzung interessant. Daneben wird die Membrandestillation als vielversprechendes Verfahren für die Konzentrierung stark salzhaltiger Wässer gesehen, um die Sole aus Meerwasserentsalzungsanlagen oder salzhaltige Abwässer aus Industrieanlagen zu konzentrieren, sodass das Flüssigkeitsvolumen reduziert (*Zero Liquid Discharge*), Wasser für den Gebrauch zurückgewonnen und bei Bedarf die Gewinnung von wertvollen Rohstoffen aus dem Konzentrat ermöglicht wird.

Die Modellierung und Simulation des gekoppelten Wärme- und Stofftransports im Membrandestillationsprozess erfordert eine bessere Kenntnis des Wärmeübergangs, insbesondere bei Verwendung von Abstandshaltern in den Strömungskanälen von Modulen mit Flachmembranen. Die für den Wärmeübergang in der Membrandestillation bisher verwendeten Korrelationen liefern stark variierende Nußelt-Zahlen, die sich um bis zu einer Größenordnung unterscheiden. Als eines der größten Hindernisse für die großtechnische Umsetzung der Membrandestillation wird zudem die Ablagerungsbildung auf der Membranoberfläche gesehen, die bei der Konzentrierung von stark salzhaltigen Wässern insbesondere durch Kristallisation von gelösten Salzen auftreten und den Membrandestillationsprozess stark beeinträchtigen kann. Der Einfluss der Prozessparameter auf die Ablagerungsbildung und die Auswirkungen der Ablagerungsbildung auf den Membrandestillationsprozess wurden bisher wenig untersucht. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Wissensdefizite in der Wärmeübertragung sowie in der Ablagerungsbildung und ihrer Verminderung in der Membrandestillation für die Konzentrierung von Meerwasser zu beheben.

In der vorliegenden Arbeit wurden Prozessmodelle für die Direktkontakt- und Luftspaltmembrandestillation auf Basis bekannter Ansätze zum gekoppelten Wärme- und Stofftransport in Matlab R2019a implementiert, weiterentwickelt und erweitert. Um den Wärmeübergang in den engen Strömungskanälen, die mit Abstandshaltern ausgestattet sind, adäquat beschreiben zu können, wurde der Wärmedurchgang in einem Plattenmodul experimentell ermittelt. Zahlreiche Versuche wurden mit Natriumchloridlösungen in einem weiten Bereich von Salzgehalten zwischen 1 g/kg und 95 g/kg und Temperaturen zwischen 30 °C und 80 °C durchgeführt. Die Auswertung der Versuche ergab hohe Wärmeübergangskoeffizienten im Bereich von 1500 bis 8300 W/(m²K) bei relativ niedrigen Reynoldszahlen zwischen 100 und 1500, was den Einfluss der Abstandshalter auf den Wärmeübergang deutlich zeigt. Eine neue

empirische Korrelation für die Nußelt-Zahl wurde abgeleitet, die für $100 < Re < 1500$ und $2 < Pr < 7$ gültig ist und die experimentellen Daten mit einer Abweichung von $\leq 10\%$ wiedergibt.

Neben der Wärmeleitung trägt der Stofftransport von Wasserdampf maßgeblich zum Wärmetransport durch die Membran bei. Die Beschreibung des Stofftransports innerhalb der mikroporösen Membran basiert hierbei auf dem Dusty-Gas-Modell, wobei neben der molekularen und der Knudsen-Diffusion auch der viskose Stofftransportmechanismus betrachtet wurde. Die Simulationsrechnungen wurden in einem weiten Temperaturbereich mit diversen treibenden Temperaturdifferenzen und unter Variation der Strömungsgeschwindigkeit anhand von experimentellen Untersuchungen in der Membrandestillationsanlage mit einer hydrophoben mikroporösen Membran aus Polytetrafluorethylen validiert.

Ein Vergleich der Direktkontakt- und Luftspaltverfahrensvarianten zeigt, dass der Luftspalt zur Verringerung des Stofftransportes führt, jedoch die Temperaturpolarisation verringert und damit die Ausnutzung der thermischen Energie verbessert, da der Anteil der Wärmeleitung verringert wird. Ferner lassen die Ergebnisse erkennen, dass in der Luftspaltvariante der viskose Transportmechanismus insbesondere bei höheren Volumenströmen deutlich zum Stofftransport beiträgt, während er in der Direktkontaktvariante einen untergeordneten Einfluss hat.

In großtechnischen Membranmodulen unterliegen die Flüssigkeitsströme einer erheblichen Änderung der Temperatur. Zudem führt der Stofftransport zur Konzentrierung der Lösung. Gleichzeitig tritt ein nicht zu vernachlässigender Druckverlust bei Durchströmung der Strömungskanäle auf. Dies führt zu lokal variierenden Wärme- und Massenstromdichten. Auf Grundlage der Berechnung der Temperaturen und Konzentrationen sowohl im Kern der Strömung als auch an der Membranoberfläche wurde der lokale Sättigungszustand verschiedener belagbildender Salze und damit ihre Neigung zur Ablagerungsbildung entlang des Strömungsweges in einem großtechnischen Modul untersucht. Hierzu wurde die Software PHREEQC, die für hydrogeochemische Berechnungen entwickelt wurde, mit dem Prozessmodell verknüpft. So wurde festgestellt, dass insbesondere am Moduleingang die höchste Übersättigung der Salze vorliegt. Für nahezu alle betrachteten Salze war der Sättigungsindex an der Membranoberfläche höher als in der Kernströmung, was auf einen größeren Einfluss der Konzentrationspolarisation im Vergleich zur Temperaturpolarisation hindeutet.

Weiterhin wurden verschiedene Einflüsse der Ablagerungsbildung auf den Membrandestillationsprozess im Modell berücksichtigt. Dazu wurde die Konzentrationspolarisation, d. h. die Konzentrationserhöhung nichtflüchtiger gelöster Bestandteile der Zulauflösung an der Membranoberfläche, mit der Ablagerungsbildung verknüpft. Auf Basis von theoretischen Betrachtungen wurde ein Ausdruck für die Konzentration an der Grenzfläche zwischen sich

bildender Belagschicht und Zulauflösung abgeleitet. Berechnungen unter Verwendung von Parametern der Kristallisationskinetik aus der Literatur zeigen, dass die Kristallisation in der Membrandestillation maßgeblich durch den Stofftransport limitiert ist. Dennoch liegt nahe, dass die Hydrophobizität von Polymermembranen dem teilweise entgegenwirkt.

Ferner wurde der Einfluss der Belagschicht auf die Permeatstromdichte untersucht. Dazu wurde das Prozessmodell mit zusätzlichen Wärme- und Stofftransportwiderständen für die Belagschicht auf der Membranoberfläche erweitert. Simulationsergebnisse zeigen, dass der Widerstand der Belagschicht bei geringen Volumenströmen zu einer vergleichsweise starken Verringerung der Permeatstromdichte führt. Zudem wurde festgestellt, dass die Belagschicht den Direktkontaktprozess stärker beeinträchtigt als die Luftspaltvariante.

Die Einflüsse der Prozessparameter auf die Ablagerungsbildung und die Auswirkungen der Ablagerungsbildung auf den Prozess wurden in der Membrandestillationsanlage in der Direktkontaktkonfiguration mit einer Polyethylen-Membran systematisch untersucht. Hierzu wurde künstliches Meerwasserkonzentrat mit einem Salzgehalt von mindestens 65 g/kg verwendet, um die aus einer Verdampfer- oder Umkehrosmoseanlage austretende Sole abzubilden, die mit dem Membrandestillationsverfahren weiter aufkonzentriert wird. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Temperaturen, treibenden Temperaturdifferenzen sowie Volumenströmen und Salzgehalten wurde festgestellt, dass mit der fortwährenden Konzentrierung der Lösung zunächst eine stetige Abnahme der Permeatstromdichte einhergeht. Dies ist eine direkte Folge der Zunahme der Lösungskonzentration, die sich neben weiteren thermophysikalischen Eigenschaften auf den Sättigungsdruck des Wasserdampfes und damit auf die Prozesstriebkraft nachteilig auswirkt. Ab einem gewissen Zeitpunkt, der von den Prozessparametern abhängt, erfolgt eine drastische Abnahme der Permeatstromdichte. Der starke Abfall der Permeatstromdichte erfolgt nach Überschreiten der Sättigungskonzentration von Calciumsulfat in Form von Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Daher wird der drastische Abfall der Permeatstromdichte maßgeblich auf die Ablagerungsbildung von Calciumsulfat zurückgeführt, was ebenfalls durch die Analyse des Belags mit Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie, optischer Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasmas sowie Röntgendiffraktion und Rasterelektronenmikroskopie bestätigt werden konnte. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich Calciumcarbonat in Form von Aragonit (CaCO_3) durch heterogene Keimbildung und Kristallwachstum direkt auf der Membran bildet, bevor die Sättigung des Calciumsulfats erreicht ist. Dies fördert im Weiteren die Entstehung eines Mischbelags durch das Aufwachsen der Gipskristalle auf den Aragonitkristallen, welche als Nukleationszentren dienen.

Ferner wurde die Minderung der Ablagerungsbildung durch Einsatz verschiedener Additive, die auch in Verdampfer- und Umkehrosmoseanlagen zur Meerwasserentsalzung verwendet werden, in der Membrandestillationsanlage in der Direktkontaktkonfiguration untersucht. In Versuchen zur Aufkonzentrierung von Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 65 g/kg konnte die Ablagerungsbildung bereits mit einer geringen Additivkonzentration von 1,5 mg/kg maßgeblich reduziert werden. Die Additive zeigten deutliche Unterschiede in ihrer Wirksamkeit. Insbesondere die vorwiegend inhibierend wirkenden Additive, die in der Umkehrosmose eingesetzt werden, zeigten positive Auswirkungen. Die Ablagerungsbildung konnte deutlich verzögert werden, wodurch eine Erhöhung der Endkonzentration der Lösung erreicht wurde. In Versuchen mit Meerwasserkonzentrat mit einem anfänglichen Salzgehalt von 80 g/kg wurde jedoch festgestellt, dass die Additive auch mit erhöhter Konzentration von 10 mg/kg die Kristallisation nicht komplett unterdrücken konnten. Ablagerungsbildung trat ab einer kritischen Konzentration ein, was die Anwendung von Reinigungsmaßnahmen notwendig macht.

Daher wurde eine zyklische Reinigung der Membran nach massiver Ablagerungsbildung und Versiegen der Permeatstromdichte bei der Konzentrierung von Meerwasserkonzentrat in der Membrandestillationsanlage untersucht. Die Wirksamkeit von deionisiertem Wasser, Ethylendiamintetraacetatlösung, verdünnter Methansulfonsäure und einer Kombination von Ethylendiamintetraacetatlösung und verdünnter Methansulfonsäure zur Entfernung der Beläge wurde verglichen. Die Permeatstromdichte bezogen auf die anfängliche Permeatstromdichte der sauberen Membran war nach der zweiten Reinigung mit Ethylendiamintetraacetat in Kombination mit Methansulfonsäure mit rund 96 % höher als bei Einsatz von deionisiertem Wasser und deutlich höher als bei alleiniger Anwendung von Ethylendiamintetraacetatlösung bzw. Methansulfonsäure, weil sowohl CaSO_4 als auch CaCO_3 effektiv von der Membran entfernt wurden, was mit Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen wurde. Bei der Reinigung mit deionisiertem Wasser und mit Ethylendiamintetraacetat blieben jedoch Calciumcarbonat-Kristalle und bei der Reinigung mit Methansulfonsäure Calciumsulfat-Ablagerungen auf der Membran zurück, die im weiteren Verlauf akkumulierten.

In zukünftigen Untersuchungen sollten Langzeitversuche mit konstanter Eintrittskonzentration durchgeführt werden. Im Gegensatz zur fortwährenden Konzentrierung könnte hierdurch auch ein potenzieller Einfluss der Calciumcarbonat-Ablagerungen eruiert werden. Zudem erscheint die weitere Durchführung und Analyse von Versuchen zur Ablagerungsbildung im Luftspalt-

verfahren wertvoll. Da hierin bei gleichen Prozessbedingungen eine niedrigere Permeatstromdichte vorliegt, ist anzunehmen, dass die Konzentrationspolarisation entsprechend geringer ausgeprägt ist.

Ferner sollte die Modellierung des Wärme- und Stofftransports für andere Verfahrensvarianten detaillierter betrachtet werden. Dabei wäre insbesondere die Berücksichtigung eines erzeugten Unterdrucks auf der Permeatseite interessant, um so die Prozesscharakteristika der Vakuummembrandestillation sowie der vakuumgestützten Luftspaltmembrandestillation abzubilden.

Auch bedürfen die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modellansätze der Ablagerungsbeeinflussten Konzentrationspolarisation sowie der Verringerung der Wärme- und Massenstromdichte durch zusätzliche Transportwiderstände einer Validierung.

Der Einfluss der Membranoberflächeneigenschaften auf die Ablagerungsbildung, insbesondere die Nukleation an der hydrophoben, mikroporösen Membran ist weitgehend unbekannt und sollte in zukünftigen Untersuchungen beleuchtet werden. Weiterhin wäre es interessant zu untersuchen, ob eine gezielte Modifikation der Membranoberfläche die Ablagerungsbildung reduzieren kann und welche Synergien durch den kombinierten Einsatz von modifizierten Membranen und Additiven für die Verminderung der Ablagerungsbildung erzielt werden können.

Anhang

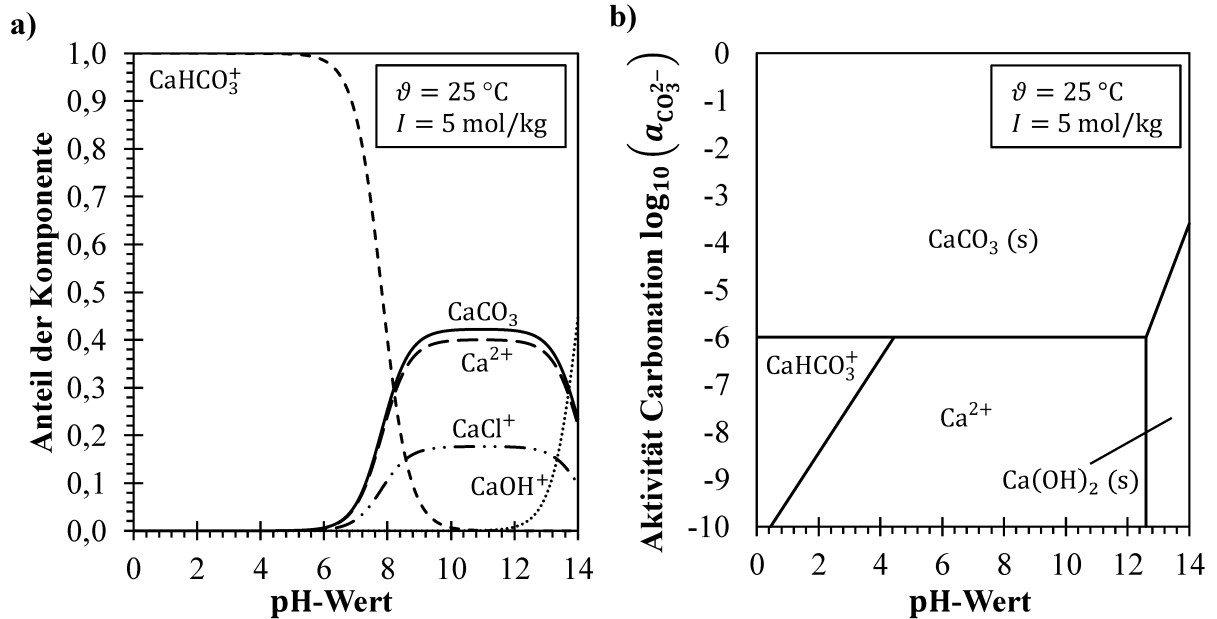


Abbildung A.1: Lösungsgleichgewicht von Calciumcarbonat in konzentrierter NaCl-Lösung berechnet mittels Hydra & Medusa nach Ingri et al. [409, 410].

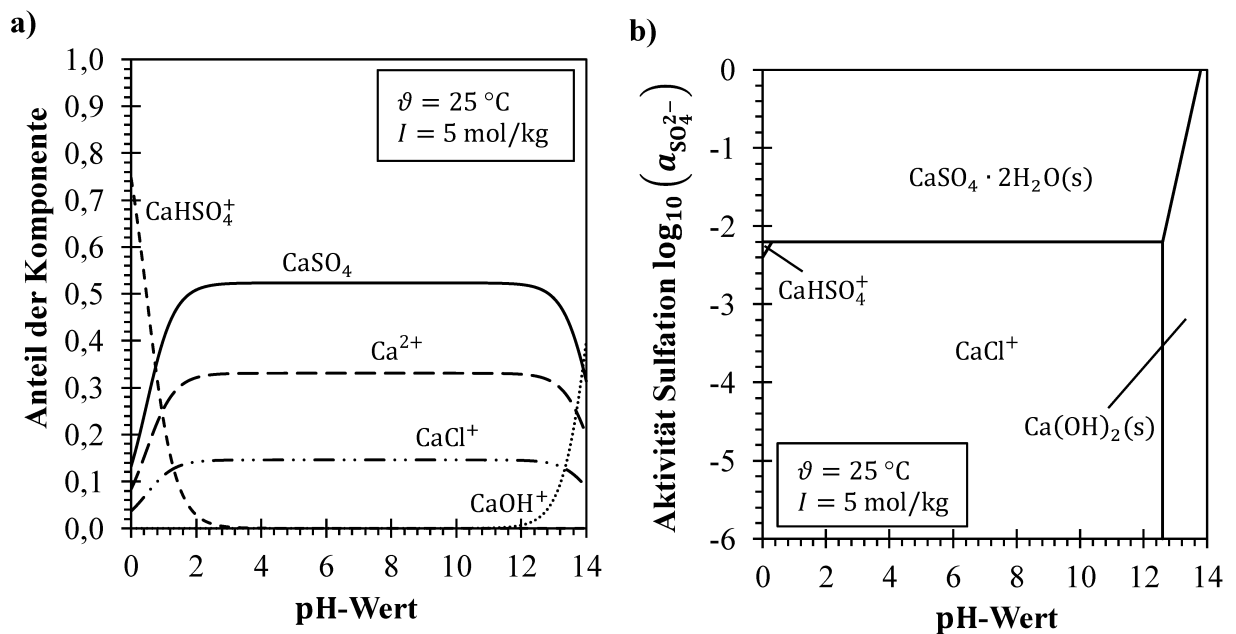


Abbildung A.2: Lösungsgleichgewicht von Calciumsulfat in konzentrierter NaCl-Lösung berechnet mittels Hydra & Medusa nach Ingri et al. [409, 410].

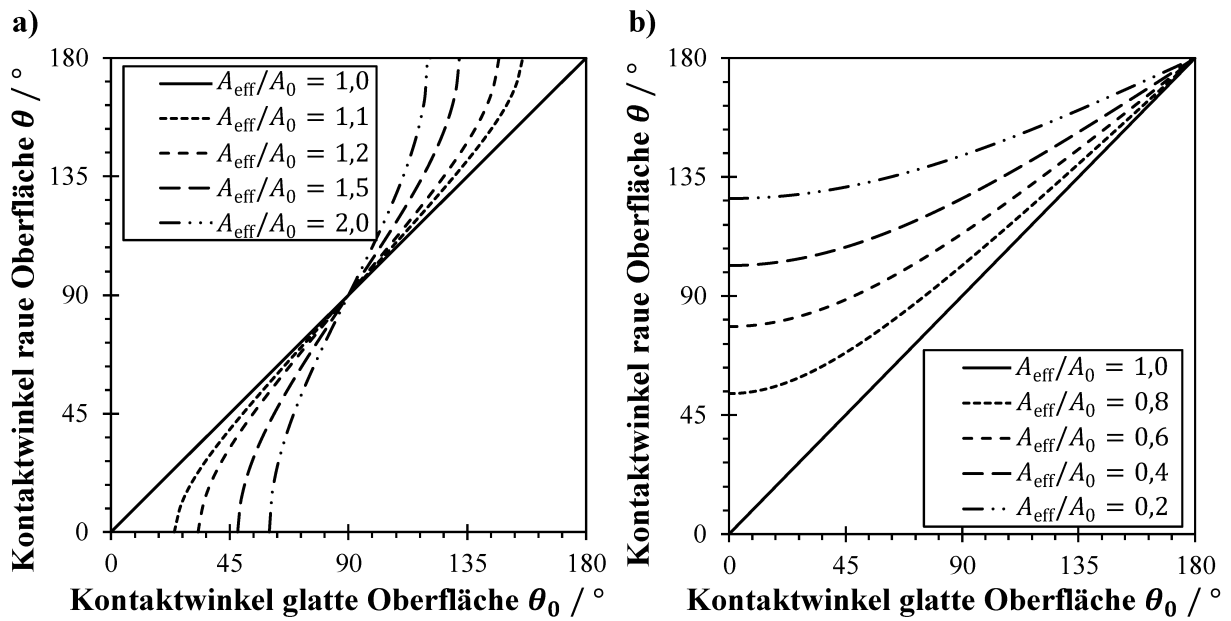


Abbildung A.3: Einfluss der Rauheit auf den Kontaktwinkel nach a) Wenzel [177] und b) Cassie-Baxter [178].

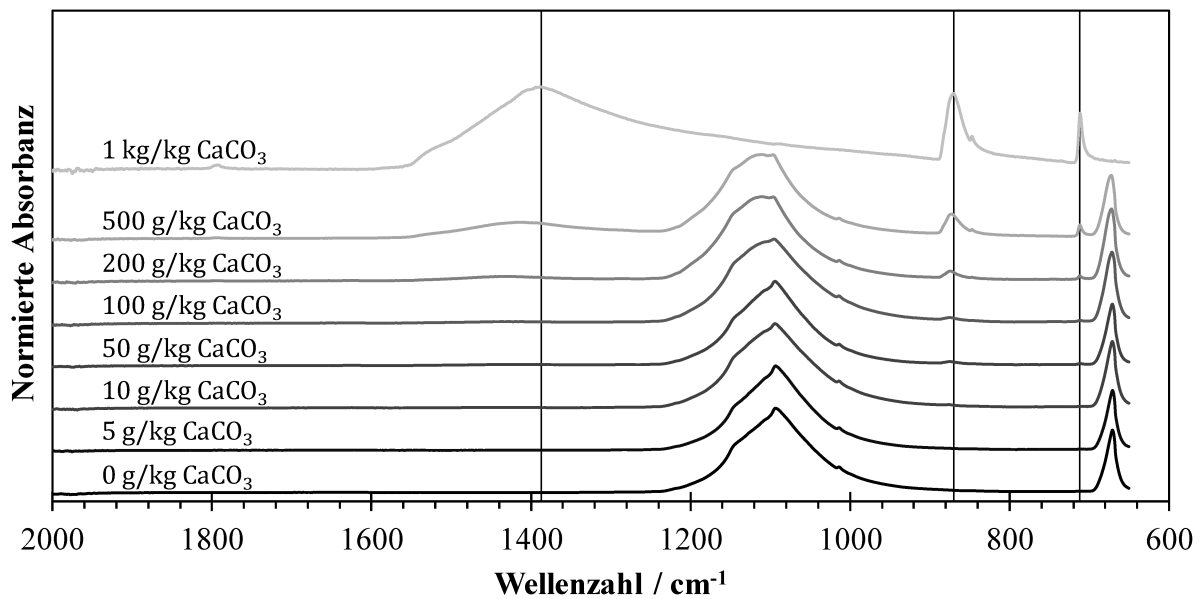


Abbildung A.4: FTIR-Spektren von Mineralmischungen für verschiedene Massengehalte Calciumcarbonat in Calciumsulfat.

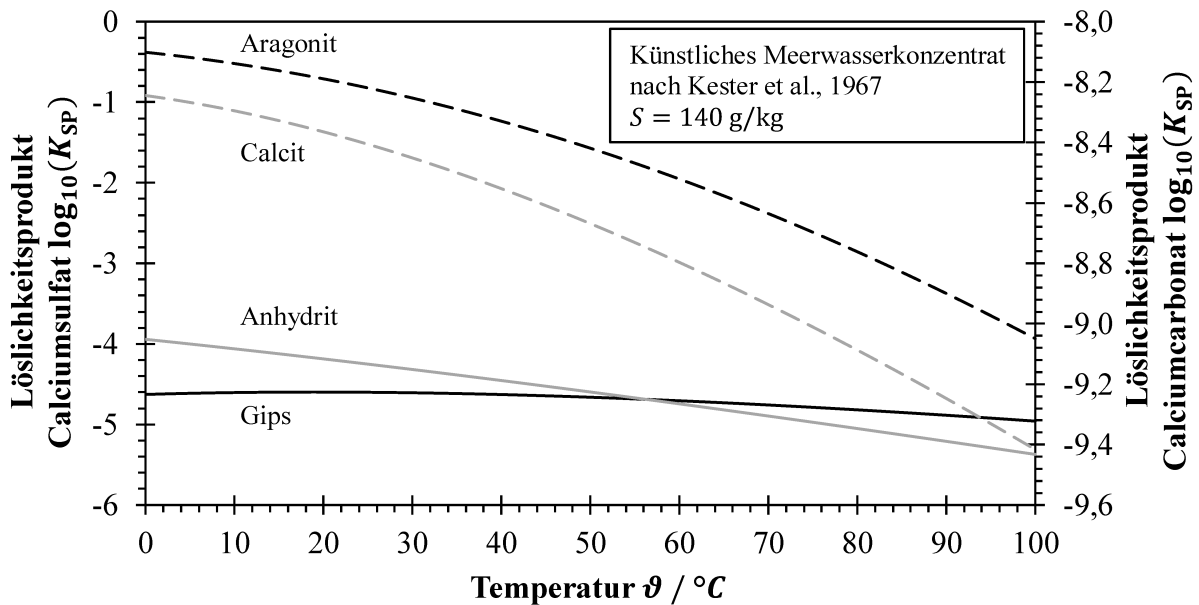


Abbildung A.5: Mittels PHREEQC berechnete Löslichkeit von Calciumsulfat und Calciumcarbonat in künstlichem Meerwasserkonzentrat.

Tabelle A.1: Grundformen der empirischen Gleichungen für die Nußelt-Zahl ohne Modifikationen für Viskositätsänderungen oder Eintrittslängen, die bei der MD-Modellierung verwendet werden.

Korrelationsgleichung	Anwendung in MD-Modellierung	Quelle
$\overline{Nu} = 0,097 Re^{0,73} Pr^{0,13}$	(A.1) Laminar, flach/tubulär (lumenseitig)	[14, 40, 81, 174, 254, 292]
$\overline{Nu} = 0,152 Re^{0,695} Pr^{0,333}$	(A.2) Flach, experimentell ermittelt für symmetrische Abstandshalter (Dicke 2,0 mm)	[37]
$\overline{Nu} = 0,162 Re^{0,656} Pr^{0,333}$	(A.3) Flach, experimentell ermittelt für symmetrische Abstandshalter (Dicke 3,2 mm)	[37]
$\overline{Nu} = 0,15 Re^{0,333} Pr^{0,43} Gr^{0,1}$	(A.4) Laminar, flach	[254]
$\overline{Nu} = 0,298 Re^{0,646} Pr^{0,316}$	(A.5) Laminar, flach/tubulär (lumenseitig)	[44, 174, 254, 411]
$\overline{Nu} = 0,430 Re^{0,591} Pr^{0,303}$	(A.6) Laminar, flach	[254]
$\overline{Nu} = 0,664 Re^{0,5} Pr^{0,333}$	(A.7) Laminar, $1 < Pr < 10$, flach, Abstandshalter führt nicht zu einer Änderung der Strömungsrichtung	[351, 412, 413]
$\overline{Nu} = 0,664 Re^{0,5} Pr^{0,333} (d_h/L)^{0,5}$	(A.8) Laminar, flach Flach, Abstandshalter bewirkt eine Änderung der Strömungsrichtung, Übergang zu voll entwickelter Turbulenz	[254, 267]
$\overline{Nu} = 0,644 f_{Sp} Re^{0,5} Pr^{0,333} (2 d_h/l_{Sp})^{0,5}$	(A.9) $f_{Sp} = 1,654 (d_f/\delta_{Sp})^{-0,039} \epsilon_{Sp}^{0,75} (\sin(\phi/2))^{0,086}$ l_{Sp} Maschenweite; d_f Filamentdurchmesser; δ_{Sp} Dicke; ϵ_{Sp} Porosität; ϕ Winkel zwischen Filamenten	[37, 40, 50, 81, 267, 414]
$\overline{Nu} = 0,74 Re^{0,2} (Gr \cdot Pr)^{0,1} Pr^{0,2}$	(A.10) Laminar, flach	[44, 254, 411]
$\overline{Nu} = 1,04 Re^{0,4} Pr^{0,36}$	(A.11) Laminar, tubulär (mantelseitige Querströmung)	[47, 140, 284, 415]
$\overline{Nu} = 1,62 (Re Pr d_h/L)^{0,333}$	(A.12) Laminar, $0,6 < Pr < 5$, flach/tubulär (lumenseitig)	[14, 40, 44, 48, 174, 243, 282, 286, 310, 351, 411, 416, 417]

Fortsetzung **Tabelle A.1**

Korrelationsgleichung	Anwendung in MD-Modellierung	Quelle
$\overline{Nu} = 1,62 (1 + 0,015 Gr^{0,333}) (Re Pr d_h/L)^{0,333}$	(A.13) Laminar, flach	[254]
$\overline{Nu} = 1,86 (Re Pr d_h/L)^{0,333}$	(A.14) Laminar, flach/tubulär, $Re Pr d_h/L > 10$, $0,6 < Pr < 5$	[16, 44, 47, 78, 81, 85, 252, 254, 280, 283, 284, 287, 288, 290, 291, 351, 416]
$\overline{Nu} = 1,86 Re^{0,58} (Pr \cdot d_h/L)^{0,333}$	(A.15) Laminar, experimentell ermittelt, flach	[44, 309]
$\overline{Nu} = 1,95 (Re Pr d_h/L)^{0,333}$	(A.16) Laminar, flach	[81]
$\overline{Nu} = C (Re \cdot Pr)^{0,23} (d_h/L)^{0,5}$	(A.17) Laminar, flach $C = \begin{cases} 15,0 : \vartheta_W > \vartheta \text{ (Beheizen)} \\ 11,5 : \vartheta_W < \vartheta \text{ (Kühlen)} \end{cases}$	[81, 254]
$\overline{Nu} = C + \frac{0,0668 Re Pr d_h/L}{1+0,04 (Re Pr d_h/L)^{0,667}}$	(A.18) Laminar, $Pr > 5$, tubulär (lumenseitig) $C = \begin{cases} 4,36 : \dot{q}_W = \text{const} \\ 3,66 : \vartheta_W = \text{const} \end{cases}$	[11, 14, 40, 48, 350, 351, 416, 418, 419]
$\overline{Nu} = C + \frac{0,036 Re Pr d_h/L}{1+0,0011 (Re Pr d_h/L)^{0,8}}$	(A.19) Laminar, tubulär (lumenseitig) $C = \begin{cases} 4,36 : \dot{q}_W = \text{const} \\ 3,66 : \vartheta_W = \text{const} \end{cases}$	[16, 34, 44, 48, 81, 300, 416, 417, 420]
$\overline{Nu} = 0,116 (Re^{0,667} - 125) Pr^{0,333}$	(A.20) Übergangsregime, tubulär (lumenseitig)	[14, 40, 48, 174]
$\overline{Nu} = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,333}$	(A.21) Turbulent, flach/tubulär (lumenseitig), $0,7 < Pr < 160$	[9, 11, 22, 40, 44, 81, 174, 233, 254, 282, 292, 299, 300, 351, 421–424]
$\overline{Nu} = 0,023 Re^{0,8} Pr^n$	(A.22) $n = \begin{cases} 0,4 : \vartheta_W > \vartheta \text{ (Beheizen)} \\ 0,3 : \vartheta_W < \vartheta \text{ (Kühlen)} \end{cases}$	[14, 44, 48, 78, 85, 238, 252, 283, 351, 412, 416]
$\overline{Nu} = 0,023 Re^{0,875} Pr^{0,25}$	(A.23) Turbulent, flach	[243, 416, 425]
$\overline{Nu} = 0,027 Re^{0,8} Pr^{0,333}$	(A.24) Turbulent, flach/tubulär (lumenseitig), $0,7 < Pr < 1,67 \cdot 10^4$	[16, 40, 48, 81, 174, 290, 292, 350, 351, 416]
$\overline{Nu} = 0,027 Re^{0,8} Pr^n$	(A.25) Turbulent, flach $n = \begin{cases} 0,4 : \vartheta_W > \vartheta \text{ (Beheizen)} \\ 0,3 : \vartheta_W < \vartheta \text{ (Kühlen)} \end{cases}$	[44, 235, 292]
$\overline{Nu} = 0,036 Re^{0,8} Pr^{0,333}$	(A.26) Turbulent, flach	[292]
$\overline{Nu} = 0,036 Re^{0,8} Pr^{0,333} (d_h/L)^{0,055}$	(A.27) Turbulent, flach/tubulär (lumenseitig)	[40, 44, 81, 174, 351]
$\overline{Nu} = 0,036 Re^{0,96} Pr^{0,333} (d_h/L)^{0,055}$	(A.28) Turbulent, flach, experimentell ermittelt	[44, 309]
$\overline{Nu} = 0,042 Re^{0,59} Pr^{0,333}$	(A.29) Turbulent, tubulär (mantelseitig), experimentell ermittelt	[48]
$\overline{Nu} = 0,13 Re^{0,64} Pr^{0,38}$	(A.30) Turbulent, flach/tubulär (lumenseitig)	[14, 40, 81, 174, 254, 292, 299, 306, 423]
$\overline{Nu} = 0,206 (Re \cdot \cos(\phi))^{0,63} Pr^{0,36}$	(A.31) Turbulent, tubulär (mantelseitig, gleichzeitige Quer- und Parallelströmung) $0^\circ < \phi < 90^\circ$, $\phi = \begin{cases} 0^\circ : \text{reiner Querstrom} \\ 90^\circ : \text{reiner Parallelstrom} \end{cases}$	[14, 48]
$\overline{Nu} = 0,71 Re^{0,5} Pr^{0,36}$	(A.32) Turbulent, tubulär (mantelseitige Querströmung)	[47, 140, 284, 415]
$\overline{Nu} = \frac{(\zeta/8)(Re-1000) Pr}{1+12,7 (\zeta/8)^{0,5} (Pr^{0,667}-1)}$	(A.33) Turbulent, $0,5 \leq Pr \leq 2000$, flach	[81, 265, 292, 303, 350]
$\overline{Nu} = \frac{(\zeta/8) Re Pr}{1,07+12,7 (\zeta/8)^{0,5} (Pr^{0,667}-1)}$	(A.34) Turbulent, $0,5 < Pr < 200$, flach	[81, 292, 351]
$\overline{Nu} = \frac{(\zeta/8) Re Pr}{1,07+\frac{900}{Re} + \frac{0,63}{1+10 Pr} + 12,7 (\frac{\zeta}{8})^{0,5} (Pr^{0,667}-1)}$	(A.35) Turbulent, flach	[292, 303, 351]
$\overline{Nu} = \frac{(\zeta/8) Re Pr}{1,2+13,2 (\zeta/8)^{0,5} (Pr^{0,667}-1)}$	(A.36) Turbulent, flach	[81, 426]

Tabelle A.2: Übersicht über den Versuchsplan zur Untersuchung der Ablagerungsbildung.

Lfd. Nr.	Eintrittstemperatur Zulauf	Austrittstemperatur Kühlmittel	Volumenstrom Eintritt Zulauf und Kühlmittel	Salzgehalt Zulauf
#	$\vartheta'_{EV} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta''_{CO} / ^\circ\text{C}$	$\dot{V} / \text{L/h}$	$S_{0,EV} / \text{g/kg}$
1.1	65	55	150	65
1.2	50	40	150	65
1.3	35	25	150	65
2.1.1	65	55	150	65
2.1.2	67,5	52,5	150	65
2.1.3	70	50	150	65
2.2.1	50	40	150	65
2.2.2	52,5	37,5	150	65
2.2.3	55	35	150	65
2.3.1	35	35	150	65
2.3.2	37,5	22,5	150	65
2.3.3.	40	50	150	65
3.1.1	65	55	50	65
3.1.2	65	55	150	65
3.1.3	65	55	250	65
3.2.1	50	40	50	65
3.2.2	50	40	150	65
3.2.3	50	40	250	65
3.3.1	35	25	50	65
3.3.2	35	25	150	65
3.3.3	35	25	250	65
4.1.1	65	55	150	65
4.1.2	65	55	150	80
4.1.3	65	55	150	95
4.2.1	50	40	150	65
4.2.2	50	40	150	80
4.2.3	50	40	150	95
4.3.1	35	25	150	65
4.3.2	35	25	150	80
4.3.3	35	25	150	95

Tabelle A.3: Übersicht Referenzsalze zum Vergleich der Spektren der Mineralbeläge.

Verbindung	Hydratformen
Natriumcarbonat	NaCO_3 , $\text{NaCO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Magnesiumcarbonat	MgCO_3
Calciumcarbonat	CaCO_3
Strontiumcarbonat	SrCO_3
Natriumsulfat	NaSO_4 , $\text{NaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
Magnesiumsulfat	MgSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Calciumsulfat	CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Strontiumsulfat	SrSO_4
Magnesiumchlorid	MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Calciumchlorid	CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Strontiumchlorid	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabelle A.4: Einzelfehler zur Berücksichtigung in der Größtfehlerabschätzung.

Fehlerquelle	Fehler
Temperaturmessung	$0,15 + 0,002 \cdot (T_i - 273 \text{ K})$
Volumenstrom	$0,5 \% \cdot \dot{V}_i$
Abmessungen	0,05 mm
Wärmeleitfähigkeit Festkörper	$0,5 \% \cdot \lambda_i$ [54]
Dichte	$0,14 \% \cdot \rho_i$ [70]
Dynamische Viskosität	$1,5 \% \cdot \eta_i$ [70]
Prandtl-Zahl	$3,4 \% \cdot Pr_i$ [70]
Wärmeleitfähigkeit Fluide	$2,56 \% \cdot \lambda_i$ [70]
Temperaturleitfähigkeit	$3 \% \cdot a_i$ [70]

Tabelle A.5: Parameter der Modellrechnung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes.

Parameter	Wert
Porosität der Membran ε_M	0,8
Porenradius r_M	0,1 μm
Dicke der Membran δ_M	76 μm
Tortuosität ¹ τ_M	1,61
Modell effektive Wärmeleitfähigkeit	Isostrain modifiziert

Fortsetzung **Tabelle A.5**

Parameter	Wert
Porosität der Stützschiicht ε_B	0,5
Dicke der Stützschiicht δ_B	274 μm
Porosität Abstandshalter ε_S	0,8
Dicke Abstandshalter δ_S	2 mm
Filamentdurchmesser d_f	1 mm
Dicke Luftspalt δ_{AG}	2 mm
Dicke Kondensatorplatte δ_W	127 μm
Material Kondensatorplatte	Polypropylen
Anzahl Stützstellen ²	151

¹Die Tortuosität wurde auf Basis einer Optimierung so angepasst, dass eine möglichst kleine Differenz zwischen Messwerten und Modell für Wärme- und Permeatstromdichte resultierte.

²Die Anzahl der Stützstellen wurde so ausgewählt, dass der numerische Fehler unter 0,1 % liegt, jedoch ein möglichst geringer Rechenaufwand benötigt wird.

Tabelle A.6: Übersicht über kinetische Reaktionsparameter von Calciumcarbonat- und Calciumsulfat-Modifikationen bei der Kristallisation in technischen Prozessen.

k_0 $\text{m}^4/(\text{kg s})$	E_a kJ/mol	k_r $\text{m}^4/(\text{kg s})$	$c_{EV,C}/c_{EV}$ –	System	Quelle
94,6	34,0	$7,50 \cdot 10^{-4}$	0,543	Gips in schwefelhaltiger Mineralsäure	[427]
22,2	40,4	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,732	Gips auf Edelstahl	[428]
$2,07 \cdot 10^{15}$	113	$2,30 \cdot 10^{-2}$	0,500	Calcit auf Edelstahl	[180]
$5,71 \cdot 10^3$	45,8	$7,60 \cdot 10^{-4}$	0,542	Calcit in Lösung mit Impfkristallen	[429]
$1,09 \cdot 10^4$	42,9	$3,97 \cdot 10^{-3}$	0,519	Calcit in Lösung mit Impfkristallen	[430]
$6,67 \cdot 10^{11}$	86,3	$7,65 \cdot 10^{-2}$	0,504	Aragonit auf Aluminiumrohren im Fallfilmverdampfer	[431]
$3,66 \cdot 10^8$	72,2	$5,37 \cdot 10^{-3}$	0,516	Aragonit auf Aluminiumrohren im Fallfilmverdampfer	[432]
$5,81 \cdot 10^8$	89,2	$2,41 \cdot 10^{-5}$	0,711	CaCO_3 auf PP-Membran in Vakuum-MD	[185]

Tabelle A.7: Berechnungen der Sättigungsindizes SI_i für künstliches Meerwasser und Meerwasserkonzentrate mit verschiedenen Salzgehalten bei einer Temperatur von 60 °C und einem pH-Wert von 8,3 (25 °C).

Salzgehalt	35 g/kg	65 g/kg	95 g/kg	125 g/kg	155 g/kg
Anhydrit (CaSO_4)	-0,59	-0,27	-0,06	0,12	0,28
Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-0,64	-0,34	-0,14	0,02	0,16
Calcit (CaCO_3)	1,22	1,53	1,71	1,85	1,97
Aragonit (CaCO_3)	0,88	1,18	1,37	1,51	1,63
Magnesit (MgCO_3)	1,06	1,37	1,57	1,72	1,86
Artinit ($\text{Mg}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	0,35	0,58	0,70	0,77	0,82
Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	3,28	3,89	4,28	4,58	4,83
Huntit ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$)	5,51	6,74	7,53	8,13	8,65

Literaturverzeichnis

- [1] WWAP (UNESCO World Water Assessment Programme) (2021) The United Nations World Water Development Report 2021. Valuing water. The United Nations World Water Development Report. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), Paris
- [2] WWAP (UNESCO World Water Assessment Programme) (2016) The United Nations World Water Development Report 2016. Water and Jobs. The United Nations World Water Development Report. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), Paris
- [3] Weaver R, Howelly M, Yang Y, Lennox S, Brown H (2020) IDA Water Security Handbook 2019-2020. Media Analytics, Oxford
- [4] Saavedra A, Valdés H, Mahn A, Acosta O (2021) Comparative Analysis of Conventional and Emerging Technologies for Seawater Desalination: Northern Chile as a Case Study. *Membranes* 11(3):180–208. doi:10.3390/membranes11030180
- [5] Skuse C, Gallego-Schmid A, Azapagic A, Gorgojo P (2021) Can emerging membrane-based desalination technologies replace reverse osmosis? *Desalination* 500(1):114844–114863. doi:10.1016/j.desal.2020.114844
- [6] Jones E, Qadir M, van Vliet MTH, Smakhtin V, Kang S-M (2019) The state of desalination and brine production: A global outlook. *The Science of the Total Environment* 657:1343–1356. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.076
- [7] Tong T, Elimelech M (2016) The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science & Technology* 50(13):6846–6855. doi:10.1021/acs.est.6b01000
- [8] Schwantes R, Chavan K, Winter D, Felsmann C, Pfafferott J (2018) Techno-economic comparison of membrane distillation and MVC in a zero liquid discharge application. *Desalination* 428(1):50–68. doi:10.1016/j.desal.2017.11.026
- [9] Lawson KW, Lloyd DR (1996) Membrane distillation. I. Module design and performance evaluation using vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 120(1):111–121. doi:10.1016/0376-7388(96)00140-8
- [10] Lawson KW, Lloyd DR (1996) Membrane distillation. II. Direct contact MD. *Journal of Membrane Science* 120(1):123–133. doi:10.1016/0376-7388(96)00141-X
- [11] Lawson KW, Lloyd DR (1997) Membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 124(1):1–25. doi:10.1016/S0376-7388(96)00236-0
- [12] Camacho L, Dumée L, Zhang J, Li J-D, Duke M, Gomez J, Gray S (2013) Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications. *Water* 5(1):94–196. doi:10.3390/w5010094
- [13] El-Bourawi MS, Ding Z, Ma R, Khayet M (2006) A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science* 285(1-2):4–29. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.002
- [14] Khayet M (2011) Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 164(1-2):56–88. doi:10.1016/j.cis.2010.09.005

- [15] Shirazi MMA, Kargari A (2015) A Review on Applications of Membrane Distillation (MD) Process for Wastewater Treatment. *Journal of Membrane Science and Research* 1(3):101–112. doi:10.22079/jmsr.2015.14472
- [16] Khayet M, Matsuura T (2011) *Membrane Distillation. Principles and Applications*. Elsevier, Amsterdam
- [17] Khayet M (2013) Solar desalination by membrane distillation: Dispersion in energy consumption analysis and water production costs (a review). *Desalination* 308(1):89–101. doi:10.1016/j.desal.2012.07.010
- [18] Drioli E, Ali A, Macedonio F (2015) Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination* 356(1):56–84. doi:10.1016/j.desal.2014.10.028
- [19] Koschikowski J, Wieghaus M, Rommel M (2003) Solar thermal-driven desalination plants based on membrane distillation. *Desalination* 156(1-3):295–304. doi:10.1016/S0011-9164(03)00360-6
- [20] Schwantes R, Cipollina A, Gross F, Koschikowski J, Pfeifle D, Rolletschek M, Subiela V (2013) Membrane distillation: Solar and waste heat driven demonstration plants for desalination. *Desalination* 323(1):93–106. doi:10.1016/j.desal.2013.04.011
- [21] Koschikowski J, Wieghaus M, Rommel M (2009) Membrane Distillation for Solar Desalination. In: Cipollina A, Micale G, Rizzuti L (Hrsg) *Seawater Desalination. Conventional and Renewable Energy Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, S 165–187
- [22] Koschikowski J (2011) Entwicklung von energieautark arbeitenden Wasserentsalzungsanlagen auf Basis der Membrandestillation. Dissertation, Universität Kassel
- [23] Thomas N, Mavukkandy MO, Loutatidou S, Arafat HA (2017) Membrane distillation research & implementation: Lessons from the past five decades. *Separation and Purification Technology* 189(1):108–127. doi:10.1016/j.seppur.2017.07.069
- [24] Naidu G, Jeong S, Vigneswaran S, Jang E-K, Choi Y-J, Hwang T-M (2015) Fouling study on vacuum-enhanced direct contact membrane distillation for seawater desalination. *Desalination and Water Treatment* 57(22):10042–10051. doi:10.1080/19443994.2015.1040266
- [25] Ge X, Xie M, Chen G, Perera S, Zheng C, Huang M (2023) Minerals recovery from a rare earth extraction wastewater by a combined chemical precipitation and membrane distillation process. *Separation and Purification Technology* 308:122899. doi:10.1016/j.seppur.2022.122899
- [26] Hussain A, Janson A, Matar JM, Adham S (2021) Membrane distillation: recent technological developments and advancements in membrane materials. *Emergent Materials*. doi:10.1007/s42247-020-00152-8
- [27] Schilling S, Glade H (2023) Review and Analysis of Heat Transfer in Spacer-Filled Channels of Membrane Distillation Systems. *Membranes* 13(10). doi:10.3390/membranes13100842
- [28] Naidu G, Jeong S, Vigneswaran S, Hwang T-M, Choi Y-J, Kim S-H (2015) A review on fouling of membrane distillation. *Desalination and Water Treatment* 57(22):10052–10076. doi:10.1080/19443994.2015.1040271

- [29] Tijging LD, Woo YC, Choi J-S, Lee S, Kim S-H, Shon HK (2015) Fouling and its control in membrane distillation—A review. *Journal of Membrane Science* 475(1):215–244. doi:10.1016/j.memsci.2014.09.042
- [30] Laqbaqi M, Sanmartino JA, Khayet M, Carmen Garcia-Payo M, Chaouch M (2017) Fouling in Membrane Distillation, Osmotic Distillation and Osmotic Membrane Distillation. *Applied Sciences* 7(4):334–374. doi:10.3390/app7040334
- [31] Warsinger DEM, Swaminathan J, Guillen-Burrieza E, Arafat HA, Lienhard V JH (2015) Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications. A review. *Desalination* 356(1):294–313. doi:10.1016/j.desal.2014.06.031
- [32] Pangarkar BL, Sane MG, Parjane SB, Guddad M (2014) Status of membrane distillation for water and wastewater treatment—A review. *Desalination and Water Treatment* 52(28-30):5199–5218. doi:10.1080/19443994.2013.808422
- [33] Vrouwenvelder JS, van der Kooij D (2001) Diagnosis, prediction and prevention of biofouling of NF and RO membranes. *Desalination* 139(1-3):65–71. doi:10.1016/S0011-9164(01)00295-8
- [34] Gryta M (2008) Fouling in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 325(1):383–394. doi:10.1016/j.memsci.2008.08.001
- [35] Gryta M (2008) Alkaline scaling in the membrane distillation process. *Desalination* 228(1-3):128–134. doi:10.1016/j.desal.2007.10.004
- [36] Gryta M (2005) Long-term performance of membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 265(1-2):153–159. doi:10.1016/j.memsci.2005.04.049
- [37] Winter D (2015) Membrane Distillation. A thermodynamic, technological and economic analysis. Dissertation, Universität Kaiserslautern
- [38] Nghiem LD, Cath TY (2011) A scaling mitigation approach during direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology* 80(2):315–322. doi:10.1016/j.seppur.2011.05.013
- [39] Melin T, Rautenbach R (2007) Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3. Aufl. Springer, Berlin
- [40] Curcio E, Drioli E (2005) Membrane Distillation and Related Operations-A Review. *Separation & Purification Reviews* 34(1):35–86. doi:10.1081/SPM-200054951
- [41] Schneider K, van Gassel TJ (1984) Membrandestillation. *Chemie Ingenieur Technik* 56(7):514–521. doi:10.1002/cite.330560703
- [42] Bodell BR (2021) Silicone rubber vapor diffusion in saline water distillation. United States Patent 285,032. United States Patent, Alexandria. <https://patents.google.com/patent/US3361645A/en>. Zugegriffen: 10. Juni 2021
- [43] Smolders K, Franken ACM (1989) Terminology for Membrane Distillation. *Desalination* 72(1):249–262. doi:10.1016/0011-9164(89)80010-4
- [44] Alkhubhri A, Darwish N, Hilal N (2012) Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* 287(1):2–18. doi:10.1016/j.desal.2011.08.027
- [45] Meindersma GW, Guijt CM, de Haan AB (2006) Desalination and water recycling by air gap membrane distillation. *Desalination* 187(1-3):291–301. doi:10.1016/j.desal.2005.04.088

- [46] Essalhi M, Khayet M (2015) Fundamentals of membrane distillation. In: Basile AB, Figoli A, Khayet M (Hrsg) *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*. Elsevier, Amsterdam, S 277–316
- [47] Li B, Sirkar KK (2005) Novel membrane and device for vacuum membrane distillation-based desalination process. *Journal of Membrane Science* 257(1-2):60–75. doi:10.1016/j.memsci.2004.08.040
- [48] Mengual JI, Khayet M, Godino MP (2004) Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47(4):865–875. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2002.09.001
- [49] El-Rady Abu-Zeid MA, Zhang L, Jin W-Y, Feng T, Wu Y, Chen H-L, Hou L (2016) Improving the performance of the air gap membrane distillation process by using a supplementary vacuum pump. *Desalination* 384(1):31–42. doi:10.1016/j.desal.2016.01.020
- [50] Nikolaus K (2013) *Trink- und Reinstwassergewinnung mittels Membrandestillation*. Dissertation, Universität Kaiserslautern
- [51] Schofield RW, Fane AG, Fell CJD (1990) Gas and vapour transport through microporous membranes. II. Membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 53(1-2):173–185. doi:10.1016/0376-7388(90)80012-B
- [52] Kalla S, Upadhyaya S, Singh K (2019) Principles and advancements of air gap membrane distillation. *Reviews in Chemical Engineering* 35(7):817–859. doi:10.1515/revce-2017-0112
- [53] Osswald TA, Baur E, Brinkmann S (2006) *International Plastics Handbook*. The resource for plastics engineers, 4. Aufl. Carl Hanser, München
- [54] Neubronner M, Bodmer T, Hübner C, Kempa PB, Tsotsas E, Eschner A, Kasperek G, Ochs F, Müller-Steinhagen H, Werner H, Spitzner MH (2010) D6 Properties of Solids and Solid Materials. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI) VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) *VDI Heat Atlas*, 2. Aufl. Springer, Berlin, S 551–614
- [55] Wang P, Chung T-S (2015) Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *Journal of Membrane Science* 474(1):39–56. doi:10.1016/j.memsci.2014.09.016
- [56] Tai ZS, Aziz MHA, Othman MHD, Ismail AF, Rahman MA, Jaafar J (2019) An Overview of Membrane Distillation. In: Ismail AF, Rahman MA, Othman MHD, Matsuura T (Hrsg) *Membrane Separation Principles and Applications*. Elsevier, Amsterdam, S 251–281
- [57] Loeb S, Sourirajan S (1963) Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. In: Gould RF (Hrsg) *Saline Water Conversion—II*, Bd 38. American Chemical Society, Washington, DC, S 117–132
- [58] Lloyd DR, Kinzer KE, Tseng HS (1990) Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation. *Journal of Membrane Science* 52(3):239–261. doi:10.1016/S0376-7388(00)85130-3
- [59] Tomaszewska M (1996) Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation. *Desalination* 104(1-2):1–11. doi:10.1016/0011-9164(96)00020-3

- [60] Khayet M, Mengual JI, Matsuura T (2005) Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes. *Journal of Membrane Science* 252(1-2):101–113. doi:10.1016/j.memsci.2004.11.022
- [61] Martínez-Díez L, Vázquez-González MI, Florido-Díaz FJ (1998) Study of membrane distillation using channel spacers. *Journal of Membrane Science* 144(1-2):45–56. doi:10.1016/S0376-7388(98)00024-6
- [62] Hitsov IP (2017) Model-based analysis and optimization of membrane distillation. Dissertation, Universität Gent
- [63] Atkins PW, de Paula J (2006) *Atkins' physical chemistry*, 8. Aufl. Freeman, New York
- [64] Hitsov IP, Maere T, Sitter K, Dotremont C, Nopens I (2015) Modelling approaches in membrane distillation: A critical review. *Separation and Purification Technology* 142(1):48–64. doi:10.1016/j.seppur.2014.12.026
- [65] Perry JH, Green DW, Southard MZ (2019) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 9. Aufl. McGraw-Hill, New York
- [66] Emerson WM, Jamison DT (1967) Some physical properties of sea water in various concentrations. *Desalination* 3(1):213–224. doi:10.1016/0011-9164%2867%2980012-2
- [67] Hömig HE (1978) *Seawater and Seawater Distillation*. Fichtner-Handbook. Vulkan, Essen
- [68] Winter D, Koschikowski J, Wiegand M (2011) Desalination using membrane distillation. Experimental studies on full scale spiral wound modules. *Journal of Membrane Science* 375(1-2):104–112. doi:10.1016/j.memsci.2011.03.030
- [69] Sharqawy MH, Lienhard V JH, Zubair SM (2010) Thermophysical properties of seawater: a review of existing correlations and data. *Desalination and Water Treatment* 16(1-3):354–380. doi:10.5004/dwt.2010.1079
- [70] Nayar KG, Sharqawy MH, Banchik LD, Lienhard V JH (2016) Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence. *Desalination* 390(1):1–24. doi:10.1016/j.desal.2016.02.024
- [71] International Association for the Properties of Water and Steam (2008) Release on the IAPWS Formulation 2008 for the Thermodynamic Properties of Seawater. International Association for the Properties of Water and Steam, Berlin
- [72] Kast W (2010) L1 Pressure Drop in Single Phase Flow. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI) VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) *VDI Heat Atlas*, 2. Aufl. Springer, Berlin, S 1055–1115
- [73] Franken ACM, Nolten JAM, Mulder MHV, Bargeman D, Smolders CA (1987) Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 33(3):315–328. doi:10.1016/S0376-7388(00)80288-4
- [74] Schneider K, Hölz W, Wollbeck R, Ripperger S (1988) Membranes and modules for transmembrane distillation. *Journal of Membrane Science* 39(1):25–42. doi:10.1016/S0376-7388(00)80992-8
- [75] Lei Z, Chen B, Ding Z (2005) *Special Distillation Processes*. Elsevier, Amsterdam
- [76] Laganà F, Barbieri G, Drioli E (2000) Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. *Journal of Membrane Science* 166(1):1–11. doi:10.1016/S0376-7388(99)00234-3

- [77] Izquierdo-Gil MA, Garcia-Payo MC, Fernández-Pineda C (1999) Air gap membrane distillation of sucrose aqueous solutions. *Journal of Membrane Science* 155(2):291–307. doi:10.1016/S0376-7388(98)00323-8
- [78] Banat FA, Simandl J (1998) Desalination by Membrane Distillation: A Parametric Study. *Separation Science and Technology* 33(2):201–226. doi:10.1080/01496399808544764
- [79] Khayet M, Matsuura T (2001) Preparation and Characterization of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Membrane Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(24):5710–5718. doi:10.1021/ie010553y
- [80] Essalhi M, Khayet M (2014) Self-sustained webs of polyvinylidene fluoride electrospun nano-fibers: Effects of polymer concentration and desalination by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 454(1):133–143. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.056
- [81] Phattaranawik J, Jiraratananon R, Fane AG (2003) Heat transport and membrane distillation coefficients in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 212(1-2):177–193. doi:10.1016/S0376-7388(02)00498-2
- [82] Khayet M, Godino P, Mengual JI (2000) Theory and experiments on sweeping gas membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 165(2):261–272. doi:10.1016/S0376-7388(99)00236-7
- [83] Nene S, Patil G, Raghavarao KSM (2009) Membrane Distillation in Food Processing. In: Pabby AK, Rizvi SSH, Requena AMS (Hrsg) *Handbook of Membrane Separations. Chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. CRC Press, Boca Raton, S 513–551
- [84] Khayet M, Mengual JI, Trznadel GZ (2005) Direct contact membrane distillation for nuclear desalination. Part I: Review of membranes used in membrane distillation and methods for their characterisation. *International Journal of Nuclear Desalination* 1(4):435–449. doi:10.1504/IJND.2005.007020
- [85] Srisurichan S, Jiraratananon R, Fane AG (2006) Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 277(1-2):186–194. doi:10.1016/j.memsci.2005.10.028
- [86] Glade H, Krömer K, Stärk A, Loisel K, Odier K, Nied S, Essig M (2013) Effects of tube material on scale formation and control in multiple-effect distillers. *Proceedings of the IDA World Congress on Desalination and Water Reuse 2013, Tianjin*
- [87] Stärk A, Krömer K, Loisel K, Odier K, Nied S, Glade H (2017) Impact of Tube Surface Properties on Crystallization Fouling in Falling Film Evaporators for Seawater Desalination. *Heat Transfer Engineering* 38(7-8):762–774. doi:10.1080/01457632.2016.1206418
- [88] Stärk A (2020) Benetzungsverhalten und Kristallisationsfouling in Rieselfilmverdampfern für die Meerwasserentsalzung. *Dissertation, Universität Bremen*
- [89] Kiefer J, Stärk A, Kiefer A, Glade H (2018) Infrared Spectroscopic Analysis of the Inorganic Deposits from Water in Domestic and Technical Heat Exchangers. *Energies* 11(4):798–806. doi:10.3390/en11040798
- [90] Schilling S, Glade H, Orth T (2022) Investigation of Crystallization Fouling on Novel Polymer Composite Heat Exchanger Tubes. *Heat Transfer Engineering* 43(15-16):1326–1336. doi:10.1080/01457632.2021.1963533

- [91] Hausen H (1943) Darstellung des Wärmeüberganges in Rohren durch verallgemeinerte Potenzbeziehungen. Zeitschrift des VDI - Beiheft Verfahrenstechnik 8(4):91–98
- [92] Müller-Steinhagen H (2010) C4 Fouling of Heat Exchanger Surfaces. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI) VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) VDI Heat Atlas, 2. Aufl. Springer, Berlin, S 79–104
- [93] Kullab A, Martin A (2011) Membrane distillation and applications for water purification in thermal cogeneration plants. Separation and Purification Technology 76(3):231–237. doi:10.1016/j.seppur.2010.09.028
- [94] He F, Gilron JL, Lee H, Song L, Sirkar KK (2008) Potential for scaling by sparingly soluble salts in crossflow DCMD. Journal of Membrane Science 311(1-2):68–80. doi:10.1016/j.memsci.2007.11.056
- [95] Hsu ST, Cheng KT, Choi J-S (2002) Seawater desalination by direct contact membrane distillation. Desalination 143(3):279–287. doi:10.1016/S0011-9164(02)00266-7
- [96] Epstein N (1983) Thinking about Heat Transfer Fouling: A 5 x 5 Matrix. Heat Transfer Engineering 4(1):43–56. doi:10.1080/01457638108939594
- [97] Bohnet M (1987) Fouling of heat transfer surfaces. Chemical Engineering & Technology 10(1):113–125. doi:10.1002/ceat.270100115
- [98] Müller-Steinhagen H (2000) Modellierung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern. Habilitation, Universität Erlangen-Nürnberg
- [99] Sheikholeslami R (2007) Fouling in membranes and thermal units. A unified approach, its principles, assessment, control and mitigation. Balaban Desalination, L'Aquila
- [100] Bott TR (1995) Fouling of Heat Exchangers. Chemical Engineering Monographs, Bd 26. Elsevier, Amsterdam
- [101] Förster ML (2001) Verminderung des Kristallisationsfoulings durch gezielte Beeinflussung der Grenzfläche zwischen Kristallen und Wärmeübertragungsfläche. Dissertation, Technische Universität Braunschweig. Cuvillier, Göttingen
- [102] Zettler HU (2019) C3 Wärmeübertrager: Verminderung der Ablagerungsbildung. In: Stephan P, Kabelac S, Kind M, Mewes D, Schaber K, Wetzel T (Hrsg) VDI-Wärmeatlas. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, S 99–134
- [103] Mayer M (2013) Modellierung der Mechanismen während der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling. Dissertation, Technische Universität Braunschweig
- [104] Israelachvili JN (2011) Intermolecular and surface forces, 3. Aufl. Elsevier, Amsterdam
- [105] van Oss CJ (2006) Interfacial Forces in Aqueous Media, 2. Aufl. Taylor & Francis, Boca Raton
- [106] Hermia J (1985) Blocking Filtration. Application to non-newtonian fluids. In: Rushton A (Hrsg) Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation. Springer, Dordrecht, S 83–89
- [107] Cheng Y-L, Lee D-J, Lai J-Y (2011) Filtration blocking laws: Revisited. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 42(3):506–508. doi:10.1016/j.jtice.2010.09.004
- [108] Vincent Vela MC, Álvarez Blanco S, Lora García J, Bergantiños Rodríguez E (2009) Analysis of membrane pore blocking models adapted to crossflow ultrafiltration in the ultrafiltration of PEG. Chemical Engineering Journal 149(1-3):232–241. doi:10.1016/j.cej.2008.10.027

- [109] AlSawaftah N, Abuwatfa W, Darwish N, Husseini G (2021) A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation. *Water* 13(9):1327–1364. doi:10.3390/w13091327
- [110] Ho C-C (2013) Pore Blocking Models. In: Hoek EM, Tarabara VV (Hrsg) *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. Wiley, Hoboken, S 1–13
- [111] Duclos-Orsello C, Li W, Ho C-C (2006) A three mechanism model to describe fouling of microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 280(1-2):856–866. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.005
- [112] Lee S, Kim J, Lee C-H (1999) Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules. *Journal of Membrane Science* 163(1):63–74. doi:10.1016/S0376-7388(99)00156-8
- [113] Gilron JL, Hasson D (1987) Calcium sulphate fouling of reverse osmosis membranes: Flux decline mechanism. *Chemical Engineering Science* 42(10):2351–2360. doi:10.1016/0009-2509(87)80109-4
- [114] Ramezani pour M, Sivakumar M (2014) An analytical flux decline model for membrane distillation. *Desalination* 345(1):1–12. doi:10.1016/j.desal.2014.04.006
- [115] Meng F, Chae S-R, Drews A, Kraume M, Shin H-S, Yang F (2009) Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): membrane fouling and membrane material. *Water Research* 43(6):1489–1512. doi:10.1016/j.watres.2008.12.044
- [116] Shirazi S, Lin C-J, Chen D (2010) Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes — A critical review. *Desalination* 250(1):236–248. doi:10.1016/j.desal.2009.02.056
- [117] Tong T, Wallace AF, Zhao S, Wang Z (2019) Mineral scaling in membrane desalination: Mechanisms, mitigation strategies, and feasibility of scaling-resistant membranes. *Journal of Membrane Science* 579(1):52–69. doi:10.1016/j.memsci.2019.02.049
- [118] Al-Amoudi AS (2010) Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes. A review. *Desalination* 259(1-3):1–10. doi:10.1016/j.desal.2010.04.003
- [119] Antony A, Low JH, Gray S, Childress AE, Le-Clech P, Leslie G (2011) Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science* 383(1-2):1–16. doi:10.1016/j.memsci.2011.08.054
- [120] Glade H (2001) Transport und Reaktion von Kohlendioxid in Entspannungsverdampfern zur Meerwasserentsalzung. Dissertation, Universität Bremen
- [121] Sheikholeslami R (2005) Scaling potential index (SPI) for CaCO₃ based on Gibbs free energies. *American Institute of Chemical Engineers* 51(6):1782–1789. doi:10.1002/aic.10415
- [122] Glade H, Ulrich J (2003) Influence of Solution Composition on the Formation of Crystalline Scales. *Chemical Engineering & Technology* 26(3):277–281. doi:10.1002/ceat.200390041
- [123] Curcio E, Ji X, Di Profio G, Sulaiman AO, Fontananova E, Drioli E (2010) Membrane distillation operated at high seawater concentration factors: Role of the membrane on CaCO₃ scaling in presence of humic acid. *Journal of Membrane Science* 346(2):263–269. doi:10.1016/j.memsci.2009.09.044

- [124] Karakulski K, Gryta M (2005) Water demineralisation by NF/MD integrated processes. *Desalination* 177(1-3):109–119. doi:10.1016/j.desal.2004.11.018
- [125] Morse JW, Wang Q, Tsio MY (1997) Influences of temperature and Mg:Ca ratio on CaCO_3 precipitates from seawater. *Geology* 25(1):85–87. doi:10.1130/0091-7613(1997)025%3C0085:IOTAMC%3E2.3.CO;2
- [126] Bischoff JL (1968) Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem: II. The vaterite-aragonite transformation. *American Journal of Science* 266(2):80–90. doi:10.2475/ajs.266.2.80
- [127] Bischoff JL, Fyfe WS (1968) Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem: I. The aragonite-calcite transformation. *American Journal of Science* 266(2):65–79. doi:10.2475/ajs.266.2.65
- [128] Akin G, Lagerwerff J (1965) Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. II. Enhanced solubility of CaCO_3 in the presence of Mg^{2+} and SO_4^{2-} . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29(4):353–360. doi:10.1016/0016-7037(65)90026-8
- [129] Sheikholeslami R, Ong H (2003) Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M. *Desalination* 157(1-3):217–234. doi:10.1016/S0011-9164(03)00401-6
- [130] Sheikholeslami R (2003) Nucleation and kinetics of mixed salts in scaling. *AIChE Journal* 49(1):194–202. doi:10.1002/AIC.690490117
- [131] Höfling V (2004) Kristallisationsfouling auf wärmeübertragenden Flächen durch Mehrkomponentensysteme. Dissertation, Technische Universität Braunschweig
- [132] Krömer K, Will S, Loisel K, Nied S, Detering J, Kempter A, Glade H (2015) Scale Formation and Mitigation of Mixed Salts in Horizontal Tube Falling Film Evaporators for Seawater Desalination. *Heat Transfer Engineering* 36(7-8):750–762. doi:10.1080/01457632.2015.954961
- [133] Kitano Y (1962) The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 35(12):1974–1980. doi:10.1246/bcsj.35.1973
- [134] Berner RA (1975) The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(4):489–504. doi:10.1016/0016-7037(75)90102-7
- [135] Curcio E, Fontananova E, Di Profio G, Drioli E (2006) Influence of the structural properties of poly(vinylidene fluoride) membranes on the heterogeneous nucleation rate of protein crystals. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(25):12438–12445. doi:10.1021/jp061531y
- [136] Gryta M (2006) Water Purification by Membrane Distillation Process. *Separation Science and Technology* 41(9):1789–1798. doi:10.1080/01496390600674950
- [137] Gryta M (2007) Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 287(1):67–78. doi:10.1016/j.memsci.2006.10.011
- [138] Karakulski K, Gryta M, Morawski AW (2002) Membrane processes used for potable water quality improvement. *Desalination* 145(1-3):315–319. doi:10.1016/S0011-9164(02)00429-0

- [139] Guillen-Burrieza E, Thomas R, Mansoor B, Johnson D, Hilal N, Arafat HA (2013) Effect of dry-out on the fouling of PVDF and PTFE membranes under conditions simulating intermittent seawater membrane distillation (SWMD). *Journal of Membrane Science* 438(1):126–139. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.014
- [140] He F, Sirkar KK, Gilron JL (2009) Studies on scaling of membranes in desalination by direct contact membrane distillation: CaCO₃ and mixed CaCO₃/CaSO₄ systems. *Chemical Engineering Science* 64(8):1844–1859. doi:10.1016/j.ces.2008.12.036
- [141] Sheikholeslami R, Ng M (2001) Calcium Sulfate Precipitation in the Presence of Nondominant Calcium Carbonate: Thermodynamics and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(16):3570–3578. doi:10.1021/ie000781c
- [142] Gryta M (2009) Calcium sulphate scaling in membrane distillation process. *Chemical Papers* 63(2):146–151. doi:10.2478/s11696-008-0095-y
- [143] Hasson D (2001) Scale Formation and Prevention. In: Glade H, Ulrich J (Hrsg) *Scaling in Seawater Desalination. Is molecular modeling the tool to overcome the problem?* Shaker, Aachen, S 49–68
- [144] Zhao X, Chen XD (2013) A Critical Review of Basic Crystallography to Salt Crystallization Fouling in Heat Exchangers. *Heat Transfer Engineering* 34(8-9):719–732. doi:10.1080/01457632.2012.739482
- [145] Warsinger DEM, Tow EW, Swaminathan J, Lienhard V JH (2017) Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate. *Journal of Membrane Science* 528(1):381–390. doi:10.1016/j.memsci.2017.01.031
- [146] Ge J, Peng Y, Li Z, Chen P, Wang S (2014) Membrane fouling and wetting in a DCMD process for RO brine concentration. *Desalination* 344(1):97–107. doi:10.1016/j.desal.2014.03.017
- [147] Abdel-Karim A, Leaper S, Skuse C, Zaragoza G, Gryta M, Gorgojo P (2021) Membrane cleaning and pretreatments in membrane distillation – a review. *Chemical Engineering Journal* 422(1):129696–129711
- [148] Gryta M (2007) Effect of iron oxides scaling on the MD process performance. *Desalination* 216(1-3):88–102. doi:10.1016/j.desal.2007.01.002
- [149] Guillen-Burrieza E, Ruiz-Aguirre A, Zaragoza G, Arafat HA (2014) Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations. *Journal of Membrane Science* 468(1):360–372. doi:10.1016/j.memsci.2014.05.064
- [150] Tang CY, Kwon Y-N, Leckie JO (2007) Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid? Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. *Journal of Membrane Science* 290(1-2):86–94. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.017
- [151] Tang CY, Chong TH, Fane AG (2011) Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 164(1-2):126–143. doi:10.1016/j.cis.2010.10.007
- [152] Srisurichan S, Jiraratananon R, Fane AG (2005) Humic acid fouling in the membrane distillation process. *Desalination* 174(1):63–72. doi:10.1016/j.desal.2004.09.003

- [153] Hong S, Elimelech M (1997) Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 132(2):159–181. doi:10.1016/S0376-7388(97)00060-4
- [154] Khayet M, Mengual JI (2004) Effect of salt concentration during the treatment of humic acid solutions by membrane distillation. *Desalination* 168(1):373–381. doi:10.1016/j.desal.2004.07.023
- [155] Khayet M, Velázquez A, Mengual JI (2004) Direct contact membrane distillation of humic acid solutions. *Journal of Membrane Science* 240(1-2):123–128. doi:10.1016/j.memsci.2004.04.018
- [156] Meng S, Ye Y, Mansouri J, Chen V (2014) Fouling and crystallisation behaviour of superhydrophobic nano-composite PVDF membranes in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 463(1):102–112. doi:10.1016/j.memsci.2014.03.027
- [157] Naidu G, Jeong S, Kim S-J, Kim IS, Vigneswaran S (2014) Organic fouling behavior in direct contact membrane distillation. *Desalination* 347(1):230–239. doi:10.1016/j.desal.2014.05.045
- [158] Gryta M, Tomaszewska M, Grzechulska J, Morawski AW (2001) Membrane distillation of NaCl solution containing natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 181(2):279–287. doi:10.1016/S0376-7388(00)00582-2
- [159] Xu H, Xiao K, Wang X, Liang S, Wei C, Wen X, Huang X (2020) Outlining the Roles of Membrane-Foulant and Foulant-Foulant Interactions in Organic Fouling During Microfiltration and Ultrafiltration: A Mini-Review. *Frontiers in Chemistry* 8(1):417–431. doi:10.3389/fchem.2020.00417
- [160] Gryta M (2002) The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system. *Desalination* 142(1):79–88. doi:10.1016/S0011-9164(01)00427-1
- [161] Krivorot M, Kushmaro A, Oren Y, Gilron JL (2011) Factors affecting biofilm formation and biofouling in membrane distillation of seawater. *Journal of Membrane Science* 376(1-2):15–24. doi:10.1016/j.memsci.2011.01.061
- [162] Baker JS, Dudley LY (1998) Biofouling in membrane systems — A review. *Desalination* 118(1-3):81–89. doi:10.1016/S0011-9164(98)00091-5
- [163] Bogler A, Bar-Zeev E (2018) Membrane Distillation Biofouling: Impact of Feedwater Temperature on Biofilm Characteristics and Membrane Performance. *Environmental Science & Technology* 52(17):10019–10029. doi:10.1021/acs.est.8b02744
- [164] Gnielinski V, Mersmann A, Thurner F (1993) Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Springer, Berlin, Heidelberg
- [165] Mullin JW (2001) Crystallization, 4. Aufl. Butterworth-Heinemann, Oxford
- [166] Appelo CAJ, Postma D (2005) Geochemistry, groundwater and pollution, 2. Aufl. Balkema, Leiden
- [167] Beckmann W (2004) Grundlagen der Kristallisation. In: Hofmann G (Hrsg) Kristallisation in der industriellen Praxis. Wiley, Weinheim
- [168] Gibbs JW (1929) The Collected Works of J. Willard Gibbs. *Nature* 124(3117):119–120. doi:10.1038/124119a0
- [169] Volmer M (1939) Kinetik der Phasenbildung. Steinkopff, Dresden, Leipzig

- [170] Becker R, Döring W (1935) Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik* 5(24):719-752. doi:10.1002/andp.19354160806
- [171] Kaščiev D (2003) *Nucleation. Basic theory with applications*. Butterworth-Heinemann, Oxford
- [172] Koutsoukos PG (2015) Water Chemistry and Its Role in Industrial Water Systems. In: Amjad Z, Demadis KD (Hrsg) *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Elsevier, Burlington, S 25–45
- [173] Hoang TA (2015) Mechanisms of Scale Formation and Inhibition. In: Amjad Z, Demadis KD (Hrsg) *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Elsevier, Burlington, S 47–83
- [174] Drioli E, Di Profio G, Curcio E, Drioli E (2015) *Membrane-Assisted Crystallization Technology*. *Advances in Chemical and Process Engineering*. Imperial College Press, London
- [175] Horseman T, Yin Y, Christie KSS, Wang Z, Tong T, Lin S (2021) Wetting, Scaling, and Fouling in Membrane Distillation: State-of-the-Art Insights on Fundamental Mechanisms and Mitigation Strategies. *ACS ES&T Engineering* 1(1):117–140. doi:10.1021/acsestengg.0c00025
- [176] Tröger J, Lunkwitz K, Bürger W (1997) Determination of the Surface Tension of Microporous Membranes Using Contact Angle Measurements. *Journal of Colloid and Interface Science* 194(2):281–286. doi:10.1006/jcis.1997.5087
- [177] Wenzel RN (1936) Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry* 28(8):988–994. doi:10.1021/ie50320a024
- [178] Cassie ABD, Baxter S (1944) Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society* 40(1):546–551. doi:10.1039/TF9444000546
- [179] Law K-Y, Zhao H (2016) *Surface Wetting*. Springer, Cham
- [180] Pääkkönen TM, Riihimäki M, Simonson CJ, Muurinen E, Keiski RL (2015) Modeling CaCO₃ crystallization fouling on a heat exchanger surface – Definition of fouling layer properties and model parameters. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 83(1):84–98. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.11.073
- [181] Helalizadeh A, Müller-Steinhagen H, Jamialahmadi M (2005) Mathematical modelling of mixed salt precipitation during convective heat transfer and sub-cooled flow boiling. *Chemical Engineering Science* 60(18):5078–5088. doi:10.1016/j.ces.2005.03.040
- [182] Pääkkönen TM, Riihimäki M, Simonson CJ, Muurinen E, Keiski RL (2012) Crystallization fouling of CaCO₃ – Analysis of experimental thermal resistance and its uncertainty. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55(23-24):6927–6937. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.07.006
- [183] Amjad Z, Demadis KD (Hrsg) (2015) *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Elsevier, Burlington
- [184] Helalizadeh A, Müller-Steinhagen H, Jamialahmadi M (2000) Mixed salt crystallisation fouling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 39(1):29–43. doi:10.1016/S0255-2701(99)00073-2
- [185] Julian H, Lian B, Li H, Liu X, Wang Y, Leslie G, Chen V (2018) Numerical study of CaCO₃ scaling in submerged vacuum membrane distillation and crystallization

- (VMDC). *Journal of Membrane Science* 559(1):87–97.
doi:10.1016/j.memsci.2018.04.050
- [186] Brahim F, Augustin W, Bohnet M (2003) Numerical simulation of the fouling process. *International Journal of Thermal Sciences* 42(3):323–334. doi:10.1016/S1290-0729(02)00021-2
- [187] Kern DQ, Seaton RA (1959) A Theoretical Analysis of Thermal Surface Fouling. *British Chemical Engineering* 4:258–262
- [188] Budhiraja P, Fares AA (2008) Studies of scale formation and optimization of antiscalant dosing in multi-effect thermal desalination units. *Desalination* 220(1-3):313–325. doi:10.1016/j.desal.2007.01.036
- [189] Amjad Z (1988) Calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale formation on heat exchanger surfaces: The influence of scale inhibitors. *Journal of Colloid and Interface Science* 123(2):523–536. doi:10.1016/0021-9797(88)90274-3
- [190] Ahmed SB, Tlili M, Amor MB, Bacha HB, Elleuch B (2004) Calcium sulphate scale prevention in a desalination unit using the SMCEC technique. *Desalination* 167(1):311–318. doi:10.1016/j.desal.2004.06.140
- [191] Rahardianto A, Shih W-Y, Lee R-W, Cohen Y (2006) Diagnostic characterization of gypsum scale formation and control in RO membrane desalination of brackish water. *Journal of Membrane Science* 279(1-2):655–668. doi:10.1016/j.memsci.2005.12.059
- [192] Curcio E, Drioli E (2009) Membranes for Desalination. In: Cipollina A, Micale G, Rizzuti L (Hrsg) *Seawater Desalination. Conventional and Renewable Energy Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, S 41–75
- [193] He F, Sirkar KK, Gilron JL (2009) Effects of antiscalants to mitigate membrane scaling by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 345(1-2):53–58. doi:10.1016/j.memsci.2009.08.021
- [194] Cho H, Choi Y, Lee S, Sohn J, Koo J (2016) Membrane distillation of high salinity wastewater from shale gas extraction: effect of antiscalants. *Desalination and Water Treatment* 57(55):26718–26729. doi:10.1080/19443994.2016.1190109
- [195] Yao Y, Ge X, Yin Y, Minjarez R, Tong T (2023) Antiscalants for mitigating silica scaling in membrane desalination: Effects of molecular structure and membrane process. *Water Research* 246:120701. doi:10.1016/j.watres.2023.120701
- [196] Rezaei M, Alsaati A, Warsinger DM, Hell F, Samhaber WM (2020) Long-Running Comparison of Feed-Water Scaling in Membrane Distillation. *Membranes* 10(8):173. doi:10.3390/membranes10080173
- [197] Kapoor A, Prabhakar S (2020) Approaches Towards Scale Control in Desalination. In: Saji VS, Meroufel AA, Sorour AA (Hrsg) *Corrosion and Fouling Control in Desalination Industry*. Springer, Cham, S 285–305
- [198] Müller-Steinhagen H (1993) Methoden zur Verminderung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern. *Chemie Ingenieur Technik* 65(5):523–532. doi:10.1002/cite.330650504
- [199] Hasson D (1997) Progress in precipitation fouling research — a review. In: Bott TR, Melo LF, Panchal CB, Somerscales EFC (Hrsg) *Understanding Heat Exchanger Fouling and Its Mitigation*. Begell House, New York, S 67–89

- [200] Valavala R, Sohn J-S, Han J-H, Her N-G, Yoon Y-M (2011) Pretreatment in Reverse Osmosis Seawater Desalination: A Short Review. *Environmental Engineering Research* 16(4):205–212. doi:10.4491/eer.2011.16.4.205
- [201] Gryta M (2008) Chemical pretreatment of feed water for membrane distillation. *Chemical Papers* 62(1):100–105. doi:10.2478/s11696-007-0085-5
- [202] Sutzkover-Gutman I, Hasson D (2010) Feed water pretreatment for desalination plants. *Desalination* 264(3):289–296. doi:10.1016/j.desal.2010.07.014
- [203] Rahman F, Amjad Z (2010) Scale Formation and Control in Thermal Desalination Systems. In: Amjad Z (Hrsg) *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*. CRC Press, S 271–296
- [204] Ettouney H, Wilf M (2009) Commercial Desalination Technologies. In: Cipollina A, Micale G, Rizzuti L (Hrsg) *Seawater Desalination. Conventional and Renewable Energy Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, S 77–107
- [205] Ettouney H (2009) Conventional Thermal Processes. In: Cipollina A, Micale G, Rizzuti L (Hrsg) *Seawater Desalination. Conventional and Renewable Energy Processes*. Springer, Berlin, Heidelberg, S 17–40
- [206] Vidic RD, Liu W, Li H, He C (2015) Water Treatment Chemicals. In: Amjad Z, Demadis KD (Hrsg) *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Elsevier, Burlington, S 169–191
- [207] Fellows CM, Al-Hamzah A (2015) Thermal Desalination. In: Amjad Z, Demadis KD (Hrsg) *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Elsevier, Burlington, S 583–602
- [208] Hasson D, Semiat R (2006) Scale Control in Saline and Wastewater Desalination. *Israel Journal of Chemistry* 46(1):97–104. doi:10.1560/BM6M-01UJ-CNP2-W0E3
- [209] Shemer H, Hasson D, Semiat R (2014) Review of the State of the Art of Antiscalant Selection. In: Amjad Z (Hrsg) *Mineral scales in biological and industrial systems*. CRC Press, Boca Raton, S 227–255
- [210] Patel S, Finan MA (1999) New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants. *Desalination* 124(1-3):63–74. doi:10.1016/S0011-9164(99)00089-2
- [211] Tarnacki K, Meneses M, Melin T, van Medevoort J, Jansen A (2012) Environmental assessment of desalination processes: Reverse osmosis and Memstill®. *Desalination* 296:69–80. doi:10.1016/j.desal.2012.04.009
- [212] Puspitasari V, Granville A, Le-Clech P, Chen V (2010) Cleaning and ageing effect of sodium hypochlorite on polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane. *Separation and Purification Technology* 72(3):301–308. doi:10.1016/j.seppur.2010.03.001
- [213] Gryta M (2012) Effectiveness of water desalination by membrane distillation process. *Membranes* 2(3):415–429. doi:10.3390/membranes2030415
- [214] Naidu G, Jeong S, Vigneswaran S (2015) Interaction of humic substances on fouling in membrane distillation for seawater desalination. *Chemical Engineering Journal* 262:946–957. doi:10.1016/j.cej.2014.10.060
- [215] Castillo EHC, Thomas N, Al-Ketan O, Rowshan R, Abu Al-Rub RK, Nghiem LD, Vigneswaran S, Arafat HA, Naidu G (2019) 3D printed spacers for organic fouling mitigation in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 581:331–343. doi:10.1016/j.memsci.2019.03.040

- [216] Andrés-Mañas JA, Ruiz-Aguirre A, Ación FG, Zaragoza G (2018) Assessment of a pilot system for seawater desalination based on vacuum multi-effect membrane distillation with enhanced heat recovery. *Desalination* 443:110–121. doi:10.1016/j.desal.2018.05.025
- [217] Duong HC, Duke M, Gray S, Cooper P, Nghiem LD (2016) Membrane scaling and prevention techniques during seawater desalination by air gap membrane distillation. *Desalination* 397(1):92–100. doi:10.1016/j.desal.2016.06.025
- [218] Duong HC, Gray S, Duke M, Cath TY, Nghiem LD (2015) Scaling control during membrane distillation of coal seam gas reverse osmosis brine. *Journal of Membrane Science* 493:673–682. doi:10.1016/j.memsci.2015.07.038
- [219] Murtaza M, Alarifi SA, Rasm MY, Kamal MS, Mahmoud M, Al-Ajmi M (2022) Single step calcium sulfate scale removal at high temperature using tetrapotassium ethylenediaminetetraacetate with potassium carbonate. *Sci Rep* 12(1):10085. doi:10.1038/s41598-022-14385-6
- [220] Li Q, Elimelech M (2004) Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms. *Environmental Science & Technology* 38(17):4683–4693. doi:10.1021/es0354162
- [221] Ang WS, Lee S, Elimelech M (2006) Chemical and physical aspects of cleaning of organic-fouled reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 272(1-2):198–210. doi:10.1016/j.memsci.2005.07.035
- [222] Ang WS, Tiraferri A, Chen KL, Elimelech M (2011) Fouling and cleaning of RO membranes fouled by mixtures of organic foulants simulating wastewater effluent. *Journal of Membrane Science* 376(1-2):196–206. doi:10.1016/j.memsci.2011.04.020
- [223] Warsinger DM, Servi A, Connors GB, Mavukkandy MO, Arafat HA, Gleason KK, Lienhard V JH (2017) Reversing membrane wetting in membrane distillation: comparing dryout to backwashing with pressurized air. *Environmental Science: Water Research & Technology* 3(5):930–939. doi:10.1039/C7EW00085E
- [224] Zou T, Dong X, Kang G, Zhou M, Li M, Cao Y (2018) Fouling behavior and scaling mitigation strategy of CaSO₄ in submerged vacuum membrane distillation. *Desalination* 425(1):86–93. doi:10.1016/j.desal.2017.10.015
- [225] Julian H, Ye Y, Li H, Chen V (2018) Scaling mitigation in submerged vacuum membrane distillation and crystallization (VMDC) with periodic air-backwash. *Journal of Membrane Science* 547:19–33. doi:10.1016/j.memsci.2017.10.035
- [226] Warsinger DEM, Servi A, Belleghem Sv, Gonzalez J, Swaminathan J, Kharraz J, Chung HW, Arafat HA, Gleason KK, Lienhard V JH (2016) Combining air recharging and membrane superhydrophobicity for fouling prevention in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 505:241–252. doi:10.1016/j.memsci.2016.01.018
- [227] Ye Y, Yu S, Hou L, Liu B, Xia Q, Liu G, Li P (2019) Microbubble aeration enhances performance of vacuum membrane distillation desalination by alleviating membrane scaling. *Water Research* 149:588–595. doi:10.1016/j.watres.2018.11.048
- [228] Meng S, Hsu Y-C, Ye Y, Chen V (2015) Submerged membrane distillation for inland desalination applications. *Desalination* 361:72–80. doi:10.1016/j.desal.2015.01.038
- [229] Hejazi M-AA, Bamaga OA, Al-Beiruty MH, Gzara L, Abulkhair H (2019) Effect of intermittent operation on performance of a solar-powered membrane distillation system.

- Separation and Purification Technology 220:300–308.
doi:10.1016/j.seppur.2019.03.055
- [230] Naji O, Al-juboori RA, Bowtell L, Alpatova A, Ghaffour N (2020) Direct contact ultrasound for fouling control and flux enhancement in air-gap membrane distillation. *Ultrasonics Sonochemistry* 61:104816. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104816
- [231] Hagedorn A, Fieg G, Winter D, Koschikowski J, Grabowski A, Mann T (2017) Membrane and spacer evaluation with respect to future module design in membrane distillation. *Desalination* 413(1):154–167. doi:10.1016/j.desal.2017.03.016
- [232] Mason EA, Malinauskas AP (1983) Gas Transport in Porous Media. The dusty-gas model. *Chemical Engineering Monographs*, Bd 17. Elsevier, Amsterdam
- [233] Khayet M, Matsuura T (2004) Pervaporation and vacuum membrane distillation processes: Modeling and experiments. *American Institute of Chemical Engineers* 50(8):1697–1712. doi:10.1002/aic.10161
- [234] Khayet M (2008) Membrane Distillation. In: Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T (Hrsg) *Advanced Membrane Technology and Applications*. Wiley, Hoboken
- [235] Khayet M, Velázquez A, Mengual JI (2004) Modelling mass transport through a porous partition: Effect of pore size distribution. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* 29(3):279–299. doi:10.1515/JNETDY.2004.055
- [236] Winter D, Koschikowski J, Ripperger S (2012) Desalination using membrane distillation. Flux enhancement by feed water deaeration on spiral-wound modules. *Journal of Membrane Science* 423-424(1):215–224. doi:10.1016/j.memsci.2012.08.018
- [237] Kast W, Hohenthanner C-R (2000) Mass transfer within the gas-phase of porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43(5):807–823. doi:10.1016/S0017-9310(99)00158-1
- [238] Schofield RW, Fane AG, Fell CJD (1987) Heat and mass transfer in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 33(3):299–313. doi:10.1016/S0376-7388(00)80287-2
- [239] Cussler EL (2009) *Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems*, 3. Aufl. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, Cambridge
- [240] Fuller EN, Ensley K, Giddings JC (1969) Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *The Journal of Physical Chemistry* 73(11):3679–3685. doi:10.1021/j100845a020
- [241] Kleiber M, Joh R (2010) D1 Calculation Methods for Thermophysical Properties. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI) *VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) VDI Heat Atlas*, 2. Aufl. Springer, Berlin, S 119–152
- [242] Winter D, Koschikowski J, Düver D, Hertel P, Beuscher U (2013) Evaluation of MD process performance: Effect of backing structures and membrane properties under different operating conditions. *Desalination* 323(1):120–133. doi:10.1016/j.desal.2013.04.007
- [243] Kimura S, Nakao S-I, Shimatani S-I (1987) Transport phenomena in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 33(3):285–298. doi:10.1016/S0376-7388(00)80286-0

- [244] Chernyshov MN, Meindersma GW, de Haan AB (2003) Modelling temperature and salt concentration distribution in membrane distillation feed channel. *Desalination* 157(1-3):315–324. doi:10.1016/S0011-9164(03)00411-9
- [245] Liu GL, Zhu C, Cheung CS, Leung CW (1998) Theoretical and experimental studies on air gap membrane distillation. *Heat and Mass Transfer* 34(4):329–335. doi:10.1007/s002310050267
- [246] Marek R, Nitsche K (2010) *Praxis der Wärmeübertragung. Grundlagen - Anwendungen - Übungsaufgaben*, 2. Aufl. Carl Hanser, München
- [247] MacGregor RK, Emery AF (1969) Free Convection Through Vertical Plane Layers—Moderate and High Prandtl Number Fluids. *Journal of Heat Transfer* 91(3):391–401. doi:10.1115/1.3580194
- [248] Alklaibi AM, Lior N (2005) Transport analysis of air-gap membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 255(1-2):239–253. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.038
- [249] Bouguecha S, Chouikh R, Dhahbi M (2003) Numerical study of the coupled heat and mass transfer in membrane distillation. *Desalination* 152(1-3):245–252. doi:10.1016/S0011-9164(02)01070-6
- [250] Baehr HD, Stephan K (2011) *Heat and Mass Transfer*, 3. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg
- [251] Nußelt W (1916) Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. *VDI-Zeitschrift* 60(27):541–546
- [252] Banat FA, Simandl J (1999) Membrane distillation for dilute ethanol: Separation from aqueous streams. *Journal of Membrane Science* 163(2):333–348. doi:10.1016/S0376-7388(99)00178-7
- [253] Garcia-Payo MC, Izquierdo-Gil MA (2004) Thermal resistance technique for measuring the thermal conductivity of thin microporous membranes. *Journal of Physics D: Applied Physics* 37(21):3008–3016. doi:10.1088/0022-3727/37/21/011
- [254] Gryta M, Tomaszewska M, Morawski AW (1997) Membrane distillation with laminar flow. *Separation and Purification Technology* 11(2):93–101. doi:10.1016/S1383-5866(97)00002-6
- [255] Schofield RW, Fane AG, Fell CJD, Macoun R (1990) Factors affecting flux in membrane distillation. *Desalination* 77(1-3):279–294. doi:10.1016/0011-9164(90)80014-3
- [256] Huang FY, Repogle R (2019) Thermal Conductivity of Polyvinylidene Fluoride Membranes for Direct Contact Membrane Distillation. *Environmental Engineering Science* 36(4):420–430. doi:10.1089/ees.2018.0349
- [257] Zhang J, Dow N, Duke M, Ostarcevic E, Li J-D, Gray S (2010) Identification of material and physical features of membrane distillation membranes for high performance desalination. *Journal of Membrane Science* 349(1-2):295–303. doi:10.1016/j.memsci.2009.11.056
- [258] Krischer O, Kast W, Kröll K (1992) *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*, 3. Aufl. Springer, Berlin
- [259] Glade H, Moses D, Orth T (2018) Polymer Composite Heat Exchangers. In: Bart H-J, Scholl S (Hrsg) *Innovative heat exchangers*. Springer, Cham, S 53–116

- [260] Qiu L, Zheng XH, Yue P, Zhu J, Tang DW, Dong YJ, Peng YL (2015) Adaptable thermal conductivity characterization of microporous membranes based on freestanding sensor-based 3ω technique. *International Journal of Thermal Sciences* 89(1):185–192. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2014.11.005
- [261] Hitsov I, Eykens L, de Sitter K, Dotremont C, Pinoy L, van der Bruggen B, Nopens I (2016) Calibration and analysis of a direct contact membrane distillation model using Monte Carlo filtering. *Journal of Membrane Science* 515(1):63–78. doi:10.1016/j.memsci.2016.05.041
- [262] Eykens L, de Sitter K, Dotremont C, Pinoy L, van der Bruggen B (2016) How To Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55(35):9333–9343. doi:10.1021/acs.iecr.6b02226
- [263] Wei H, Zhao S, Rong Q, Bao H (2018) Predicting the effective thermal conductivities of composite materials and porous media by machine learning methods. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 127(1):908–916. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.082
- [264] Adnan S, Hoang M, Wang H, Xie Z (2012) Commercial PTFE membranes for membrane distillation application: Effect of microstructure and support material. *Desalination* 284(1):297–308. doi:10.1016/j.desal.2011.09.015
- [265] Warsinger DEM (2015) Thermodynamic Design and Fouling of Membrane Distillation Systems. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology
- [266] Schock G, Miquel A (1987) Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules. *Desalination* 64(1):339–352. doi:10.1016/0011-9164(87)90107-X
- [267] Phattaranawik J, Jiraratananon R, Fane AG, Halim C (2001) Mass flux enhancement using spacer filled channels in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 187(1-2):193–201. doi:10.1016/S0376-7388(01)00344-1
- [268] Da Costa AR, Fane AG, Wiley DE (1994) Spacer characterization and pressure drop modelling in spacer-filled channels for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 87(1-2):79–98. doi:10.1016/0376-7388(93)E0076-P
- [269] Chilton TH, Colburn AP (1934) Mass Transfer (Absorption) Coefficients Prediction from Data on Heat Transfer and Fluid Friction. *Industrial and Engineering Chemistry* 26(11):1183–1187. doi:10.1021/ie50299a012
- [270] Gurreri L, Tamburini A, Cipollina A, Micale G, Ciofalo M (2016) Flow and mass transfer in spacer-filled channels for reverse electrodialysis: a CFD parametrical study. *Journal of Membrane Science* 497(1):300–317. doi:10.1016/j.memsci.2015.09.006
- [271] Koutsou CP, Yiantsios SG, Karabelas AJ (2007) Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics. *Journal of Membrane Science* 291(1-2):53–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.032
- [272] Li F, Meindersma GW, de Haan AB, Reith T (2004) Experimental validation of CFD mass transfer simulations in flat channels with non-woven net spacers. *Journal of Membrane Science* 232(1-2):19–30. doi:10.1016/j.memsci.2003.11.015
- [273] Feron P, Solt GS (1991) The influence of separators on hydrodynamics and mass transfer in narrow cells: Flow visualisation. *Desalination* 84(1-3):137–152. doi:10.1016/0011-9164(91)85125-E

- [274] Ranade VV, Kumar A (2006) Fluid dynamics of spacer filled rectangular and curvilinear channels. *Journal of Membrane Science* 271(1-2):1–15. doi:10.1016/j.memsci.2005.07.013
- [275] Kang IS, Chang HN (1982) The effect of turbulence promoters on mass transfer - numerical analysis and flow visualization. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 25(8):1167–1181. doi:10.1016/0017-9310(82)90211-3
- [276] Mojab SM, Pollard A, Pharoah JG, Beale SB, Hanff ES (2014) Unsteady Laminar to Turbulent Flow in a Spacer-Filled Channel. *Flow, Turbulence and Combustion* 92(1-2):563–577. doi:10.1007/s10494-013-9514-4
- [277] Qamar A, Bucs S, Picioreanu C, Vrouwenvelder JS, Ghaffour N (2019) Hydrodynamic flow transition dynamics in a spacer filled filtration channel using direct numerical simulation. *Journal of Membrane Science* 590(1):117264–117276. doi:10.1016/j.memsci.2019.117264
- [278] Almeida A, Geraldes V, Semiao V (2010) Microflow hydrodynamics in slits: Effects of the walls relative roughness and spacer inter-filaments distance. *Chemical Engineering Science* 65(11):3660–3670. doi:10.1016/j.ces.2010.03.006
- [279] Santos J, Geraldes V, Velizarov S, Crespo JG (2007) Investigation of flow patterns and mass transfer in membrane module channels filled with flow-aligned spacers using computational fluid dynamics (CFD). *Journal of Membrane Science* 305(1-2):103–117. doi:10.1016/j.memsci.2007.07.036
- [280] Lévêque AM (1928) Les lois de la transmission de chaleur par convection. *Annales des Mines* 13:201–415
- [281] Sieder EN, Tate GE (1936) Heat Transfer and Pressure Drop of Liquids in Tubes. *Industrial and Engineering Chemistry* 28(12):1429–1435. doi:10.1021/IE50324A027
- [282] Criscuoli A, Carnevale MC, Drioli E (2013) Modeling the performance of flat and capillary membrane modules in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 447(1):369–375. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.044
- [283] Banat FA, Al-Rub FAA, Jumah R, Al-Shannag M (1999) Modeling of Desalination Using Tubular Direct Contact Membrane Distillation Modules. *Separation Science and Technology* 34(11):2191–2206. doi:10.1081/SS-100100765
- [284] Song L, Li B, Sirkar KK, Gilron JL (2007) Direct Contact Membrane Distillation-Based Desalination: Novel Membranes, Devices, Larger-Scale Studies, and a Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(8):2307–2323. doi:10.1021/ie0609968
- [285] Martin H (2002) The generalized Lévêque equation and its practical use for the prediction of heat and mass transfer rates from pressure drop. *Chemical Engineering Science* 57(16):3217–3223. doi:10.1016/S0009-2509(02)00194-X
- [286] Martínez-Díez L, Vázquez-González MI (1998) Effects of Polarization on Mass Transport through Hydrophobic Porous Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37(10):4128–4135. doi:10.1021/ie970911q
- [287] Martínez-Díez L, Florido-Díaz FJ (2001) Theoretical and experimental studies on desalination using membrane distillation. *Desalination* 139(1-3):373–379. doi:10.1016/S0011-9164(01)00335-6

- [288] Martínez-Díez L, Florido-Díaz FJ, Vázquez-González MI (2000) Study of Polarization Phenomena in Membrane Distillation of Aqueous Salt Solutions. *Separation Science and Technology* 35(10):1485–1501. doi:10.1081/SS-100100237
- [289] Martínez-Díez L, Vázquez-González MI (1999) Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Journal of Membrane Science* 156(2):265–273. doi:10.1016/S0376-7388(98)00349-4
- [290] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski AW (1994) A study of separation by the direct-contact membrane distillation process. *Separations Technology* 4(4):244–248. doi:10.1016/0956-9618(94)80028-6
- [291] Tun CM, Fane AG, Matheickal JT, Sheikholeslami R (2005) Membrane distillation crystallization of concentrated salts - flux and crystal formation. *Journal of Membrane Science* 257(1-2):144–155. doi:10.1016/j.memsci.2004.09.051
- [292] Qtaishat MR, Matsuura T, Kruczek B, Khayet M (2008) Heat and mass transfer analysis in direct contact membrane distillation. *Desalination* 219(1-3):272–292. doi:10.1016/j.desal.2007.05.019
- [293] Gröber H, Erk S, Grigull U (1963) *Die Grundgesetze der Wärmeübertragung*, 3. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg
- [294] Gnielinski V (2010) G4 Heat Transfer in Flow Past a Plane Wall. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI) VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) VDI Heat Atlas, 2. Aufl. Springer, Berlin, S 713–715
- [295] Pohlhausen E (1921) Der Wärmeaustausch zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten mit kleiner Reibung und kleiner Wärmeleitung. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 1(2):115–121. doi:10.1002/zamm.19210010205
- [296] Gnielinski V (2010) G1 Heat Transfer in Pipe Flow. In: Verein Deutscher Ingenieure (VDI) VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Hrsg) VDI Heat Atlas, 2. Aufl. Springer, Berlin, S 693–699
- [297] Da Costa AR, Fane AG, Fell CJD, Franken ACM (1991) Optimal channel spacer design for ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 62(3):275–291. doi:10.1016/0376-7388(91)80043-6
- [298] Colburn AP (1964) A method of correlating forced convection heat-transfer data and a comparison with fluid friction. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 7(12):1359–1384. doi:10.1016/0017-9310(64)90125-5
- [299] Lovineh SG, Asghari M, Rajaei B (2013) Numerical simulation and theoretical study on simultaneous effects of operating parameters in vacuum membrane distillation. *Desalination* 314(1):59–66. doi:10.1016/j.desal.2013.01.005
- [300] Phattaranawik J, Jiraratananon R, Fane AG (2003) Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 215(1-2):75–85. doi:10.1016/S0376-7388(02)00603-8
- [301] Dittus FW, Boelter LMK (1985) Heat transfer in automobile radiators of the tubular type. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 12(1):3–22. doi:10.1016/0735-1933(85)90003-X
- [302] Nußelt W (1931) Der Wärmeaustausch zwischen Wand und Wasser im Rohr. *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A* 2(9):309–313. doi:10.1007/BF02583210

- [303] Gnielinski V (1975) Neue Gleichungen für den Wärme- und den Stoffübergang in turbulent durchströmten Rohren und Kanälen. *Forschung im Ingenieurwesen* 41(1):8–16. doi:10.1007/BF02559682
- [304] Taler D (2016) Determining velocity and friction factor for turbulent flow in smooth tubes. *International Journal of Thermal Sciences* 105(1):109–122. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2016.02.011
- [305] Taler D, Taler J (2017) Simple heat transfer correlations for turbulent tube flow. *E3S Web of Conferences* 13(4):2008–2015. doi:10.1051/e3sconf/20171302008
- [306] Incropera FP, Kerby JS, Moffatt DF, Ramadhyani S (1986) Convection heat transfer from discrete heat sources in a rectangular channel. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 29(7):1051–1058. doi:10.1016/0017-9310(86)90204-8
- [307] Chernyshov MN, Meindersma GW, de Haan AB (2005) Comparison of spacers for temperature polarization reduction in air gap membrane distillation. *Desalination* 183(1-3):363–374. doi:10.1016/j.desal.2005.04.029
- [308] Phattaranawik J, Jiratananon R, Fane AG (2003) Effects of net-type spacers on heat and mass transfer in direct contact membrane distillation and comparison with ultrafiltration studies. *Journal of Membrane Science* 217(1-2):193–206. doi:10.1016/S0376-7388(03)00130-3
- [309] Izquierdo-Gil MA, Fernández-Pineda C, Lorenz MG (2008) Flow rate influence on direct contact membrane distillation experiments: Different empirical correlations for Nusselt number. *Journal of Membrane Science* 321(2):356–363. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.018
- [310] Bandini S, Saavedra A, Sarti GC (1997) Vacuum membrane distillation: Experiments and modeling. *American Institute of Chemical Engineers* 43(2):398–408. doi:10.1002/aic.690430213
- [311] Bhaumik D, Majumdar S, Sirkar KK (1998) Absorption of CO₂ in a transverse flow hollow fiber membrane module having a few wraps of the fiber mat. *Journal of Membrane Science* 138(1):77–82. doi:10.1016/S0376-7388(97)00208-1
- [312] Liu J, Wang Z, Tang CY, Leckie JO (2018) Modeling Dynamics of Colloidal Fouling of RO/NF Membranes with a Novel Collision-Attachment Approach. *Environmental Science & Technology* 52(3):1471–1478. doi:10.1021/acs.est.7b05598
- [313] Yun Y, Ma R, Zhang W, Fane AG, Li J (2006) Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. *Desalination* 188(1-3):251–262. doi:10.1016/j.desal.2005.04.123
- [314] Kiefer F, Präbst A, Sattelmayer T (2019) Membrane scaling in Vacuum Membrane Distillation - Part 2: Crystallization kinetics and process performance. *Journal of Membrane Science* 590(1):117293–117303. doi:10.1016/j.memsci.2019.117293
- [315] Pitzer KS, Mayorga G (1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *Journal of Solution Chemistry* 3(7):539–546. doi:10.1007/BF00648138
- [316] Feistel R, Marion GM (2007) A Gibbs–Pitzer function for high-salinity seawater thermodynamics. *Progress in Oceanography* 74(4):515–539. doi:10.1016/j.pocan.2007.04.020

- [317] Stumm W, Morgan JJ (1996) *Aquatic Chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters*, 3. Aufl. A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York
- [318] Pabalan RT, Pitzer KS (1987) Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(9):2429–2443. doi:10.1016/0016-7037(87)90295-X
- [319] Butler JN (1998) *Ionic equilibrium. Solubility and pH calculations*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, New York
- [320] Parkhurst DL, Appelo CAJ (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Bd 6. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Denver
- [321] Parkhurst DL, Thorstenson DC, Plummer LN (1980) PHREEQE - a computer program for geochemical calculations, Bd 80. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations, Denver
- [322] Plummer LN, Parkhurst DL, Fleming GW, Dunkle SA (1988) A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines, Bd 88. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations, Denver
- [323] de Lucia M, Kühn M (2013) Coupling R and PHREEQC: Efficient Programming of Geochemical Models. *Energy Procedia* 40(1):464–471. doi:10.1016/j.egypro.2013.08.053
- [324] Winter D, Koschikowski J, Gross F, Maucher D, Düver D, Jositz M, Mann T, Hagedorn A (2017) Comparative analysis of full-scale membrane distillation contactors - methods and modules. *Journal of Membrane Science* 524(1):758–771. doi:10.1016/j.memsci.2016.11.080
- [325] Bauer A, Wagner M, Saravia F, Bartl S, Hilgenfeldt V, Horn H (2019) In-situ monitoring and quantification of fouling development in membrane distillation by means of optical coherence tomography. *Journal of Membrane Science* 577(1):145–152. doi:10.1016/j.memsci.2019.02.006
- [326] Bauer A, Wagner M, Horn H, Saravia F (2021) Operation conditions affecting scale formation in membrane distillation - An in situ scale study based on optical coherence tomography. *Journal of Membrane Science* 623(1):118989–118997. doi:10.1016/j.memsci.2020.118989
- [327] Bindels M, Carvalho J, Gonzalez CB, Brand N, Nelemans B (2020) Techno-economic assessment of seawater reverse osmosis (SWRO) brine treatment with air gap membrane distillation (AGMD). *Desalination* 489(1):114532–114547. doi:10.1016/j.desal.2020.114532
- [328] Bindels M, Medaer B, Gebrehiwot M, Nelemans B (2021) Approximation of dynamic membrane distillation processes applied to concentration of aqueous sucrose solutions. *Desalination* 503(1):114951–114968. doi:10.1016/j.desal.2021.114951
- [329] Carvalho J, Aquastill B.V. (2020) MD for treatment and reuse of cooling tower blowdown. *Aquastill Casestudies*
- [330] Nelemans B, Aquastill B.V. (2020) Membrane distillation for treatment of textile waste water. *Aquastill Casestudies*

- [331] Kester DR, Duedall IW, Connors DN, Pytkowicz RM (1967) Preparation of artificial seawater. *Limnology and Oceanography* 12(1):176–179. doi:10.4319/lo.1967.12.1.0176
- [332] Hamed OA (1992) Thermal assessment of a multiple effect boiling (MEB) desalination system. *Desalination* 86(3):325–339. doi:10.1016/0011-9164(92)80042-8
- [333] Aly NH, El-Figi AK (2003) Thermal performance of seawater desalination systems. *Desalination* 158(1-3):127–142. doi:10.1016/S0011-9164(03)00443-0
- [334] BASF SE (2018) Sokalan® RO 100. Technical Information. BASF SE, Ludwigshafen
- [335] BASF SE (2018) Sokalan® RO 3500. Technical Information. BASF SE, Ludwigshafen
- [336] BASF SE (2015) Sokalan® PM 15 I. Technical Information. BASF SE, Ludwigshafen
- [337] BASF SE (2005) Sokalan® PM 10 I. Technical Information. BASF SE, Ludwigshafen
- [338] Touati K, Usman HS, Chen T, Anwar N, Choudhury MR, Rahaman MS (2020) Inorganic Scaling in Desalination Systems. In: Saji VS, Meroufel AA, Sorour AA (Hrsg) *Corrosion and Fouling Control in Desalination Industry*. Springer, Cham, S 251–268
- [339] Wilf M (2015) Membrane-Based Desalination Processes. In: Amjad Z, Demadis KD (Hrsg) *Mineral Scales and Deposits. Scientific and Technological Approaches*. Elsevier, Burlington, S 477–497
- [340] BASF SE (2013) Lutropur® MSA. Technical Information. BASF SE, Ludwigshafen
- [341] Burgot J-L (2012) *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer, New York
- [342] BASF SE (2006) Trilon® B Marken. Technische Information. BASF SE, Ludwigshafen
- [343] Oettel H, Schumann H (2016) *Metallografie. Mit einer Einführung in die Keramografie*, 15. Aufl. Wiley, Weinheim
- [344] Hesse M, Meier H, Zeeh B, Bienz S, Bigler L, Fox T (2012) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl. Georg Thieme, Stuttgart, New York
- [345] Noack S (2000) Validierung von Analysenverfahren mit ICP-OES. In: Kromidas S, Ermer J (Hrsg) *Handbuch Validierung in der Analytik. Wirtschaftlichkeit, praktische Fallbeispiele, Alternativen, Checklisten*. Wiley, Weinheim, S 245–253
- [346] Karam AM (2016) *Reduced-Order Dynamic Modeling, Fouling Detection, and Optimal Control of Solar-Powered Direct Contact Membrane Distillation*. Dissertation, King Abdullah University of Science and Technology
- [347] Kiefer F (2020) *Multi-Effect Vacuum Membrane Distillation for High-Recovery Desalination*. Dissertation, Technische Universität München
- [348] Summers EK (2013) *Development of energy efficient membrane distillation systems*. Dissertation, Massachusetts Institute of Technology
- [349] Zhang J (2011) *Theoretical and experimental investigation of membrane distillation*. Dissertation, Victoria University
- [350] Incropera FP, DeWitt DP, Bergman TL, Lavine AS (2007) *Fundamentals of heat and mass transfer*, 6. Aufl. Wiley, Hoboken
- [351] Holman JP (2010) *Heat Transfer*, 10. Aufl. McGraw-Hill mechanical engineering series. McGraw-Hill, Boston

- [352] Sudoh M, Takuwa K, Iizuka H, Nagamatsuya K (1997) Effects of thermal and concentration boundary layers on vapor permeation in membrane distillation of aqueous lithium bromide solution. *Journal of Membrane Science* 131(1-2):1–7. doi:10.1016/S0376-7388(97)00109-9
- [353] Kim S, Kim S, Ahmed Z, Cha DK, Cho J (2018) Flux model for the membrane distillation process to treat wastewater: Effect of solids concentration. *Journal of Membrane Science* 566(1):396–405. doi:10.1016/j.memsci.2018.09.018
- [354] Warsinger D, Swaminathan J, Morales LL, Bertoni M, Lienhard V JH (2017) Visualization of droplet condensation in membrane distillation desalination with surface modification: hydrophilicity, hydrophobicity, and wicking spacers. In: American Society of Thermal and Fluids Engineers (Hrsg) *Proceeding of Second Thermal and Fluids Engineering Conference*. Begellhouse, Connecticut, S 2623–2629
- [355] Warsinger DM, Swaminathan J, Morales LL, Lienhard V JH (2018) Comprehensive condensation flow regimes in air gap membrane distillation: Visualization and energy efficiency. *Journal of Membrane Science* 555(1):517–528. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.053
- [356] Hitsov I, Eykens L, Schepper W de, de Sitter K, Dotremont C, Nopens I (2017) Full-scale direct contact membrane distillation (DCMD) model including membrane compaction effects. *Journal of Membrane Science* 524(1):245–256. doi:10.1016/j.memsci.2016.11.044
- [357] Scheller EL, Swindle C, Grotzinger J, Barnhart H, Bhattacharjee S, Ehlmann BL, Farley K, Fischer WW, Greenberger R, Ingalls M, Martin PE, Osorio-Rodriguez D, Smith BP (2021) Formation of Magnesium Carbonates on Earth and Implications for Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets* 126(7):1-32. doi:10.1029/2021JE006828
- [358] Saldi GD, Jordan G, Schott J, Oelkers EH (2009) Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(19):5646–5657. doi:10.1016/j.gca.2009.06.035
- [359] Power IM, Harrison AL, Dipple GM, Wilson SA, Barker SL, Fallon SJ (2019) Magnesite formation in playa environments near Atlin, British Columbia, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 255(1):1–24. doi:10.1016/j.gca.2019.04.008
- [360] Mehmood M (2018) Dolomite and dolomitization model - a short review. *International Journal of Hydrology* 2(5):549–553. doi:10.15406/ijh.2018.02.00124
- [361] Ostwald W (1897) Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22(1):289–330. doi:10.1515/zpch-1897-2233
- [362] Nakamoto K (2006) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In: Griffiths PR, Chalmers JM (Hrsg) *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. Wiley, Chichester
- [363] Andersen FA, Brečević L, Beuter G, Dell'Amico DB, Calderazzo F, Bjerrum NJ, Underhill AE (1991) Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate. *Acta Chemica Scandinavica* 45(1):1018–1024. doi:10.3891/ACTA.CHEM.SCAND.45-1018
- [364] Xyla AG, Koutsoukos PG (1989) Quantitative analysis of calcium carbonate polymorphs by infrared spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 85(10):3165–3172. doi:10.1039/F19898503165

- [365] Jones GC, Jackson B (1993) *Infrared Transmission Spectra of Carbonate Minerals*. Springer, Dordrecht
- [366] Udvardi B, Kovács IJ, Fancsik T, Kónya P, Bátori M, Stercel F, Falus G, Szalai Z (2017) Effects of Particle Size on the Attenuated Total Reflection Spectrum of Minerals. *Applied Spectroscopy* 71(6):1157–1168. doi:10.1177/0003702816670914
- [367] de Lorenzi Pezzolo A, Valotto G, Quaranta A (2017) Carbonate and Silicate Abundance Indexing in Coarse-Grained River Sediments Using Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (DRIFTS) and Ion-Beam-Induced Luminescence (IBIL) Spectroscopies. *Applied Spectroscopy* 71(6):1222–1230. doi:10.1177/0003702816671962
- [368] Hughes TL, Methven CM, Jones TG, Pelham SE, Fletcher P, Hall C (1995) Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials* 2(3):91–104. doi:10.1016/1065-7355(94)00031-X
- [369] Yang P, Yang H, Wang N, Du C, Pang S, Zhang Y (2020) Hygroscopicity measurement of sodium carbonate, β -alanine and internally mixed β -alanine/ Na_2CO_3 particles by ATR-FTIR. *Journal of Environmental Sciences* 87(1):250–259. doi:10.1016/j.jes.2019.07.002
- [370] Joshi S, Kalyanasundaram S, Balasubramanian V (2013) Quantitative analysis of sodium carbonate and sodium bicarbonate in solid mixtures using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). *Applied Spectroscopy* 67(8):841–845. doi:10.1366/12-06915
- [371] Yan K, Guo Y, Fang L, Cui L, Cheng F, Li T (2017) Decomposition and phase transformation mechanism of kaolinite calcined with sodium carbonate. *Applied Clay Science* 147(1):90–96. doi:10.1016/j.clay.2017.07.010
- [372] Hopkinson L, Rutt K, Cressey G (2008) The Transformation of Nesquehonite to Hydromagnesite in the System $\text{CaO-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$: An Experimental Spectroscopic Study. *The Journal of Geology* 116(4):387–400. doi:10.1086/588834
- [373] Li S, Wang ZJ, Chang T-T (2014) Temperature oscillation modulated self-assembly of periodic concentric layered magnesium carbonate microparticles. *PLoS One* 9(2):88648–88661. doi:10.1371/journal.pone.0088648
- [374] Zhang Z, Zheng Y, Ni Y, Liu Z, Chen J, Liang X (2006) Temperature- and pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(26):12969–12973. doi:10.1021/jp061261j
- [375] Sreedhar B, Sulochana M, Vani CS, Devi DK, Subba Naidu NV (2014) Shape Evolution of Strontium Carbonate Architectures Using Natural Gums as Crystal Growth Modifiers. *European Chemical Bulletin* 3(3):234–239. doi:10.17628/ECB.2014.3.234-239
- [376] Bingöl D, Aydoğan S, Bozbaş SK (2012) Production of SrCO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ by the dry mechanochemical processing of celestite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(2):834–838. doi:10.1016/j.jiec.2011.11.145
- [377] Anderson S, Appanna VD (1994) Microbial formation of crystalline strontium carbonate. *FEMS Microbiology Letters* 116(1):43–48. doi:10.1111/j.1574-6968.1994.tb06673.x
- [378] Bensted J, Varma SP (1968) Investigation of the Calcium Sulphate-Water System by Infrared Spectroscopy. *Nature* 219(5149):60–61. doi:10.1038/219060a0

- [379] Schmidt DA, Miki K (2007) Structural correlations in liquid water: a new interpretation of IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A* 111(40):10119–10122. doi:10.1021/jp074737n
- [380] Kiefer J, Frank K, Schuchmann HP (2011) Attenuated total reflection infrared (ATR-IR) spectroscopy of a water-in-oil emulsion. *Applied Spectroscopy* 65(9):1024–1028. doi:10.1366/11-06323
- [381] Periasamy A, Muruganand S, Palaniswamy M (2009) Vibrational Studies of Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄ and KHSO₄ Crystals. *Rasayan Journal of Chemistry* 2(4):980–989
- [382] Gamo I (1962) Infrared Absorption Spectra of Water of Crystallization in Sodium Sulfate Decahydrate Crystals. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 35(7):1058–1059. doi:10.1246/bcsj.35.1058
- [383] Wang L-Y, Ding F, Zhang Y-H, Zhao L-J, Hu Y-A (2008) Anomalous hygroscopic growth of fine particles of MgSO₄ aerosols investigated by FTIR/ATR spectroscopy. *Spectrochimica Acta A: Molecular and biomolecular spectroscopy* 71(2):682–687. doi:10.1016/j.saa.2008.01.027
- [384] Zhao L-J, Zhang Y-H, Hu Y-A, Ding F (2007) Observations of supersaturated MgSO₄ and NaClO₄ aerosols by FTIR/ATR spectroscopy. *Atmospheric Research* 83(1):10–18. doi:10.1016/j.atmosres.2006.02.003
- [385] Brancato V, Calabrese L, Palomba V, Frazzica A, Fullana-Puig M, Solé A, Cabeza LF (2018) MgSO₄·7H₂O filled macro cellular foams: An innovative composite sorbent for thermo-chemical energy storage applications for solar buildings. *Solar Energy* 173(1):1278–1286. doi:10.1016/j.solener.2018.08.075
- [386] Ovalles F, Galignani M, Rondón R, Brunetto MR, Luna R (2009) Determination of Sulphate for Measuring Magnesium Sulphate in Pharmaceuticals by Flow Analysis-Fourier Transforms Infrared Spectroscopy. *Latin American Journal of Pharmacy* 28(2):173–182
- [387] Ramalingom S, Podder J, Narayana Kalkura S, Bocelli G (2003) Habit modification of epsomite in the presence of urea. *Journal of Crystal Growth* 247(3-4):523–529. doi:10.1016/S0022-0248%2802%2901991-7
- [388] Chasan DE, Norwitz G (1969) Infrared Determination of Inorganic Sulfates and Carbonates by the Pellet Technique. Test Report T69-10-1. Department of Army Frankford Arsenal, Philadelphia
- [389] Manam J, Das S (2009) Preparation, characterization and thermally stimulated luminescence studies of undoped, Cu and Mn doped SrSO₄ compounds. *Optical Materials* 31(8):1231–1241. doi:10.1016/j.optmat.2009.01.001
- [390] Gulmine J, Janissek P, Heise H, Akcelrud L (2002) Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing* 21(5):557–563. doi:10.1016/S0142-9418(01)00124-6
- [391] Gryta M, Tomaszewska M, Karakulski K (2006) Wastewater treatment by membrane distillation. *Desalination* 198(1-3):67–73. doi:10.1016/j.desal.2006.09.010
- [392] Tow EW, Warsinger DM, Trueworthy AM, Swaminathan J, Thiel GP, Zubair SM, Myerson AS, Lienhard V JH (2018) Comparison of fouling propensity between reverse osmosis, forward osmosis, and membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 556(1):352–364. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.065

- [393] Riziero Martinetti C, Childress AE, Cath TY (2009) High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 331(1-2):31–39. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.003
- [394] Liu J, Wang Y, Li Z, Liu X, Li W (2021) Flux decline induced by scaling of calcium sulfate in membrane distillation: Theoretical analysis on the role of different mechanisms. *Journal of Membrane Science* 628(1):119257–119272. doi:10.1016/j.memsci.2021.119257
- [395] Liu J, Li Z, Wang Y, Liu X, Tu G, Li W (2021) Analyzing scaling behavior of calcium sulfate in membrane distillation via optical coherence tomography. *Water Research* 191(1):116809–116819. doi:10.1016/j.watres.2021.116809
- [396] Karanikola V, Boo C, Rolf J, Elimelech M (2018) Engineered Slippery Surface to Mitigate Gypsum Scaling in Membrane Distillation for Treatment of Hypersaline Industrial Wastewaters. *Environmental Science & Technology* 52(24):14362–14370. doi:10.1021/acs.est.8b04836
- [397] Yin Y, Jeong N, Minjarez R, Robbins CA, Carlson KH, Tong T (2021) Contrasting Behaviors between Gypsum and Silica Scaling in the Presence of Antiscalants during Membrane Distillation. *Environmental Science & Technology* 55(8):5335–5346. doi:10.1021/acs.est.0c07190
- [398] Sheikholeslami R (2003) Mixed salts—scaling limits and propensity. *Desalination* 154(2):117–127. doi:10.1016/S0011-9164(03)80012-7
- [399] Khayet M, Mengual JI, Zakrzewska-Trznadel G (2006) Direct contact membrane distillation for nuclear desalination, Part II: experiments with radioactive solutions. *International Journal of Nuclear Desalination* 2(1):56–73. doi:10.1504/IJND.2006.009505
- [400] Criscuoli A, Carnevale MC, Drioli E (2008) Evaluation of energy requirements in membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47(7):1098–1105. doi:10.1016/j.cep.2007.03.006
- [401] Zakrzewska-Trznadel G, Harasimowicz M, Chmielewski AG (1999) Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 163(2):257–264. doi:10.1016/S0376-7388(99)00171-4
- [402] Linnikov OD (2001) Mechanism of Sulphate Scale Formation. In: Glade H, Ulrich J (Hrsg) *Scaling in Seawater Desalination. Is molecular modeling the tool to overcome the problem?* Shaker, Aachen, S 107–116
- [403] Weijnen M, van Rosmalen GM (1985) The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum. *Desalination* 54(1):239–261. doi:10.1016/0011-9164(85)80021-7
- [404] Amjad Z (2013) Gypsum scale formation on heated metal surfaces: The influence of polymer type and polymer stability on gypsum inhibition. *Desalination and Water Treatment* 51(22-24):4709–4718. doi:10.1080/19443994.2013.770622
- [405] Shih W-Y, Gao J, Rahardianto A, Glater J, Cohen Y, Gabelich CJ (2006) Ranking of antiscalant performance for gypsum scale suppression in the presence of residual aluminum. *Desalination* 196(1-3):280–292. doi:10.1016/j.desal.2006.04.001
- [406] Popov K, Rudakova G, Larchenko V, Tusheva M, Kamagurov S, Dikareva J, Kovaleva N (2016) A Comparative Performance Evaluation of Some Novel “Green” and

- Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling. *Advances in Materials Science and Engineering* 2016(1-3):1–10. doi:10.1155/2016/7635329
- [407] Amjad Z, Koutsoukos PG (2014) Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications. *Desalination* 335(1):55–63. doi:10.1016/j.desal.2013.12.012
- [408] van Rosmalen GM, Bennema P (1990) Characterization of additive performance on crystallization: Habit modification. *Journal of Crystal Growth* 99(1-4):1053–1060. doi:10.1016/S0022-0248(08)80080-2
- [409] Eriksson G (1979) An algorithm for the computation of aqueous multi-component, multiphase equilibria. *Analytica Chimica Acta* 112(4):375–383. doi:10.1016/S0003-2670(01)85035-2
- [410] Ingri N, Kakolowicz W, Sillén LG, Warnqvist B (1967) High-speed computers as a supplement to graphical methods—VI Håltafall, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures. *Talanta* 14(11):1261–1286. doi:10.1016/0039-9140(67)80203-0
- [411] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski AW (1995) Study on the concentration of acids by membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 102:113–122. doi:10.1016/0376-7388(94)00281-3
- [412] McCabe WL, Smith JC, Harriott P (2005) *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7. Aufl. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, Boston
- [413] Dittscher U, Woermann D, Wiedner G (1994) Temperature polarization in membrane distillation of water using a porous hydrophobic membrane. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 98(8):1056–1061. doi:10.1002/bbpc.19940980810
- [414] Ray SS, Chen S-S, Sangeetha D, Chang H-M, Thanh CND, Le QH, Ku H-M (2018) Developments in forward osmosis and membrane distillation for desalination of waters. *Environmental Chemistry Letters* 16(4):1247–1265. doi:10.1007/s10311-018-0750-7
- [415] Žukauskas A (1987) Heat Transfer from Tubes in Crossflow. *Advances in Heat Transfer* 18:87–159. doi:10.1016/S0065-2717(08)70118-7
- [416] Abu-Zeid MAE-R, Zhang Y, Dong H, Zhang L, Chen H-L, Hou L (2015) A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. *Desalination* 356:1–14. doi:10.1016/j.desal.2014.10.033
- [417] Gryta M, Tomaszewska M (1998) Heat transport in the membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 144(1-2):211–222. doi:10.1016/S0376-7388(98)00050-7
- [418] Bandini S, Gostoli C, Sarti GC (1992) Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 73(2-3):217–229. doi:10.1016/0376-7388(92)80131-3
- [419] Sarti GC, Gostoli C, Bandini S (1993) Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 80(1):21–33. doi:10.1016/0376-7388(93)85129-K
- [420] Tomaszewska M, Gryta M, Morawski AW (2000) Mass transfer of HCl and H₂O across the hydrophobic membrane during membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 166(2):149–157. doi:10.1016/S0376-7388(99)00263-X

- [421] Hufschmidt W, Burck E (1968) Der Einfluss temperaturabhängiger Stoffwerte auf den Wärmeübergang bei turbulenter Strömung von Flüssigkeiten in Rohren bei hohen Wärmestromdichten und Prandtlzahlen. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 11(6):1041–1048. doi:10.1016/0017-9310(68)90009-4
- [422] Kurokawa H, Kuroda O, Takahashi S, Ebara K (1990) Vapor Permeate Characteristics of Membrane Distillation. *Separation Science and Technology* 25(13-15):1349–1359. doi:10.1080/01496399008050396
- [423] Asghari M, Harandizadeh A, Dehghani M, Harami HR (2015) Persian Gulf desalination using air gap membrane distillation: Numerical simulation and theoretical study. *Desalination* 374:92–100. doi:10.1016/j.desal.2015.07.019
- [424] Termpiyakul P, Jiratananon R, Srisurichan S (2005) Heat and mass transfer characteristics of a direct contact membrane distillation process for desalination. *Desalination* 177(1-3):133–141. doi:10.1016/j.desal.2004.11.019
- [425] Gekas V, Hallström B (1987) Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow: I. Critical literature review and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations. *Journal of Membrane Science* 30(2):153–170. doi:10.1016/S0376-7388(00)81349-6
- [426] Aravinth S (2000) Prediction of heat and mass transfer for fully developed turbulent fluid flow through tubes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43(8):1399–1408. doi:10.1016/S0017-9310(99)00218-5
- [427] Çetin E, Eroğlu İ, Özkar S (2001) Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid. *Journal of Crystal Growth* 231(4):559–567. doi:10.1016/S0022-0248(01)01525-1
- [428] Bohnet M (1985) Fouling von Wärmeübertragungsflächen. *Chemie Ingenieur Technik* 57(1):24–36. doi:10.1002/cite.330570106
- [429] Reddy MM, Nancollas GH (1971) The crystallization of calcium carbonate. *Journal of Colloid and Interface Science* 36(2):166–172. doi:10.1016/0021-9797(71)90161-5
- [430] Wiechers H, Sturrock P, Marais G (1975) Calcium carbonate crystallization kinetics. *Water Research* 9(9):835–845. doi:10.1016/0043-1354(75)90143-8
- [431] Segev R, Hasson D, Semiat R (2012) Rigorous modeling of the kinetics of calcium carbonate deposit formation. *AIChE Journal* 58(4):1222–1229. doi:10.1002/aic.12645
- [432] Hasson D, Perl I (1981) Scale deposition in a laminar falling-film system. *Desalination* 37(3):279–292. doi:10.1016/S0011-9164%2800%2988652-X