

Atlas zur Wasserentsalzung

Eine Zusammenfassung von 22 Technologien nach neuartigem Klassifizierungsansatz

(Übersetzung aus dem Englischen der „Water Desalination Technology Map“)

Autoren: **Dr.-Ing. Heike Glade^a**, **Dr.-Ing. Markus Spinnler^b**, **Detlef Taprogge^c**

^a Universität Bremen, Technische Thermodynamik, Badgasteiner Str. 1, 28359 Bremen, Germany, email: heike.glade@uni-bremen.de

^b Technische Universität München, Lehrstuhl für Thermodynamik, Boltzmannstr. 15, 85747 Garching, Germany, email: markus.spinnler@tum.de

^c TAPROGGE Gesellschaft mbH, 58292 Wetter, Germany, email: detlef.taprogge@taprogge.de

Inhalt

Kurzdarstellung:.....	3
1. Vorwort	4
2. Klassifizierungs-Ansatz	4
2.1. Das Thema der Klassifizierung: Wasser-Entsalzungs-Technologien.....	4
2.1.1. Umfang: Wasserentsalzung aus mehreren Quellen zur Mehrfachnutzung.....	4
2.1.2. Schwerpunkt: Kernstück des Entsalzungsprozesses	5
2.1.3. Festlegung der Begrifflichkeiten: „Technologien“ vs. „Techniken“.....	5
2.2. Klassifizierungsmethodik.....	6
2.2.1. Bestehende Klassifizierungsansätze und Klassifizierungskriterien.....	6
2.2.2. Konzeption eines neuen Klassifizierungsansatzes mit neuartigen Klassifikationskriterien.....	10
3. Darstellung der Entsalzungstechnologie unter neuen Klassifizierungskriterien.....	11
3.1. Kennzeichnung von Entsalzungstechnologien	11
3.2. Darstellung der Antriebskraft-Technologie und der Auslöser die den Entsalzungsprozess antreiben.....	12
3.2.1. Ein neues Klassifizierungskriterium: Die „Elektrochemische Potentialdifferenz“	12
3.2.2. Darstellung der Entsalzungstechnologie nach treibender Kraft (Unterschied im Chemischen Potential) und ihren Auslösern.....	15
3.3. Darstellung der Entsalzungstechnologie nach Trennprinzip von Wasser und Salz.....	18
3.4. Diskussion der neuartigen Technologie-Darstellungsformate.....	19

4. Entsalzungstechniken nach Trennprinzipien	23
4.1. Selektive Verdampfung	23
4.1.1. Multi-Effekt-Destillation (MED), auch bekannt als Mehrfach-Effekt-Destillation	23
4.1.2. Thermische Dampfkompresseion (TVC)	30
4.1.3. Mechanische Dampfkompresseion (MVC)	34
4.1.4. Vakuum-Membrandestillation (VMD)	38
4.1.5. Verdampfung Multi-Stage Flash (MSF), auch bekannt als Mehrstufige „Flash“-Destillation bzw. Mehrstufige Entspannungsverdampfung	42
4.1.6. Ocean Thermal Energy Desalination (OTED), auch bekannt als Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC) bzw. Low Temperature Thermal Desalination (LTTD) bzw. Thermocline-Driven Desalination	48
4.1.7. Direct Spray Destillation (DSD) auch bekannt als Spray-Assisted Low-temperature Desalination bzw. Low-Temperature Destillation (LTD) bzw. Direct-Contact Spray-Assisted Evaporation and Condensation (DCSEC)	56
4.1.8. Adsorptionsunterstützte Entsalzung (AAD)	61
4.2. Selektive Verdampfung	65
4.2.1. Befeuchtung-Entfeuchtung (HD oder HDH) und Multi-Effekt-Befeuchtung (MEH)	65
4.2.2. Solar Stills	69
4.2.3. Sprühverdampfung (SE) auch bekannt als Schnelle Sprühverdampfung (RSE)	77
4.2.4. Membrandestillation (MD)	81
4.3. Selektive Kristallbildung	86
4.3.1. Gashydratentsalzung (GHD)	86
4.3.2. Gefrierentsalzung (FD)	92
4.4. Selektive Membrandurchlässigkeit	98
4.4.1. Umkehrosmose (RO)	98
4.4.2. Pervaporation (PV)	103
4.4.3. Engineered Osmosis (EO) als Sammelbegriff für Vorwärtsosmose (FO), Direkte osmotische Konzentration (DOC), Osmotische Verdünnung (OD) und druckverzögerte Osmose (PRO)	107
4.5. Selective Bewegung von Ionen	112
4.5.1. Electrodialyse (ED) and Electrodialyseumkehr (EDR)	112
4.5.2. Electrodeionisation (EDI) auch bekannt als Kontinuierliche Electro-Deionisation (CEDI)	117
4.5.3. Kapazitive Deionisation (CDI) und Membrankapazitive Deionisation (MCDI), auch bekannt als Elektrochemische Demineralisierung oder Elektrosorption	122
4.5.4. Mikrobielle Entsalzung (MDC)	126
4.6. Selektiver Ionen-Austausch, Ionenaustausch (IX oder IE)	131
5. Ausblick	137
6. Danksagungen	137
Anhang 1: Erläuterung: Begriff des Dampfdrucks	139

Kurzdarstellung:

Mit dem Aufkommen von mehr und mehr Entsalzungstechnologien innerhalb der letzten Jahre wurde es immer schwieriger, eine aussagefähige, methodische Klassifizierung der unterschiedlichen Entsalzungs-Technologien zu erzielen.

In der nachfolgenden Ausarbeitung werden Klassifizierungskriterien identifiziert, um eine nachhaltige und vergleichbare Klassifikation von 22 Technologien zur Meerwasserentsalzung zu ermöglichen.

Dabei werden zwei neuartige Klassifizierungen für die Entsalzungstechnologien vorgeschlagen und behandelt. Die eine klassifiziert die Entsalzungstechnologien nach ihrem charakteristischen Ursprung, die andere klassifiziert die Technologien nach der speziellen Technik der Trennung von Salz und Wasser, die dem entsprechenden Entsalzungsprozess zugrunde liegt. Für jede der betrachteten 22 Entsalzungstechniken folgen detaillierte Beschreibungen des Entsalzungsprozesses und anwendbarer Kriterien. Die Vorteile sowie die Einschränkungen dieses neuen Klassifizierungsformats werden aufgezeigt und herausgearbeitet und laden zur weiteren, anreichernden Diskussion ein.

Die **Deutsche Meerwasser Entsalzung - DME - e. V.** freut sich, im Rahmen ihrer gemeinnützigen Arbeit dem interessierten Leser innerhalb dieser „Water Desalination Technology Map“ diesen neuen Ansatz zur Klassifizierung der Wasser-Entsalzungstechnologien zur Verfügung zu stellen und hofft, damit beizutragen, die Verfügbarkeit von Wasser auch künftig zu gewährleisten. Des Weiteren hofft der Verein, mit dieser Arbeit auch jungen Menschen das oft komplizierte Thema der Wasserentsalzung näherbringen zu können.

Das gesamte Dokument der „Water Desalination Technology Map“ steht jedermann kostenfrei zum Download und zur weiteren Verwendung sowohl im englischen Original als auch in der deutschsprachigen Übersetzung zur Verfügung.

Deutsche Meerwasser Entsalzung - DME - e. V., den 05.09.2022

1. Vorwort

Wer bräuchte eigentlich noch eine andere Klassifizierung für Entsalzungstechnologien? Möglicherweise eine triviale Frage - doch nur auf dem ersten Blick. Ohne Zweifel hat die Entsalzung zahlreiche Kategorisierungsansätze gesehen, die Einblick in bestimmte Fragestellungen geben wie z. B. „Werden Membranen eingesetzt oder nicht?“ oder „Welches Entsalzungsverfahren kann mit thermischer Energie arbeiten?“ oder „Verläuft dieser Prozess unter Vakuum?“ oder „Setzt die Technik Chemikalien frei?“

Aber wäre es nicht am kenntnisreichsten, Kriterien zu finden, die die eigentliche Natur der Entsalzungstechniken ans Licht bringen? Die vorliegende Ausarbeitung ist bestrebt, Kriterien herauszufinden, die Entsalzungstechniken nach ihrer grundlegenden Natur kategorisieren, abbilden und in einem neuartigen Kategorisierungs-Kontext skizzieren. Die Verfasser gehen davon aus, dass dieses neue Rahmengerüst für Wissenschaftler und Studenten oder anderen Interessenten aus dem Bereich der Entsalzung hilfreich ist, ein tieferes Verständnis bezüglich des wesentlichen Grundprinzips von Entsalzungstechniken zu entwickeln und den internationalen Kontext der unterschiedlichen Techniken offenzulegen.

Außerdem bringt die Diskussion über die Kategorisierung einige Unstimmigkeiten der technischen Nomenklatur ans Licht, die - aufgrund ziemlich breiter und lockerer Anwendung - ihren Weg in die alltägliche Fachsprache gefunden haben. Auch wenn der methodische Kontext der vorliegenden Ausarbeitung nur von formaler Bedeutung ist, dürfte er genau richtig sein, um der Notwendigkeit einer Aufrechterhaltung des Bewusstseins in Bezug auf die Verwendung wissenschaftlicher Sprache zumindest einige Gedanken zu widmen.

2. Klassifizierungs-Ansatz

2.1. Das Thema der Klassifizierung: Wasser-Entsalzungs-Technologien

2.1.1. Umfang: Wasserentsalzung aus mehreren Quellen zur Mehrfachnutzung

Wenn man an „Entsalzung“ denkt, ist die traditionelle Assoziation wahrscheinlich die Gewinnung von Trinkwasser aus Meerwasser zur Überwindung ernster Wasserknappheit in trockenen Regionen der Welt. Natürlich findet die Entsalzung von Meerwasser [1] zu diesem Zweck die meiste Anwendung. Heute jedoch erreicht der Einsatz von Entsalzungstechniken eine Vielzahl von Zwecken - eine große Anzahl davon zur Überwindung von Wasserknappheit für den menschlichen und landwirtschaftlichen Verbrauch (z. B. Brack- und Meerwasserentsalzung zur Gewinnung von Trinkwasser). Aber auch mehr und mehr für industrielle Zwecke wie Reinstwasser-Erzeugung, Entsalzung zur Wiederverwendung von Wasser, „Zero-Liquid-Discharge“ (Abwasserfreie Produktion) - Anwendungen oder - nicht auf Wasser, sondern auf Salz abgezielte - Rückgewinnung wertvoller Salze und Metalle aus Wasser.

Im weiteren Sinne umfasst die Entsalzung Fälle von

- nicht-selektiver Reduzierung oder Eliminierung des Salzgehaltes im Wasser (Reduktion der Masse)
- selektiver Reduzierung oder Eliminierung des Salzgehaltes im Wasser (Spezifische Reduktion)
- Konzentration der Sole, um deren Volumen zu reduzieren und die Umweltbelastung zu minimieren

- Konzentration von Salzen und Metallen im Wasser und Rückgewinnung von Salzen und Metallen aus Wasser

Je mehr der Begriff „Entsalzung“ um seinen engen klassischen Zweck, Trinkwasser zu gewinnen erweitert wird, umso mehr Techniken fallen einem ein, die potentiell für spezifische Entsalzungsaufgaben angewendet werden können.

Zum Zweck dieses Beitrages wird der Begriff „Wasserentsalzung“ in seinem breitesten Kontext verwendet: Er bezieht sich auf die Trennung von Wasser und Salz unter Verwendung von Salzwasser jeglicher Quelle (z. B. Meerwasser, Brackwasser, Grundwasser etc.) und für jeglichen Gebrauch (z. B. Trinkwasser, reinem Wasser, Rückgewinnung von Salz). Auf diese Weise werden die unterschiedlichsten Verfahren zur Wasserentsalzung durch den beabsichtigten Klassifizierungsansatz abgedeckt und gewinnen dadurch an Substanz und Relevanz.

2.1.2. Schwerpunkt: Kernstück des Entsalzungsprozesses

Zur weiteren Klarstellung sei angemerkt, dass Wasserentsalzungsanlagen typischerweise eine Abfolge von Verfahrensschritten umfassen, um die Aufgabe der Trennung von Salz und Wasser zu erfüllen. So muss unter anderem das Quellwasser vor dem Entsalzungsschritt vorbehandelt und das entsalzte Wasser möglicherweise anschließend nachbehandelt werden, um eine bestimmte Wasserqualität zu erreichen.

Lediglich der mittlere Schritt in der Abfolge von „Vorbehandlung - Entsalzung - Nachbehandlung“ stellt den Kernprozess der Entsalzung dar. Darüber hinaus muss eine Entsalzungsanlage auch sekundäre Funktionen integrieren, wie z.B. Lösungen für die Energieversorgung, Ableitung von Sole sowie zusätzliche Funktionen, um ordnungsgemäß funktionieren zu können und standortspezifische Umwelt-, Sicherheits- und andere Anforderungen zu erfüllen.

Während all diese Funktionen die Fähigkeit der Anlage unterstützen, Wasser von Salz zu trennen, wird lediglich im „Entsalzungsschritt“ Wasser von Salz getrennt; alle anderen Prozessschritte und Funktionen sind zwar wichtig, unterstützen aber nur den Entsalzungsschritt, das „Kernstück“ einer Entsalzungsanlage. Infolgedessen konzentriert sich diese Abhandlung hauptsächlich auf den Entsalzungsschritt des Prozesses, in dem die Trennung von Wasser und Salz tatsächlich stattfindet.

2.1.3. Festlegung der Begrifflichkeiten: „Technologien“ vs. „Techniken“

Die Verwendung der Begriffe „**Technologie**“ und „**Technik**“ ist in der Wissenschaft sowie der Alltagssprache recht locker. Im Deutschen (und in anderen europäischen Sprachen) gibt es eine Unterscheidung zwischen „**Technologie**“ und „**Technik**“, die im angelsächsischen Raum fehlt, wo beide Begriffe normalerweise mit „*technology*“ übersetzt werden.

Etymologisch bedeutet „**Technik**“ „Wissenschaft vom Handwerk“, von τέχνη, téchne, „Kunst, Geschicklichkeit, List der Hand“; und -λογία, was für „Wissenschaft“ steht. Der Begriff „Technik“ leitet sich vom griechischen τεχνικός, technikós ab, das auch vom griechischen Wort τέχνη, téchne abgeleitet ist und „Kunst, Handwerk, Handwerk“ bedeutet.

Der Begriff „**Technologie**“ ist ein recht junger Begriff und wurde Anfang des 20. Jahrhunderts im Zusammenhang mit der zweiten industriellen Revolution bekannt. Vor dem 20. Jahrhundert war der Begriff „**Technologie**“ im Englischen ungewöhnlich und wurde entweder verwendet, um sich auf die Beschreibung oder das Studium der Technik zu beziehen, oder um auf die technische Ausbildung anzuspielen. Die Bedeutung des Begriffs änderte sich im frühen 20. Jahrhundert, als amerikanische Sozialwissenschaftler, beginnend mit Thorstein Veblen, Ideen aus dem deutschen Begriff „**Technik**“ in „**Technologie**“ übersetzten. In den 1930er Jahren bezog sich „**Technologie**“ nicht nur auf das Studium der industriellen Künste, sondern auch auf die Künste selbst. Im Gegensatz zur angelsächsischen Welt hat sich in deutschen und europäischen Sprachen die ursprüngliche etymologische Begrifflichkeit erhalten und interpretiert „**Technik**“ traditionell als „Wissenschaft der Technik“ [2].

In dem Versuch, die durch sein historisches Format gegebene wissenschaftliche Genauigkeit beizubehalten, wendet diese Ausarbeitung die etymologische Terminologie an. Folglich wird in der vorliegenden Ausarbeitung Wasserentsalzung als „**Technologie**“ bezeichnet, also als Oberbegriff, der die Wissenschaft der Entsalzung sowie ihre Techniken repräsentiert. „**Techniken**“ wiederum beziehen sich auf spezifische Formen der technischen Ausführung von Technologie und umfassen Geräte, Fertigkeiten und Fähigkeiten mittels Anwendung von Entsalzungswissenschaft und entsprechendem Know-how (z. B. Umkehrosmose, Membrandestillation, Elektrodialyse usw.).

2.2. Klassifizierungsmethodik

2.2.1. Bestehende Klassifizierungsansätze und Klassifizierungskriterien

Es gibt nichts Besseres als ein einziges und richtiges Klassifizierungsformat für eine bestimmte Technologie, für die jedoch mehrere Klassifikationsformate gleichzeitig existieren können. Das Klassifizierungsformat ist lediglich eine Funktion der gestellten Frage, also des Klassifizierungskriteriums. Unterschiedliche Fragestellungen führen daher zu unterschiedlichen Klassifikationsdarstellungen. Typische Klassifizierungskriterien, die in der bestehenden Entsalzungs-Literatur verwendet werden, sind unter anderem:

- Phasenwechsel vs. kein Phasenwechsel [3, 4, 5]
- Thermisch vs. nicht-thermisch [6-8, 9]
- Thermisch vs. membranbasiert [6, 8, 10]
- „Funktionsprinzip“ von Entsalzungstechniken [7, 11]

Darüber hinaus bleibt die Technologie-Klassifizierung die Zeit über keineswegs starr, sondern erfordert aufgrund von Innovationen eine inhaltliche Überprüfung des jeweiligen Technologiegebietes, um frühere Klassifizierungsansätze, die beginnen könnten, methodisch nicht mehr auf dem neuesten Stand zu sein, erneut zu überdenken.

All dies gilt auch für die Wasserentsalzung, wo - seit dem frühen Kochen und Kondensieren von Wasser durch antike griechische Seefahrer - Innovationen die Entsalzungsvielfalt auf bemerkenswerte Weise bereichert haben: Heute zählen wir mehr als 20 Entsalzungstechniken (siehe Abschnitt 4), entweder im Einsatz oder potenziell als nützlich. Bestehende Klassifizierungsansätze sehen sich häufig mit der Notwendigkeit konfrontiert, neuartige Entsalzungstechniken in historische Darstellungsformate zu integrieren, jedoch auf Kosten methodischer Präzision.

Die Überprüfung von Veröffentlichungen in der Entsalzungswissenschaft zeigt etliche Herausforderungen bei der Klassifizierung von Entsalzungstechniken, wie die folgenden Beispiele zeigen:

- **Klassifizierung „Thermisch - Membran - Chemisch - Adsorption“**

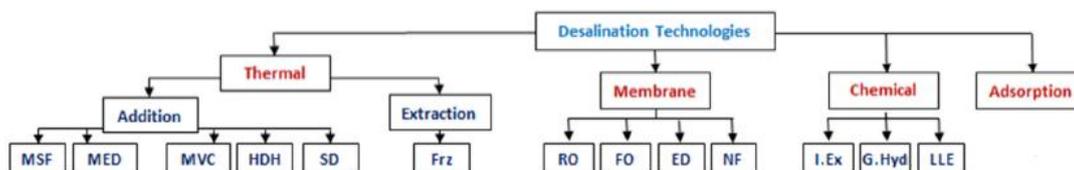


Abbildung 1. Einteilung der Entsalzungstechnologien gemäß [8]

Innerhalb dieses Klassifizierungsschemas ergänzen sich die ausgewählten Kriterien nicht und sie ergeben auch keine Gesamtsumme.

- **Klassifizierung „Phasenwechsel - Kein Phasenwechsel - Alternative Prozesse - Hybride Systeme“**

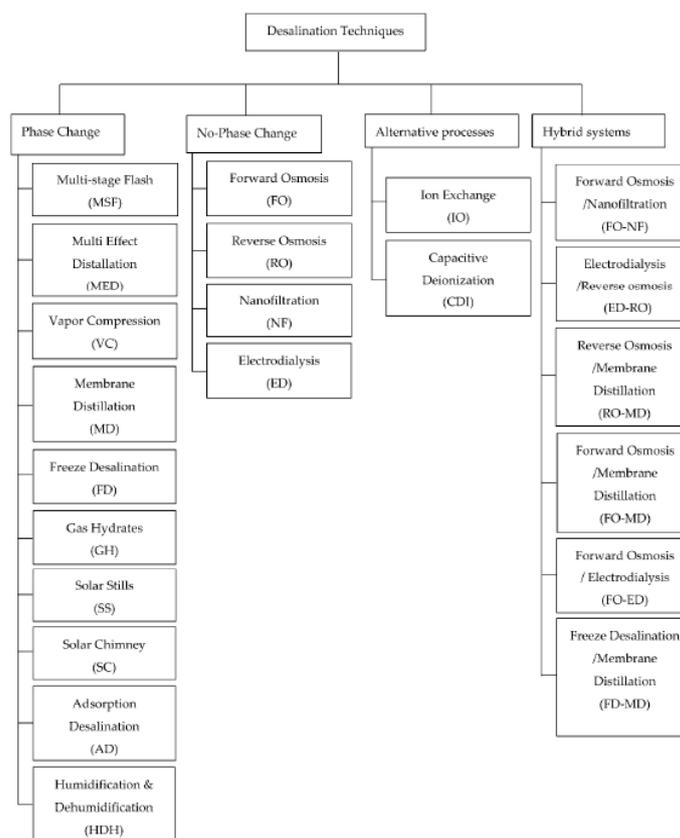


Abbildung 2. Einteilung der Entsalzungstechnologien gemäß [3]

Diese Einteilung weist einen Mangel an Folgerichtigkeit auf, da das Kriterien-Paar „Phasenwechsel“ und „kein Phasenwechsel“ sich bereits vollständig ergänzt und sich systematisch zu einer konsistenten und vollständig vollständigen Summe addiert haben. Es erlaubt jedoch nicht, über dieses bereits fertige Paar hinaus weitere Techniken (wie „Alternative Verfahren“ oder „Hybride Systeme“) hinzuzufügen.

- **Klassifizierung „Thermisch - Physikalisch“**

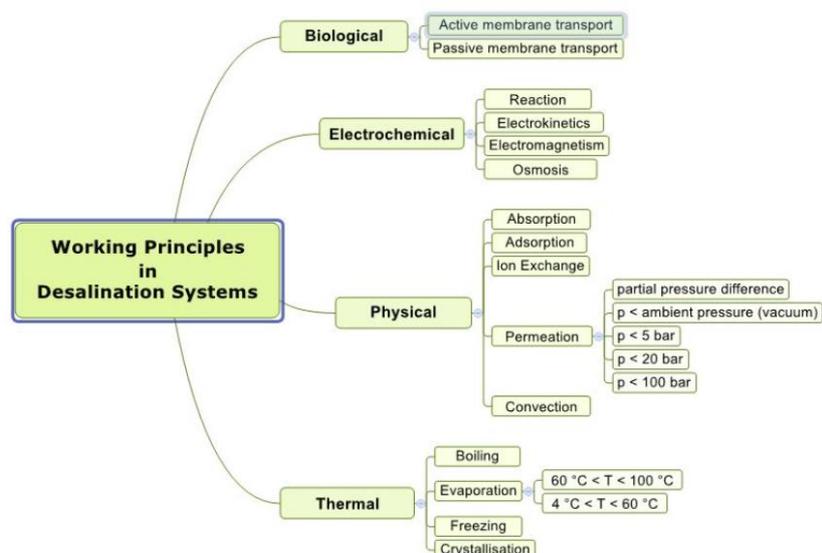


Abbildung 3. Einteilung der Entsalzungstechnologien gemäß [11]

Bei dieser Klassifizierung schließen sich die gewählten Kriterien nicht gegenseitig aus. Genauso wie die Thermowissenschaften unter Wissenschaftlern typischerweise als Teil der Physik betrachtet werden, ist auch eine thermische Entsalzungstechnik als physikalisch zu betrachten.

- **Klassifizierung „Thermisch - Membran - Sonstige“**

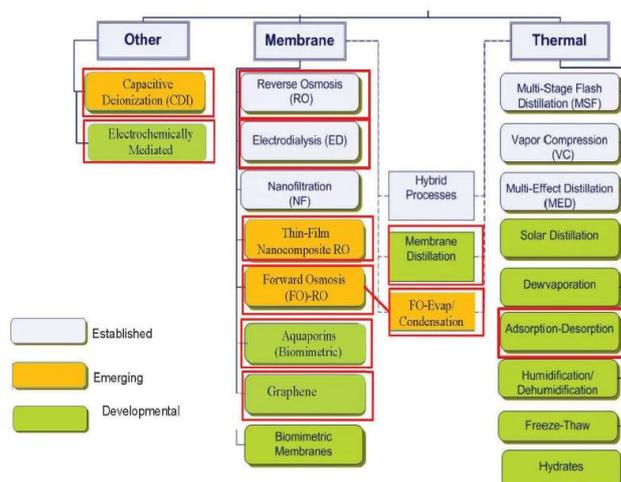


Abbildung 4. Einteilung der Entsalzungstechnologien gemäß [10]

Innerhalb dieses Kriteriums mag der Begriff „Sonstiges“ zwar sachlich richtig sein, er hat jedoch keine erläuternde Bedeutung.

- **Klassifizierung „Thermisch - Membran - Elektrisch - Chemisch“**

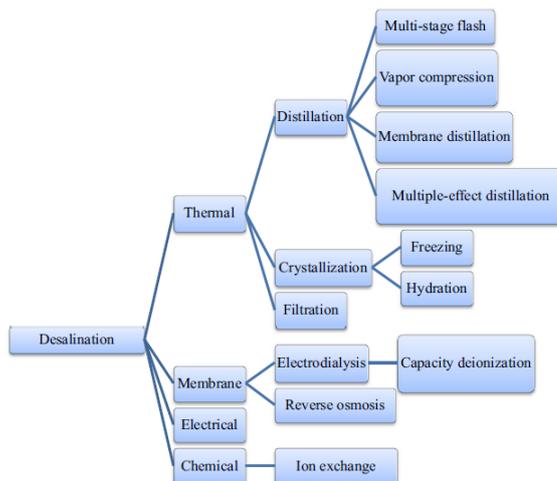


Abbildung 5. Einteilung der Entsalzungstechnologien gemäß [6]

Dieses pragmatische Klassifikationsformat wird bereits seit geraumer Zeit verwendet. Mit dem Aufkommen der Membrandestillation (MD) - sie ist sowohl ein „Membran“- als auch ein „Thermal“-Verfahren - lässt sie jedoch keine eindeutige Zuordnung mehr zu. In ähnlicher Weise besitzt die Elektrodialyse sowohl „Membran“- als auch „Elektrische“-Eigenschaften und kann daher nicht eindeutig unter einer der beiden Kriterien klassifiziert werden.

- **Klassifizierung von z. B. Umkehrosmose oder Elektrodialyse unter Filtration**

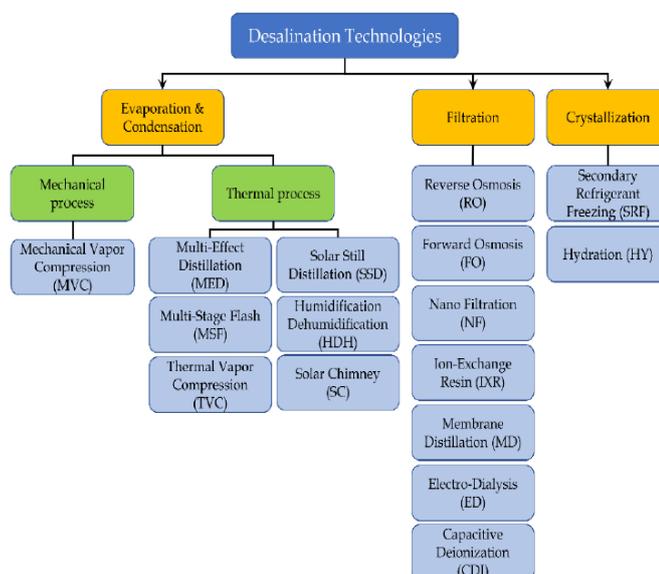


Abbildung 6. Einteilung der Entsalzungstechnologien gemäß [7]

Die Bündelung solcher Entsalzungstechniken wie Umkehrosmose (RO) oder Elektrodialyse (ED) unter dem „Wirkprinzip“-Kriterium „Filtration“ [7] würde im Hinblick auf die wissenschaftliche Angemessenheit in der Nomenklatur wohl kontrovers diskutiert werden. Viele Wissenschaftler würden wahrscheinlich die Klassifizierung von RO-Membranen als Lösungs-Diffusions-Membranen vorziehen, die sich im Arbeitsprinzip von porösen Membranen unterscheiden, die in der Filtration verwendet werden. Ebenso würde (ED) vermutlich eine bevorzugte Einordnung unter das Prinzip der elektrophoretischen Beweglichkeit von Ionen in einem elektrischen Feld (Bewegung von Ionen entsprechend ihrer Ladung) finden.

2.2.2. Konzeption eines neuen Klassifizierungsansatzes mit neuartigen Klassifikationskriterien

Herausforderungen in der Klassifikationsmethodik, wie sie oben exemplarisch angesprochen wurden, verdeutlichen die methodologischen Schwierigkeiten, denen man heute bei der Klassifikation von Entsalzungstechniken begegnet.

Das Studium der Literatur zur Klassifizierung der Wasserentsalzungstechnologie zeigt auch, dass bis heute nur sehr begrenzte Forschung zur Klassifizierung von Entsalzungstechniken nach grundlegenden Kriterien durchgeführt wurde. Beispiele für Klassifikationsversuche von z.B. „Arbeitsprinzipien“ von Entsalzungstechniken finden sich unter [2, 8]; bei näherer Betrachtung zeigt sich jedoch, dass es Raum für eine Aktualisierung in Bezug auf Terminologie, methodische Genauigkeit und Konsistenz gibt.

Noch wichtiger ist, dass sich die Autoren darauf konzentrierten, einen Klassifikationsansatz zu bestimmen, der sowohl eine dauerhaftere methodische Konsistenz als auch eine höhere Robustheit gegenüber drastischen Änderungen erbringen würde.

Dieses Ziel wurde in der Vergangenheit insbesondere dann gefährdet, wenn die Notwendigkeit entstand, ein neues Entsalzungsverfahren in ein bestehendes Klassifizierungsschema zu integrieren. Sie führte schließlich dazu, dass das bestehende Kriterien-Set neu gemischt werden musste, anstatt das neue Verfahren einfach unter Beibehaltung der bestehenden Klassifizierungsprinzipien hinzuzufügen. Daher war das Ziel, einen Kriterien-Satz mit höherer Stabilität und Konsistenz im Laufe der Zeit zu erreichen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird in der vorliegenden Ausarbeitung eine Klassifikationslösung vorgeschlagen, die die grundlegenden Prinzipien der Entsalzung anspricht, d. h. das eigentliche „Kernstück“ der einzelnen Entsalzungstechniken. Die Begründung für diesen Ansatz:

Die Art einer Entsalzungstechnik ändert sich im Laufe der Zeit nicht und deutet daher auf eine Stabilität in der Klassifizierungsstruktur hin. Es erscheint daher sinnvoll, nach solchen Kategorisierungskriterien zu suchen, die das Wesen der verschiedenen Entsalzungstechniken am besten widerspiegeln, insbesondere:

1. Was genau treibt den Salzwasser-Trennprozess für eine bestimmte Entsalzungstechnik an?
2. Was genau ist für eine bestimmte Entsalzungstechnik das grundlegende Prinzip (Mechanismus), das Wasser und Salz trennt?

So einfach diese beiden Fragen auch erscheinen mögen, eine Antwort auf diese Fragen ist keineswegs trivial, da sie die Identifizierung

- der verschiedenen **Salz-Entfernungstechniken**
- der „**treibenden Kraft**“, genauer gesagt des/der „**Auslöser**“, die den Prozess antreiben.
- des auf eine bestimmte Entsalzungstechnik anwendbaren „**Trennprinzips**“ (Trennmechanismus) erfordert.

Im nachfolgenden Abschnitt 3 werden die neuartigen Technologie-Klassifikationen in Form von zwei vollständig miteinander kompatiblen Entsalzungstechnologie-Darstellungen erläutert, die eine basiert auf den „Auslösern“, die die Entsalzungsprozesse antreiben, die andere auf dem Kriterium „Salz-Wasser-Trennprinzip“.

3. Darstellung der Entsalzungstechnologie unter neuen Klassifizierungskriterien

3.1. Kennzeichnung von Entsalzungstechnologien

In der vorliegenden Entsalzungstechnologie-Ausarbeitung wurden 22 Entsalzungstechniken zugrunde gelegt. Sie befinden sich entweder in kommerzieller Nutzung oder in einem aufstrebenden Stadium oder sie sind bekannt, werden aber nicht (oder nicht mehr) in nennenswertem Umfang verwendet; sie sollten jedoch als einzigartige Entsalzungsformate zur Kenntnis genommen werden. Alle haben ihre Abbildung in den einzelnen Technologie-Darstellungen gefunden (Abbildung 7 und 8).

Die verschiedenen Techniken unterscheiden sich in ihren technischen Eigenschaften voneinander, sie können jedoch eine identische auslösende Triebkraft oder ein identisches Trennprinzip aufweisen und bilden somit Gruppen unter einem jeweiligen, gemeinsamen Kriterium.

Ausführliche Beschreibungen zu den „Auslösern“, die den Entsalzungsprozess antreiben, oder sich auf das Salzwasser-Trennprinzip der jeweiligen Entsalzungstechnik beziehen, sind in Abschnitt 4 zum detaillierteren Verständnis aufgeführt.

3.2. Darstellung der Antriebskraft-Technologie und der Auslöser die den Entsalzungsprozess antreiben

3.2.1. Ein neues Klassifizierungskriterium: Die „Elektrochemische Potentialdifferenz“

Bei der Untersuchung der Frage, was einen Prozess antreibt, ist die klassische Antwort von Wissenschaftlern auf dem Gebiet der Thermodynamik kurz und einfach: Prozesse werden aufgrund eines Unterschieds im „chemischen Potenzial“ angetrieben [12, 13, 14].

Leider ist der Begriff „chemisches Potenzial“ im Vergleich zu anderen thermodynamischen Größen wie Temperatur oder Druck eher undefinierbar und schwer zu fassen. Da sich die vorliegende Ausarbeitung auch an den interessierten Laien richtet, möchten die Autoren den Begriff dieser Größe auf intuitivere Weise vermitteln, indem sie ihre Eigenschaften beschreiben, anstatt sie mit der Energieänderung (Änderung der freien Gibbs-Energie) in Beziehung zu setzen, wie dies in der Thermodynamik üblich ist. In der vorliegenden Arbeit wird daher die thermodynamische Komplexität auf ein Niveau reduziert, das dem Verständnis des Grundkonzepts des chemischen Potentials angemessen ist:

Betrachtet man die verschiedenen Substanzen auf der Erde, so hat jede Substanz eine Tendenz zur Veränderung, d.h.

- mit anderen Stoffen zu reagieren
- sich in einen anderen Aggregatzustand zu verwandeln
- an einen anderen Ort zu migrieren [13]

Beispiele hierfür wären die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ($2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$), das Verdampfen und Gefrieren von Wasser oder die Wanderung von Na-Ionen oder Cl-Ionen in Wasser unter dem Einfluss eines elektrischen Potentials. Als weiteres Beispiel zeigt das Verderben von Chemikalien, selbst in einer verschlossenen Flasche, dass die treibende Kraft für dieses allgegenwärtige Phänomen nicht die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Substanzen ist, wie die Chemiker früher glaubten, sondern die intrinsische Eigenschaft jeder Substanz selbst. Diese Veränderungstendenz wird durch eine einzige physikalische Größe beschrieben, das chemische Potential μ [13].

Der Wert des chemischen Potentials bezieht sich immer auf einen bestimmten Stoff. Die Einheit des chemischen Potentials ist „Joule pro Mol“. Die Substanz muss nicht unbedingt rein sein; sie kann durchaus aus verschiedenen Substanzen bestehen [13].

Veränderungen in Form von chemischen Reaktionen, Phasenumwandlungen oder Wanderungen finden freiwillig statt, weil die Veränderungstendenz von Stoffen im Ausgangszustand A zwingender ist als im Endzustand B. Tatsächlich tendieren Stoffe dazu, sich von einem höheren chemischen Potential auf ein niedrigeres zu bewegen, weil - wie uns tiefere Kenntnisse der thermodynamischen Theorie zeigen - dies die freie Energie (auch bekannt als „Gibbs-Energie“) reduziert. Das chemische Potential repräsentiert die Änderung der freien Energie (freie Gibbs-Energie) und sobald die Änderung dieser freien Energie zu Ende geht (zu Null wird), haben die Substanzen im System (als Gesamtheit) keine Motivation mehr, sich zu ändern. Sie können ihre freie Energie insgesamt nicht weiter abbauen und haben ein neues Gleichgewichtsniveau auf einem für die Gesamtheit der am System beteiligten Stoffe reduzierten Energieniveau erreicht. Die Gesamtheit der Stoffe hat daher ein stabileres Energieniveau erreicht. Die chemische Potentialdifferenz stellt somit die treibende Kraft für Veränderungen in einem System dar [13-14].

So wie ein Ball den Hügel hinunterrollt und dabei sein Gravitationspotential verringert, reagieren, verwandeln oder bewegen sich Stoffmoleküle. Dabei neigen sie naturgemäß dazu, von einem höheren zu einem niedrigeren chemischen Potential zu wechseln, wodurch sich die Stoffmenge, d. h. ihre Konzentration in einem gelösten Stoff, ändert. Prinzipiell können folgende drei Fälle eintreten:

- $\mu_A > \mu_B$: Umwandlung von Stoff A in Stoff B oder Transport von Ort A nach Ort B
- $\mu_A = \mu_B$: Keine Umwandlung, kein Transport; chemisches Gleichgewicht
- $\mu_A < \mu_B$: Umwandlung von Stoff B in Stoff A oder Transport von Ort B nach Ort A [13]

Ein Phasenwechsel wird durch einen Unterschied im chemischen Potential zwischen den beiden Phasen A und B eingeleitet. Wenn z.B. Temperatur steigt, sinkt das chemische Potential. Dies gilt für fast alle Stoffe und für alle Aggregatzustände. Die Abnahme ist bei Gasen größer als bei Flüssigkeiten und bei Flüssigkeiten größer als bei Feststoffen. Beispielsweise haben flüssiges Wasser und festes Eis bei 1 bar und von 0°C abweichenden Temperaturen unterschiedliche chemische Potentiale. Je nach Temperatur verläuft der Phasenübergang in die eine oder andere Richtung. Bei 0°C befinden sich beide Phasen im Gleichgewicht [13].

Wie wir aus dem oben Gesagten ableiten können, ist die Differenz des chemischen Potentials die treibende Kraft für Stoffveränderungen (Änderung des Ortes, der chemischen Zusammensetzung oder des Aggregatzustandes). Wir möchten aber auch wissen, welche spezifische Variable des chemischen Potentials für die Veränderung verantwortlich ist, d.h. welcher „Auslöser“ aktiviert sein muss, um den Prozess in Gang zu bringen. Dieses Wissen würde auch helfen, die Intensität zu identifizieren, von der ein Prozess angetrieben wird.

Die klassische thermodynamische Theorie gibt eine Antwort auf diese Frage. Sie zeigt (vereinfacht), dass eine Änderung des chemischen Potentials aus einer Änderung einer der drei folgenden Variablen resultieren kann, nämlich einer Änderung von

- Temperatur
- Druck und
- Stoffmenge [13]

Das Initiieren eines Prozesses oder das Ändern einer dieser Variablen ändert also das chemische Potential. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung wird in der vorliegenden Ausarbeitung der Begriff „**Auslöser**“ verwendet, um diese drei, das chemische Potenzial beeinflussenden Variablen, widerzuspiegeln.

Während die klassische thermodynamische Theorie in der Lage ist, die treibende Kraft für eine ganze Reihe von Entsalzungsprozessen durch den **Unterschied im chemischen Potential** zu erklären, reicht diese Erklärung für diejenigen Prozesse nicht aus, die nicht nur durch eine Änderung von Temperatur, Druck oder Stoffmenge ausgelöst werden. Insbesondere gibt es eine Reihe von Entsalzungstechniken, die durch eine **elektrische Potentialdifferenz** ausgelöst werden.

Folglich wird ein umfassenderes Erklärungsmodell benötigt, das die elektrische Potentialdifferenz als vierte Variable einbezieht. Das Konzept der **elektrochemischen Potentialdifferenz** ist die Antwort auf die Frage [13, 15]. Das elektrochemische Potential setzt sich aus dem chemischen Potential und dem elektrostatischen Potential der Partikel zusammen [12].

Es ist ein Konzept mit allumfassendem Erklärungsinhalt das eine Begründung geben kann, wie ein Entsalzungsprozess angetrieben wird, wenn einer der vier möglichen „**Auslöser**“ aktiviert wird, um eine Abweichung von einem bestehenden Gleichgewicht einzuleiten, d. h. entweder eine Differenz in:

- Temperatur,
- Druck,
- Stoffmenge oder
- elektrischem Potential.

Während der Unterschied im elektrochemischen Potential die ultimative und einzigartige wissenschaftliche Erklärung für die Frage ist, was einen Entsalzungsprozess einleitet [12], liefert er keine differenzierende Belastbarkeit bezüglich der Klassifizierung oder Gruppierung von Entsalzungstechniken. Die „Flughöhe“ der Erklärung ist einfach zu hoch. Es ist daher notwendig, eine niedrigere Beobachtungshöhe einzunehmen, um die Fähigkeit zu erhalten, wirklich Gruppen zu bilden, d.h. zu klassifizieren. Dieser Aufgabe dienen die vier im vorigen Abschnitt eingeführten Variablen.

3.2.2. Darstellung der Entsalzungstechnologie nach treibender Kraft (Unterschied im Chemischen Potential) und ihren Auslösern

Abbildung 7 stellt die Entsalzungstechnologie dar, die auf die Frage antwortet, was die einzelnen, in Abschnitt 3.1.2 identifizierten Entsalzungstechniken antreibt und, genauer gesagt, was die auslösenden Variablen (alle in Abbildung 7 grün markiert) sind, die den Prozess einer bestimmten Entsalzungstechnik antreiben.

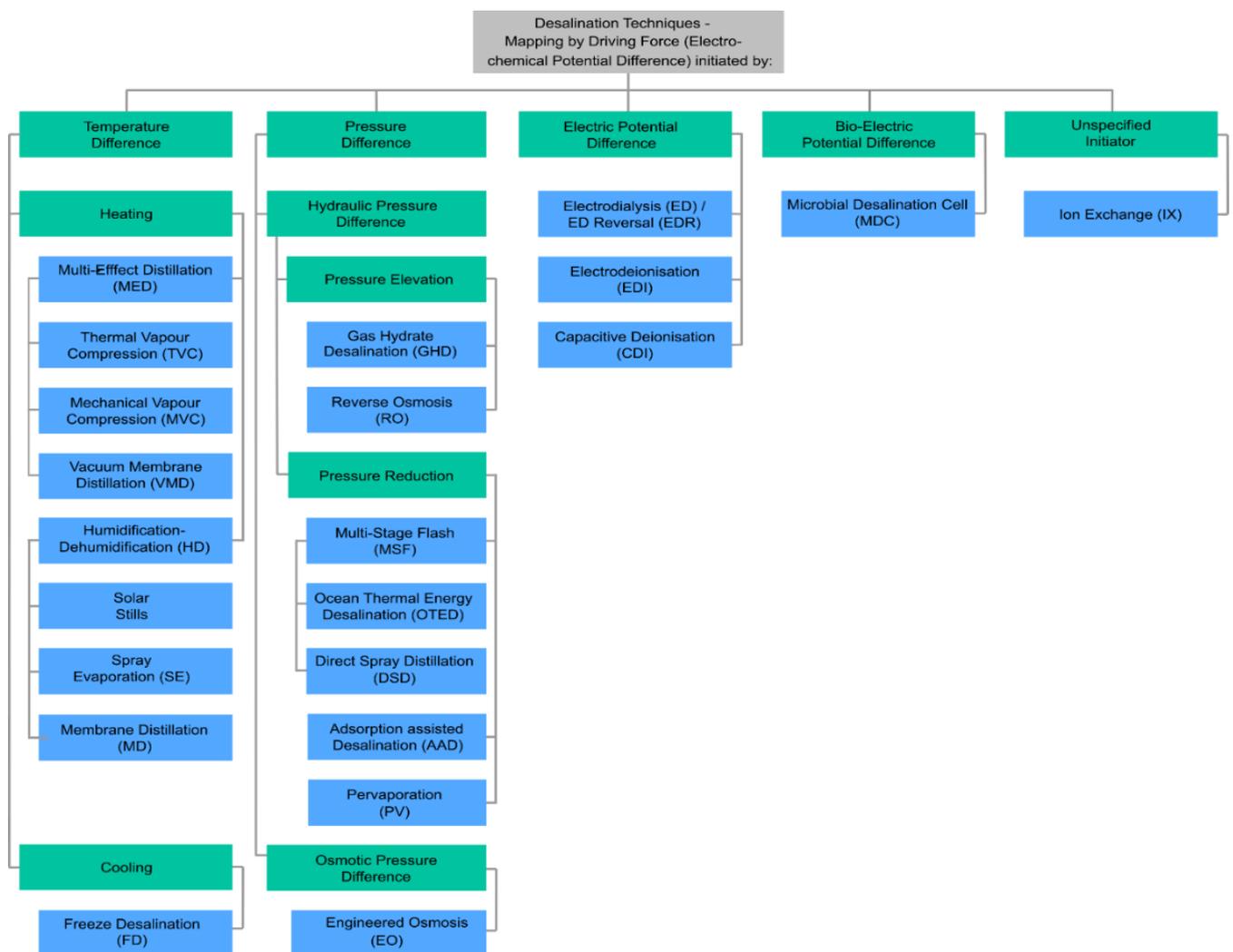


Abbildung 6. Darstellung der Entsalzungstechnologie nach der Antriebskraft und den „Auslösern“, die den Entsalzungsprozess vorantreiben

Einige Gesichtspunkte zur Einordnungslogik dieser Technologiedarstellung erscheinen erwähnenswert:

- Auf der obersten Ebene stellt die „elektrochemische Potentialdifferenz“ die letztendliche treibende Kraft für alle Entsalzungsprozesse dar. Wie sich aus dem vorangegangenen Abschnitt 3.2.1 ableiten lässt, erlaubt die Verwendung eines einheitlichen Kriteriums keine für die Klassifizierung erforderliche Differenzierung. Um eine Klassifizierungsfähigkeit zu erhalten, wurde auf der Ebene darunter der Begriff der „Auslöser“, die den Entsalzungsprozess vorantreiben, also die Variablen, die einen Entsalzungsprozess auslösen, eingeführt. Sie entsprechen naturgemäß den Funktionsgrößen, von denen die elektrochemische Potentialdifferenz - die treibende Kraft - abhängt, also Temperatur, Druck, Stoffmenge oder elektrische Potentialdifferenz. Beispielsweise muss eine Pumpe eingeschaltet werden, um den Druck aufzubauen, der für den Antrieb einer Entsalzung durch Umkehrosmose (RO) erforderlich ist, oder die Zufuhr von Wärme ist die auslösende Größe für den Antrieb eines „*Multi-Effect-Destillation*“-Prozesses (MED), oder es muss ein Stromkreis geschlossen werden, um die elektrische Potentialdifferenz zu erreichen, die zum Antrieb der Entsalzung durch Elektrodialyse (ED) erforderlich ist.
- Hinsichtlich des Kriteriums „Temperaturdifferenz“ bietet es sich an, die Entsalzungs-techniken weiter in Heizen und Kühlen zu unterteilen. Beim Kriterium Druckdifferenz erschien eine primäre Untergruppierung in die Art des ausgeübten Drucks (hydraulisch oder osmotisch bedingt) sowie eine sekundäre Untergruppierung in Druckerhöhung und Druckminderung hilfreich, um die Kriterien, die den Prozess auslösen, zu differenzieren.
- Was unbekannt erscheinen mag und möglicherweise weiterer Erklärung bedarf, ist die Einführung einer neuen Art von „Auslöser, der „bioelektrischen Potentialdifferenz“, die eine Besonderheit der mikrobiellen Entsalzungszelle (MDC) ist. Einerseits benötigt der MDC-Entsalzungsprozess eine elektrische Potentialdifferenz, um zu funktionieren. Der Prozess unterscheidet sich in dieser Hinsicht nicht von anderen elektrisch betriebenen Verfahren wie Elektrodialyse (ED), Elektrodialyse-Umkehr (DER), Elektrodeionisation (EDI) oder kapazitiver Deionisation (CDI) und würde daher auch eine gemeinsame Einordnung mit diesen Techniken rechtfertigen.
- Andererseits unterscheidet sich MDC von den anderen elektrisch angetriebenen Techniken, da das elektrische Feld nicht durch die Zufuhr von elektrischer Energie von außerhalb des Systems induziert wird, sondern stattdessen durch ein integrales Merkmal dieser Technik, nämlich die Erzeugung von elektrischer Energie durch die Aktivität spezieller Bakterien in der Entsalzungszelle. Bei MDC ist der Stromerzeugungsteil untrennbar in die Entsalzungszelle integriert, ein einzigartiger Fall unter allen Entsalzungstechniken. Eine höhere Anerkennung dieses einzigartigen Aspekts von MDC erscheint daher gerechtfertigt. Folglich wurde in der vorliegenden Ausarbeitung die „bioelektrische“ Potentialdifferenz als weiteres Unterscheidungskriterium zur konventionellen „elektrischen“ Potentialdifferenz anerkannt. Aufgrund dessen wurde MDC unter das Kriterium der bioelektrischen Potentialdifferenz subsumiert und nicht unter das Kriterium der elektrischen Potentialdifferenz. Allerdings benötigt MDC immer noch die Zufuhr von Energie von außerhalb des Systems. Diese Energie (Ernährung im Speisewasser für die Arbeit der Bakterien) muss jedoch nicht separat organisiert oder bezahlt werden (es sei denn, es handelt sich um spezielle, dem Speisewasser zugesetzte Nährstoffe).

- Außerdem könnten Leser verwirrt sein, wenn sie sehen, dass die Entsalzungstechnik Ionenaustausch (IX) unter dem Kriterium „chemische Potentialdifferenz - unspezifizierter „Auslöser“ - klassifiziert wird. Die Autoren haben sich für diese Klassifizierung entschieden, da sie wissen, dass es unbefriedigend ist, keine spezifische Initiationsvariable zu identifizieren, die den IX-Prozess antreibt, wie dies in allen anderen Fällen der Fall ist. Bis heute hat die Literatur zu IX jedoch keine wirklich einheitliche Antwort auf den genauen Treiber gefunden, der auf diese Technik anwendbar ist. [16, 17].

Die traditionelle Literatur aus dem Bereich der Chemie verwendet den Begriff der „Affinität“ als Erklärungsmodell, um die Frage zu beantworten, was den Prozess antreibt. Diese Vorstellung basierte auf der Meinung ehemaliger Chemiker, die chemische Reaktionen als Wechselwirkungen verstanden, die sich aus der Beziehung zwischen Stoffen ergeben [13]. Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 skizziert, ist heute jedoch bekannt, dass nicht die Wechselwirkung zwischen Stoffen, sondern die spezifische Eigenschaft jedes einzelnen Stoffes selbst (als „chemisches Potential“ bezeichnet) bei Veränderung als treibende Kraft von IX [13] eine Rolle spielt. Leider scheint es jedoch heute kein einheitliches wissenschaftliches Verständnis zu geben, um den spezifischeren „Auslöser“ zu identifizieren, der den IX-Prozess vorantreibt. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen, den „Auslöser“ unbestimmt zu lassen, bis die Wissenschaft zu einem hinreichend einheitlichen Verständnis gelangt ist [16].

3.3. Darstellung der Entsalzungstechnologie nach Trennprinzip von Wasser und Salz

Um die Frage zu beantworten, welches Prinzip der Trennung von Wasser und Salz für jede der 22 Entsalzungstechniken zugrunde liegt, wurde eine weitere Entsalzungstechnologie-Darstellung entwickelt. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 8 dargestellt.

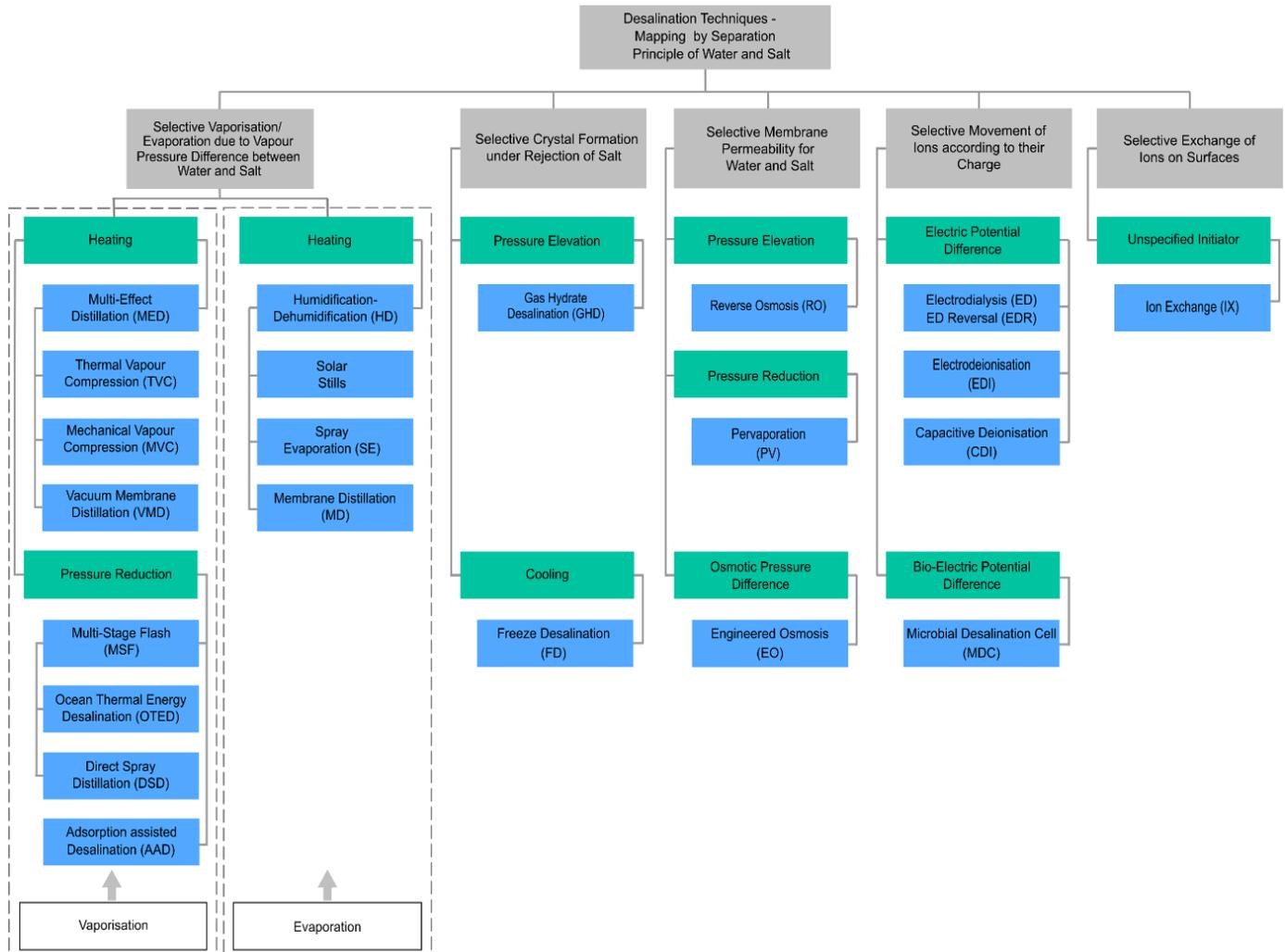


Abbildung 8. Darstellung nach dem Trennprinzip von Wasser und Salz

Als Einstufungskriterien wurden fünf unterschiedliche Trennprinzipien (alle grau markiert) ausgewählt und alle 22 identifizierten Entsalzungstechniken (alle blau markiert) entsprechend darunter klassifiziert.

Die Darstellung der Technologie wird wahrscheinlich intuitiver und leichter verständlich sein als die Analyse der „Auslöser“ der treibenden Kraft, da die Trennungsprinzipien intuitiver sind als das Konzept des elektrochemischen Potentials. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, gibt es nur 5 Trennprinzipien, auf denen die 22 identifizierten Entsalzungstechniken beruhen.

- Selektive Verdampfung / Verdunstung durch Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Salz
- Selektive Kristallbildung unter Salzabweisung
- Selektive Membrandurchlässigkeit für Wasser und Salz
- Selektive Bewegung von Ionen entsprechend ihrer Ladung
- Selektiver Austausch von Ionen auf Oberflächen

Während die ersten vier Klassifizierungskriterien intuitiv leicht verständlich sein mögen, ist das 5. Kriterium sicherlich erklärungsbedürftig: Wie bereits in Abschnitt 3.2.2. erfahren, fällt ausschließlich die Ionenaustausch-Technik (IX) unter das Kriterium „Selektiver Austausch von Ionen auf Oberflächen“. Um diesen Begriff besser zu verstehen, sei zunächst darauf hingewiesen, dass es unter Forschern keinen einheitlichen Konsens über die grundlegenden technologischen Prinzipien dieser Technik gibt. Man hätte IX unter das Kriterium „Selektive Bewegung von Ionen entsprechend ihrer Ladung“ subsumieren können. Allerdings unterscheidet sich IX in diesem Zusammenhang von allen anderen Entsalzungstechniken dadurch, dass das Kriterium „Bewegung der Ionen entsprechend ihrer Ladung“ zwar eine notwendige, jedoch keine hinreichende Bedingung für IX ist. Ein Ionenaustausch (IX) erfordert mehr, es erfordert den „Austausch“ von Ionen; eine einfache Bewegung reicht nicht aus. Es ist ein echter Eins-zu-Eins-Austausch auf den Oberflächen der IX – Harz-Bett erforderlich. Die Autoren haben sich entschieden, diesen Aspekt hervorzuheben, und erachten es daher als angebracht, IX unter einem separaten 5. Kriterium zu subsumieren.

Als interessante und hoffentlich wertvolle Ergänzung wurden die verschiedenen Variablen, die die treibende Kraft auslösen, ebenfalls in die Darstellung integriert (in grüner Farbe), wodurch diese zu einem sehr umfassenden und hoffentlich sehr nützlichen „One-Page-Tool“ bezüglich der Trennprinzipien von Entsalzungstechniken und zum entsprechenden „Auslöser“ der treibenden Kraft wird.

3.4. Diskussion der neuartigen Technologie-Darstellungsformate

Bei der Entwicklung der in den Abschnitten 3.2.2 und 3.3 vorgestellten Entsalzungstechnologie-Darstellungen sind einige interessante Besonderheiten ans Licht gekommen, die bemerkenswert sein könnten:

- Die Technologie-Darstellung in Abbildung 8 mit der Einteilung nach Trennprinzip von Wasser und Salz bringt einen interessanten zusätzlichen Differenzierungsaspekt zum Vorschein, nämlich die Differenzierung thermischer Technologien in solche auf Basis von „Verdunstung“ und solche auf Basis von „Verdampfung“ (markiert wie Kästchen ohne Farbe in Abbildung 8). Eine klare Unterscheidung zwischen diesen beiden Begriffen ist in der Umgangssprache fast verschwunden. Für die Zwecke der vorliegenden Ausarbeitung wird folgender Begriff verwendet: „Verdunstung“ bezeichnet einen Phasenwechsel von flüssig zu gasförmig bei einem Temperatur- und Druckniveau unterhalb des Siedepunkts, während „Verdampfung“ einen Phasenwechsel von flüssig zu gasförmig bezeichnet bei einem Temperatur- und

Druckniveau am Siedepunkt. Diese Terminologie wurde gewählt, um an die Beibehaltung dieses wichtigen thermo-dynamischen Unterschieds in der Fachsprache zu erinnern. In Anlehnung an diese Terminologie wird im vorliegenden Kompendium für einen Apparat, in dem eine Verdampfung stattfindet, der Begriff „Verdampfer“ verwendet anstelle des Begriffs „Verdunster“, der - aus unbekanntem Gründen - in die Umgangssprache Einzug gehalten hat).

- Etwas überraschend mag die Tatsache sein, dass zwei herkömmlich undifferenzierte Entsalzungstechniken, die Membran-Destillation (MD) und die Vakuum-Membran-Destillation (VMD), nicht das gleiche Trennprinzip haben, da die MD naturgemäß auf Verdunstung und die VMD auf Verdampfung basiert.
- Wie bereits in Abschnitt 2.1.2. festgestellt, konzentriert sich die vorliegende Ausarbeitung primär auf den Kernschritt der Entsalzung und abstrahiert dabei von anderen wichtigen Aspekten der Entsalzung, beispielsweise der Energieversorgung. Ein Problem der Durchgängigkeit entsteht, wenn die Energieversorgung integraler Bestandteil der zentralen Entsalzungszelle ist und für den Entsalzungsschritt nicht mehr getrennt werden kann (z. B. im Fall der „Microbial Desalination Cell“ (MDC)).
- Ebenso könnte evtl. die Frage auftauchen, ob die mechanische Dampfkompensation (MVC) und die thermische Dampfkompensation (TVC) als „Varianten“ der „Multi-Effect-Destillation“ (MED) betrachtet werden sollten, da sie sich im Wesentlichen in ihren Entsalzungseigenschaften nicht voneinander unterscheiden (Abscheideprinzip und Antriebskraft). Oder sollten sie als separate Entsalzungstechniken aufgeführt werden, weil sie sich von MED dadurch unterscheiden, dass sie Energie zurückgewinnen können (über Dampfkompensation).

In Anerkennung des erheblichen zusätzlichen Mehrwerts aus der Energie-Rückgewinnungsfunktion würden sich MVC und TVC gut als separate Entsalzungstechniken neben MED qualifizieren. Diese Option wurde für die vorliegende Ausarbeitung gewählt. Dennoch wäre die Klassifizierung von TVC und MVC als Variationen von MED eine vertretbare Klassifizierungsalternative.

Umgekehrt wurden die kapazitive Deionisation (CDI) und die membrankapazitive Deionisation (MCDI) als eine Entsalzungstechnik (in zwei Variationen) beibehalten, da MCDI lediglich eine Verbesserung gegenüber CDI darstellt.

- Darüber hinaus kann argumentiert werden, die direkte Sprühdestillation (DSD) und die Multi-Stage Flash - Entsalzung (MSF) als einfache Variationen ein und derselben Entsalzungstechnik zu klassifizieren, da sich die beiden Techniken weder im Trennprinzip noch in der Art und Weise, wie der Prozess eingeleitet wird und abläuft, unterscheiden. Insbesondere das „Flashen“ durch plötzlichen Druckabfall und anschließender Kondensation des Dampfes gilt sowohl für DSD als auch für MSF, was dafür sprechen würde, sie als Variationen einer einzigen Technik einzustufen. Es gibt jedoch einige spezifische Unterschiede in der technischen Ausführung, die MSF und DSD als zwei getrennte Entsalzungstechniken rechtfertigen würden, nämlich: „Flashen“ von Wassertröpfchen in DSD gegenüber „Flashen“ eines offenen Wasserflusses in MSF und direkte Kontakt-Kondensation in DSD gegenüber Oberflächen-Kondensation in MSF (siehe Abschnitt 4). Für die Zwecke der vorliegenden Ausarbeitung wurde das letztgenannte Klassifikationsformat gewählt.

- Die Diskussion, wann ein technisches Format der Technik eine Kategorisierung als „Technik“ oder als „Variation“ oder als bloße „Verbesserung“ verdient, ist in Verallgemeinerung der vorangegangenen Besonderheiten eine typische Frage der Kategorisierungskonsequenz. Dieses Problem tritt auch bei der Gestaltung der Abbildungen 7 und 8 auf. Aus Gründen der Übereinstimmung hinsichtlich der Abbildung wurden einfache „Verbesserungen“ einer Technik in diesen Abbildungen nicht sichtbar gemacht, aber in Abschnitt 4 wird darauf verwiesen, wenn etwas Besonderes der Entsalzungstechnik genauer erklärt wird.

Entsalzungstechniken, die sich für eine alternative Klassifizierung qualifizieren, wurden in den Abbildungen 7 und 8 durchgehend als eigenständige Techniken aufgeführt und mit einer Verbindungslinie auf ihrer linken Seite gekennzeichnet. Beispielsweise sind in Abbildung 8 MVC, TVC und Vakuum-Membran-Destillation (VMD) als unabhängige Techniken aufgeführt. Um zu zeigen, dass sie alternativ als Variationen von MED angesehen werden können, sind sie durch eine linke Seitenlinie verbunden.

Gleiches gilt für Solar-Destillierapparate, Solarverdunstung (SE) und Membrandestillation (MD), die alternativ als Variationen der Befeuchtung/Entfeuchtung (HD) angesehen werden können. Darüber hinaus können „Ocean Thermal Energy Desalination“ (OTED) und „Direct Spray Destillation“ (DSD) als unabhängige Techniken betrachtet werden oder alternativ als Variationen von MSF, sichtbar gemacht durch die Verbindungslinie auf der linken Seite.

- In Bezug auf die „Engineered Osmosis“ (EO) ist darauf hinzuweisen, dass die EO keine eigenständige Entsalzungstechnik darstellt, sondern lediglich ein Vorbehandlungsschritt ist, um ein optimales Trennergebnis zu gewährleisten - wie bei der Vorwärtsosmose (FO) - oder ein Versuch, den Energieverbrauch für eine nachgeschaltete Umkehrosmose (RO)-Einheit zu reduzieren (wie bei der „Osmotic Dilution“, OD).

Aus Gründen der Vollständigkeit und um das wachsende Bewusstsein für EO-Anwendungen in der Entsalzungsbranche widerzuspiegeln, wurde jedoch entschieden, der Gruppe der EO und ihrer verwandten Variationen, nämlich FO, OD, direkte osmotische Konzentration (DOC) und druckverzögerte Osmose (PRO) einen Platz im vorliegenden Technologie-Atlas zuzuweisen.

Alle Vorteile sowie Fallstricke dieser neuartigen Klassifikationsdarstellung zusammengefasst, glauben die Autoren, dass die neu entwickelten Entsalzungstechnologie-Darstellungen als umfassendes strukturelles Lernwerkzeug zur Wasserentsalzungstechnologie von Wert sein könnten, insbesondere wenn sie ein klares, „methodisches“ Verständnis der grundlegenden Unterschiede und Ähnlichkeiten zu den verschiedenen Techniken vermitteln.

Die Harmonisierung von Fachsprache und Illustration waren didaktische Ziele. Nicht zuletzt soll der Klassifikationsansatz in der vorliegenden Arbeit ein hohes Maß an Konsistenz für eine langfristige Nutzung bieten. Die Autoren erkennen jedoch an, dass es - wie oben ausgeführt - noch verbleibende Herausforderungen gibt und laden den interessierten Leser zu einer bereichernden Diskussion ein, um diese Ausarbeitung weiter zu verfestigen und reifen zu lassen.

In Abschnitt 4 werden die identifizierten Entsalzungstechniken einzeln vorgestellt. Die treibende Kraft, die Prozessinitiatoren und das Trennprinzip jeder Technik werden näher erläutert und die Prozesse kurz beschrieben.

Bei Entsalzungsanlagen, die auf Basis von Verdampfung und Verdunstung arbeiten, spielt der „Dampfdruck“ eine entscheidende Rolle. Anhang 1 wurde eine Erläuterung hinzugefügt, um das Verständnis zu erleichtern und den Sprachgebrauch in den nachfolgenden Abschnitten zu vereinfachen.

4. Entsalzungstechniken nach Trennprinzipien

4.1. Selektive Verdampfung

4.1.1. Multi-Effekt-Destillation (MED), auch bekannt als Mehrfach-Effekt-Destillation

Dr. Heike Glade

Destillation bedeutet in der Regel die Trennung der Komponenten aus einem flüssigen Gemisch durch selektive Verdampfung (Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand) und anschließende Kondensation (Übergang vom gasförmigen in den flüssigen Zustand). Es nutzt Unterschiede im Dampfdruck, also der Flüchtigkeit, zwischen den Komponenten in der Mischung aus. Als Verdampfung wird in der vorliegenden Arbeit der Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand bei Siedetemperatur bezeichnet, während als Verdunstung der bereits in Abschnitt 3.4 erläuterte Übergang vom flüssigen in den Gas-förmigen Zustand unterhalb der Siedetemperatur bezeichnet wird. Wärmetauscher, die zur Verdampfung verwendet werden, werden üblicherweise Verdunster oder Verdampfer genannt. In der vorliegenden Arbeit werden der sprachlichen Einheitlichkeit halber die zur Verdampfung eingesetzten Wärmetauscher Verdampfer genannt.

Die „Multi-Effect-Destillation“ (MED) dient der Abtrennung von Wasser aus einer Salzlösung durch Verdampfung des Wassers bei Wärmezufuhr und anschließender Kondensation.

Antriebskraft und Auslöser

Das Salzwasser, das eine Mischung (Lösung) aus Wasser (Lösungsmittel) und löslichen Salzen (gelösten Stoffen) ist, wird mit einer Wärmeübertragungsfläche in Kontakt gebracht, die auf einer höheren Temperatur als der Sättigungstemperatur (Siedetemperatur) der Salzlösung gehalten wird Wasser entsprechend seinem vorherrschenden Druck. So wird die Temperatur des Salzwassers auf seine Siedetemperatur angehoben damit das Wasser bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durch Erhitzen verdampft. Zur Verdampfung muss dem Salzwasser die Verdampfungsenthalpie (latente Wärme) zugeführt werden. Das System durchläuft einen Phasenübergang und strebt ein Phasengleichgewicht an. So werden Wasserpartikel (Moleküle) von einer Phase in die andere überführt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.

Aus thermodynamischer Sicht gilt für ein geschlossenes System (keine Masse kann die Grenze des Systems überschreiten, d.h. die Gesamtzahl der Teilchen in beiden Phasen ist konstant), dass bei konstantem Druck und bei konstant gehaltener Temperatur, die von der Temperatur, dem Druck und der Anzahl der Teilchen jeder Komponente in beiden Phasen abhängt, in Kontakt mit einem Wärmereservoir - die „Gibbs-Energie“ - abnimmt und sich das System in Richtung eines stabilen Zustandes bewegt. Die „Gibbs-Energie“ erreicht ihr Minimum im Gleichgewicht, d.h. die unendlich kleine Änderung der „Gibbs-Energie“ wird Null sein, was durch ein einheitliches chemisches Potential gekennzeichnet ist.

Das chemische Potential einer Komponente in einem Gemisch ist definiert als die Änderungsrate der „Gibbs-Energie“ des Systems in Bezug auf die Änderung der Teilchenzahl der Komponente, wenn Druck, Temperatur und Teilchenzahl der anderen Komponenten konstant sind. Partikel neigen dazu, sich von einem höheren chemischen Potential zu einem niedrigeren chemischen Potential zu bewegen, da dies die „Gibbs-Energie“ verringert. Die Bedingung der Koexistenz der flüssigen und der Dampfphase im Gleichgewicht setzt voraus,

dass das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich ist. Die **chemische Potentialdifferenz** ist somit die **treibende Kraft** für den **durch Erwärmung ausgelösten (Auslöser)** [1, 2] **Partikeltransfer** zwischen den einzelnen Phasen.

Trennungsprinzip

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand über und hinterlässt die gelösten Salze. Somit besteht die Dampfphase nur aus reinem Wasser. Anschließend wird der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die **selektive Verdampfung von Wasser aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Salz** das grundlegende **Trennungsprinzip** dar.

Der Begriff „Multi-Effekt-Destillation“ (MED) bezeichnet den Einsatz von Verdampfern in mehreren Stufen, die auch als Effekte bezeichnet werden. Die mehrstufige Natur einer Verdampfungsanlage sollte nicht mit der mehrstufigen Natur einer Destillationskolonne verwechselt werden. Im letzteren Fall ist die Mehrstufigkeit zur Erzeugung eines reinen Produktes notwendig, da die Dampfdrücke der zu trennenden Stoffe nahe beieinander liegen (z. B. Wasser und Alkohol) [3].

Bei der Entsalzung kann reines Wasser in einer Stufe hergestellt werden, da der Dampfdruck von Salz vernachlässigbar klein ist. Mehrere Stufen dienen ausschließlich der Senkung des spezifischen thermischen Energieverbrauchs. Bei der einstufigen Destillation unter realen Bedingungen ist die anfallende Wassermasse geringer als die zum Betrieb der Anlage eingesetzte Heizdampfmasse. Da die einstufige Destillation hinsichtlich des thermischen Energieverbrauchs nicht effizient ist, wird normalerweise die mehrstufige Destillation angewendet.

Im Folgenden wird die „Multi-Effect-Destillation“ (MED) ohne Dampfkompensation beschrieben. Einfach- oder Mehrfacheffekt-Destillation mit mechanischer Dampfkompensation (MVC) und Mehrfacheffekt-Destillation mit thermischer Dampfkompensation (TVC) werden in separaten Abschnitten behandelt, wie in Absatz 3.4 erläutert.

Verfahren

Eine MED-Anlage besteht aus mehreren Verdampfern, die als Stufen oder Effekte bezeichnet werden, und einem Endkondensator. Für die Verdampfung können verschiedene Arten von Wärmetauschern verwendet werden. Eingesetzt wurden Tauchrohr-Verdampfer, Fallfilm-Verdampfer mit senkrechten oder waagerechten Rohren und Platten-Verdampfer [4]. In den heutigen landgestützten MED-Anlagen werden üblicherweise horizontale Rohrfallfilm-Verdampfer eingesetzt. Für Marineschiffe und Offshore-Anwendungen werden häufig ein- und mehrstufige Systeme mit Platten-Verdampfern, Vertikalrohr-Aufsteigefilm-Verdampfern und Vertikalrohr-Fallfilmverdampfern eingesetzt.

In einem horizontalen Rohrfallfilm-Verdampfer wird Meerwasser durch Sprühdüsen auf ein horizontales Rohrbündel verteilt, wie in Abbildung 1 dargestellt. In kleinen Anlagen werden manchmal Lochbleche zur Flüssigkeitsverteilung verwendet. Dampf kondensiert in den

horizontalen Rohren, während das Meerwasser als dünner Film über die Außenseite der Rohre strömt. Wärme wird von der Kondensationstemperatur entsprechend dem herrschenden Druck auf die obersten Rohrreihen übertragen und teilweise auf den nachfolgenden Rohrreihen verdampft. Der erzeugte Dampf durchströmt einen Tröpfchen-Abscheider, meist ein Drahtgewebe, oder einen Flügelrad-Abscheider, um die mitgerissenen Sole-Tröpfchen zu entfernen. Der Dampf muss frei von Sole-Tröpfchen sein, um eine Kontamination des Destillats zu vermeiden.

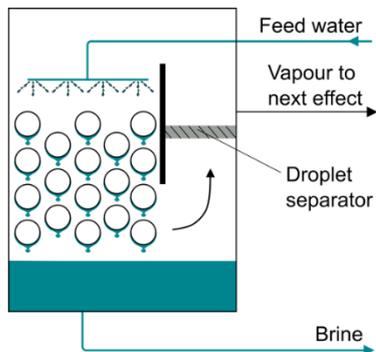


Abbildung 1. Horizontal-Rohr-Fallfilm-Verdampfer

In MED-Anlagen sind die Verdampfer so angeordnet, dass der in einer Stufe erzeugte Dampf in der folgenden Stufe als Heizdampf verwendet wird. Der ersten Stufe wird ein Heizmedium aus einer externen Quelle zugeführt, meist Heizdampf (z. B. der Abdampf einer Dampfturbine in einem Kraftwerk) oder manchmal heißes Wasser. Der Dampf der letzten Stufe wird im Endkondensator kondensiert. Es können Vorwärts-, Rückwärts-, Parallel- und Mischfütterungskonfigurationen unterschieden werden [3-6]. Die Konfigurationen unterscheiden sich in der Soleströmungsrichtung relativ zur Dampfströmungsrichtung von Stufe zu Stufe.

Abbildung 2 zeigt die gebräuchlichste Prozesskonfiguration, bei der der Speisewasserstrom parallel auf alle Stufen verteilt wird, normalerweise zu gleichen Anteilen (parallele Speisekonfiguration). Meerwasser fließt durch den Endkondensator, der normalerweise ein Rohrbündelwärmetauscher ist. Der in der letzten Stufe entstehende Wasserdampf kondensiert an der Außenseite der Rohre. Vom kondensierenden Dampf wird Wärme auf das durch die Rohre strömende Meerwasser übertragen und somit das Meerwasser vorgewärmt. Am Ausgang des Endkondensators wird ein Teil des Meerwassers, das als Kühlwasser diente, wieder ins Meer geleitet, während der restliche Teil, das Speisewasser, den Stufen zugeführt und dort auf die horizontalen Rohrbündel verteilt wird.

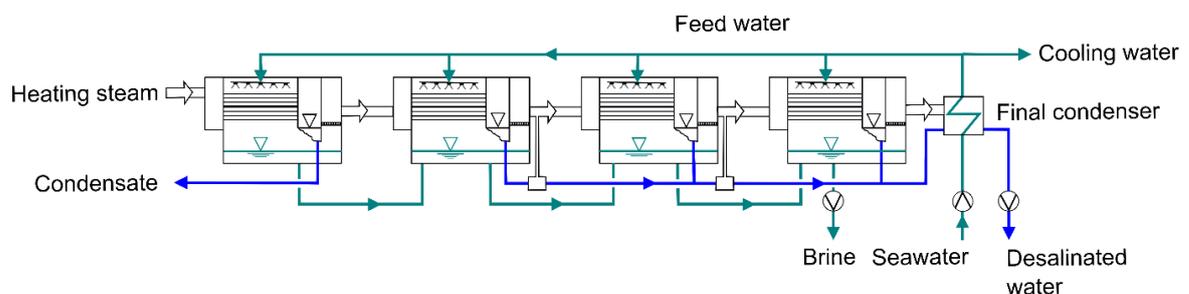


Abbildung 2. „Multi-Effect Destillation“ (MED) mit paralleler Wasserzufuhr

Der in die erste Stufe eingespeiste Heizdampf kondensiert in den horizontalen Rohren und das Kondensat wird zur externen Quelle zurückgeführt. Der in der ersten Stufe erzeugte Dampf wird zu den Rohren der nächsten Stufe geleitet. Es kondensiert in den Rohren, während ein Teil des Meerwassers auf der Außenseite der Rohre verdampft. Dieser Prozess setzt sich in den nachfolgenden Stufen bei abnehmender Temperatur und abnehmendem Druck fort. Dabei kann die Verdampfungsenthalpie des Heizdampfes, der in die erste Stufe eingeleitet wird, mehrfach wiederverwendet werden, indem der erzeugte Dampf mit abnehmendem Druck von Stufe zu Stufe geführt wird. Der Druck des Heizdampfes zur ersten Stufe und der Druck im Endkondensator werden geregelt. Die Temperaturen und entsprechenden Drücke der Zwischenstufen stellen sich entsprechend den Wärmeübergangswiderständen ein. Somit nehmen die Temperaturen und Drücke von der ersten zur letzten Stufe ab.

Um den Prozess zu verbessern, werden die die Stufen verlassende, konzentrierte Sole und das Destillat den nachfolgenden Stufen zugeführt. Die konzentrierte Sole, die die erste Stufe verlässt, wird zum Verdampfersumpf der nächsten Stufe geleitet, wo der Druck niedriger ist als in der ersten Stufe. So verdampft ein kleiner Teil der Sole durch den plötzlichen Druckabbau („Flashen“) und der Dampf vermischt sich mit dem Dampf, der durch Wärmeübertragung an den horizontalen Rohren entsteht. Die Sole aus der zweiten Stufe wird in den Sumpf der dritten Stufe geleitet, wo ein kleiner Teil durch plötzlichen Druckabfall usw. verdampft. Schließlich wird die Sole aus der letzten Stufe mittels einer Pumpe gefördert und ins Meer geleitet.

Das die zweite Stufe verlassende Destillat durchströmt eine Destillat-Entspannungseinheit, die mit dem Heizdampfkanal der dritten Stufe verbunden ist, in der der niedrigere Druck herrscht. Dadurch verdampft ein kleiner Teil des Destillats durch die plötzliche Druckabsenkung („Flashen“) und der Dampf vermischt sich mit dem Dampf, der in die Rohre der dritten Stufe strömt. Das die dritte Stufe verlassende Destillat durchströmt eine Destillat-Entspannungseinheit, die mit dem Heizdampfkanal der nachfolgenden Stufe verbunden ist usw. Schließlich wird das Destillat (entsalztes Wasser) mit einer Pumpe aus dem letzten Kondensator abgezogen.

Gase, die im Dampfraum eines Kondensators vorhanden sind und bei den vorherrschenden Temperaturen und Drücken nicht kondensieren, wie Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, werden als nicht kondensierbare (NC) Gase bezeichnet. Das Vorhandensein von NC-Gasen wird durch die Freisetzung von gelösten Gasen aus der verdampfenden Sole [7] und durch das Eindringen von Umgebungsluft durch Flansche, Inspektionsöffnungen, Instrumentierungsdüsen usw. in die unter Umgebungsdruck arbeitenden Teile des Verdampfers verursacht. Bereits geringe Konzentrationen an NC-Gasen reduzieren den Wärmeübergangskoeffizienten auf der Kondensationsseite und damit den gesamten Wärmeübergangskoeffizienten und die Leistungsfähigkeit von Destillationsanlagen erheblich. Aufgrund der nachteiligen Wirkung von NC-Gasen auf die Wärmeübertragung während der Kondensation müssen sie durch ein Entlüftungssystem (in 2 nicht gezeigt) kontinuierlich aus den Kondensatoren entfernt werden. Üblicherweise wird eine Anfahrdampfstrahlpumpe zum Evakuieren der Anlage während des Anfahrens und eine Dampfstrahl-Ejektor-Anlage zum kontinuierlichen Absaugen der NC-Gase während des Betriebs eingesetzt. Der mit den NC-Gasen abgezogene Dampf wird in Rohrbündelkondensatoren kondensiert, die den Dampfstrahl-Ejektoren nachgeschaltet sind.

Die höchste Soletemperatur wird durch die Gefahr von starker Kristallbildung auf den Wärmeübertragungsflächen (Ausfällung und Ablagerung von invers löslichen Salzen auf der Wärmeübertragungsfläche, auch „Scaling“ genannt [15-17]) und Korrosion sowie durch die Temperatur des Heizdampfes begrenzt, der von einer externen Quelle verfügbar ist. Die meisten MED-Anlagen arbeiten mit niedrigen Sole-Spitzentemperaturen von weniger als 70 °C [4, 8-14]. Der benötigte Heizdampfdruck für MED-Anlagen kann somit bei etwa 0,35 bar oder sogar darunter liegen [9, 14, 18].

Die niedrigste Prozesstemperatur ist die Temperatur des Meerwassers, die in der Regel zwischen 5 °C und 35 °C (regional teilweise auch höher) liegt [10]. Somit steht dem Prozess in mehreren Stufen eine maximale Temperaturspanne zur Verfügung, wobei für die Wärmeübertragung in jeder Stufe eine Temperaturdifferenz notwendig ist. Somit nimmt die Temperaturdifferenz in jeder Stufe mit zunehmender Stufenzahl ab.

Bei Fallstromverdampfern werden kleine Temperaturunterschiede angelegt, um Sieden mit Dampfblasenbildung an der Rohrwand zu vermeiden, die trockene Stellen und starke Ablagerungen verursachen können. Bei Horizontalrohr-Fallstromverdampfern für Entsalzungsanwendungen liegt die Temperaturdifferenz zwischen Kondensations- und Verdampfungsseite üblicherweise zwischen 2,5 und 7 K oder sogar darunter [14, 19, 20]. Die Verdampfung findet also an der freien Oberfläche des Fallfilms statt.

Der spezifische thermische Energieverbrauch und damit die Betriebskosten, sinken mit zunehmender Stufenzahl. Gleichzeitig sinkt die treibende Temperaturdifferenz für die Wärmeübertragung mit zunehmender Stufenzahl, was zu einer Erhöhung der spezifischen Wärmeübertragungsfläche und damit der Investitionskosten führt. Daraus ergibt sich eine optimale Stufenzahl im Hinblick auf Betriebs- und Investitionskosten [21]. MED-Anlagen haben in der Regel zwischen 4 und 12 Stufen und ihr spezifischer thermischer Energieverbrauch liegt zwischen 60 und 220 kWh pro m³ Destillat [3, 4, 8-10]. Zur Quantifizierung des thermischen Wirkungsgrads wird häufig das Gained Output Ratio (GOR) verwendet, bei dem es sich um den Massendurchsatz des erzeugten Destillats pro Massendurchsatz des der ersten Stufe zugeführten Heizdampfes handelt. Sie reicht normalerweise von 3 bis 10 für MED-Anlagen mit 4 bis 12 Stufen. Der spezifische elektrische Energieverbrauch, der hauptsächlich für die Förderung von Flüssigkeitsströmen mittels Pumpen benötigt wird, liegt zwischen 1,5 bis 2,5 kWh pro m³ Destillat [9, 10, 22].

MED-Anlagen werden mit Einzelkapazitäten von 100 bis 15.000 m³/d gebaut, während größere Anlagen mit einer Einzelkapazität von bis zu 68.000 m³/d meist mit thermischer Dampf-kompression gebaut werden [9].

Nutzungsmotivation

Die „Multi-Effect-Destillation“ ist ein ausgereiftes und etabliertes Verfahren in der Entsalzungsindustrie, wo sie vorzugsweise zur Herstellung von Trink- und Prozesswasser aus Meerwasser in mittleren bis großen Anlagen eingesetzt wird. Umfangreiche Felderfahrungen liegen vor. Eine MED-Anlage ist robust und relativ einfach zu bedienen und erfordert nur minimale Überwachung. Personal, das für den Betrieb thermischer Prozesse wie herkömmlicher Stromerzeugungssysteme qualifiziert ist, kann MED-Anlagen problemlos bedienen. Die Wartungskosten sind relativ niedrig, da außer Niederdruckpumpen keine rotierenden Teile vorhanden sind. Anlagenzuverlässigkeit und -verfügbarkeit sind hoch [3, 4, 8-10]. Das Verfahren erfordert keine komplexe Vorbehandlung des Meerwassers und ist

tolerant gegenüber Schwankungen der Meerwasserbedingungen. Die Anlagenleistung wird kaum von der Speisewasserqualität beeinflusst. Somit können schwierige Speisewasserbedingungen und hohe Speisewassersalzgehalte behandelt werden. Multieffekt-Destillationsanlagen produzieren kontinuierlich Destillate mit einem sehr niedrigen Salzgehalt („Total Dissolved Solids“ (T D S) unter 10 ppm bis unter 2 ppm). Somit ermöglicht die hohe Reinheit des Destillats die direkte Verwendung in industriellen Anwendungen, mit oder ohne geringfügiges Polieren, z. B. in Kesseln für die Dampferzeugung oder in Kühlsystemen mit geschlossenem Kreislauf. Weiterhin kann als thermische Energiequelle „low grade“ oder „Abwärme“ auf niedrigem Temperaturniveau genutzt werden [3, 4, 8-10, 18].

Literaturhinweise: **“Multi-Effect Distillation”**

- [1] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, vol. 27, pp. 353-371.
- [2] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen*. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.
- [3] Gebel, J.; Yüce, S. (2008). *An Engineer’s Guide to Desalination*. VGB PowerTech Service GmbH, Essen, Germany.
- [4] Ettouney, H. (2009). Conventional Thermal Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 17-40.
- [5] Al-Mutaz, I.S.; Wazeer, I. (2014). Comparative performance evaluation of conventional multi-effect evaporation desalination processes. *Applied Thermal Engineering*, vol. 73, pp. 1194-1203.
- [6] Darwish, M.A.; Abdulrahim, H.K. (2008). Feed water arrangements in a multi-effect desalting system. *Desalination*, vol. 228, pp. 30-54.
- [7] Al-Rawajfeh, A.; Glade, H.; Qiblawey, H.M.; Ulrich, J. (2004). Simulation of CO₂ release in multiple-effect distillers. *Desalination*, vol. 166, pp. 41-52.
- [8] Gebel, J. (2014). Thermal Desalination Processes. In: *Desalination – Water from Water*, ed. Kucera, J.. Scrivener Publishing, Beverly, USA.
- [9] Sidem; Entropie (2006). Multiple Effect Distillation - Processes for Sea Water Desalination. Technical brochure. <https://www.entropie.com/solutions/technologies/multiple-effect-distillation-med-tvc> (Accessed July 20, 2022).
- [10] Ettouney, H.; Wilf, M. (2009). An Overview of the Current Status of Applications of Commercial Seawater Desalination Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 77-107.
- [11] Kronenberg, G.; Lokiec, F. (2001). Low-temperature distillation processes in single- and dual-purpose plants. *Desalination*, vol. 136, pp. 189-197.
- [12] Al-Sahali, M.; Ettouney, H. (2007). Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects. *Desalination*, vol. 214, pp. 227-240.

- [13] Morin, O.J. (1993). Design and operating comparison of MSF and MED systems. *Desalination*, vol. 93, pp. 69-109.
- [14] Ophir, A.; Lokiec, F. (2005). Advanced MED process for most economical sea water desalination. *Desalination*, vol. 182, pp. 187-198.
- [15] 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*, vol. 36, 7-8, pp. 750-762.
- [16] Stärk, A.; Krömer, K.; Loisel, K.; Odior, K.; Nied, S.; Glade, H. (2017). Impact of Tube Surface Properties on Crystallization Fouling in Falling Film Evaporators for Seawater Desalination. *Heat Transfer Engineering*, vol. 38, 7-8, pp. 762-774.
- [17] Waack, M.; Glade, H.; Nied, S. (2021). Falling film flow characteristics on horizontal tubes and their effects on scale formation in seawater evaporators. *Desalination and Water Treatment*, vol. 211, pp. 1-14.
- [18] Sommariva, C. (2010). *Desalination and Advanced Water Treatment – Economics and Financing*. Desalination Publications, Hopkinton, USA.
- [19] Ameri, M.; Mohammadi, S.S.; Hosseini, M.; Seifi, M. (2009). Effect of design parameters on multi-effect desalination system specifications. *Desalination*, vol 245, pp. 266-283.
- [20] Alasfour, F.N.; Darwish, M.A.; Bin Amer, A.O. (2005). Thermal analysis of ME-TVC+MEE desalination systems. *Desalination*, vol. 174, pp. 39-61.
- [21] Al-Mutaz, I.S.; Wazeer, I. (2015). Economic optimization of the number of effects for the multieffect desalination plant. *Desalination and Water Treatment*, vol. 56, pp. 2269-2275.
- [22] Semiat, R. (2008). Energy Issues in Desalination Processes. In *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 8193-8201.

4.1.2. Thermische Dampfkompensation (TVC)

Dr. Heike Glade

Die Multieffekt-Destillation mit thermischer Dampfkompensation oder einfach „Thermal Vapor Compression“ (TVC) kombiniert das grundlegende MED-System (siehe Abschnitt "Multieffekt-Destillation" (MED) mit einem Dampfstrahler, um Niederdruck-Prozessdampf zu recyceln und somit seine Enthalpie zu nutzen, den spezifischen thermischen Energieverbrauch zu senken und den thermischen Wirkungsgrad des Systems zu verbessern.

Antriebskraft und Auslöser

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist wie in „Multi-Effect-Destillation“ (MED)-Anlagen (ohne Dampfkompensation), ist die treibende Kraft die Gleiche.

Das Salzwasser, das eine Mischung (Lösung) aus Wasser (Lösungsmittel) und löslichen Salzen (gelösten Stoffen) ist, wird mit einer Wärmeübertragungsfläche in Kontakt gebracht, die auf einer höheren Temperatur als der Sättigungstemperatur (Siedetemperatur) des Salzwassers entsprechend seinem vorherrschenden Druck gehalten wird. So wird durch Erhitzen die Temperatur des Salzwassers auf seine Siedetemperatur angehoben und das Wasser verdampft dann bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Zur Verdampfung muss dem Salzwasser die Verdampfungs-Enthalpie (latente Wärme) zugeführt werden. Das System durchläuft einen Phasenübergang und strebt ein Phasengleichgewicht an. So werden Wasserpartikel (Moleküle) von einer Phase in die andere überführt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.

Aus thermodynamischer Sicht gilt für ein geschlossenes System (keine Masse kann die Grenze des Systems überschreiten, d.h. die Gesamtzahl der Teilchen in beiden Phasen ist konstant), dass sich bei konstantem Druck und bei konstant gehaltener Temperatur, die von der Temperatur, dem Druck und der Anzahl der Teilchen jeder Komponente in beiden Phasen abhängt, in Kontakt mit einem Wärmereservoir - die „Gibbs-Energie“ - abnimmt und das System sich in Richtung eines stabilen Zustandes bewegt. Die „Gibbs-Energie“ erreicht ihr Minimum im Gleichgewicht, d.h. die unendlich kleine Änderung der „Gibbs-Energie“ wird Null sein, was durch ein einheitliches chemisches Potential gekennzeichnet ist.

Das chemische Potential einer Komponente in einem Gemisch ist definiert als die Änderungsrate der „Gibbs-Energie“ des Systems in Bezug auf die Änderung der Teilchenzahl der Komponente, wenn Druck, Temperatur und Teilchenzahl der anderen Komponenten konstant sind. Partikel neigen dazu, sich von einem höheren chemischen Potential zu einem niedrigeren chemischen Potential zu bewegen, da dies die „Gibbs-Energie“ verringert. Die Bedingung der Koexistenz der flüssigen und der Dampfphase im Gleichgewicht setzt voraus, dass das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich ist. Die **chemische Potentialdifferenz** ist somit die **treibende Kraft** für den **durch Erwärmung (Auslöser)** [1, 2] **ausgelösten Partikeltransfer** zwischen den einzelnen Phasen.

Trennungsprinzip

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist wie bei „Multi-Effect-Destillation“ (MED)-Anlagen (ohne Dampfverdichtung), ist auch das Trennprinzip dasselbe.

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand über und hinterlässt die gelösten Salze. Somit besteht die Dampfphase nur aus reinem Wasser. Anschließend wird der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die **selektive Verdampfung von Wasser aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Salz** das grundlegende **Trennprinzip** dar.

Verfahren

Die Dampfkompensation kann auf verschiedene Arten von Verdampfern mit einer oder mehreren Stufen angewendet werden. Unter Dampfkompensation versteht man im Allgemeinen das Prinzip, den in einem Verdampfer entstehenden Dampf zu komprimieren und seinen Druck zu erhöhen. Dadurch wird die Kondensationstemperatur erhöht und der Dampf kann als Heizdampf in der gleichen Stufe oder in vorgeschalteten Stufen verwendet werden. Dampf kann mittels eines mechanischen Kompressors, „Mechanical Vapor Compression“ (MVC) genannt, oder mittels eines Dampfstrahl-Injektors, „Thermal Vapor Compression“ (TVC) genannt, komprimiert werden.

Nachfolgend ist die thermische Dampfkompensation beschrieben; die mechanische Dampfkompensation wird in einem separaten Abschnitt betrachtet.

In heutigen TVC-Anlagen an Land werden üblicherweise horizontale Rohrfallfilmverdampfer eingesetzt [3]. Das grundsätzliche MED-Verfahrensschema mit Horizontalrohr-Fallfilmverdampfern ist im Abschnitt „Multi-Effekt-Destillation“ (MED) beschrieben.

Abbildung 1 zeigt einen gängigen MED-Prozess („Parallel Feeding Configuration“) in Kombination mit thermischer Dampfkompensation. Dampfstrahler bestehen aus einer Düse, einer Mischzone und einem Diffusor. Dampf mit hohem Druck, nachfolgend „treibender Dampf“ genannt, tritt in die Düse ein. Der treibende Dampf expandiert durch die Düse, der Dampfdruck sinkt und seine Strömungsgeschwindigkeit steigt. In der Mischzone zwischen Düsen-Austritt und Diffusor-Eintritt ist der Druck am geringsten, so dass der zu verdichtende Niederdruckdampf angesaugt werden kann. In der Mischzone werden beide Strömungen zusammengeführt. Bei der Vermischung der beiden Strömungen wird ein Teil der kinetischen Energie der Treibströmung auf die Saugströmung übertragen. Im anschließenden Diffusor wird dann die Mischströmung verlangsamt und gleichzeitig erfolgt eine Druckerhöhung. Das Gemisch aus Treibdampf und Saugdampf hat am Ausgang des Diffusors einen Zwischendruck und kann als Heizdampf genutzt werden [4, 5].

Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird der in der letzten Stufe erzeugte Dampf aufgespalten. Ein Teil des Dampfes kondensiert im Endkondensator, wodurch das Meerwasser vorgewärmt wird. Der andere Teil des Dampfes wird dem Dampfstrahler zugeführt, wo er durch den Treibdampf verdichtet wird. Der gemischte Strom wird zur ersten Stufe geleitet, wo er als Heizdampf verwendet wird. Anstatt einen Teil des Dampfes aus der letzten Stufe zu verdichten, kann ein Teil des Dampfes aus einer Zwischenstufe durch den Dampfstrahler verdichtet werden.

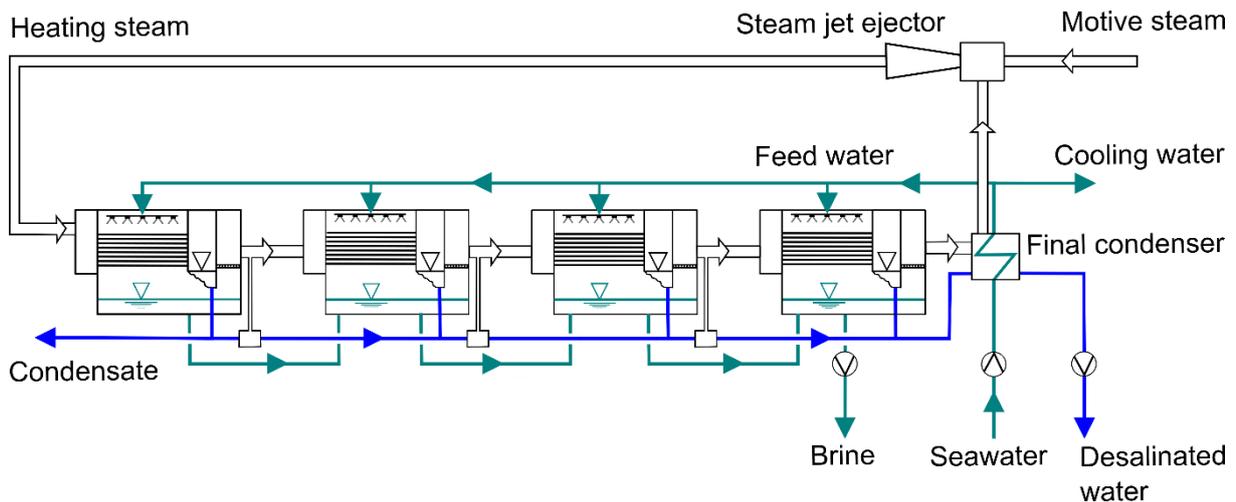


Abbildung 1. „Multi-Effect-Destillation“ (MED) (parallele Wasserzufuhr) mit thermischer Dampf-Kompression (TVC)

Der treibende Dampfdruck für die Dampfstrahlpumpe in TVC-Anlagen liegt in den meisten Fällen zwischen 2,5 und 20 bar [6, 7]. Wie MED-Anlagen arbeiten die meisten TVC-Anlagen mit niedrigen Sole-Obertemperaturen von weniger als 70°C, um das Risiko starker Ablagerungen auf Wärmeübertragungsflächen und Korrosion zu begrenzen [3-7].

Multi-Effekt-Destillationsanlagen mit thermischer Dampfverdichtung haben in der Regel zwischen zwei und sechs Stufen [3-6]. Die „Gained Output Ratio“ (GOR), also das Verhältnis des Massenstroms des Destillats zum Massenstrom des Heizdampfs der ersten Stufe, ist bei TVC-Anlagen höher als bei MED-Anlagen mit gleicher Stufenzahl, typischerweise zwischen 4 und 10 mit 2 bis 6 Stufen. Sie kann für mehr Stadien auf bis zu 16 ansteigen [3, 8, 9]. Der spezifische thermische Energieverbrauch von TVC-Anlagen liegt üblicherweise zwischen 60 und 160 kWh pro m³ Destillat. Beim Vergleich einer TVC- und einer MED-Anlage mit ähnlicher thermischer Leistung wird die Wärmeübertragungsfläche der TVC-Anlage bei gleichem Destillat-Massenstrom erheblich reduziert oder die TVC-Anlage benötigt eine ähnliche Wärmeübertragungsfläche für eine erheblich höhere Destillat-Massenstrom. So werden TVC-Anlagen mit Einzelkapazitäten bis zu 68.000 m³/d gebaut [4, 9]. TVC-Anlagen haben wie MED-Anlagen einen geringen spezifischen elektrischen Energieverbrauch zwischen 1,5 und 2,5 kWh pro m³ Destillat [6, 8].

Nutzungsmotivation

Die Multi-Effect-Destillation in Kombination mit „Thermal Vapour Compression“ ist ein ausgereiftes und etabliertes Verfahren in der Entsalzungsindustrie, wo es vorzugsweise zur Herstellung von Trink- und Prozesswasser aus Meerwasser in Großanlagen eingesetzt wird. Umfangreiche Felderfahrungen liegen vor [3-8].

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist, gelten viele Vorteile der MED, die im Abschnitt „Multieffekt-Destillation“ (MED)“ erwähnt werden, auch für die TVC. Eine TVC-Anlage ist robust und relativ einfach zu bedienen und erfordert nur minimale Überwachung. Personal, das für den Betrieb thermischer Prozesse wie herkömmlicher Stromerzeugungssysteme qualifiziert ist, kann TVC-Anlagen problemlos bedienen. Die Wartungskosten sind relativ niedrig, da außer Niederdruckpumpen keine rotierenden Teile vorhanden sind. Anlagenzuverlässigkeit und -verfügbarkeit sind hoch [3-8].

Das Verfahren erfordert keine komplexe Vorbehandlung des Meerwassers und ist tolerant gegenüber Schwankungen der Meerwasserbedingungen. Die Anlagenleistung wird kaum von der Speisewasserqualität beeinflusst. Somit können schwierige Speisewasserbedingungen und hohe Speisewassersalzgehalte behandelt werden. Multieffekt-Destillationsanlagen mit thermischer Dampfkompensation produzieren kontinuierlich Destillate mit einem sehr niedrigen Salzgehalt („Total Dissolved Solids“ (TDS) unter 10 ppm bis unter 2 ppm). Somit ermöglicht die hohe Reinheit des Destillats die direkte Verwendung in industriellen Anwendungen, mit oder ohne geringfügiges Polieren, z. B. in Kesseln zur Dampferzeugung oder in Kühlsystemen mit geschlossenem Kreislauf [3-8].

Im Vergleich zu MED kann der thermische Wirkungsgrad durch die thermische Dampfkompensation erheblich gesteigert werden. Ein großer Nachteil von TVC ist jedoch, dass Treib-dampf mit einem Druck von über 2 bar benötigt wird [6].

Literaturhinweise: **Thermale Dampfkompensation**

- [1] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, vol. 27, pp. 353-371.
- [2] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen*. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.
- [3] Ettouney, H. (2009). Conventional Thermal Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 17-40.
- [4] Gebel, J.; Yüce, S. (2008). *An Engineer's Guide to Desalination*. VGB PowerTech Service GmbH, Essen, Germany.
- [5] Gebel, J. (2014). Thermal Desalination Processes. In: *Desalination – Water from Water*, ed. Kucera, J.. Scrivener Publishing, Beverly, USA.
- [6] Sidem; Entropie (2006). Multiple Effect Distillation - Processes for Sea Water Desalination. Technical brochure. <https://www.entropie.com/solutions/technologies/multiple-effect-distillation-med-tvc> (Accessed July 20, 2022).
- [7] Sommariva, C. (2010). *Desalination and Advanced Water Treatment – Economics and Financing*. Desalination Publications, Hopkinton, USA.
- [8] Ettouney, H.; Wilf, M. (2009). An Overview of the Current Status of Applications of Commercial Seawater Desalination Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 77-107.
- [9] Al-Mutaz, I.S.; Wazeer, I. (2014). Current status and future directions of MED-TVC desalination technology. *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-9.

4.1.3. Mechanische Dampfkompresseion (MVC)

Dr. Heike Glade

Die „*Single-Effect*“- oder „*Multi-Effect*“- Destillation mit mechanischer Dampfkompresseion, oft nur als „*Mechanical Vapor Compression* (MVC) bezeichnet, kombiniert die „*Single-Effect*“- oder „*Multi-Effect*“- Destillation (siehe Abschnitt „*Multi-Effect-Destillation*“ (MED)) mit einem mechanischen Kompressor um Niederdruck-Prozessdampf zu recyceln und damit dessen Enthalpie zu nutzen und den Primärenergieverbrauch zu senken.

Antriebskraft und Auslöser

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist wie in „*Multi-Effect-Destillation*“ (MED)-Anlagen (ohne Dampfkompresseion), ist die treibende Kraft die gleiche.

Das Salzwasser, das eine Mischung (Lösung) aus Wasser (Lösungsmittel) und löslichen Salzen (gelösten Stoffen) ist, wird mit einer Wärmeübertragungsfläche in Kontakt gebracht, die auf einer höheren Temperatur als der Sättigungstemperatur (Siedetemperatur) der Salzlösung gehalten wird Wasser entsprechend seinem vorherrschenden Druck. So wird die Temperatur des Salzwassers auf seine Siedetemperatur angehoben und dann verdampft das Wasser bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durch Erhitzen. Zur Verdampfung muss dem Salzwasser die Verdampfungsenthalpie (latente Wärme) zugeführt werden. Das System durchläuft einen Phasenübergang und strebt ein Phasengleichgewicht an. So werden Wasserpartikel (Moleküle) von einer Phase in die andere überführt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist.

Aus thermodynamischer Sicht gilt für ein geschlossenes System (keine Masse kann die Grenze des Systems überschreiten, d.h. die Gesamtzahl der Teilchen in beiden Phasen ist konstant), dass bei konstantem Druck und bei konstant gehaltener Temperatur, die von der Temperatur, dem Druck und der Anzahl der Teilchen jeder Komponente in beiden Phasen abhängt, in Kontakt mit einem Wärmereservoir - die „Gibbs-Energie“ - abnimmt und sich das System in Richtung eines stabilen Zustandes bewegt. Die „Gibbs-Energie“ erreicht ihr Minimum im Gleichgewicht, d.h. die unendlich kleine Änderung der „Gibbs-Energie“ wird Null sein, was durch ein einheitliches chemisches Potential gekennzeichnet ist.

Das chemische Potential einer Komponente in einem Gemisch ist definiert als die Änderungsrate der „Gibbs-Energie“ des Systems in Bezug auf die Änderung der Teilchenzahl der Komponente, wenn Druck, Temperatur und Teilchenzahl der anderen Komponenten konstant sind. Partikel neigen dazu, sich von einem höheren chemischen Potential zu einem niedrigeren chemischen Potential zu bewegen, da dies die „Gibbs-Energie“ verringert. Die Bedingung der Koexistenz der flüssigen und der Dampfphase im Gleichgewicht setzt voraus, dass das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich ist. Die **chemische Potentialdifferenz** ist somit die **treibende Kraft** für den **durch Erwärmung (Auslöser)** [1, 2] **ausgelösten Partikeltransfer** zwischen den einzelnen Phasen.

Trennungsprinzip

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist wie bei „Multi-Effect-Destillation“ (MED) (ohne Dampfverdichtung), ist auch das Trennprinzip dasselbe.

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand über und hinterlässt die gelösten Salze. Somit besteht die Dampfphase nur aus reinem Wasser. Anschließend wird der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die **selektive Verdampfung von Wasser aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Salz** das grundlegende **Trennprinzip** dar.

Verfahren

Die Dampfkompensation kann auf verschiedene Arten von Verdampfern mit einer oder mehreren Stufen angewendet werden. Unter Dampfkompensation versteht man im Allgemeinen das Prinzip, den in einem Verdampfer entstehenden Dampf zu komprimieren und seinen Druck zu erhöhen. Dadurch wird die Kondensationstemperatur erhöht und der Dampf kann als Heizdampf in der gleichen Stufe oder in vorgeschalteten Stufen verwendet werden. Dampf kann mittels eines mechanischen Kompressors, „Mechanical Vapor Compression“ (MVC) genannt, oder mittels eines Dampfstrahl-Ejektors, „Thermal Vapor Compression“ (TVC) genannt, komprimiert werden. Nachfolgend ist die thermische Dampfkompensation beschrieben; die mechanische Dampfkompensation wird in einem separaten Abschnitt betrachtet.

Für die Verdampfung können verschiedene Arten von Wärmetauschern verwendet werden. Üblicherweise werden Horizontalrohr-Fallfilmverdampfer eingesetzt. Abbildung 1 zeigt eine einstufige Destillationsanlage mit mechanischer Dampfverdichtung. Eine MVC-Anlage besteht aus einem mechanischen Dampfkompessor, einem Horizontalrohr-Fallfilmverdampfer, Vorwärmern für das angesaugte Meerwasser, Sole- und Speisewasserpumpen sowie einem Entlüftungssystem, wie in Abbildung 1 dargestellt.

Die Vorwärmung des Speisewassers erfolgt in der Regel durch Abkühlung des Destillats (entsalztes Wasser) und der aus dem Verdampfer austretenden Sole in Plattenwärmetauschern. Anschließend gelangt das Meerwasser in den Entlüfter, der gelöste Gase wie Sauerstoff und Stickstoff entfernt, die sonst den Wärmeübergang bei der Kondensation verschlechtern würden. Es kann auch ein Vakuumsystem ohne separaten Entlüfter verwendet werden.

Bei einem horizontalen Rohrfallfilmverdampfer wird das Speisewasser durch Sprühdüsen auf ein horizontales Rohrbündel verteilt. Dampf kondensiert innerhalb der horizontalen Rohre, während das Speisewasser als dünner Film über die Außenseite der Rohre strömt. Wärme wird vom kondensierenden Dampf in den Rohren durch die Rohrwand auf das Speisewasser auf der Außenseite der Rohre übertragen. Dadurch wird das Speisewasser entsprechend dem herrschenden Druck an den oberen Rohrreihen auf die Sättigungstemperatur vorgewärmt und an den nachfolgenden Rohrreihen teilweise verdampft. Ein Teil der konzentrierten Sole wird mit dem Speisewasser vermischt und über eine Pumpe zum oberen

Teil des Verdampfers gefördert. Der restliche Teil der Sole wird durch eine Pumpe abgezogen und dem Speisewasser-Vorwärmer zugeführt. Der erzeugte Dampf durchströmt einen Tröpfchenabscheider, meist ein Drahtgewebe oder einen Lamellenabscheider, um die mitgerissenen Soletropfen zu entfernen, die sonst den Kompressor beschädigen und die Qualität des Destillats verschlechtern würden.

In MVC-Anlagen wird der Dampf mittels eines von einem Elektromotor angetriebenen Zentrifugalkompressors verdichtet. Dadurch werden der Druck und die Kondensationstemperatur des Dampfes erhöht, und der Dampf kann in der gleichen Stufe als Heizdampf verwendet werden. Beim Passieren der horizontalen Rohre kondensiert der Heizdampf und wird als Destillat gesammelt. Das Destillat (entsalztes Wasser) wird mit einer Pumpe entnommen und dem Speisewasservorwärmer zugeführt.

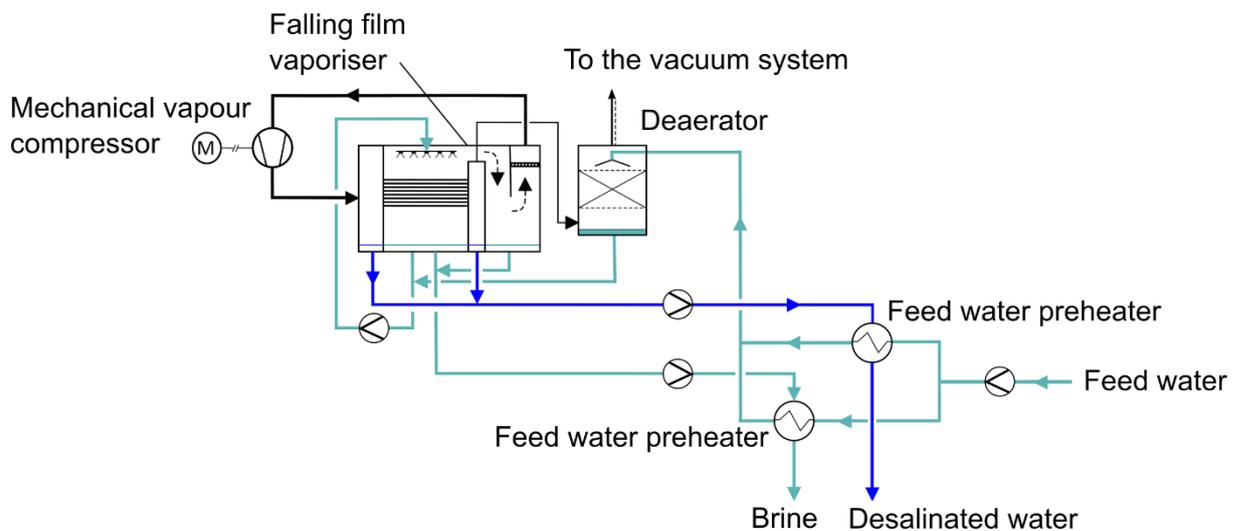


Abbildung 1. „Einstufen-Destillation“ mit mechanischer Dampfkompensation (MVC)

Der spezifische elektrische Energieverbrauch von MVC-Anlagen liegt im Bereich von 8 bis 15 kWh pro m³ bis zu 17 kWh pro m³ Destillat [3-7]. MVC-Anlagen werden meist einstufig gebaut, können aber bis zu dreistufig sein. Sie werden mit Einzelanlagenkapazitäten zwischen 100 und 5.000 m³/d gebaut [3-7]. Die maximale Destillatproduktion ist durch Beschränkungen der Kompressorkapazität begrenzt. Wie MED-Anlagen arbeiten die meisten MVC-Anlagen mit niedrigen Soletemperaturen von weniger als 70 °C, um das Risiko starker Ablagerungen auf Wärmeübertragungsflächen und Korrosion zu begrenzen [3-7].

Nutzungsmotivation

Die einstufige oder mehrstufige Destillation mit mechanischer Dampfkompensation ist ein ausgereiftes und etabliertes Verfahren in der Entsalzungsindustrie, wo es vorzugsweise zur Herstellung von Trink- und Prozesswasser aus Meerwasser in kleinen bis mittleren Anlagen eingesetzt wird [3 -7].

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist, gelten die im Abschnitt „Multieffekt-Destillation“ (MED) genannten Vorteile der MED auch für die MVC. Eine MVC-Anlage ist robust und relativ einfach zu bedienen und erfordert nur minimale Überwachung. Mitarbeiter,

die für den Betrieb thermischer Prozesse wie herkömmlicher Stromerzeugungssysteme qualifiziert sind, können MVC-Anlagen problemlos bedienen. Das Verfahren erfordert keine komplexe Vorbehandlung des Meerwassers und ist tolerant gegenüber Schwankungen der Meerwasserbedingungen. Die Anlagenleistung wird kaum von der Speisewasserqualität beeinflusst. Somit können schwierige Speisewasserbedingungen und hohe Speisewassersalzgehalte behandelt werden. Mechanische Dampfkompansionsanlagen produzieren kontinuierlich Destillate mit einem sehr niedrigen Salzgehalt („Total Dissolved Solids“ (TDS) unter 10 ppm bis unter 2 ppm) [3-7].

Mechanische Dampfverdichtungsanlagen werden oft werksseitig mit allen Nebenaggregaten auf einem Rack montiert und getestet, um den Installationsaufwand vor Ort zu minimieren. Aufgrund ihrer Robustheit und Kompaktheit eignen sich MVC-Anlagen für entlegene Gebiete. Da kein externes Heizmedium benötigt wird, können MVC-Anlagen an jedem Ort mit Zugang zu einem Stromnetz betrieben werden [3-7].

Literaturhinweise: **Mechanische Dampfkompansion**

- [1] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, vol. 27, pp. 353-371.
- [2] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen*. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.
- [3] Ettouney, H. (2009). Conventional Thermal Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 17-40.
- [4] Desportes, C.; Scharfe, J. (2007). High Energy Efficiency MVC Desalination Plants: A Case Study. *Proc. IDA World Congress, Maspalomas, Gran Canaria, Spain*.
- [5] Kronenberg, G.; Lokiec, F. (2001). Low-temperature distillation processes in single- and dual-purpose plants. *Desalination*, vol. 136, pp. 189-197.
- [6] Ophir, A.; Gendel, A. (2007). Latest Developments in MED and MVC Thermal Desalination Processes. *Proc. IDA World Congress, Maspalomas, Gran Canaria, Spain*.
- [7] Sidem; Entropie (2006). Multiple Effect Distillation - Processes for Sea Water Desalination. Technical brochure. <https://www.entropie.com/solutions/technologies/multiple-effect-distillation-med-tvc> (Accessed July 20, 2022).

4.1.4 Vakuum-Membrandestillation (VMD)

Dr. Markus Spinnler

Trennungsprinzip

Die Vakuummembrandestillation (VMD) ist eine Variante der Membrandestillation (MD) und basiert auf dem Prinzip der Verdampfung von reinem Wasser in einer Speisewasserzuführung, der Diffusion von Wasserdampf über eine poröse Membran und der anschließenden Kondensation des Wasserdampfs an einem Kondensator [1]. Die Trennung von reinem Wasser und Salz beruht auf einem wesentlich niedrigeren Dampfdruck von Salz im Vergleich zu Wasser, siehe Anhang 1. Somit verdampft reines Wasser bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Druck, während die Salz-Ionen in der flüssigen Sole gelöst bleiben.

Die Rolle der Membran im VMD-Verfahren besteht darin, die Speisewasserzuführung einzudämmen und zu stabilisieren. Durch die Offenporigkeit der Membran bietet sie eine freie Verdampfungsoberfläche, ist aber nicht am Trennprozess selbst beteiligt [2]. Anders als bei herkömmlichen MD-Systemen, bei denen Wasser in luftgefüllte Membranporen verdampft wird, werden bei VMD keine nicht kondensierbaren Gase (NCG) wie Luft verwendet [3-4]. Daher muss VMD als eigenständige, auf Verdampfung basierende Entsalzungstechnik eingestuft werden.

Antriebskraft und Auslöser

Der grundlegende Treiber von VMD-Systemen ist die Feststellung einer Differenz des Partialdampfdrucks von Wasser im salzhaltigen Speisewasser, des Wasserdampfdrucks in Membranporen und Permeatkanal und des Sättigungsdampfdrucks des Kondensats. Da der Dampfdruck eine Exponentialfunktion der Temperatur ist, erfolgt dies durch den Aufbau einer Temperaturdifferenz zwischen dem Speisewasserkanal und dem Kondensator. Meist wird die Dampfdruckdifferenz durch Beheizung des Speisewassers oder durch Beheizung des Beschickungskanals selbst erreicht [1, 5]. Analog zu MD kann daher die Erwärmung als Hauptinitiator für die Ansteuerung von VMD-Prozessen identifiziert werden.

Der temperaturbedingte Dampfdruckunterschied wird durch die Entleerung Permeat-Kanals unterstützt. Dies dient hauptsächlich dazu, NCGs aus dem Permeat-Kanal zu entfernen, was zwei Zwecken dient: Erstens ist die Menge an Wasserdampf in den Membranporen und im Permeat-Kanal höher als in luftgefüllten Systemen. Zweitens behindern NCG den Kondensationsprozess stark. Durch das Entfernen von NCG wird die Kondensationseffizienz um mehr als 30 % verbessert [6].

Verfahren

Abbildung 1 veranschaulicht das Grundprinzip eines VMD-Systems. In einer VMD-Zelle fließt Speisewasser durch einen Kanal mit einer festen, nicht durchlässigen Begrenzung auf der linken Seite und einer porösen, hydrophoben VMD-Membran auf der rechten Seite. Dadurch wird das Speisewasser im Speisekanal zurückgehalten. Die durch die Membranporen gebildeten Hohlräume bieten eine freie Verdampfungsoberfläche. Daher tritt nur

Wasserdampf durch die Poren und somit durch die Membran hindurch. Wie bei allen MD-Ausführungen wird beim VMD das Speisewasser oder der Speisekanal selbst beheizt, um die Verdampfungswärme zu erhöhen und die erforderliche Temperatur- und damit Dampfdruckdifferenz zwischen Speisewasser und Kondensat einzustellen. Ähnlich wie bei „Multi-Effekt-Destillations“- (MED) und Befeuchtungs-Entfeuchtungs- (HD) Systemen kann die obere Soletemperatur (TBT) bis zu 85 °C betragen.

Durch die Poren der Membran gibt der Speisewasserkanal reine Wassermoleküle aus dem Speisewasser an die Poren ab. Aufgrund des Dampfdruckgefälles diffundiert der Wasserdampf durch Poren und Permeat-Spalt und erreicht die Kondensatoroberfläche. Dabei werden die Wasserdampfmoleküle in einem Kondensatfilm aufgenommen. Die Kondensationswärme wird freigesetzt und kann zurückgewonnen werden. Bei mehrstufigen Designs kann dies zur Erwärmung des Speisewassers der folgenden Stufe dienen, siehe Abbildung 2. Zu beachten ist, dass der Massenstrom reiner Wassermoleküle immer dem Gradienten von hohem zu niedrigem Dampfdruck oder mit anderen Worten von hoher Temperatur im Speisewasser zu niedriger Temperatur im Kondensat folgt. Ebenfalls zu beachten ist ferner, dass das Kondensat bei allen MD-Anwendungen allgemein als „Permeat“ - wie bei der Umkehrosiose (RO) bezeichnet wird. Obwohl MD hauptsächlich ein thermisch getriebener Prozess ist, basiert die MD-Nomenklatur auf Membransystemen.

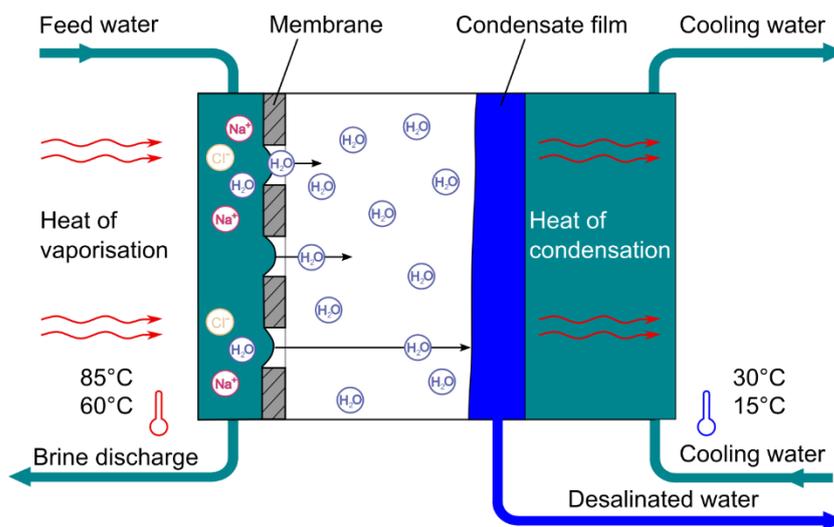


Abbildung 1. Prinzip des Wassermassentransfers in VMD-Systemen

Bei der Druckregelung entspricht der im Permeat-Kanal herrschende Druck automatisch dem Sättigungsdampfdruck des Wassers bei der aktuellen Kondensationstemperatur. Zum Aufbau des erwähnten Dampfdruckgefälles zwischen Wasser im Speisewasser und Kondensat muss die Kondensationstemperatur niedriger sein als die Temperatur des Speisewassers.

Neben der Temperatur ist der Partialdampfdruck von Wasser in wässrigen Lösungen auch eine Funktion des Salzgehalts. Eine Erhöhung des Salzgehalts bedeutet eine Verringerung der Wasserkonzentration in der Lösung und damit eine Verringerung des Partialdampfdrucks von Wasser. Besonders in Anwendungen mit hohem Salzgehalt, zum Beispiel in „Zero Liquid Discharge“ (ZLD), muss der temperaturbedingte Dampfdruckanstieg die salzgehaltsbedingte Dampfdruckminderung überwinden, was höhere Betriebstemperaturen des Speisewassers erfordert. Mit zunehmendem Salzgehalt führt dies zu einem steigenden spezifischen Energieverbrauch (SEC) [7].

Bisher ähneln die grundlegenden Mechanismen einem MED-Prozess. Der Hauptunterschied besteht darin, dass MED Wasserdampf von einer freien Oberfläche - dem flüssigen Speisewasserfilm auf den Verdampferrohren - verdampft, während VMD von einer Oberfläche verdampft, die durch die poröse Membran fixiert wird. Dies ermöglicht theoretisch einen geringeren Bauraum.

Bei allen MD-Prozessen muss der flüssige Wasserfilm auf der Zulaufseite der Membran durch eine hydrophobe Membran stabilisiert werden. Das bedeutet, dass bei VMD gängige MD-Membranen eingesetzt werden können. MD-Membranen haben eine Porengröße von 0,1 bis 0,45 Mikrometer und werden meist aus PTFE (Teflon), seltener aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) oder PP (Polypropylen) hergestellt [1]. Weitere Einzelheiten finden sich im Abschnitt MD.

In Abbildung 2 ist ein Standard-VMD-Setup dargestellt [5]. Hier werden die Ähnlichkeiten zu MED-Anlagen deutlich. In gewerblichen Anlagen erfolgt die Wärmeversorgung meist über eine wasserbasierte Heizung, Dampfeinspeisung oder Dampferhöher. Bei den Einzeleffekten wird die Verdampfungswärme durch die fühlbare Wärme des Speisewassers bereitgestellt. Aus diesem Grund kühlt das Speisewasser allmählich ab und sowohl die Verdampfungs- (Speisewasser) als auch die Kondensationstemperatur sinken mit der Anzahl der Stufen. In den meisten Fällen wird der Rückkühlteil als Endkondensator ausgeführt, z.B. Meerwasser als Kühlmittel. Somit wird der erforderliche Gradient der Sättigungsdampfdrücke in jeder Stufe durch die Gesamttemperaturdifferenz zwischen den Wärmezufuhr- und abfuhrabschnitten eingestellt. Wie bereits gesagt, wird der jeweils herrschende Druck durch die Kondensationstemperatur bestimmt. Das Vakuumsystem ist nur dazu da, NCG zu entfernen. Daher ist VMD im Grunde ein selbstregulierendes System [1, 5].

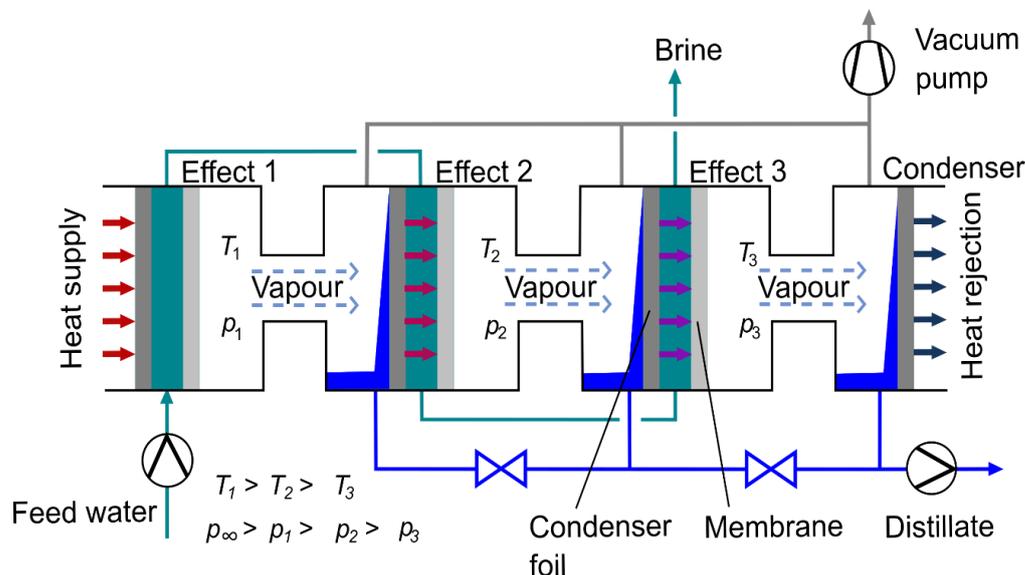


Abbildung 2. Mehrfach-Effekt VDM-Anordnung mit Flachmembranen mit Wärmezufuhr (links) und -ableitung (rechts). Übernommen aus [5]

Nutzungsmotivation

Ein wesentlicher Vorteil von VMD-Prozessen ist die Möglichkeit, mit thermischer Energie auf niedrigem Temperaturniveau (60 °C - 85 °C) betrieben zu werden. Ein besonderer Vorteil ist somit die Möglichkeit, VMD-Prozesse mit Sonneneinstrahlung oder Abwärme anzutreiben.

Ein weiterer entscheidender Vorteil ist ihre Robustheit gegenüber der Speisewasserqualität und ihre Eignung für „Zero Liquid Discharge“ (ZLD) -Anwendungen, z.B. [1, 7]. Die Anlagengrößen von VMD-Anlagen sind relativ klein im Bereich von 1 - 50 m³/Tag installierter Leistung, können aber modular auf bis zu 10.000 m³/Tag erweitert werden [8]. Im Vergleich zu herkömmlichen MD-Systemen hat VMD aufgrund des Fehlens von NCG eine höhere „Performance Ratio“ PR. Dies wird mit einem höheren technischen Aufwand erkauft. Stark abhängig von der Anlagenkonfiguration und ihren Betriebsparametern wurden PRs zwischen PR = 1,8 ...8 gemeldet [1,7,9]. Da die Obergrenzen jedoch theoretisch festgelegt sind, wäre es realistischer, für eine kommerzielle Anlage PR = 4 (SEC = 160 kWh/m³) anzunehmen [10]. Generell ist bei allen auf Verdampfung oder Verdunstung basierenden MD-Systemen der Einsatz von Chemikalien sehr begrenzt [1].

Literaturhinweise: **“Vakuum- Membrandestillation**

- [1] Kiefer, F. (2020). Multi-Effect Vacuum Membrane Distillation for High-Recovery Desalination. Ph.D. thesis, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany, ISBN 978-3-8439-4546-2.
- [2] Wang, Q.; Li, N.; Bolto, B.; Hoang, M.; Xie, Z. (2016). Desalination by pervaporation: A review. Desalination. vol. 387, pp. 46-60.
- [3] Alkhudhri, A.; Darwish, N.; Hilal, N. (2012). Membrane Distillation: A Comprehensive Review. Desalination. vol. 287, pp. 2-18.
- [4] Khayet, M.; Matsuura, T. (2011). Membrane Distillation – Principles and Applications. Elsevier, Great Britain, ISBN 978-0-444-53126-1.
- [5] Müller-Holst, H. (2014). Membrane Distillation Using the Energy Efficient VMEMD Process: Method, Applications and Field Experiences. Proceedings of the DME-Seminar on Membrane Distillation, Freiburg, Germany.
- [6] Stephan, K. (1988). Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, ISBN 978-3-540-18075-3.
- [7] Kiefer, F.; Schummer, F.; Präbst, A.; Spinnler, M.; Sattelmayer, T. (2015). Optimization of a multi-effect vacuum membrane distillation system for highly concentrated aqueous electrolyte solutions in liquid desiccant air conditioning and zero liquid discharge, Proceedings of Desalination for the Environment: Clean Water and Energy, Rome, Italy.
- [8] Dotremont, C.; Eykens, L. (2014). MD Membrane Development and Benchmark Study of Commercial and Semi-Commercial Membranes, Proceedings of the DME-Seminar on Membrane Distillation, Freiburg, Germany.
- [9] Swaminathan, J.; Chung, H.W.; Warsinger, D.M.; Lienhard J.H. (2018). Energy efficiency of membrane distillation up to high salinity: Evaluating critical system size and optimal membrane thickness. Applied Energy, vol. 211, pp. 715-734.
- [10] Koschikowski, J. (2011). Entwicklung von energieautark arbeitenden Wasserentsalzungsanlagen auf Basis der Membrandestillation, Fraunhofer Verlag Freiburg, Germany.

4.1.5. Verdampfung Multi-Stage Flash (MSF), auch bekannt als Mehrstufige „Flash“-Destillation bzw. Mehrstufige Entspannungsverdampfung

Dr. Heike Glade

„Multi-Stage Flash“ (MSF) wird zur Trennung von Wasser von Salz in einer Salzlösung durch selektive Verdampfung und anschließende Kondensation ähnlich der „Multi-Effect-Destillation“ (MED) verwendet, aber die prinzipielle Art der Verdampfung ist anders. Im Gegensatz zur Multieffekt-Destillation, bei der die Verdampfung durch Erhitzen des Salzwassers durch eine feste Wärmeübertragungsfläche unter konstantem Druck erfolgt, wird in MSF-Anlagen durch einen plötzlichen Druckabfall unter den Dampfdruck induziert.

Antriebskraft und Auslöser

Salzwasser wird durch eine Drosselvorrichtung zu einem Behälter geleitet - der oft Entspannungskammer genannt wird - bei einem niedrigeren Druck als dem Dampfdruck, der der Flüssigkeitstemperatur entspricht. Ein Teil des Wassers verdampft. Der Druck muss unter den Dampfdruck reduziert werden, um eine Verdampfung zu bewirken. Der Vorgang wird als „Flashen“ bezeichnet, da die Verdampfung extrem schnell erfolgt, nachdem die Flüssigkeit in die Entspannungskammer eintritt. „Flashen“ ist ein „isenthalpischer“ Prozess (d. h. die Enthalpie bleibt konstant) und wird oft als adiabatischer Prozess bezeichnet (d. h. keine Wärmeübertragung zwischen dem System und seiner Umgebung). Die für die Verdampfung erforderliche Verdampfungsenthalpie wird nicht durch externe Heizung während des Entspannungsprozesses zugeführt, sondern durch den auf Sättigungstemperatur abkühlenden Restflüssigkeitsstrom.

Das System durchläuft einen Phasenübergang und strebt ein Phasengleichgewicht an. Aus thermodynamischer Sicht nimmt die Entropie des Systems zu und ist im stationären Gleichgewicht maximal. Beide Phasen tauschen Wasserpartikel (Moleküle) und Energie aus, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Die Bedingung der Koexistenz der flüssigen und der Dampfphase im Gleichgewicht impliziert, dass die Temperatur und der Druck sowie das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich sind. Die chemische Potentialdifferenz ist die treibende Kraft für die Übertragung von Wasserpartikeln zwischen den Phasen, die durch die plötzliche Druckabsenkung eingeleitet wird [1, 2].

Trennungsprinzip

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand über und hinterlässt die gelösten Salze. Somit besteht die Dampfphase nur aus reinem Wasser. Anschließend wird der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die **selektive Verdampfung von Wasser aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Salz** das grundlegende **Trennprinzip** dar.

Verfahren

In einem einstufigen „Flash“ - Prozess wird salzhaltiges Speisewasser in einem Wärmetauscher, dem Sole-Erhitzer, erhitzt. Die Sole wird am Verdampfen gehindert, indem ihr Druck während des gesamten Erhitzungsprozesses, über dem ihrer Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gehalten wird. Die Sole wird dann zu einer Entspannungskammer auf einen niedrigeren Druck als den ihrer Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gedrosselt. Ein Teil des Wassers verdampft. Sowohl der Dampf als auch die Restflüssigkeit kühlen auf die dem Unterdruck entsprechende Sättigungstemperatur ab. Der Dampf wird anschließend durch Wärmeübertragung zu einem Kühlstrom kondensiert, von dem ein Teil das Speisewasser bildet.

In „Multi-Stage-Flash“-Anlagen werden die Prozesse des „Flashens“ und Kondensierens in mehreren Stufen wiederholt. Die Mehrstufennatur einer Verdampfungsanlage sollte nicht mit der Mehrstufennatur einer Destillationskolonne verwechselt werden. Im letzteren Fall ist die Mehrstufigkeit zur Erzeugung eines reinen Produktes notwendig, da die Dampfdrücke der zu trennenden Stoffe nahe beieinander liegen (z. B. Wasser und Alkohol). Bei der Entsalzung kann reines Wasser in einer Stufe hergestellt werden, da der Dampfdruck von Salz vernachlässigbar klein ist. Mehrere Stufen dienen ausschließlich der Senkung des spezifischen thermischen Energieverbrauchs. Da einstufiges „Flashen“ hinsichtlich des thermischen Energieverbrauchs nicht effizient ist, wird normalerweise ein mehrstufiges „Flashen“ angewendet.

Eine „Multi-Stage-Flash“-Anlage besteht aus mehreren „Flash“-Kammern mit rechteckiger Grundfläche. Das Schema einer Entspannungskammer ist in Fig. 1 gezeigt. Die Sole fließt durch Öffnungen, d. h. Schlitze in der Trennwand der Stufe, in den Boden der Entspannungskammer, wo der Druck niedriger ist als der Dampfdruck entsprechend der Eintrittstemperatur Sole. Der plötzliche Druckabfall an der Blende verursacht ein „flashen“. Als Soletransporteinrichtungen werden einfache Schlitzblenden oder Schlitzdüsen und ein Überlauf verwendet, wie in Abbildung 1 dargestellt. Die Sole fließt innerhalb der Entspannungskammer mit freier Oberfläche (*Open-Channel*-Strömung). Es kühlt auf die dem Druck in dieser Stufe entsprechende Sättigungstemperatur ab und ein Teil der Sole verdampft.

Der Dampf passiert einen Drahtgitter-Tropfenabscheider, um die mitgerissenen Soletropfen zu entfernen und somit eine Aufsatzung des Destillats zu verhindern. Anschließend kondensiert der Dampf an der Außenfläche eines horizontalen Rohrbündels. Dadurch wird Wärme auf die in den Rohren fließende Sole übertragen und die Soletemperatur erhöht. Diese Energierückgewinnung ist wesentlich, um den spezifischen thermischen Energieverbrauch zu senken. Der Kondensator befindet sich im oberen Teil der Entspannungskammer. Die meisten großen modernen MSF-Destillierapparate sind in Kreuzstrombauweise (auch Kreuzrohrbauweise genannt) mit der Rohrachse des Kondensators quer zum *Flash*-Sole-Strom, wie in Abbildung 1 dargestellt. Die Rohrbündel von MSF-Kondensatoren haben eine zylindrische oder rechteckige Form und werden an einer Seite oder in der Mitte der Stufe platziert. Die Sole verlässt die Kondensatorrohre einer Stufe, durchströmt einen sogenannten Wasserkasten und tritt in die Kondensatorrohre der folgenden Stufe ein. Nicht kondensierbare Gase (NCG), die den Wärmeübergang während der Kondensation verschlechtern, werden durch ein Entlüftungssystem aus dem Dampfraum des Kondensators entfernt. Das Kondensat wird in einer Destillatwanne gesammelt.

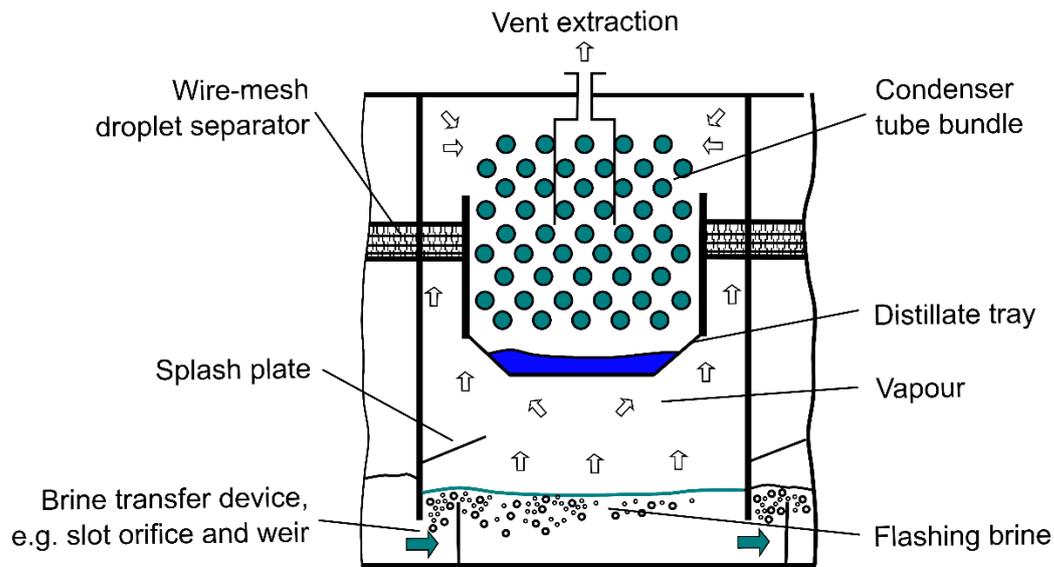


Abbildung 1. „Flash“ - Kammer in einer MSF-Anlage

Es gibt zwei Haupt-MSF-Prozesskonfigurationen, das Sole-Durchlaufsystem und das Sole-Rezirkulationssystem [3-6]. Die ersten MSF-Systeme waren Durchlaufsysteme. Korrosionsprobleme und hoher Chemikalienverbrauch führten zur Bevorzugung von Sole-Rezirkulationssystemen. Abbildung 2 zeigt das Flussdiagramm einer MSF-Anlage mit Sole-Rezirkulations Konfiguration.

Das Meerwasser durchströmt die Kondensatorrohre der Stufen der sogenannten „Heat Rejection Section“. Der in der jeweiligen Entspannungskammer erzeugte Dampf kondensiert an der Außenfläche der Kondensatorrohre und erwärmt das durch die Rohre strömende Meerwasser. Nach Verlassen der Rückkühlstrecke wird ein Teil des Meerwassers, das als Kühlwasser diente, zurück ins Meer geleitet, während der verbleibende Teil als Speisewasser verwendet wird. Während des Winterbetriebs wird ein Teil des Kühlwassers recycelt und mit dem angesaugten Meerwasser vermischt, um die angesaugte Meerwassertemperatur zu erhöhen.

In einem Entlüfter werden die im Meerwasser gelösten und chemisch nicht reagierenden nicht kondensierbaren Gase wie Stickstoff und Sauerstoff aus dem Speisewasser entfernt. Das entgaste Speisewasser wird mit einem Teil der Sole aus der letzten Stufe vermischt. Eine Umwälzpumpe treibt den Soleumwälzstrom durch die Kondensatoren der sogenannten Wärme-Rückgewinnung-Stufe. Der in der jeweiligen Entspannungskammer erzeugte Dampf kondensiert an der Außenfläche der Kondensatorrohre und die durch die Rohre strömende Sole wird erhitzt.

Für das „Flashen“ ist keine feste Wärmeübertragungsfläche erforderlich, die für „Kristallisations-Fouling“ (Ausfällung und Ablagerung von umgekehrt löslichen Salzen auf der Wärmeübertragungsfläche, auch „scaling“ genannt) anfällig sein könnte. An den Innenflächen der Kondensatorrohre, wo die Sole erhitzt wird, treten jedoch Ablagerungen auf. Eine gängige Methode zur Reduzierung von Ablagerungen ist die Zugabe eines chemischen Additives („Anti-Scalant“) zum Speisewasser in ppm-Konzentrationen in Kombination mit der Anwendung eines Schwammkugel-Reinigungssystems innerhalb des Soleheizers und der Kondensatorrohre während des Anlagenbetriebs.

Typischerweise haben MSF-Anlagen zwischen 16 und 22 Stufen, von denen jede bei einem niedrigeren Druck und einer niedrigeren Temperatur arbeitet. Die Verdampfungs-Enthalpie wird durch den Solestrom bereitgestellt, der nach vorheriger Vorwärmung abkühlt. Daher sind zur Dampferzeugung ein großer Massendurchsatz an „Flash“-Sole und eine große Temperaturdifferenz zum „Flashing“ erforderlich. Die maximale Soletemperatur in der ersten Stufe wird durch die Gefahr starker Ablagerungen an den Innenflächen der Soleerhitzer- und Kondensatorrohre begrenzt. „Multi-Stage-Flash“-Anlagen arbeiten in der Regel bei Sole Spitzentemperaturen zwischen 90°C und 112°C. Das MSF-Verfahren kann angewendet werden, wenn Heizdampf mit einem Druck von 2,5 bar und mehr verfügbar ist [8-11]. Die niedrigste Prozesstemperatur ist die Meerwassertemperatur, die in der Regel zwischen 5°C und 35°C (regional teilweise auch höher) liegt [8].

MSF-Anlagen werden in großen Einheiten von etwa 5.000 bis 90.000 m³ Destillat pro Tag gebaut. Der spezifische thermische Energieverbrauch reicht von 70 bis 110 kWh pro m³ Destillat bis hinunter zu 65 bis 70 kWh pro m³ für moderne große MSF-Anlagen. Der spezifische elektrische Energieverbrauch, der hauptsächlich für die Förderung der großen Flüssigkeitsströme mittels Pumpen benötigt wird, liegt zwischen 2,5 bis 5 kWh pro m³ Destillat [8-11].

Nutzungsmotivation

Multi-Stage Flash ist ein ausgereiftes und etabliertes Verfahren in der Entsalzungsindustrie, wo es vorzugsweise zur Herstellung von Trink- und Prozesswasser aus Meerwasser in sehr großen Anlagen eingesetzt wird. Massive Felderfahrungen liegen vor. Eine MSF-Anlage ist sehr robust und relativ einfach zu bedienen und erfordert nur minimale Überwachung. Mitarbeiter, die für den Betrieb thermischer Prozesse wie herkömmlicher Stromerzeugungssysteme qualifiziert sind, können MSF-Anlagen problemlos bedienen. Anlagenzuverlässigkeit und -verfügbarkeit sind hoch [4-6, 8-11]. Derzeit können MSF-Anlagen für Zeiträume von 2 bis 5 Jahren betrieben werden, bevor eine Generalüberholung erforderlich ist [4].

Das Verfahren erfordert keine komplexe Vorbehandlung des Meerwassers und ist tolerant gegenüber Schwankungen der Meerwasserbedingungen. Die Anlagenleistung wird kaum von der Speisewasserqualität beeinflusst. Somit können schwierige Speisewasserbedingungen und hohe Speisewassersalzgehalte behandelt werden. MSF-Anlagen produzieren kontinuierlich Destillat mit einem sehr niedrigen Salzgehalt („Total Dissolved Solids“ (TDS) unter 10 ppm). Somit ermöglicht die hohe Reinheit des Destillats die direkte Verwendung in industriellen Anwendungen, mit oder ohne geringfügiges Polieren, z. B. in Dampfkesseln zur Dampferzeugung oder in Kühlsystemen mit geschlossenem Kreislauf [4-6, 8-11].

Literaturhinweise: **“Multi-Stage Flash”**

- [1] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, vol. 27, pp. 353-371.
- [2] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen*. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.
- [3] Helal, A.M. (2004). Once-through and brine recirculation MSF designs – a comparative study. *Desalination*, vol. 171, pp. 33-60.
- [4] Ettouney, H. (2009). Conventional Thermal Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 17-40.
- [5] Gebel, J.; Yüce, S. (2008). *An Engineer’s Guide to Desalination*. VGB PowerTech Service GmbH, Essen, Germany.
- [6] Gebel, J. (2014). Thermal Desalination Processes. In: *Desalination – Water from Water*, ed. Kucera, J.. Scrivener Publishing, Beverly, USA.
- [7] Glade, H. (2001). Transport und Reaktion von Kohlendioxid in Entspannungsverdampfern zur Meerwasserentsalzung. *Fortschritt-Berichte VDI, Series 3, No. 699*. VDI-Verlag, Düsseldorf, Germany.
- [8] Ettouney, H.; Wilf, M. (2009). An Overview of the Current Status of Applications of Commercial Seawater Desalination Processes. In: *Seawater Desalination, Conventional and Renewable Energy Processes*, eds. Cipollina, A.; Micale, G.; Rizzuti, L.. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 77-107.
- [9] Fisia Italmimpianti. *Thermal Desalination Plants. Technical Brochure*. <https://www.fisiait.com/en/business-areas/water-desalination/thermal-desalination-plants.html>. (Accessed July 20, 2022).
- [10] Sommariva, C. (2010). *Desalination and Advanced Water Treatment – Economics and Financing*. Desalination Publications, Hopkinton, USA.
- [11] Semiat, R. (2008). Energy Issues in Desalination Processes. In *Environmental Science & Technology*, vol. 42, pp. 8193-8201.

4.1.6. Ocean Thermal Energy Desalination (OTED), auch bekannt als Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC) bzw. Low Temperature Thermal Desalination (LTTD) bzw. Thermocline-Driven Desalination

Dr. Heike Glade

„*Ocean Thermal Energy Conversion*“ (OTEC) -Techniken nutzen den Temperaturunterschied zwischen warmem Meerwasser an der Oberfläche des offenen Ozeans und kaltem Meerwasser in einer Tiefe zwischen 800 m und 1000 m, um Strom zu erzeugen [1]. Das warme Oberflächenmeerwasser und das kalte Tiefseewasser dienen als Wärmequelle bzw. Wärmesenke für das Arbeitsmedium in einer Wärmekraftmaschine, die die thermische Energie in mechanische Arbeit umwandelt, die durch einen Generator weiter in Strom umgewandelt wird.

Neben Strom kann auch entsalztes Wasser erzeugt werden, indem das Wasser im warmen Meerwasserstrom durch selektive Verdampfung und anschließende Kondensation vom Salz getrennt wird. Der Entsalzungsprozess basiert auf einer Entspannungsverdampfung des warmen Meerwassers, die durch einen plötzlichen Druckabfall unter den Dampfdruck induziert wird. Das kalte Meerwasser wird verwendet, um den Wasserdampf zu kondensieren. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf den Entsalzungsprozess unter Verwendung von Meereswärmeenergie. Daher wird der Prozess auch als „*Ocean Thermal Energy Desalination*“ (OTED) bezeichnet. Der Teil der OTEC-Techniken, der sich mit der Entsalzung befasst, wird manchmal auch als „*Low Temperature Thermal Desalination*“ (LTTD) oder „*Thermocline Driven Desalination*“ bezeichnet [2]. Abbildung 1 veranschaulicht das Grundprinzip.

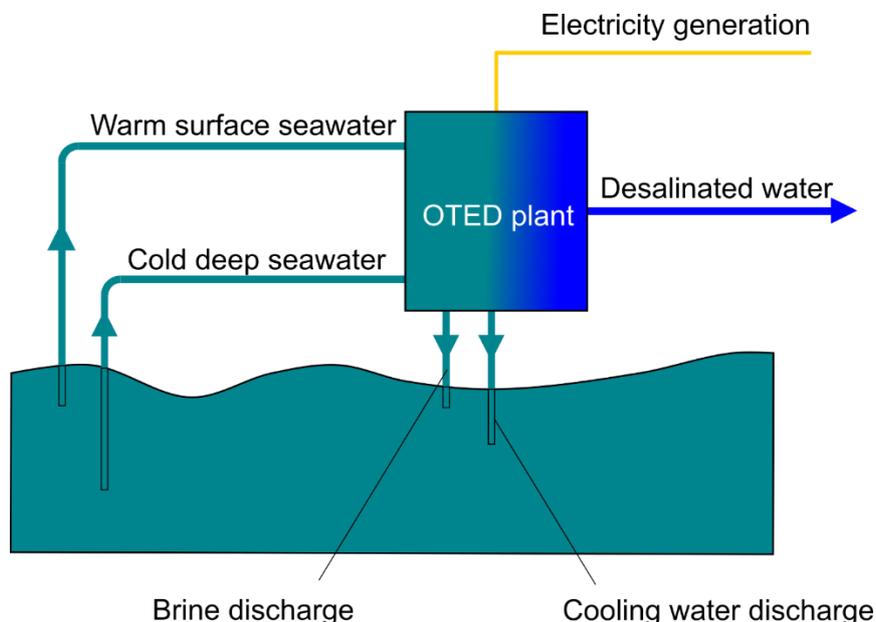


Abbildung 1. Schema einer „Ocean Thermal Energy Desalination“ (OTED)

Antriebskraft und „Auslöser“

Da der Kernprozess der Entsalzung der gleiche ist wie beim Multi-Stage Flash (MSF), ist die treibende Kraft die Gleiche.

Salzwasser wird bei einem niedrigeren Druck als dem Dampfdruck, der der Flüssigkeitstemperatur entspricht, durch eine Drosselvorrichtung zu einem Behälter geleitet, der Entspannungskammer. Ein Teil des Wassers verdampft. Der Druck muss unter den Dampfdruck reduziert werden, um eine Verdampfung zu bewirken. Der Vorgang wird als „*Flashing*“ bezeichnet, da die Verdampfung nachdem die Flüssigkeit in die Entspannungskammer eintritt, extrem schnell erfolgt. „*Flashing*“ ist ein isenthalpischer Prozess (d.h. die Enthalpie bleibt konstant) und wird oft als adiabatischer Prozess bezeichnet (d.h. keine Wärmeübertragung zwischen dem System und seiner Umgebung). Die für die Verdampfung erforderliche Verdampfungs-Enthalpie wird nicht durch externe Heizung während des Entspannungsprozesses zugeführt, sondern durch den auf Sättigungstemperatur abkühlenden Restflüssigkeitsstrom.

Das System durchläuft einen Phasenübergang und strebt ein Phasengleichgewicht an. Aus thermodynamischer Sicht nimmt die Entropie des Systems zu und ist im stationären Gleichgewicht maximal. Beide Phasen tauschen Wasserpartikel (Moleküle) und Energie aus, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Die Bedingung der Koexistenz der flüssigen und der Dampfphase im Gleichgewicht impliziert, dass die Temperatur und der Druck sowie das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich sind. Die **chemische Potentialdifferenz** ist die **treibende Kraft** für den Transfer von Wasserpartikeln zwischen den Phasen, der **durch die plötzliche Druckminderung initiiert** wird [3, 4].

Trennungsprinzip

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist wie beim Multi-Stage Flash (MSF), ist auch das Trennprinzip dasselbe.

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht von flüssigem in dampfförmigen Zustand über und hinterlässt die gelösten Salze. Somit besteht die Dampfphase nur aus reinem Wasser. Anschließend wird der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die **selektive Verdampfung** von Wasser **aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz** zwischen Wasser und Salz das **grundlegende Trennprinzip** dar.

Verfahren

Für OTED-Prozesse wird die natürliche vertikale Temperaturverteilung im offenen Ozean verwendet. Die meiste Sonnenenergie wird von einer dünnen Schicht der Meeresoberfläche absorbiert und unterhalb von 200 m dringt kaum Sonnenlicht ein. So wird die obere Meeresschicht von der Sonne erwärmt und durch Wellenbewegung bis in Tiefen von etwa 100 m durchmischt. Die untere Schicht besteht aus kälterem Wasser, das in hohen Breiten gebildet wird. Die Tiefseewassertemperatur wird in 600 m bis 1.000 m Tiefe auf 4°C bis 8°C

gehalten. Die Trennschicht oder „*Thermocline*“ ist manchmal durch eine abrupte Temperaturänderung gekennzeichnet, häufiger ist aber eine allmähliche Änderung. Der Temperaturunterschied zwischen den oberen (warmen) und unteren (kalten) Meerwasserschichten reicht von 10 K bis 25 K, wobei die höheren Werte in äquatorialen Gewässern gefunden werden. Somit gibt es zwei große Wasserreservoirs, die die Wärmequelle und die Wärmesenke liefern, die für eine Wärmekraftmaschine erforderlich sind.

Wenn warmes Oberflächenwasser und kaltes Tiefseewasser mindestens einen Temperaturunterschied von 20 K aufweisen, kann aus dem Temperaturunterschied Strom und/oder entsalztes Wasser erzeugt werden [5].

Vier Haupt-OTEC-Techniken wurden vorgeschlagen: „Offener Zyklus“, „Geschlossener Zyklus“, „Kalina-Zyklus“ als Variation des geschlossenen Zyklus und „Hybridzyklus“. Obwohl nur der offene Kreislauf und der hybride Kreislauf zur Herstellung von entsalztem Wasser verwendet werden, werden alle vier Prozesse im Folgenden kurz beschrieben, um ein besseres Verständnis der OTEC-Techniken zu ermöglichen.

Offener Kreislauf OTED (OC-OTED):

Wie in Abbildung 2 dargestellt, besteht der offene Zyklus aus den folgenden Schritten:

- (i) Warmes Oberflächenmeerwasser wird zu einer Entspannungskammer bei einem niedrigeren Druck als dem seiner Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gedrosselt. Durch die plötzliche Druckminderung kommt es zur Entspannungsverdampfung eines Teils des Wassers. Sowohl der Dampf als auch das restliche Meerwasser kühlen sich auf die dem Unterdruck entsprechende Sättigungstemperatur ab.
- (ii) Der Wasserdampf expandiert in einer Turbine und erzeugt mechanische Arbeit, die durch einen Generator weiter in elektrische Energie umgewandelt wird.
- (iii) Wärme wird in einem Kondensator vom Wasserdampf auf das kalte Meerwasser übertragen, was zur Kondensation des Wasserdampfs führt. Kommt ein Direktkondensator zum Einsatz, wird das Kondenswasser einfach mit kaltem Tiefseewasser vermischt und an die Meeresoberfläche abgegeben. Wenn ein Oberflächenkondensator verwendet wird, kann das kondensierte entsalzte Wasser als eines der Endprodukte gesammelt und für verschiedene Zwecke verwendet werden.
- (iv) Die bei niedrigem Betriebsdruck aus dem Meerwasser freigesetzten nicht kondensierbaren Gase und die einströmende Luft werden aus der Entspannungskammer und dem Kondensator abgesaugt, verdichtet und durch eine Vakuumpumpe an die Umgebung abgegeben.

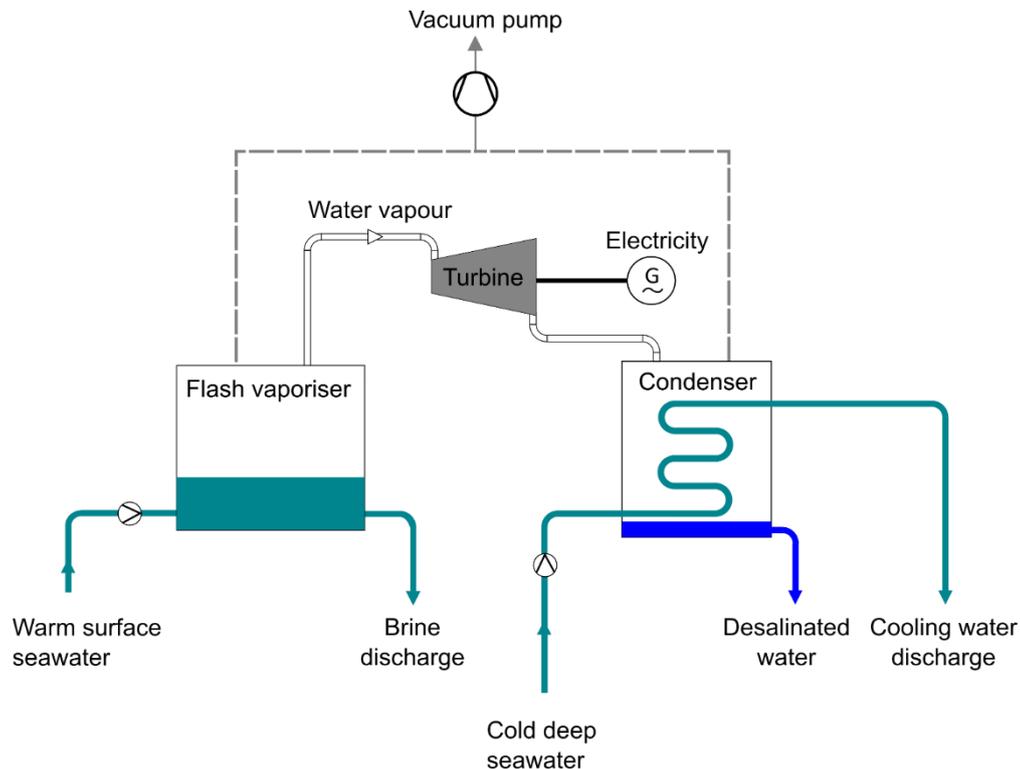


Abbildung 2. Offenes Kreislauf-System (OTED)

Der Prozess des offenen Kreislaufs kann daher so konfiguriert werden, dass er gleichzeitig Strom und entsalztes Wasser erzeugt, das etwa 0,5 - 0,6 Vol.-% des zugeführten warmen Oberflächenmeerwassers ausmacht [5]. Zusätzlich kann das aus tieferen Meeresregionen hochgepumpte kalte Meerwasser, nachdem es zur Erleichterung der Kondensation verwendet wurde, in eine Klimaanlage eingebracht werden. Als solche können Systeme Strom, entsalztes Wasser und Klimaanlagen produzieren. Darüber hinaus kann das kalte Wasser potenziell für Aquakulturzwecke genutzt werden, da das Meerwasser aus den tieferen Regionen nahe dem Meeresboden verschiedene Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphate enthält [1].

Die relative Produktionsrate von Strom und entsalztem Wasser ist starr festgelegt, da die Turbine und der Kondensator in Reihe geschaltet sind. Daher ist das herkömmliche OC-OTED-Design durch das feste Verhältnis von Strom- und Wasserproduktion eingeschränkt. Ein neuartiges Design zur flexiblen Anpassung der Strom- und Wasserproduktionsraten mit mehreren Kondensatoren wurde von „Kim et al.“ vorgeschlagen [5]. Darüber hinaus wurde das Potenzial der Verwendung eines modularen Satzes von Hohlfaser-Vakuummembran-Destillationssystemen als Ersatz für den riesigen Entspannungsverdampfer von Kim et al untersucht [5].

Es gibt einige grundlegende Probleme mit herkömmlichen OC-OTED-Systemen. Verdampfer, Turbine und Kondensator arbeiten bei sehr niedrigen Drücken im Bereich von 3 Prozent bis 1 Prozent des Atmosphärendrucks, also 30 mbar bis 10 mbar. Daher muss das System sorgfältig abgedichtet werden, um das Eindringen von atmosphärischer Luft zu verhindern, die den Betrieb stark beeinträchtigen oder abschalten kann. Außerdem können die gelösten Gase, die während des „Flashing“-Prozesses aus dem Meerwasser freigesetzt werden, sowie die einströmende Leckageluft nicht einfach entfernt werden. Darüber hinaus ist das spezifische Volumen des Niederdruckdampfs sehr groß im Vergleich zur unter Druck

stehenden Arbeitsflüssigkeit, die in OTEC mit geschlossenem Kreislauf - wie unten beschrieben - verwendet wird. Das bedeutet, dass Bauteile große Strömungsquerschnitte aufweisen müssen, damit Dampfgeschwindigkeiten nicht zu hohe Werte erreichen. Daher ist ein OC-OTED-System außerordentlich sperrig und kostspielig, da es das warme Meerwasser als Arbeitsmedium verwendet, was einen riesigen Verdampfer und eine gigantische Turbine erfordert [7].

Trotz der oben erwähnten Komplikationen hat der offene Kreislauf gewisse Vorteile durch die Auswahl von Wasser als Arbeitsmedium. Wasser ist im Gegensatz zu Ammoniak ungiftig und umweltfreundlich.

Geschlossener Kreislauf OTEC (CC-OTEC):

Im CC-OTEC-System wird warmes Oberflächenmeerwasser (Wärmequelle) zum Verdampfen und kaltes Meerwasser (Wärmesenke) zum Kondensieren eines Arbeitsmediums verwendet, das eine Turbine in einem geschlossenen Kreislauf antreibt. Das Arbeitsmedium hat bei Umgebungsdruck eine niedrigere Siedetemperatur und stellt daher im Vergleich zu Wasser einen höheren Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen bereit. Am häufigsten wird Ammoniak als Arbeitsmedium verwendet, obwohl auch Propylen und Kältemittel untersucht wurden [1].

Der CC-OTEC basiert auf dem thermodynamischen „*Rankine* - Zyklus“. Vom warmen Meerwasser wird Wärme auf das Arbeitsmedium übertragen und somit das Arbeitsmedium verdampft. Der Dampf expandiert in einer Turbine auf einen niedrigeren Druck. Dann wird Wärme vom Dampf auf das kalte Meerwasser übertragen und der Dampf wird somit kondensiert. Der Druck des Arbeitsmittels wird durch eine Pumpe erhöht, bevor es wieder in den Verdampfer eintritt.

Im Vergleich zu Systemen mit offenem Kreislauf reduziert die Verwendung von Ammoniak als Arbeitsmedium die Größe der Turbine und die von Wärmetauschern für eine effektive Wärmeübertragung benötigte Oberfläche. Geschlossene Kreislaufsysteme können jedoch nicht zur Meerwasserentsalzung verwendet werden.

„Kalina“-Zyklus OTEC:

Das OTEC-Verfahren auf Basis des sogenannten „*Kalina*“-Zyklus, entwickelt von *Alexander Kalina*, ist eine Variante des OTEC mit geschlossenem Kreislauf, bei dem anstelle von reinem Ammoniak ein Gemisch aus Wasser und Ammoniak als Arbeitsmedium verwendet wird. Der „*Kalina*“-Prozess nutzt den Temperaturunterschied zwischen der Wärmequelle und der Wärmesenke besser aus. Es kann mehr Wärme umgewandelt und die Effizienz gesteigert werden [1].

Hybrid-Zyklus OTED (HC-OTED):

Hybrid-Zyklus OTED versucht, die Vorteile des geschlossenen Kreislaufs und des offenen Kreislaufs auf optimierte Weise zu nutzen, d.h. hohe Stromerzeugungsraten gefolgt von der Produktion von entsalztem Wasser.

In einem zweistufigen Hybrid-Zyklus OTED wird Strom in einem geschlossenen Kreislaufsystem in einer ersten Stufe erzeugt, gefolgt von der Wasserproduktion in einer zweiten Stufe, um die Nutzung der verfügbaren thermischen Ressourcen zur Erzeugung von Strom und entsalztem Wasser zu maximieren (siehe Abbildung 3). In der zweiten Stufe wird die in den Meerwasserabflüssen verfügbare Temperaturdifferenz aus einem OTEC-System mit geschlossenem Kreislauf (z.B. 12 K) verwendet, um entsalztes Wasser durch ein System aus einem Entspannungsverdampfer und einem Oberflächenkondensator - im Grunde genommen ein offener Kreislauf ohne Turbine - zu erzeugen [6].

Da die Entsalzung in der zweiten Stufe von HC-OTED die thermische Energie nach der Stromerzeugung in der ersten Stufe nutzt, ist die Entsalzungsrate nicht so hoch wie die von OC-OTED [5].

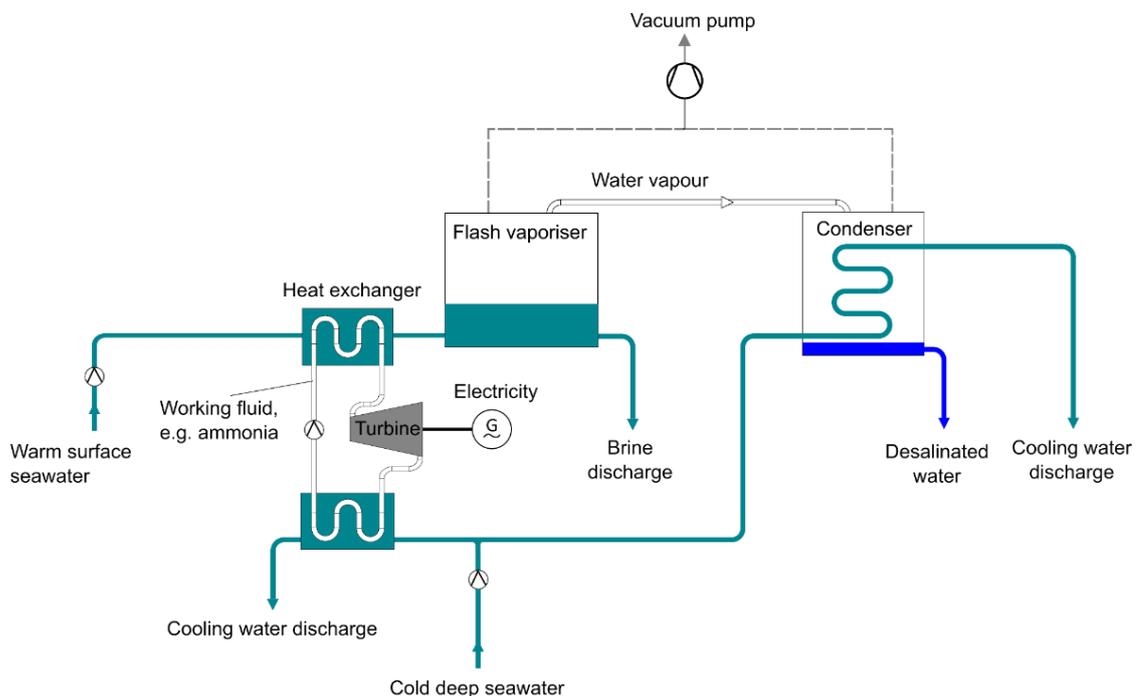


Abbildung 3. Hybrid-Zyklus (OTED) -System

Eine Anzahl möglicher Konfigurationen für OTED-Anlagen wurde vorgeschlagen. Diese Konfigurationen reichen von schwimmenden Anlagen bis hin zu landgestützten Anlagen, einschließlich auf Gerüsten montierte Türme und anderer Offshore-Strukturen [6]. Wichtige Komponenten der OTED-Anlagen sind die Stromkabel zur Rückübertragung des Stroms an Land und die Wasserleitungssysteme. Die technische Herausforderung liegt in der Größe der Wasserführungssysteme, die in großen OTED-Anlagen eingesetzt werden müssen. Insbesondere eine 100-MW-OTED-Anlage benötigt Kaltwasserleitungen mit einem Durchmesser von 10 m oder mehr und einer Länge von 1.000 m, die sicher mit den Plattformen verbunden werden müssen [1].

Alle OTEC-Anlagen sind noch Forschungs- oder Demonstrationsanlagen oder befinden sich in einem frühen Stadium der Kommerzialisierung. Derzeit ist die größte gebaute OTEC-Anlage noch eine 1-MW-Anlage auf Hawaii, die von 1993 bis 1998 lief. Kleinere Anlagen wurden in Japan gebaut. Es gibt eine Reihe von 10-MW-Anlagen, die sich in verschiedenen

Entwicklungsstadien befinden. Neben diesen Projekten werden Ideen und Prototypen für Anlagen untersucht, z.B. in China, Curacao, Frankreich (La Réunion), Japan, Malaysia, Oman, Philippinen, Südkorea, USA (Hawaii, Guam, Puerto Rico) und Sansibar. Außerdem werden Standorte an einigen Teilen der afrikanischen Küste erkundet. Einen Überblick geben *Kim et al* [5] und die „*International Renewable Energy Agency*“ [1].

Nutzungsmotivation

Meereswärme ist eine erneuerbare Energiequelle, die die kontinuierliche (nicht intermittierende) Produktion von Strom und entsalztem Wasser und gleichzeitig eine Kühlung ohne Stromverbrauch ermöglicht. Die Meereswassertemperatur ändert sich tagsüber und nachts sowie zu verschiedenen Jahreszeiten nur geringfügig. Dadurch entfällt der Einsatz von Wechselrichtern und zusätzlichen Speichersystemen. Es wird erwartet, dass OTEC-Systeme weltweit etwa 5×10^6 MW Leistung erzeugen können [7]. Geht man von 26°C warmem Oberflächenmeerwasser und 4°C kaltem Tiefseewasser aus, beträgt die ideale Energieumwandlung etwa 7 Prozent. Eine tatsächliche OTEC-Anlage überträgt irreversibel Wärme und erzeugt an verschiedenen Punkten im Zyklus Entropie, was eine Energieumwandlung von 3 bis 4 Prozent ergibt. Diese Werte sind klein im Vergleich zu den Wirkungsgraden konventioneller Kraftwerke. OTEC nutzt jedoch eine Ressource, die von der Sonne ständig erneuert wird [6].

Wie in Abbildung 4 gezeigt, ist ein weiterer Vorteil die Multifunktionalität der OTEC-Techniken, die in der Lage sind, gleichzeitig Strom, entsalztes Wasser, Mikroalgenströme und Klimatisierung bereitzustellen. Da Tiefseewasser in der Regel frei von Krankheitserregern und Schadstoffen, zugleich aber reich an Nährstoffen (Stickstoff, Phosphate usw.) ist, könnten landgestützte Systeme darüber hinaus von der Möglichkeit profitieren, das Tiefseewasser für parallele Anwendungen wie die Kühlung von Gebäuden und Infrastruktur, meerwassergekühlte Gewächshäuser für die Landwirtschaft und verbesserte Aquakultur sowie andere synergetische Anwendungen zu nutzen. Darüber hinaus kann die OTEC-Stromerzeugung verwendet werden, um Strom für eine Umkehrosmose-Entsalzungsanlage bereitzustellen, um die Produktion von entsalztem Wasser zu erhöhen [1].

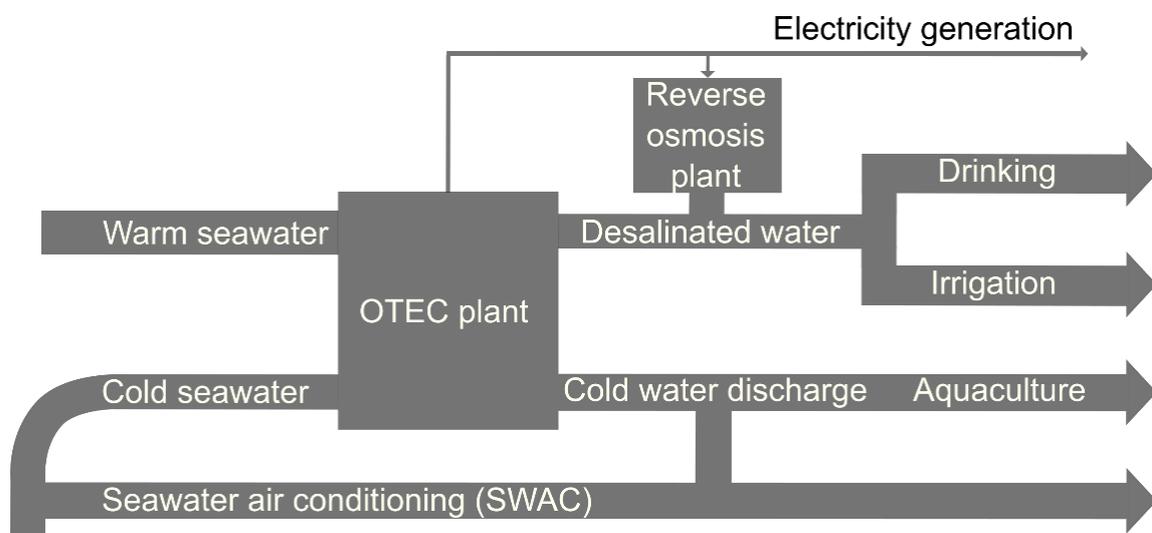


Abbildung 4. Mehrfachfunktion einer OTEC-Anlage (basierend auf [1])

„*Ocean Thermal Energy Conversion*“ (OTEC) hat das größte Potenzial, wenn man alle Meeresenergietechniken vergleicht, und es sind bis zu 98 Nationen und Territorien bekannt, die über brauchbare OTEC-Ressourcen verfügen. Eine große Anzahl von Inselstaaten in der Karibik und im Pazifischen Ozean haben OTEC-Ressourcen in einem Umkreis von 10 Kilometern um ihre Küsten [1]. OTEC gilt als besonders geeignet für abgelegene Inseln in tropischen Meeren, wo die Stromerzeugung mit anderen Funktionen kombiniert werden kann (z.B. Frischwasserproduktion und Klimatisierung).

Die technologische Herausforderung besteht darin, dass der geringe Temperaturunterschied zwischen warmem und kaltem Meerwasser sehr große Meerwassermengen bei minimalen Druckverlusten erfordert. Daher sind große Meerwasserpumpen, große Rohrleitungssysteme und große Kaltwasserleitungen erforderlich, die in einer feindlichen und korrosiven Umgebung fast ununterbrochen arbeiten.

Die bestehenden Hindernisse sind hohe Anfangskapitalkosten und der Mangel an Erfahrung beim Bau von OTEC-Anlagen in größerem Maßstab. Aus ökologischer Sicht erfordern groß angelegte OTEC-Anlagen große Pipelines, um die Wassermengen zu transportieren, die Auswirkungen auf das Meeresleben haben könnten, sowie die Infrastruktur für die Übertragung des Wassers (für landgestützte Systeme) oder des Stroms (für Offshore-Anlagen). Da es sich nicht um eine im großen Maßstab erprobte Technologie handelt, bestehen unbekannte Risiken für Meereslebewesen in der Tiefe und auf dem Meeresboden, wo kaltes Wasser mit hohem Nährstoffgehalt in großem Maßstab nach oben übertragen wird. Aus technischer Sicht werden die großflächigen Rohrleitungen, „*Bio-Fouling*“ der Rohrleitungen und der Wärmetauscher, die korrosive Umgebung und die Einleitung von Meerwasser noch erforscht [1].

Literaturhinweise: “***Ocean Thermal Energy Desalination***”

- [1] International Renewable Energy Agency (IRENA) (ed.) (2014). Ocean Thermal Energy Conversion. Technology Brief. <https://www.irena.org/publications/2014/Jun/Ocean-Thermal-Energy-Conversion>. (Accessed July 20, 2022).
- [2] Sistla, P.; Venkatesan, G.; Jalihal, P.; Kathioli; S. (2009). Low Temperature Thermal Desalination Plants. Proc. The Eighth ISOPE Ocean Mining Symposium, Chennai, India.
- [3] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. European Journal of Physics, vol. 27, pp. 353-371.
- [4] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.
- [5] Kim, H.S.; Kim, H.-J.; Lee, H.-S.; Cha, S. (2016). Dual-use open cycle ocean thermal energy conversion (OC-OTEC) using multiple condensers for adjustable power generation and seawater desalination. Renewable Energy, vol. 85, pp. 344-358.
- [6] Vega, L.A. (2002). Ocean Thermal Energy Conversion Primer. Marine Technology Society Journal, vol. 6, No. 4, pp. 25-35.
- [7] Alagumalai, A.; Anvari, S.; Awad, M.M. (2022). Water: a global grand challenge and a path forward. In: Solar-Driven Water Treatment, eds. Mahian, O.; Wei, J.; Taylor, R.A.; Wongwise, S. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-35.

4.1.7. Direct Spray Distillation (DSD) auch bekannt als Spray-Assisted Low-temperature Desalination bzw. Low-Temperature Distillation (LTD) bzw. Direct-Contact Spray-Assisted Evaporation and Condensation (DCSEC)

Dr. Heike Glade

Die direkte Sprühdestillation (DSD) kann zur Abtrennung von Wasser aus einer Salzlösung und Konzentration des Salzwassers zur Salzkristallisation verwendet werden. Erhitztes Salzwasser wird mit Düsen in eine Entspannungskammer mit einem niedrigeren Druck als dem seiner Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gesprüht. Es erfährt eine „Flash“-Verdampfung, die durch die plötzliche Druckminderung induziert wird. Gleichzeitig wird gekühltes Destillat in den Kondensator gesprüht und der in der Entspannungskammer erzeugte Wasserdampf kondensiert an den Tröpfchen des gesprühten Destillats.

Zunächst konzentrierte sich die Forschung auf das Aufbrechen des Salzwassers in Tröpfchen und das anschließende „Flashing“. Der Wasserdampf wurde an einer festen Wärmeübertragungs-Oberfläche kondensiert [1, 2]. In den letzten Jahren wurden sprühunterstütztes „Flashing“ und sprühunterstützte Direktkontakt-Kondensation untersucht. Darüber hinaus stehen mehrstufige Konfigurationen im Fokus der Forschung [3-5].

Das Hauptprinzip des „Direct Spray Distillation“-Verfahrens ähnelt dem des „Multi-Stage Flash“-Verfahrens (MSF) (siehe Abschnitt 4.1.5 „Multi-Stage Flash (MSF)“). Es gibt jedoch einige besondere Unterschiede, nämlich „Flashing“ von Wassertröpfchen in DSD im Vergleich zu „Flashing“ einer Strömung in einem offenen Kanal in MSF und Direktkontaktkondensation in DSD im Vergleich zu Oberflächenkondensation in MSF. Darüber hinaus zielt der DSD-Prozess in erster Linie darauf ab, das Verhältnis von produziertem entsalztem Wasser zu Speisewasser zu verbessern und die Sole stark zu konzentrieren, um den Soleaustrag in Richtung „Zero Liquid Discharge“ (ZLD) zu reduzieren.

Das DSD-Verfahren, bei dem erhitztes Salzwasser mit Düsen in eine Entspannungskammer gesprüht und einer durch Druckminderung induzierten Entspannungsverdampfung unterzogen wird, ist nicht zu verwechseln mit der Sprühverdampfung (SE), bei der Salzwasser mit Düsen in heiße Luft bei Atmosphärendruck gesprüht und verdunstet wird.

Antriebskraft und „Auslöser“

Da der Kernprozess der Entsalzung der gleiche ist wie beim „Multi-Stage Flash“ (MSF), ist die treibende Kraft die gleiche.

Salzwasser wird durch eine Drosselvorrichtung - bei einem niedrigeren Druck als dem Dampfdruck, der der Flüssigkeitstemperatur entspricht - zu der Entspannungskammer geleitet. Ein Teil des Wassers verdampft. Der Druck muss unter den Dampfdruck reduziert werden, um eine Verdampfung zu bewirken. Der Vorgang wird als „Flashing“ bezeichnet, da die Verdampfung extrem schnell erfolgt, nachdem die Flüssigkeit in die Entspannungskammer eintritt. „Flashing“ ist ein isenthalpischer Prozess (d. h. die Enthalpie bleibt konstant) und wird oft als adiabatischer Prozess bezeichnet (d.h. keine Wärmeübertragung zwischen dem System und seiner Umgebung).

Die für die Verdampfung erforderliche Verdampfungsenthalpie wird nicht durch externe Heizung während des Entspannungsprozesses zugeführt, sondern durch den auf Sättigungstemperatur abkühlenden verbleibenden Flüssigkeitsstrom.

Trennungsprinzip

Da der Kernprozess der Entsalzung derselbe ist wie beim Multi-Stage Flash (MSF), ist auch das Trennprinzip dasselbe.

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht vom flüssigen in den dampfförmigen Zustand über und hinterlässt die gelösten Salze. Somit besteht die Dampfphase nur aus reinem Wasser. Der Wasserdampf wird anschließend kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die **selektive Verdampfung** von Wasser **aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz** zwischen Wasser und Salz das **grundlegende Trennprinzip** dar.

Verfahren

Abbildung 1 zeigt ein schematisches Diagramm eines einstufigen Systems zur direkten Sprühdestillation. Salzhaltiges Speisewasser wird in einem Wärmetauscher erhitzt. Das Verdampfen des Salzwassers wird verhindert, indem sein Druck während des gesamten Erwärmungsprozesses, über dem seiner Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gehalten wird. Die Sole wird dann mit Düsen in eine Entspannungskammer mit einem niedrigeren Druck als dem ihrer Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gesprüht. Ein Teil des Wassers verdampft. Die Verdampfung erfolgt innerhalb von Millisekunden von der Oberfläche der Tröpfchen. Sowohl der Dampf als auch die Restflüssigkeit kühlen auf die dem Unterdruck entsprechende Sättigungstemperatur ab. Die restliche Sole verlässt die Entspannungskammer. Ein Teil der Sole wird abgeführt und in den Kreislauf zurückgeführt.

Die Entspannungskammer und der Kondensator sind verbunden, um einen Dampfstrom zu ermöglichen. Der in der Entspannungskammer erzeugte Dampf bewegt sich aufgrund einer kleinen Druckdifferenz, die durch die Kondensation von Dampf induziert wird, in die benachbarte Kondensatorkammer. Zwischen Entspannungskammer und Kondensator ist ein Drahtgitter-Tröpfchenabscheider angeordnet, um das Mitreißen von Salzwassertropfen zu verhindern.

Das Destillat wird auf eine niedrigere Temperatur als die dem Dampfdruck entsprechende Sättigungstemperatur abgekühlt und in die Kondensatorkammer gesprüht. Wasserdampf wird mit den kalten Destillat-Tröpfchen in Kontakt gebracht und es findet eine direkte Kontaktkondensation statt. Der Prozess der direkten Kontaktkondensation ist sehr schnell und effizient. Da sich Kühlwasser und kondensierter Wasserdampf vermischen, muss als Kühlwasser reines Destillat verwendet werden.

In den Entspannungs- und Kondensatorkammern werden speziell entwickelte Sprühsysteme eingesetzt, um die spezifische Fläche der Flüssig-Gas-Phasenschnittstelle zu vergrößern und einen besseren Wärme- und Stoffübergang zu realisieren.

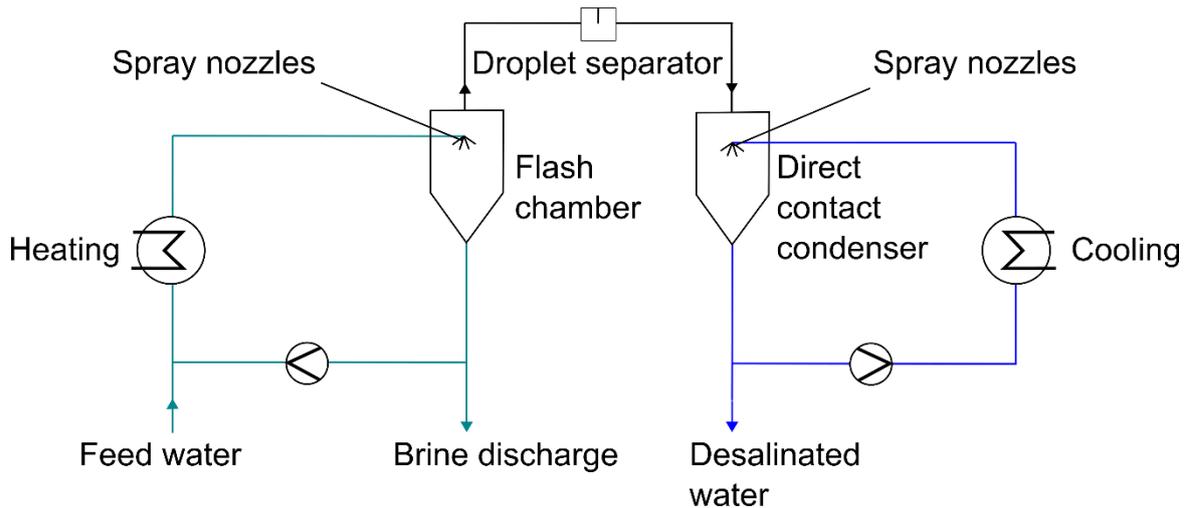


Abbildung 1. Verfahrensschema eines „Single-Stage Direct-Spray-Destillation“ (DSD)–Systems (basierend auf [3])

Eine mehrstufige Konfiguration ist in Abbildung 2 dargestellt. Jede Stufe umfasst eine Sprüh-Entspannungskammer und einen Sprüh-Kondensator. Die Entspannungskammer und die Kondensatorkammer sind verbunden, um eine Dampfströmung zu ermöglichen. Zwischen Entspannungskammer und Kondensatorkammer ist ein Drahtgewebe-Tröpfchen Abscheider angeordnet, um das Mitreißen von Salzwassertropfen zu verhindern.

Das Speisewasser wird in Wärmetauschern (HEX 1 und HEX 2) durch heißes Destillat aufgeheizt, welches abkühlt. Anschließend wird das Speisewasser im Hauptwärmetauscher (HEX 3) durch eine externe Wärmequelle auf die höchste Soletemperatur unter 100°C, typischerweise bis 65°C [4], erwärmt. Das Verdampfen des Salzwassers wird verhindert, indem sein Druck während des gesamten Erwärmungsprozesses, über dem seiner Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gehalten wird. Beim Entspannungsverdampfungs Zyklus wird das heiße Salzwasser in Entspannungskammern gesprüht, verdampft und die verbleibende Sole fließt durch die Schwerkraft zu den nachfolgenden Kammern mit abgesenkter Temperatur und verringertem Druck. Der erzeugte Dampf strömt in jeder Stufe von der Entspannungskammer zum Kondensator. Im Kondensatorkreislauf wird das gekühlte Destillat in die Kondensatorkammern gesprüht, um eine direkte Kontakt-Kondensation an gekühlten Tröpfchen zu ermöglichen. Dabei steigen Temperatur und Druck des Kühlwassers von Stufe zu Stufe. Im Wärmetauscher HEX 2 wird Wärme vom heißen Kühlwasser auf das kalte Speisewasser übertragen. Das gewonnene Destillat (entsalztes Wasser) kühlt in einem optionalen Wärmetauscher HEX 1 ab und das Speisewasser wird vorgewärmt. Der Wärmetauscher HEX 4 reduziert die Temperatur des Kühlwassers, bevor es in den Kondensatorkreislauf gepumpt wird.

Die Sole wird aus der letzten Entspannungskammer entnommen. Ein Teil der Sole wird ausgeschleust und die restliche Sole in den Kreislauf zurückgeführt.

Um den Prozess durchzuführen, entzieht ein Vakuumsystem den Kammern nicht kondensierbare Gase (NCG) wie N₂, O₂, CO₂. Im Verbindungskanal zur Vakuumpumpe kühlt ein optionaler Wärmetauscher, der in Bild 2 nicht dargestellt ist, das entnommene Gasgemisch aus nicht kondensierbaren Gasen und Wasserdampf herunter, um möglichst

viel Wasserdampf zu kondensieren. Die Ausfällung von Salzen für „Zero Liquid Discharge“ (ZLD)-Anwendungen erfordert einen Kristallisator, der in Abbildung 2 nicht dargestellt ist.

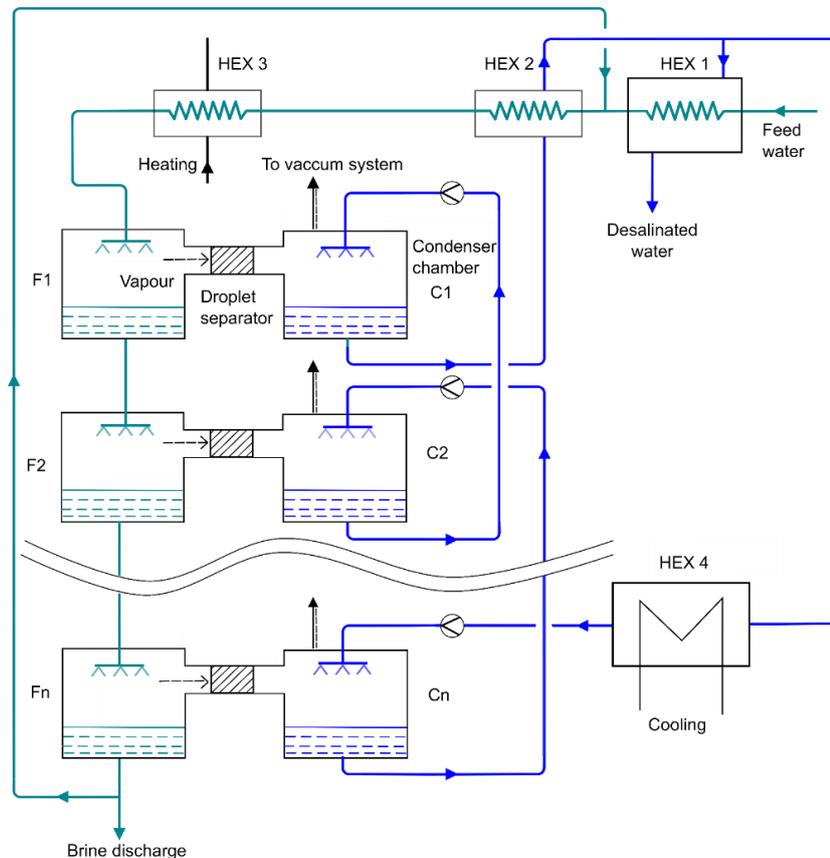


Abbildung 1. Verfahrensschema eines „Multi-Stage Direct-Spray-Destillation“ (DSD)–Systems (basierend auf [3-5])

Nutzungsmotivation

Bei den Anlagen handelt es sich noch um Labor- oder Pilotanlagen. Anstatt sich auf feste Wärmeübertragungsflächen zu verlassen, werden „Flash“ Verdampfung und Direktkontakt-Kondensation angewendet. Zu den Vorteilen des DSD-Verfahrens gehören höhere Wärme- und Stoffübertragungsraten, eine einfache Konstruktion (keine Innenteile außer den Sprühdüsen) und die Fähigkeit, bei relativ kleinen Temperaturunterschieden zu arbeiten. Da keine feste Wärmeübertragungsfläche vorhanden ist, wird das Risiko von Korrosion und Kesselsteinbildung drastisch gesenkt, und es werden keine Chemikalien zur Vorbehandlung des Speisewassers benötigt [4].

Darüber hinaus ist DSD tolerant gegenüber hohen Salzgehalten, Verunreinigungen und schwankenden Speisewasserqualitäten [3, 4]. Es wird davon ausgegangen, dass ein hohes Verhältnis von entsalztem Wasser zu Speisewasser (d.h. Rückgewinnungsverhältnis) erreicht werden kann und somit das Sole-Volumen reduziert werden kann, was zu einer geringeren Umweltbelastung durch die Sole-Einleitung führt. Die Ausfällung von Salzen erscheint möglich, um einen „Zero Liquid Discharge“ (ZLD) -Betrieb zu ermöglichen [3].

Weiterhin kann als thermische Energiequelle „minderwertige“ oder „Abwärme“ auf niedrigem Temperaturniveau genutzt werden. Ein besonderer Vorteil ist daher die Möglichkeit, den DSD-Prozess mit Sonneneinstrahlung oder industrieller Abwärme anzutreiben [3, 4].

Literaturhinweise: **Direct Spray Distillation**

- [1] Miyatake, O.; Koito, Y.; Tagawa, K.; Maruta, Y. (2001). Transient characteristics and performance of a novel desalination system based on heat storage and spray flashing. *Desalination*, vol. 137, pp. 157-166.
- [2] El-Fiqi, A.K.; Ali, N.H.; El-Dessouky, H.T.; Fath, H.S.; El-Hefni, M.A. (2007). Flash evaporation in a superheated water liquid jet. *Desalination*, vol. 206, pp. 311-321.
- [3] Wellmann, J.; Neuhäuser, K.; Behrendt, F.; Lehmann, M. (2014). Modeling an innovative low-temperature desalination system with integrated cogeneration in a concentrating solar power plant. *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2014.940212.
- [4] Alrowais, R.; Qian, C.; Burhan, M.; Ybyraiymkul, D.; Shahzad, M.W.; Ng, K.C. (2020). A greener seawater desalination method by direct-contact spray evaporation and condensation (DCSEC): Experiments. *Applied Thermal Engineering*, vol. 179, pp. 115629. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115629.
- [5] Chen, Q.; Li, Y.; Chua, K.J. (2016). On the thermodynamic analysis of a novel low-grade heat driven desalination system. *Energy Conversion and Management*, vol. 128, pp. 145-159.
- [6] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, vol. 27, pp. 353-371.
- [7] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). *Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen*. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.

4.1.8. Adsorptionsunterstützte Entsalzung (AAD)

Dr. Markus Spinnler

Trennungsprinzip

Die Adsorptionsentsalzung (AD) nutzt das Prinzip der Verdampfung von reinem Wasser in einem Verdampfer und der anschließenden Adsorption des reinen Wasserdampfes in einem Adsorptionsbett. In einem zweiten Schritt wird der adsorbierte Wasserdampf vom Adsorptionsbett desorbiert und in einem nachgeschalteten Kondensator verflüssigt. Die Analyse des Prozesses zeigt, dass der Kern der AD aus einer Verdampfung mit anschließender Kondensation besteht. Das Adsorptionsbett dient ausschließlich als Hilfsmittel zur Aufrechterhaltung des erforderlichen niedrigen Verdampfungsdrucks.

Auch wenn der Begriff „Adsorptions-Entsalzung“ Eingang in die einschlägige Literatur gefunden hat, z. B. [1-5], schlagen die Autoren der vorliegenden Abhandlung vor, den Begriff „Adsorptionsunterstützte Entsalzung“ (AAD) zu verwenden, da er weniger irreführend ist und eine höhere wissenschaftliche Genauigkeit bietet.

Wie bei jedem Verdampfungsprozess beruht die Trennung von reinem Wasser und Salz jedoch auf einem wesentlich niedrigeren Dampfdruck von Salz im Vergleich zu Wasser (siehe Anhang 1). Daher verdampft bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck reines Wasser, während die Salz-Ionen in der flüssigen Sole gelöst bleiben.

Antriebskraft und „Auslöser“

Der grundlegende Treiber von AAD-Systemen ist der Aufbau einer Differenz zwischen dem Partialdampfdruck von Wasser im salzhaltigen Speisewasser und dem Druck des umgebenden reinen Wasserdampfs im Verdampfer. Mit anderen Worten, bei einer bestimmten Temperatur muss der absolute Druck im Inneren des Verdampfers (siehe Abbildung 1) unter dem Partialdampfdruck des Wassers im Speisewasser liegen. Bei AAD-Systemen wird der Druckabbau im Verdampfer durch die Wasserdampfaufnahme des Adsorptionsmittels im Adsorberbett erreicht.

Aber warum reduziert ein Adsorptionsbett den Druck im Verdampfer? Adsorption ist im allgemeinen Sinne ein physikalischer Vorgang, bei dem Moleküle an einer festen Oberfläche haften und sich auf dieser Oberfläche anlagern. Die Anlagerung von Molekülen an die festen Körner des Adsorptionsmittels wird durch *Van-der-Waals*-Kräfte verursacht [6]. Vereinfacht gesagt wird dem Verdampfer der Wasserdampf durch die Anlagerung von Wasser (Dampf) Molekülen an das Adsorptionsmittel entzogen. Daher ist kein zusätzliches Vakuum System erforderlich.

Aus diesen Gründen kann die Druckminderung als Initiator identifiziert werden, der die Verdampfung von Wasser in AAD antreibt. Eine Beheizung ist nur erforderlich, um die notwendige Verdampfungswärme zu liefern. AAD arbeitet bei Temperaturen und Drücken um den Siedepunkt von Salzwasser und ohne Beteiligung von Luft oder anderen nicht kondensierbaren Gasen (NGC). AAD kann als Verdampfungsprozess klassifiziert werden. Aufgrund der Verdampfung und anschließenden Desorption aus dem Adsorptionsbett ist die AAD ein zweistufiges Destillationsverfahren, das eine höhere Trennleistung als die einstufige Destillation bietet.

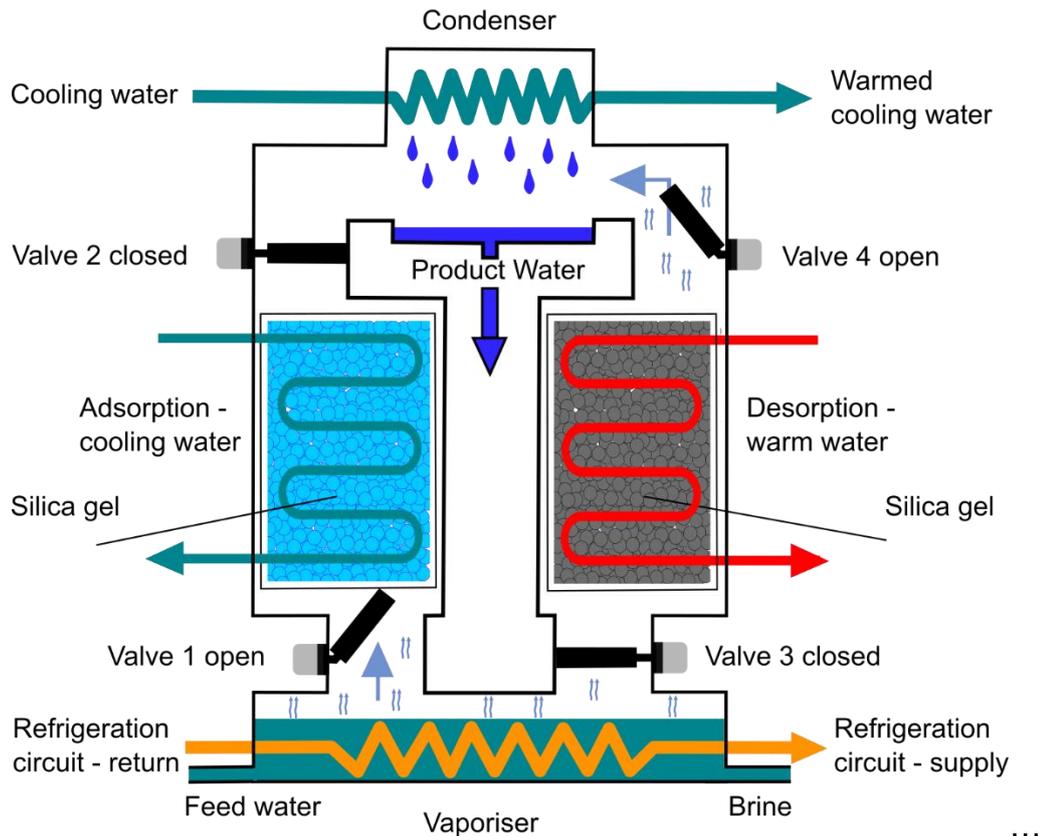


Abbildung 1. Schematischer Aufbau eines Zweibett-AAD-Systems im Adsorptionsmodus (links, blau) und im Desorptionsmodus (rechts, rot). Angeglihen von [5]. Es ist zu beachten, dass der Anschluss an einen Kältekreislauf (orange) optional ist.

Verfahren

Abbildung 1 zeigt die Grundkonfiguration eines AAD-Systems mit zwei Adsorptionsbetten [5]. Eine typische Anlage besteht aus drei Hauptkomponenten: (1.) dem Verdampfer (2.), einem einzelnen oder mehreren Reaktorbetten, in denen das Adsorbtionsmittel platziert wird, und (3.) dem Kondensator [2].

Speisewasser wird in den Verdampfer gepumpt, wo der Druck bei der angestrebten Verdampfungstemperatur unter dem Partialdampfdruck von reinem Wasser in der Salzlösung liegt. Die Verdampfungswärme wird von einem Wärmetauscher bereitgestellt, der die Verdampfungstemperatur und damit den Druck stabilisiert. Ähnlich dem Aufbau einer konventionellen Adsorptions-Kältemaschine [7] kann dieser Wärmetauscher bei niedrigen Verdampfungstemperaturen betrieben werden, beispielsweise bei 7°C und einem entsprechenden 9,4 hPa Sättigungsdruck von Wasser in Meerwasser bei 35.000 ppm. Damit haben AAD-Anlagen den großen Vorteil, in Fernkältekreisläufe integrierbar zu sein und gleichzeitig sowohl Kühlleistung als auch hochwertiges Trinkwasser bereitzustellen. Aus diesem Grund wird die Technik manchmal als Adsorptions-Entsalzung mit Kühlung (ADC) bezeichnet [1].

Das niedrige Verdampfungsdruck-Niveau wird durch die Wasserdampfaufnahme des Adsorbtionsmittels, meist Kieselgel oder Zeolith, aufrechterhalten. Um den Prozess im Adsorptionsmodus zu betreiben, ist Ventil 1 geöffnet, während Ventil 2 geschlossen bleibt - siehe auch Abbildung 1. Aufgrund der exothermen Natur des Adsorptionsprozesses muss das Adsorberbett gekühlt werden, um die Adsorptionswärme abzuführen, wie im linken

Reaktor in Abbildung 1 gezeigt. Der Adsorptionsprozess kann fortgesetzt werden, bis das Adsorbtionsmittel gesättigt ist, d.h. bis ein Gleichgewicht zwischen die Anzahl der Moleküle in Gas- und Fest-phase und die freie Oberfläche des Adsorbtionsmittels erreicht wird. Auch dieses Gleichgewicht ist eine Funktion von Druck und Temperatur [6].

Einmal gesättigt, kann das Adsorbtionsmittel leicht regeneriert werden, was bei AAD meist durch Aufheizen des Reaktorbetts erreicht wird. In Abbildung 1 zeigt der rechte Reaktor den Desorptionsprozess. Durch die Bereitstellung von Wärme auf niedrigem Temperaturniveau von 55 ... 85°C [1] werden die Wasserdampfmoleküle desorbiert. Um den Prozess im Desorptionsmodus zu betreiben, wird Ventil 3 geschlossen, während Ventil 4 geöffnet bleibt. Die erforderliche Desorptionswärme ist gleich der Adsorptionswärme, die während des Adsorptionsprozesses abgeführt wurde. Somit kann AAD mit Niedertemperatur-Wärmequellen wie Solarthermie oder Abwärme betrieben werden.

Die Regeneration hat zwei Ziele: (1.) die Wiederherstellung der Adsorptionskapazität des erschöpften Adsorbtionsmittels und (2.) die Rückgewinnung des in der adsorbierten Phase vorhandenen Wasserdampfes [2].

Der desorbierte Wasserdampf wird freigesetzt und anschließend in der Kondensatoreinheit verflüssigt. Der Druck in der Kondensatoreinheit wird durch die Kondensationstemperatur bestimmt. Das Kondensat tropft von der Kondensatoroberfläche herunter und wird als Produktwasser gesammelt.

Aufgrund des transienten Beladungsverhaltens des Adsorbtionsmittels müssen AAD-Anlagen im „Batch“-Modus betrieben werden. Dies ist der Hauptgrund für die Installation von zwei oder vier Betten. Kieselgel ist ein übliches Adsorbtionsmittel, da es Wasserdampf ohne wesentliche Struktur- oder Volumenänderung aufnimmt und ihn bei milder Erwärmung leicht freisetzt. Die Zeit für den Regenerationsprozess ist eine Funktion der Regenerationstemperatur - je niedriger die Temperatur, desto länger dauert es, bis der Wasserdampf freigesetzt wird [3]. Zu beachten ist, dass bei AAD das Frischwasser zweifach destilliert (d. h. doppelt destilliert) wird, was zu einem noch besseren Trennergebnis führt wie bei anderen Verdunstungs- oder Verdunstungsentsalzungs-Systemen. Hohe Rückgewinnungsraten von 65...80 % wurden ohne signifikanten Anstieg des Produktwassersalzgehalts erreicht [3, 5]. Um den spezifischen Energieverbrauch (SEC) zu reduzieren, sind die Möglichkeiten zur Wärmerückgewinnung, beispielsweise zwischen Adsorptions- und Regenerationsschritt oder zwischen Kondensator und Verdampfer, vielfältig.

Nutzungsmotivation

In experimentellen Studien wurde eine nominale Wasserproduktion von etwa 12 m³/d pro Tonne Kieselgel und eine Kühlleistung von 88 kW - bei Nennbedingungen von 85 °C für die Regenerationswärmequelle, 30 °C für das Kühlwasser des Kondensators und 7 °C für das gekühlte Wasser im Verdampfer - ermittelt, was die Machbarkeit von ADC-Systemen beweist [1,3]. In Pilotanlagen wurde ein sehr niedriger SEC < 1,5 kWh/m³ elektrischer Energie ermittelt [1]. Leider wird, wie in der Adsorptionsbranche üblich, der Wärmeenergiebedarf für die Regeneration des Adsorbtionsmittels als kostenlos angesehen und daher vernachlässigt, was irreführend ist. Allerdings gibt Ng [3] einen Primärenergieverbrauch von 38,8 kWh/m³ an, der im Bereich optimierter Multistage Flash (MSF)- oder Multi-Effect Distillation (MED)-Anlagen liegt.

Im Vergleich zu anderen Entsalzungstechniken gibt es mehrere signifikante Vorteile von AAD: (1.) Es benötigt nur schwache Wärme, z. B. aus Solarthermie oder Abwärme. (2.) Es hat weniger bewegliche Teile, z. B. kein Vakuumsystem, was die Wartungskosten reduziert, (3.) Es zeigt eine reduzierte Verschmutzungs- und Korrosionsneigung aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur und der Beschränkung der Salzlösung auf wenige Teile des Gesamtsystems. (4.) Es hat die Fähigkeit, hochwertiges Trinkwasser und Kühlung gleichzeitig zu erzeugen. (5.) Aufgrund der doppelten Destillation werden sowohl Vor- als auch Nachbehandlungs-Anforderungen reduziert [5].

Ein weiterer wichtiger Vorteil könnte durch die Kombination von AAD mit anderen mehrstufigen Destillationsverfahren erreicht werden. Durch die Dampfaufnahme des Absorptionsmittels und den daraus resultierenden niedrigen Verdampfungsdruck und -temperatur können die letzten Stufen von MSF- oder MED-Anlagen unterhalb der Umgebungstemperatur betrieben werden. Die Integration von AAD in den Endkondensator eines MED-Systems ermöglicht es dem kombinierten Zyklus, Energie aus der Umgebung zu nutzen, da die Differenz zwischen der oberen Soletemperatur (TBT) und der Kondensationstemperatur (die die Verdampfungstemperatur im nachgeschalteten AAD-System ist) sein kann erweitert von $80\text{ °C} \dots 40\text{ °C}$ auf $80\text{ °C} \dots 10\text{ °C}$. Dadurch lässt sich die Anzahl der MED-Stufen und damit die Gained Output Ratio (GOR) deutlich erhöhen [3]. Experimente eines Pilotversuchs im Labormaßstab haben eine Steigerung der Wasserproduktion um mehr als den Faktor 2 gezeigt [4].

Literaturhinweise: **Adsorption unterstützte Entsalzung**

- [1] Ghaffour, N.; Lattemann, S.; Missimer, T.; Ng, K.C.; Sinha, S.; Amy, G. (2014). Renewable energy-driven innovative energy-efficient desalination technologies. *Applied Energy* 136, pp. 1155-1165.
- [2] Lior, N. (ed.) (2013). *Advances in Water Desalination*, Wiley Hoboken, pp. 377-451, ISBN 978-0-470-05459-8.
- [3] Ng, K.C.; Thu, K.; Kim, Y.; Chakraborty, A.; Amy, G. (2013). Adsorption desalination: An emerging low-cost thermal desalination method. *Desalination* 308, pp. 161-179.
- [4] Ng, K.C.; Thu, K.; Oh, S.J.; Ang, L.; Shahzad, M.W.; Bin Ismail, A. (2015). Recent developments in thermally-driven seawater desalination: Energy efficiency improvement by hybridization of the MED and AD cycles, *Desalination* 356, pp. 255-270.
- [5] Wu, J.W.; Hu, E.J.; Biggs, M.J. (2012). Thermodynamic cycles of adsorption desalination system. *Applied Energy* 90, pp. 316-322.
- [6] Atkins, P.W.; de Paula, J. (2006). *Physikalische Chemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-31546-8.
- [7] Recknagel, H.; Sprenger, H. (1998). *Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik* 97/98,

4.2. Selektive Verdampfung

4.2.1. Befeuchtung-Entfeuchtung (HD oder HDH) und Multi-Effekt-Befeuchtung (MEH)

Dr. Markus Spinnler

Trennungsprinzip

„Befeuchtung-Entfeuchtung“ (HD), manchmal auch HDH oder bei Mehrfacheffekten „Multi-Effekt-Befeuchtung“ (MEH) genannt, imitiert den natürlichen Regenkreislauf in einer künstlichen Umgebung. Im natürlichen Regenkreislauf verdunstet nur reines Wasser von der Meeresoberfläche, während die Salz-Ionen im Meerwasser verbleiben. Die Trennung von reinem Wasser und Salz beruht auf einem wesentlich niedrigeren Dampfdruck von Salz im Vergleich zu Wasser, siehe Anhang 1. Somit wird bei einer bestimmten Temperatur reines Wasser verdampfen, während die Salz-Ionen in der flüssigen Sole gelöst bleiben. Das HD-Verfahren nutzt dieses Prinzip der Verdampfung von reinem Wasser in einem Befeuchter und anschließender Kondensation des reinen Wasserdampfes in einem Entfeuchter.

Antriebskraft und „Auslöser“

Der grundlegende Treiber von HD-Systemen ist der Aufbau einer Partialdampfdruckdifferenz zwischen dem Wasser im salzhaltigen Speisewasser, dem Wasserdampf in der Umgebungsluft und dem Dampfdruck des Kondensats. Da der Dampfdruck eine Exponentialfunktion der Temperatur ist, erfolgt dies durch den Aufbau einer Temperaturdifferenz zwischen Befeuchter und Entfeuchter, meist durch Erwärmung des Speisewassers [1-2]. Daher wird die Erwärmung als Hauptinitiator für den Antrieb von HD-Prozessen identifiziert. Die Mehrzahl der HD-Aufbauten nutzt Luft als Trägermedium. Aus diesem Grund kann HD als diffusionsgetriebener, Verdunstungsprozess klassifiziert werden.

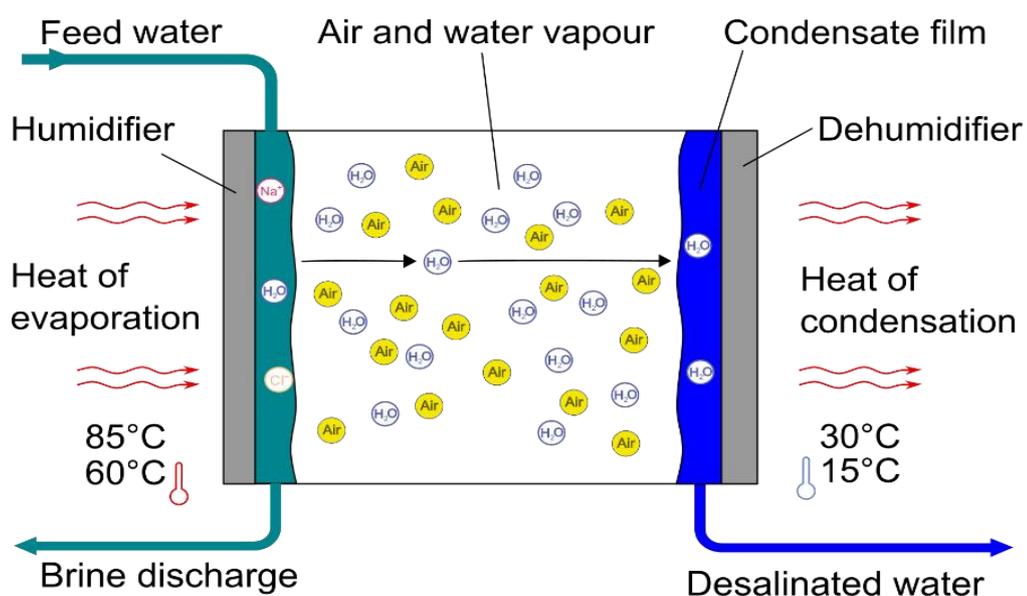


Abbildung 1. Prinzip des Wasserstoffwechsels in HD-Systemen mit Luft als Trägermedium

Abbildung 1 veranschaulicht das Grundprinzip von HD. Bei einem HD-System wird der Befeuchter (manchmal „Verdampfer“) oder das Speisewasser selbst beheizt, um die Verdunstungswärme zu erhöhen und eine Temperaturdifferenz zwischen Befeuchter und Entfeuchter herzustellen. Der Luftbefeuchter gibt Wassermoleküle aus dem Speisewasser an die Luft ab, wo sie als reiner Wasserdampf erscheinen (Verdunstung). Ein Luftentfeuchter (oft „Kondensator“) fängt die Wasserdampfmoleküle in der feuchten Luft in einem Kondensat Film ein. Die Kondensationswärme wird freigesetzt und kann zur Vorwärmung des Speisewassers zurückgewonnen werden. Es ist wichtig zu wissen, dass der Massenstrom reiner Wassermoleküle immer dem Gradienten von hohem zu niedrigem Dampfdruck folgt. Somit treibt die Dampfdruckdifferenz - oder mit anderen Worten der Temperaturgradient - den Nettowasserfluss von der Zufuhr (Befeuchter) zur feuchten Luft und von der feuchten Luft zum Kondensat (Entfeuchter).

Neben der Temperatur ist der Partialdampfdruck von Wasser in wässrigen Lösungen auch eine Funktion des Salzgehalts. Eine Erhöhung des Salzgehalts bedeutet eine Verringerung der Wasserkonzentration in der Lösung und damit eine Verringerung des Wasserdampfpartialdrucks (*Raoult'sches Gesetz*, siehe Anhang 1). Besonders in Anwendungen mit hohem Salzgehalt, zum Beispiel in „Zero Liquid Discharge“ (ZLD), muss der temperaturbedingte Dampfdruckanstieg die salzbedingte Dampfdruckminderung überwinden, was hohe Betriebstemperaturen des Speisewassers erfordert. Mit zunehmendem Salzgehalt führt dies zu einem steigenden spezifischen Energieverbrauch (SEC) [3].

Verfahren

In der Literatur wird über eine große Vielfalt von HD-Konfigurationen berichtet. Abbildung 2 zeigt beispielhaft die Konfiguration eines einstufigen, geschlossenen, luft- und wasserbeheizten HD-Systems.

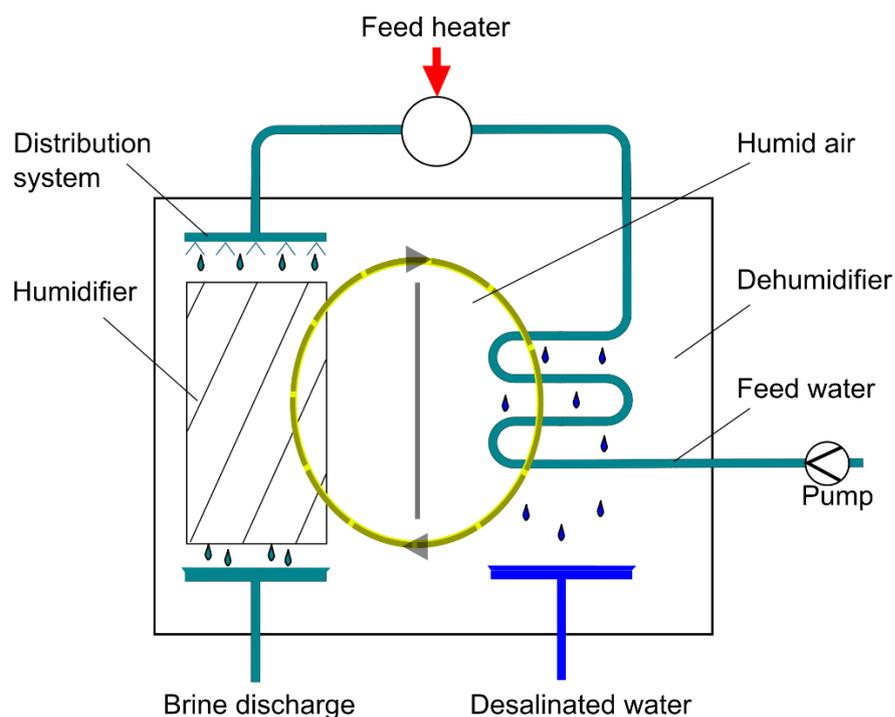


Abbildung 1. Verfahrensschema eines einstufigen, geschlossenen, luftbeheizten HD-Systems

Hier wird Speisewasser (also Meerwasser) auf Top Sole-Temperaturen (TBT) von bis zu 85°C erhitzt. Dies geschieht, um die erforderliche Temperaturdifferenz und damit die treibende Dampfdruckdifferenz zwischen Zufuhr, Luft und Kondensat herzustellen und die immense Verdampfungswärme bereitzustellen. Das warme Speisewasser wird über ein Verteilersystem in den sogenannten Befeuchter gesprüht. Zur Verbesserung der Wärme- und Stoffaustauschfläche bei minimalem Speisemassen-Strom wird Füllmaterial in den Befeuchter eingebaut, wo das Speisewasser nach unten rieselt und einen salzhaltigen Wasserfilm bildet. Relativ kalte und damit trockene Luft trifft im Befeuchter auf den warmen Speisewasserfilm. Aufgrund des Temperatur- und Wasserdampfpartialdruck-Unterschieds zwischen Speisewasserfilm und Luft findet Verdunstung und fühlbare Wärmeübertragung statt. Sowohl die Temperatur als auch die Luftfeuchtigkeit steigen. Daher nimmt seine Dichte ab. Dank der so erzeugten Auftriebskräfte (freie Konvektion) oder, in den meisten Anlagenkonfigurationen unterstützt durch einen Ventilator (erzwungene Konvektion), steigt die Luft auf und tritt in den Luftentfeuchter ein [4].

Der Luftentfeuchter ist meist als Wärmetauscher ausgeführt, in dem der warme, feuchte Luftstrom auf Temperaturen unterhalb der Taupunkttemperatur abgekühlt wird. Luftfeuchtigkeit - das ist der Wasserdampf in der Luft - kondensiert außerhalb der Wärmetauscher Schlangen und gibt die Kondensationswärme ab. Der kondensierende Wasserdampf rieselt nach unten und wird als Kondensat gesammelt. Bei der Trinkwassergewinnung ist das Kondensat das Produktwasser. Als Kühlmittel in den Wärmetauscher-Schlangen wird Speisewasser verwendet, das durch die Kondensationswärme vorgewärmt wird.

Bei manchen Ansätzen ist der Kondensator nicht wie oben beschrieben als Latentwärmetauscher, sondern als sogenannter Direktkontaktwärmetauscher implementiert. Hier wird kaltes Frischwasser in eine Kondensationssäule gesprüht, die selbst eine Kondensationsfläche bereitstellt. Obwohl diese Option eine höhere Kondensationseffizienz bietet, führt sie zu Problemen bei der Rückgewinnung der Kondensationswärme [5].

Andere HD-Konfigurationen verlassen sich auf die Erwärmung des Luftstroms [4], auf die Bildung von Luftblasen in einem Salzwasserteich, um niedrige Speisewasser-Durchflussraten zu erreichen, z. B. [6] und beim „*Multistaging*“ mehrerer Effekte, z.B. [7].

Nutzungsmotivation

HD ist eine relativ robuste Technik, bei der jede Art von wässriger Lösung mit einem Dampfdruck der Lösungsmittel, der niedriger als der von entsalztem Wasser ist, behandelt werden kann. Speisewasser muss grob gefiltert und flüchtige Bestandteile müssen abgetrennt werden. Wie bei HD ist die Skalierung ein untergeordnetes Problem und im Grunde werden keine Chemikalien für den Betrieb benötigt. HD ist eines der wenigen Entsalzungsverfahren, das für „*Zero Liquid Discharge*“ (ZLD) -Anwendungen geeignet ist, auch wenn die „*Performance Ratio*“ PR enorm unter steigenden Salzkonzentrationen im Speisewasser leidet [8].

Ein großer Vorteil des HD-Verfahrens gegenüber anderen Phasenwechseltechnologien ist, dass es thermische Energie auf niedrigem Temperaturniveau (60°C - 85°C) benötigt. Ein besonderer Vorteil ist somit die Möglichkeit, HD-Prozesse mit Sonneneinstrahlung oder Abwärme anzutreiben. Die Anlagengrößen von HD-Anlagen sind relativ klein im Bereich von 0,01 bis 50 m³/Tag [9 - 10]. Je nach Anlagenkonfiguration liegt PR zwischen 4,7 und 1,2, was einer SEC von 140 kWh/m³ bis 550 kWh/m³ [2] für Standard-Meerwasser (ca. 35.000 ppm) entspricht. Darüber hinaus ist für den Betrieb eines HD-Systems keine besondere Qualifikation erforderlich, wodurch HD auch für abgelegene Einsatzgebiete geeignet ist. Nach [11] werden für den HD-Betrieb keine Chemikalien benötigt.

Literaturhinweise: **Befeuchtung - Entfeuchtung**

- [1] Narayan, G. P.; Sharqawy, M.H.; Lienhard, J.H.; Zubair, S.M. (2010). Thermodynamic analysis of humidification dehumidification desalination cycles. *Desalination and Water Treatment*, vol. 16.1-3, pp. 339-353.
- [2] Narayan, G.P.; Summers, E.K.; Zubair, S.M.; Antar, M.A.; Lienhard, J.H.; Sharqawy, M.H. (2010). The potential of solar-driven humidification-dehumidification desalination for small-scale decentralized water production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.14.4, pp. 1187-1201.
- [3] Kiefer, F.; Spinnler, M.; Sattelmayer, T. (2017). Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu einem hocheffizienten solarbetriebenen Klimatisierungsverfahren auf Basis flüssiger Sorbenzien – Solar Powered Air Conditioning Efficiency (SPACE), Final Project Report for Project Nr. 01DH13019 funded by the German Federal Ministry of Education and Research, Munich, Germany.
- [4] Seifert, B. (2017). Performance improvements of humidification-dehumidification desalination systems with natural convection. Ph.D. Thesis, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [5] Hassabou, A.H. (2011). Experimental and Numerical Analysis of a PCM-Supported Humidification-Dehumidification Solar Desalination System. Ph.D. Thesis, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [6] Gradiant Corp., Technology Sheet – Carrier Gas Extraction (2022). <https://www.gradiant.com/technologies/carrier-gas-extraction/> (Accessed June 23, 2022).
- [7] Chafik, E. (2004). Design of plants for solar desalination using the multi-stage heating/humidifying technique. *Desalination*, vol.168, pp. 55-71.
- [8] Minier-Matar, J.; Sharma, R.; Hussain, A.; Janson, A.; Adham, S. (2016). Field evaluation of membrane distillation followed by humidification/dehumidification crystallizer for inland desalination of saline groundwater. *Desalination*, vol. 398, pp. 12-21.
- [9] Müller-Holst, H.; Engelhardt, M.; Schölkopf, H.W. (1998). Solarthermal seawater desalination systems for decentralised use. *Journal of Renewable Energy*, vol.14, issues 1-4, May - August 1998, pp. 311-318.
- [10] Müller-Holst, H.; Schölkopf, W. (2001). Thermally Driven Sea Water Desalination using the multi effect humidification dehumidification method. *Proceedings of the ISES Solar World Congress*, Gothenburg, Sweden, pp. 883-891.
- [11] Terrawater GmbH, Technology Sheet. <http://www.terrawater.de>. (Accessed June 24, 2022).

4.2.2. Solar Stills

Dr. Markus Spinner

Solar Stills sind im Prinzip die einfachste und älteste Form von Befeuchtungs-Entfeuchtungs-Verfahren (HD) [1-2]. Ein frühes und bemerkenswertes Beispiel für die Anwendung von *Solar Stills* ist die Entsalzungsanlage in Las Salinas in Chile. Die 1872 erbaute Anlage kann als wichtiger Meilenstein in der Geschichte der Entsalzung angesehen werden. Der Ingenieur Carlos Wilson entwarf und baute eine Solar-Destille mit einer Fläche von 4.700 m² aus Glas und Holz. Die Produktionsrate betrug an einem Sommertag 4,9 kg Wasser pro m² Glasfläche, was selbst für heutige Verhältnisse hervorragend ist [1, 3-4].

Im Vergleich zu klassischen HD-Systemen ist eine der Besonderheiten von *Solar Stills*, dass der Energieversorgungsteil bereits in das System integriert ist. Tatsächlich bestehen *Solar Stills* aus einem solarthermischen Kollektor mit integrierter HD-Einheit. *Solar Stills* sind daher in der Lage, autonom zu arbeiten und vollständig auf erneuerbarer Energie zu basieren. Außerdem benötigen sie keine Hilfsenergie oder chemische Vorbehandlung. Darüber hinaus sind sie in der Lage, bis an die Kristallisationsgrenzen von Salzwasser und darüber hinaus zu arbeiten und eignen sich daher gut für *Zero Liquid Discharge* (ZLD)-Anwendungen. Somit kann man sagen, dass *Solar Stills* eine frühe Form der nachhaltigen Entsalzung sind.

Aufgrund dieser Vorteile und des sehr einfachen Aufbaus, aber dennoch komplexer Wärme- und Stoffübertragungsmechanismen, hat sich seit den 1950er Jahren eine riesige *Solar Still* Community entwickelt, die hauptsächlich in Wissenschaft und Entwicklungshilfe tätig ist [2]. Nach der Erfahrung des Autors ist eine der ersten Ideen, die Studenten normalerweise haben, wenn sie gebeten werden, ein Entsalzungssystem auf der Grundlage erneuerbarer Energien zu entwerfen, das auf Entwicklungsländer abzielt, ein Solardestillierapparat [5]. Angesichts dieser Tatsachen und der großen Community, die an und mit *Solar Stills* arbeitet, haben sich die Autoren entschlossen, dieser Technik einen eigenen Artikel zu widmen. Da Solar-Destillierapparate unter einigen schwerwiegenden Nachteilen in der Energie- und Kondensationseffizienz leiden, wird gezeigt, dass HD eine konsequente Weiterentwicklung der Grundform von Solardestillierapparaten ist.

Trennungsprinzip

Ähnlich wie alle HD-bezogenen Prozesse, einschließlich der Membrandestillation (MD), imitieren *Solar Stills* den natürlichen Regenzyklus in einer künstlichen Umgebung. Im natürlichen Regenkreislauf verdunstet nur reines Wasser von der Meeresoberfläche, während die Salzionen im Meerwasser verbleiben. Die Trennung von reinem Wasser und Salz beruht auf einem wesentlich niedrigeren Dampfdruck von Salz im Vergleich zu Wasser, siehe auch Abschnitt 4. Daher verdampft bei einer bestimmten Temperatur reines Wasser, während die Salzionen in der flüssigen Sole gelöst bleiben. *Solar Stills* nutzen das Prinzip der Verdunstung von reinem Wasser von der Oberfläche eines Salzwasserreservoirs und der anschließenden Kondensation des reinen Wasserdampfes am Deckel des Apparates.

Antriebskraft und „Auslöser“

Der grundlegende Treiber von Solar-Destillierapparaten ist die Feststellung einer Differenz zwischen (1.) dem Partialdampfdruck von Wasser im Speiswasserbehälter, (2.) dem Partialdampfdruck von Wasserdampf in der Luft innerhalb des Solar-Destillierapparates und (3.) dem Sättigungsdampfdruck des Kondensats auf der transparenten Abdeckung. Da der Dampfdruck eine Exponentialfunktion der Temperatur ist, erfolgt dies durch den Aufbau einer Temperaturdifferenz zwischen dem Speiswasser und der transparenten Abdeckung.

Abbildung 1 veranschaulicht das Grundprinzip von *Solar Stills*. Der Grundaufbau von *Solar Stills* ist sehr ähnlich zu solarthermischen Kollektoren: Die erforderliche Temperaturdifferenz wird aufgebaut, indem die Sonneneinstrahlung am Boden des Speiswasserbeckens absorbiert und dadurch das Speiswasser erwärmt wird [6-8]. Daher kann die Erwärmung als Hauptauslöser für den gewünschten Stoffaustausch von reinem Wasser in Solar-Destillierapparaten identifiziert werden.

Da alle *Solar Stills* mit feuchter Luft aus der Umgebung gefüllt sind, können sie als diffusionsgetriebene Verdunstungssysteme klassifiziert werden. Dies offenbart jedoch ein weiteres Beispiel für Inkonsistenz in der technischen Nomenklatur. Der Begriff „*Still*“ ist meist eine Kurzform von „*Distiller*“ und beschreibt eine *Solar Still* als Destillationsapparat, der mit Solarenergie betrieben wird. Unter Einbeziehung eines Verdampfungsprozesses ist die Anwendung des Begriffs „Destillation“ wissenschaftlich ungenau.

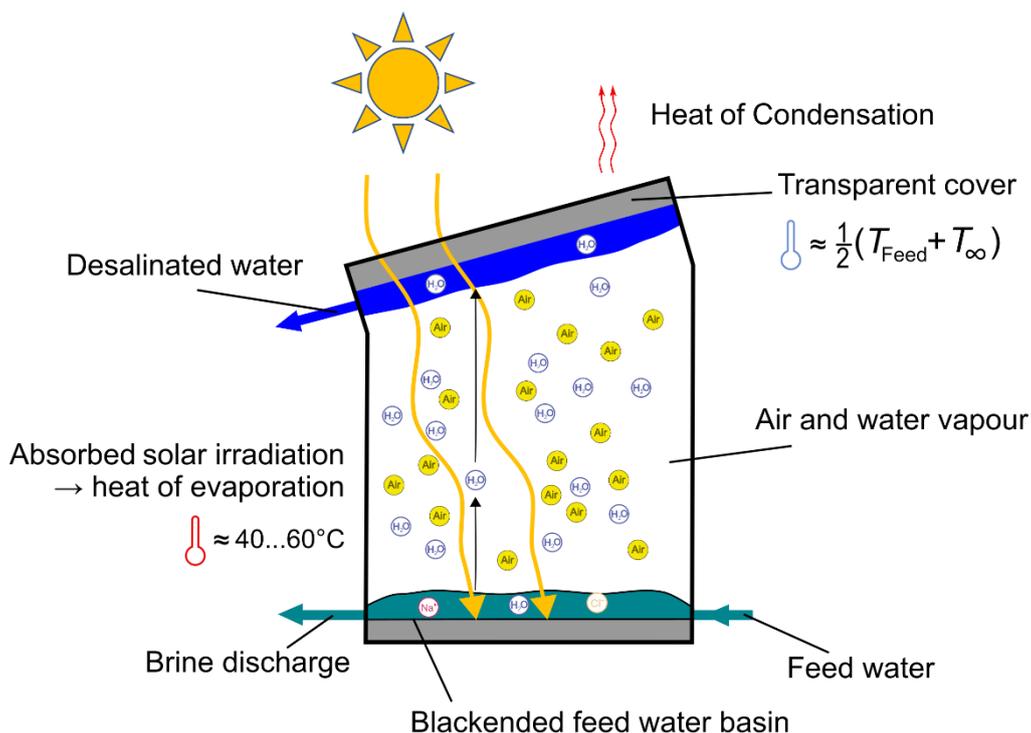


Abbildung 1. Prinzip des Wasserstofftransports in einer *Solar Stills* - Anlage

In einer klassischen Solar-Destille wird die Sonnenstrahlung durch Transmission durch die transparente Glasabdeckung und das Speiswasser letztendlich durch Absorption am Boden des Speiswasserbeckens eingefangen. Die aufgenommene Sonnenenergie wird zur Erwärmung des Speiswassers und damit zur Bereitstellung der Verdunstungswärme und zur Herstellung einer Temperaturdifferenz zwischen Speiswasser und transparenter Abdeckung verwendet. Als grobe Größenordnung liegt die Temperatur der transparenten

Abdeckung etwas höher als der Mittelwert aus Speisewasser- und Umgebungstemperatur [9-11].

An der Oberfläche des Speisewasserbehälters werden Wassermoleküle an die Luft abgegeben, wo sie als reiner Wasserdampf erscheinen (Verdunstung). In einem HD-System würde dieser Teil dem „Luftbefeuchter“ entsprechen.

Einer der entscheidenden Punkte des Prozesses ist es, die Temperatur der transparenten Abdeckung unter der Taupunkttemperatur der feuchten Luft in der Solar-Destille zu halten. Je niedriger die Deckeltemperatur, desto höher der Kondensat-Massenstrom. Beim Kontakt mit der relativ kalten Abdeckung wird die angrenzende feuchte Luft gesättigt und es beginnen sich im Inneren Kondensat-Tröpfchen zu bilden. Je nach Kondensations-Massenstrom koagulieren die Tröpfchen und bilden einen Kondensat-Film, der als entsalztes Wasser verwendet werden kann. In einer entsprechenden HD-Anlage würde die transparente Abdeckung die Rolle des „Entfeuchters“ oder „Kondensators“ übernehmen.

Die Kondensationswärme wird an die transparente Abdeckung abgegeben, die sie an die Umgebung abgibt. Anders als bei HD kann es nicht zur Vorwärmung des Speisewassers zurückgewonnen werden. Es ist wichtig zu wissen, dass der Massenstrom reiner Wassermoleküle immer dem Gradienten von hohem zu niedrigem Dampfdruck folgt. Somit treibt die Dampfdruckdifferenz oder mit anderen Worten der Temperaturgradient den Nettowasserfluss von der Speisewasseroberfläche zur feuchten Luft und von der feuchten Luft zur Oberfläche des Kondensats auf der Abdeckung.

Neben der Temperatur ist der Partialdampfdruck von Wasser in wässrigen Lösungen auch eine Funktion des Salzgehalts. Eine Erhöhung des Salzgehalts bedeutet eine Verringerung der Wasserkonzentration in der Lösung und damit eine Verringerung des Wasserdampfpartialdrucks (Raoult'sches Gesetz, siehe Anhang 1). Besonders in Anwendungen mit hohem Salzgehalt, z. B. in *Zero Liquid Discharge* (ZLD), muss der temperaturbedingte Dampfdruckanstieg die salzbedingte Dampfdruckminderung überwinden, was hohe Betriebstemperaturen des Speisewassers erfordert. Der nutzbare Solarstrom in *Solar Stills* zeichnet sich jedoch durch ihren solarthermischen Kollektorwirkungsgrad aus. Der Kollektorwirkungsgrad ist eine negative lineare Funktion der Differenz zwischen Speisewasser- und Umgebungstemperatur dividiert durch die solare Einstrahlungsleistung [9]. Mit anderen Worten, bei höheren Speisewassertemperaturen, die aufgrund eines höheren Speisesalzgehalts erforderlich sind, sinkt der Kollektorwirkungsgrad und damit die Frischwasserleistung.

Verfahren

In der Literatur wird über eine große Vielfalt von *Solar-Still* - Konfigurationen berichtet [3, 6-8, 12]. Abbildung 2 zeigt exemplarisch die einfachste *Solar-Still* - Konfiguration.

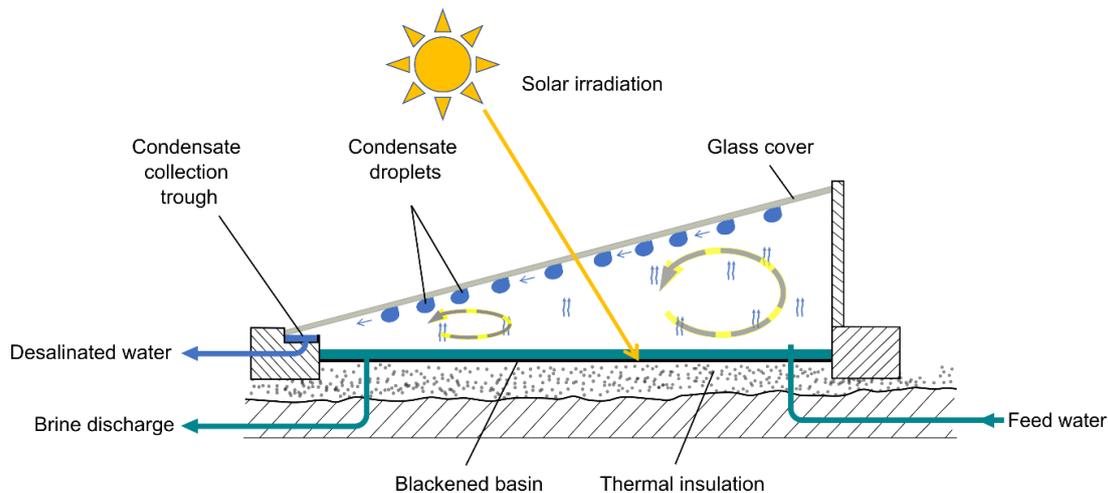


Abbildung 2. Verfahrensschema einer *Solar Stills* – Anlage

Nach Transmission durch die transparente Abdeckung und das Speisewasser wird die Sonnenstrahlung am Boden des Speisewasserbeckens absorbiert. Durch Konvektion wird die aufgenommene Wärme an das Speisewasser abgegeben und erwärmt dieses auf Top Soletemperaturen (TBT) von 40° C bis 60° C [7, 13]. Dies geschieht, um die erforderliche Temperaturdifferenz und damit die treibende Dampfdruckdifferenz zwischen Zufuhr, feuchter Luft und Kondensat herzustellen und die immense Verdampfungswärme bereitzustellen. Das Speisewasser kann kontinuierlich oder chargenweise in das Becken gepumpt werden. In der einfachsten Konfiguration kann es manuell in das Becken eingefüllt werden. [4]

Einer der Hauptnachteile in der Energieeffizienz von *Solar Stills* ist, dass standardmäßige selektive Absorber-Materialien nicht mit dem korrosiven Speisewasser kompatibel sind. Selektive Absorber, wie sie in standardmäßigen solarthermischen Kollektoren verwendet werden, bieten ein hohes Absorptionsvermögen im kurzwelligigen Spektrum der Sonneneinstrahlung und ein niedriges Emissionsvermögen im langwelligigen Bereich der Wärmestrahlung. Als Strahlungsfalle reduzieren diese Materialien Wärmestrahlungswärmeverluste und ermöglichen einen hohen Wirkungsgrad auch bei hohen Absorber-Temperaturen [9, 11]. Um diesen Nachteil zu minimieren, kann Verpackungsmaterial direkt in das Speisewasserbecken gegeben werden. Dadurch kann eine volumetrische Absorption der Sonnenstrahlung im Speisewasser erreicht und eine selektive Strahlungscharakteristik zumindest nachgebildet werden. Für den vereinfachten Einsatz in abgelegenen Gebieten wurde Aktivkohle als Füllmaterial vorgeschlagen [14], während für fortschrittlichere Systeme geschwärztes Filterpapier oder sogar Nanopartikel untersucht werden [15].

Ein weiterer Nachteil ist die lange morgendliche Anlaufzeit aufgrund der hohen thermischen Trägheit des Speisewassers im Becken. Als mögliche Verbesserungen wurde der Einsatz poröser Absorber (z. B. geschwärzte Gewebe oder Vliese) vorgeschlagen, die minimale Speisewassermengen durch Kapillarkräfte transportieren [7, 15-16]. Als willkommener Nebeneffekt bieten einige poröse Absorber auch selektive Strahlungseigenschaften [9, 16]. Andere Ansätze liegen in der Installation von Speisewassertrögen oder minimierten Becken mit reduzierter thermischer Trägheit [12, 17].

In der Solar-Destille kommt die warme Speisewasseroberfläche mit der relativ kalten und damit trockenen Luft in Kontakt. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen und Wasserdampfpartialdrücke zwischen Speisewasseroberfläche und Luft findet Verdunstung und fühlbare Wärmeübertragung statt. Sowohl die Temperatur als auch die Luftfeuchtigkeit steigen. Daher nimmt seine Dichte ab. Durch die so entstehenden Auftriebskräfte (freie Konvektion) steigt die Luft auf und trifft auf die Deckplatte.

Die Deckplatte ist meist als Glasscheibe ausgeführt, manchmal z. B. in Notfallsystemen auch als Kunststoffolie [18]. Im Idealfall besteht die Glasplatte aus Solar-Glas, das gegenüber herkömmlichem Float-Glas eine um 5 % höhere Transmission aufweist [11]. Sehr selten besteht es aus dem teureren Acryl-Glas oder Polycarbonat, die robust sind und zudem eine hohe Durchlässigkeit bieten. Dies wird mit einer geringeren Wärmeleitfähigkeit erkauft, was zu höheren Glastemperaturen und einer geringeren Kondensationsrate führt [11, 19].

Luftfeuchtigkeit - das ist der Wasserdampf in der Luft - kondensiert an der Innenseite der Glasabdeckung und gibt die Kondensationswärme ab, die nicht zurückgewonnen werden kann. Zusammen mit der absorbierten Sonnenstrahlung trägt dies zur Aufheizung der Glasscheibe bei, erhöht die Glasscheibentemperatur und drosselt somit die Kondensationsrate, da die Temperatur- und Dampfdruckdifferenz zwischen Speisewasser und Glas abnimmt. Nach Erreichen eines thermischen Gleichgewichts bei einer etwas über dem Mittelwert zwischen Speisewasser- und Umgebungstemperatur liegenden Temperatur wird die Kondensationswärme an die Umgebung abgegeben. Die feuchte Luft wird abgekühlt und vom Wasserdampf abgereichert. Dadurch wird sie dichter und erzeugt einen Abtrieb, der zusätzlich zum Aufbau eines freien Konvektionswirbels zwischen Speisewasseroberfläche und Deckscheibe beiträgt.

Neben der unerwünschten Erwärmung der Glasplatte durch Absorptions- und Kondensationswärme verringert die Bildung von Kondensat-Tropfen und in geringerem Maße auch ein Kondensat-Film die optische Durchlässigkeit der Glasabdeckung und damit die verfügbare Solarthermie-Leistung und den thermischen Wirkungsgrad.

Das Kondensat läuft an der Innenseite der Glasplatte herunter und wird als Produktwasser gesammelt. Um den Sammelvorgang zu optimieren, wird ein Neigungswinkel der Glasplatte von ca. 30° empfohlen. Einerseits muss der Neigungswinkel entsprechend der Sonneneinstrahlung optimiert werden, andererseits darf der Winkel nicht zu flach werden, um ein Zurücktropfen von Kondensat in das Speisewasserbecken zu verhindern [7, 12-13].

Nutzungsmotivation

Solar-Destillierapparate sind die äußerst robuste Technik, bei der jede Art von wässriger Lösung mit einem Dampfdruck der Lösungsmittel, der niedriger als der von reinem Wasser ist, behandelt werden kann. Wie bei HD ist die Skalierung ein kleines Problem und es werden keine Chemikalien für den Betrieb einer Solar Destille benötigt. Speisewasser muss nicht einmal gefiltert werden [4]. *Solar Stills* stellen eines der wenigen Entsalzungsverfahren dar, die für *Zero Liquid Discharge* (ZLD)-Anwendungen geeignet sind, auch wenn die Ausbeute stark unter steigenden Salzkonzentrationen im Speisewasser leidet [20]. Wie bereits beschrieben, arbeiten *Solar Stills* zu 100 % autark und benötigen nur ein Minimum an Wartung wie z. B. eine regelmäßige Reinigung. Sie werden automatisch mit 100 % Solarenergie betrieben und sind somit absolut nachhaltig.

Aufgrund der eingeschränkten Wärmerückgewinnung und der unerwünschten Aufheizung der transparenten Kondensatoroberfläche durch Sonnenabsorption und freigesetzter Kondensationswärme liegt der Hauptnachteil von Solar Destillierapparaten jedoch in ihrem geringen energetischen Wirkungsgrad und der daraus resultierenden geringen spezifischen Leistung von 1 auf 5 Liter pro Tag und m^2 Kollektorfläche [8, 13]. Dies führt zu hohen spezifischen Investitionskosten und einem großen Flächenverbrauch.

Die Ansätze zur Verbesserung der Leistung von *Solar Stills* sind vielfältig und der Kürze halber können hier nur einige Beispiele genannt werden: Die Optimierung der solaren Stromversorgung führte zu vielfältigen Ansätzen bei Neigungswinkeln und Formen der Glasabdeckung [12, 15]. Die Optimierung der Speisewasserversorgung durch Minimierung der thermischen Trägheit wurde bereits oben diskutiert. Ganz im Gegensatz zu diesem Ansatz untersuchen einige Forscher Methoden, um die Sonnenenergie des Tages für einen längeren nächtlichen Betrieb zu speichern. Die Forschung zur thermischen Speicherintegration zielt auf Latent-Wärmespeicher (PCM) [7, 15, 21].

Eine andere Möglichkeit wäre, die transparente Abdeckung aktiv zu kühlen [22]. Dies führt jedoch neben höherem Anlagenaufwand und eingeschränkten Möglichkeiten zur Rückgewinnung der Kondensationswärme zu Problemen mit Kühlwasserverbrauch und *Biofouling*, das die Transmissivität der Frontplatte gefährdet [8, 22].

Weitere Ideen zielen darauf ab, externe, aktiv gekühlte Kondensatoren zu installieren, um sowohl den optischen Kollektorwirkungsgrad zu verbessern als auch hohe Temperaturunterschiede zwischen Speisewasser und Kondensator aufrechtzuerhalten. In die gleiche Richtung geht die Idee, externe Sonnenkollektoren zur Erwärmung des Speisewassers zu installieren. Ein weiterer Ansatz, der immer hilft, den spezifischen Energieverbrauch (SEC) zu reduzieren, ist die mehrstufige Reihenschaltung mehrerer *Solar Stills*. All diese Ansätze werden jedoch mit einer viel höheren Komplexität erkauft [7-8, 15, 19].

Darüber hinaus wird die Weiterentwicklung hin zu HD-Systemen deutlich: Das klassische HD verfügt sowohl über einen separaten, optimierten Befeuchter und einen aktiv gekühlten Kondensator als auch über eine externe (solare) Wärmeversorgung, siehe Hauptartikel zu HD in Abschnitt 4.2.1.

Zahlreiche Versuche zur Kommerzialisierung von *Solar Stills* wurden unternommen, hauptsächlich in Richtung NGOs und Entwicklungshilfe. In diesem Zusammenhang muss der berühmte *Watercone*[™] [23-24] erwähnt werden, der neben seinen Entsalzungseigenschaften auch eine bekannte Designikone ist. Mit der *Rosendahl Solar Still* [13, 23] kam ein ausgereiftes System auf den Markt, das jedoch dem wachsenden Druck durch effektivere Entsalzungstechniken nicht standhielt.

Ungeachtet der Nachteile macht der Verzicht auf Wartungsbedarf sowie ihre Robustheit und ihr autonomer und nachhaltiger Betrieb *Solar Stills* zur idealen Wahl für sonnige, abgelegene Gebiete in Entwicklungsländern mit Bedarf an geringen Trinkwassermengen, d. h. kleine Gemeinden, Schulen usw..

Literaturhinweise: **Solar Stills**

- [1] Seifert, B.; Kroiss, A.; Spinnler, M.; Sattelmayer T. (2013). About the History of Humidification-Dehumidification Desalination Systems. Proceedings of the International Desalination Association (IDA) World Congress on Desalination and Water Reuse, Tianjin, China.
- [2] Birkett, J. D. (2012). The History of Desalination Before Large-Scale Use. Encyclopedia of Desalination and Water Resources (DESWARE), UNESCO Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). www.desware.net.
- [3] Sahota, L.; Tiwari, G.N. (2017). Advanced Solar Distillation Systems – Basic Principles, Thermal Modeling and Applications. 1st Edition, Springer Verlag, Berlin, ISBN: 978-981-10-4671-1.
- [4] Talbert, S.G.; Eibling, J.A.; Löf, O.G. (1970). Manual on Solar Distillation of Saline Water. Office of Saline Water R&D Report No. 546, National Technical Information Service, Springfield, USA.
- [5] Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich: The TUM Desalination Challenge 2016, www.desalchallenge.com/index.php/de/ (Accessed June 28, 2022)
- [6] Kaushal, A. (2010). Solar stills: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 14, Issue 1, pp. 446-453.
- [7] Saxena, A.; Cuce, E.; Kabeel, A.E.; Abdelgaied, M.; Goel, V. (2022). A thermodynamic review on solar stills. Solar Energy, vol. 237, pp. 377-413.
- [8] Arunkumar, T.; Raj, K.; Dsilva D.; Rufuss, W.; Denkenberger, D.; Tingting, G.; Xuan, L.; Velraj, R. (2019). A review of efficient high productivity solar stills. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 101, pp. 197-220.
- [9] Duffie, J.A.; Beckman, W.A. (2020). Solar Engineering of Thermal Processes. Photovoltaics and Wind, 5th Edition, Wiley & Sons Inc, Hoboken.
- [10] Kalogirou, S.A. (2014). Solar Energy Engineering – Processes and Systems. 2nd Edition, Academic Press, London, ISBN 9780123972705.
- [11] Spinnler, M.; Kroiss, A.; Heithorst, B. (2022). Solar Engineering. Lecture material, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [12] Rizzuti, L.; Ettouney, H.M.; Cipollina, A. (2007). Solar Desalination for the 21st Century, Springer Netherlands, ISBN 1402055072.
- [13] Aybar, H.O.; Egelioglu, F.; Atikol, U. (2005). An experimental study on an inclined solar water. Desalination 180, pp. 285–289.
- [14] Mertes, C. (2008). Desalination Markets, Proceedings of the DME-Seminar on Desalination and Renewable Energies, Solar Institut Jülich, Germany.
- [15] Mu, L.; Chen, L.; Lin, L.; Park, Y.H.; Wang, H.; Xu, P.; Kota, K.; Kuravi, S. (2021). An overview of solar still enhancement approaches for increased freshwater production rates from a thermal process perspective. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 150, October 2021, doi.org/10.1016/j.rser.2021.111458
- [16] Jobrane, M.; Kopmeier, A.; Kahn, A.; Cauchie, H.-M.; Kharroubi, A.; Penny, C. (2021) Internal and external improvements of wick type solar stills in different configurations for drinking water production– A review. Groundwater for Sustainable Development, vol. 12, doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100519.

- [17] Nougriaya, S.K.; Chopra, M.K.; Gupta, B.; Baredar, P. (2021). Stepped solar still: A review on designs analysis, *Materials Today. Proceedings*, vol. 46, Part 11, pp. 5647-5660.
- [18] Service, R.F. (2016). Solar still made of bubble wrap could purify water for the poor – New solar technology can also turn seawater into drinking water. *American Association for the Advancement of Science (AAAS)*. online on [science.org](https://www.science.org) (Accessed June 28, 2022).
- [19] Spinnler, M.; Seifert, B.; Kroiss, A.; Kiefer, F. (2022). Desalination. Lecture material, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [20] Kiefer, F.; Spinnler, M.; Sattelmayer, T. (2017). Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu einem hocheffizienten solarbetriebenen Klimatisierungsverfahren auf Basis flüssiger Sorbenzien – Solar Powered Air Conditioning Efficiency (SPACE), Final Project Report for Project Nr. 01DH13019 funded by the German Federal Ministry of Education and Research, Munich, Germany.
- [21] Thakur, V.; Kumar, N.; Kumar, S.; Kumar, N. (2022). A brief review to improve the efficiency of solar still using efficient phase change materials. online on *Materials Today: Proceedings*, ISSN 2214-7853.
- [22] Panchal, H.; Sadasivuni, K.K.; Israr, M.; Thakar, N. (2019). Various techniques to enhance distillate output of tubular solar still: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 9, doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100268.
- [23] Sun, Wind & Energy – The Platform for Renewable Energies, Desalination by means of wind and sun. online: www.sunwindenergy.com/system/files/swe_0702_032-037_desalination.pdf (Accessed June 28, 2022).
- [24] Watercone® – The Product, www.watercone.com/product.html (Accessed June 28, 2022)

4.2.3. Sprühverdampfung (SE) auch bekannt als Schnelle Sprühverdampfung (RSE)

Dr. Heike Glade

Die Sprühverdampfung (SE) kann zur Abtrennung von Wasser aus einer Salzlösung und Konzentration des Salzwassers zur Salzkristallisation verwendet werden. Salzhaltiges Wasser wird durch Sprühdüsen in kleine Tröpfchen zerkleinert und verdunstet dann bei atmosphärischem Druck in der Umgebungsluft. Das Wasser in den kleinen Tröpfchen kann vollständig verdampft werden, wobei feste Salze zurückbleiben, die von der Gasphase getrennt werden. Der von der Luft mitgerissene Wasserdampf kondensiert und das Kondensat wird gesammelt.

Bezogen auf das Patent „Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung in wässrigen Lösungen“ der U.S. Aquasonics Corporation, Albuquerque, USA (Patentdatum 09.10.2001) [1], meldete Aquasonics International, Albuquerque, USA, eine „Vorrichtung und Verfahren zur thermischen Entsalzung basierend auf Bildung und Verdampfung von Tröpfchen unter Druck“ (Patentdatum 2. März 2004) [2] zum Patent an und nannte das Verfahren *Rapid Spray Evaporation*. In den folgenden Jahren wurden Varianten des Sprühverdampfungsverfahrens erforscht und entwickelt.

Das Sprühverdampfungsverfahren ist im Prinzip ein Befeuchtungs-Entfeuchtungsverfahren (HD). Zusätzlich zum Abschnitt „Befeuchtung-Entfeuchtung (HD)“ widmet sich dieser vorliegende Extraabschnitt der Sprühverdampfung, da das Verfahren in erster Linie darauf abzielt, das Verhältnis von entsalztem Wasser zu Speisewasser zu verbessern und die Sole stark zu konzentrieren, um den Soleaustrag gegen Null zu reduzieren Flüssigkeitsentladung (ZLD).

Die Sprühverdampfung in Umgebungsluft bei atmosphärischem Druck ist nicht zu verwechseln mit einem Prozess, bei dem überhitztes Salzwasser mit Düsen in eine Entspannungskammer mit einem niedrigeren Druck als dem seiner Temperatur entsprechenden Sättigungsdampfdruck gesprüht wird und durch den plötzlichen Druck einer Entspannungsverdampfung unterzogen wird Reduktion, wie sie im *Direct Spray Distillation* (DSD)-Verfahren angewendet wird.

Antriebskraft und „Auslöser“

Wenn das Salzwasser mit Luft in Kontakt kommt und der Wasserdampfpartialdruck in der Luft niedriger ist als der seiner Temperatur entsprechende Sättigungsdampfdruck des Wassers, verdunstet das Wasser. Die für den Flüssig-Gas-Phasenwechsel erforderliche Verdampfungsenthalpie wird durch die erwärmte Luft oder durch das erwärmte Wasser oder durch beide geliefert.

Das System durchläuft einen Phasenübergang und strebt ein Phasengleichgewicht an. So werden Wasserpartikel (Moleküle) von einer Phase in die andere überführt, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Aus thermodynamischer Sicht nimmt die *Gibbs-Energie*, die von der Temperatur, dem Druck und der Anzahl der Teilchen jeder Komponente in den beiden Phasen abhängt, ab und das System bewegt sich in Richtung eines stabilen Zustands. Die *Gibbs-Energie* erreicht ihr Minimum im Gleichgewicht, d.h. die infinitesimale Änderung der *Gibbs-Energie* wird Null sein, was durch ein einheitliches chemisches Potential

gekennzeichnet ist. Partikel neigen dazu, sich von einem höheren zu einem niedrigeren chemischen Potential zu bewegen, da dies die *Gibbs-Energie* verringert. Der Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Phasen impliziert, dass der Druck und die Temperatur beider Phasen gleich sind und das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich ist. Die chemische Potentialdifferenz ist somit die treibende Kraft für den durch Erwärmung ausgelösten Partikeltransfer zwischen den Phasen (Auslöser) [3, 4].

Trennungsprinzip

Die Trennung von Wasser und Salz basiert auf dem großen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Salz. Wasser hat einen niedrigen Siedepunkt und kann leicht vom flüssigen in den gasförmigen Zustand mit hohem Dampfdruck übergehen, während Salz einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck hat und als nicht flüchtig gilt. Das Wasser geht von einem flüssigen Zustand in einen Dampfzustand über und hinterlässt die Salze. Die Gasphase besteht also aus Wasserdampf und Luft. Anschließend wird der Wasserdampf kondensiert und das Kondensat gesammelt. Daher stellt die selektive Verdampfung von Wasser aufgrund der großen Dampfdruckdifferenz zwischen Wasser und Salz das grundlegende Trennprinzip dar.

Verfahren

Ein Prozessschema des Sprühverdampfungsprozesses ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Salzwasser wird durch den kondensierenden Wasserdampf erhitzt. Anschließend wird das Salzwasser durch Sprühdüsen in kleine Tröpfchen zerkleinert und in eine Verdampfungskammer gesprüht. Umgebungsluft wird durch eine externe Heizquelle erwärmt und durch ein Luftgebläse in die Verdampfungskammer gefördert. Ist der Wasserdampfpartialdruck in der Luft kleiner als der seiner Temperatur entsprechende Sättigungsdampfdruck des Wassers, verdunstet das Wasser. Die kleinen Tröpfchen stellen eine große Phasengrenzfläche für Wärme- und Stoffübertragung bereit.

Beim Verdunsten des Wassers steigen die Konzentrationen der gelösten Salze in den Tröpfchen und die Löslichkeitsgrenzen können überschritten werden. Dadurch können die Salze ausfallen und es entsteht ein Salzbrei, der vom Wasserdampf getrennt werden muss. Das Gemisch aus suspendierten Feststoffen und Wasserdampf wird filtriert, um die Salze zu entfernen und zu sammeln [2]. *Hou et al* [5] beschrieben auch, dass das Wasser in den kleinen Tröpfchen vollständig verdampft werden kann, wobei Salzpartikel zurückbleiben, die durch einen Zyklon abgeschieden werden, wie in Abbildung 1 gezeigt.

Der von der Luft mitgeführte Wasserdampf wird kondensiert und das Kondensat (entsalztes Wasser) gesammelt. Die Kondensations-Enthalpie wird auf das salzhaltige Speisewasser übertragen, das als Kühlwasser dient und vorgewärmt wird.

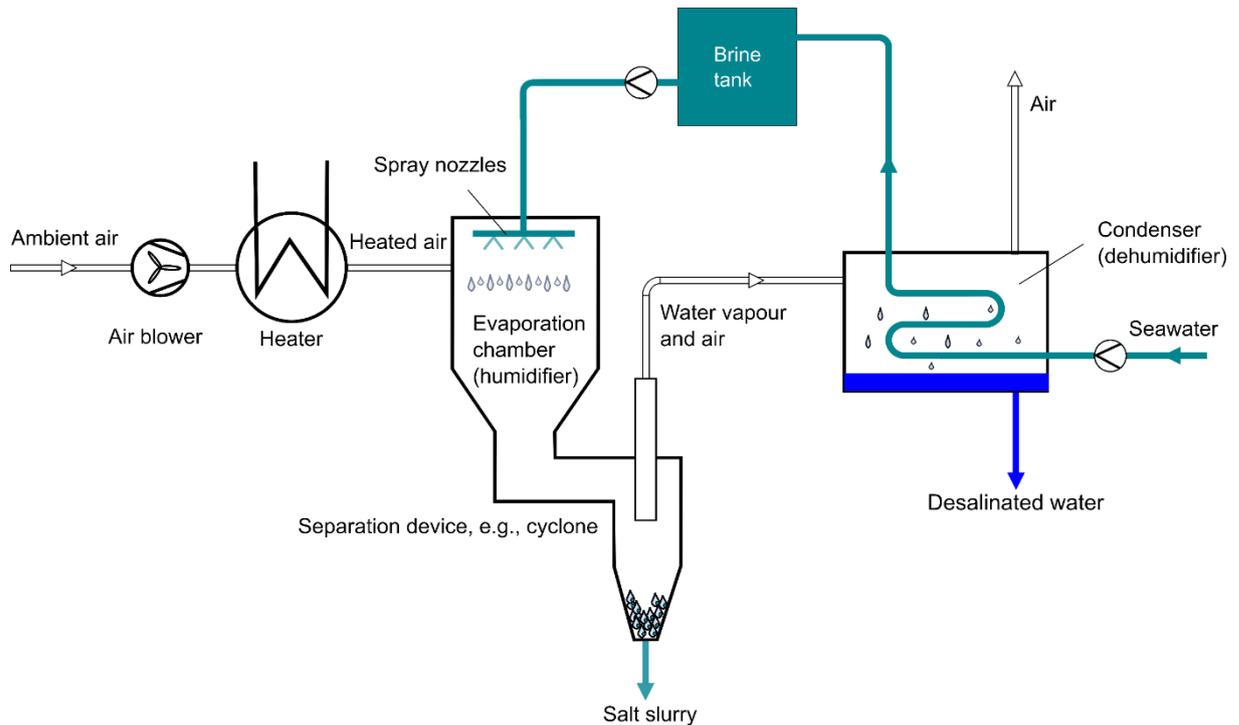


Abbildung 1. Verfahrensschema einer *Spray Evaporation* (basierend auf [5])

Anstatt die Umgebungsluft zu erhitzen, wie in Abbildung 1 gezeigt, kann das Salzwasser durch die externe Heizquelle erhitzt werden, bevor es in die Verdampfungskammer gesprüht wird. Je nach Zustand der Luft und des in die Verdampfungskammer eintretenden Salzwassers wird die für den Flüssig-Gas-Phasenwechsel erforderliche Verdampfungs-Enthalpie von der Luft oder vom Wasser oder von beiden geliefert.

Zur Zerstäubung des Speisewassers werden Einstoffdüsen [2] und Zweistoffdüsen mit Druckluft [5] beschrieben. *Hou et al.* [5] verwendete eine wassergekühlte Düse, um eine Kesselsteinbildung in der Düse zu verhindern.

Nutzungsmotivation

Alle Sprühverdampfungsanlagen sind noch Labor- oder Pilotanlagen. Der für das Sprühverdampfungsverfahren geltend gemachte Vorteil besteht darin, dass ein hohes Verhältnis von entsalztem Wasser zu Speisewasser (d. h. Rückgewinnungsverhältnis) von über 90 % erreicht werden [2, 5] und somit das Solevolumen reduziert werden kann, was zu geringeren Umweltauswirkungen der Soleeinleitung und zu einer Reduzierung der Entsalzungskosten führt, insbesondere wenn das Salz ein rentables Nebenprodukt ist [5]. Es wird vorgeschlagen, das Sprühverdampfungsverfahren mit anderen herkömmlichen Entsalzungsverfahren zu kombinieren, um das Rückgewinnungsverhältnis zu verbessern und den Soleaustrag zu reduzieren.

Weiterhin kann als thermische Energiequelle „minderwertige“ oder „Abwärme“ auf niedrigem Temperaturniveau genutzt werden. Ein besonderer Vorteil ist somit die Möglichkeit, SE-Prozesse mit Sonneneinstrahlung oder Abwärme anzutreiben.

Literaturhinweise: ***Spray Evaporation***

- [1] U.S. Aquasonics Corporation, Albuquerque, USA (2001). Method for solid-liquid separation in water-based solutions. US Patent, No. 6299735B1, date of patent Oct. 9, 2001.
- [2] Aquasonics International, Albuquerque, USA (2004). Apparatus and method for thermal desalination based on pressurized formation and evaporation of droplets. US Patent, No. US 6699369B1, date of patent March 2, 2004.
- [3] Job, G.; Herrmann, F. (2006). Chemical potential – a quantity in search of recognition. European Journal of Physics, vol. 27, pp. 353-371.
- [4] Baehr, H.D.; Kabelac, S. (2016). Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen. 16th ed., Springer Vieweg, Berlin.
- [5] Hou, J.; Cheng, H.; Wang, D.; Gao, X.; Gao, C. (2010). Experimental investigation of low temperature distillation coupled with spray evaporation. Desalination, vol. 258, pp. 5-11.

4.2.4. Membrandestillation (MD)

Dr. Markus Spinnler

Trennungsprinzip

Die Membrandestillation (MD) ahmt den natürlichen Regenkreislauf in einer künstlichen Umgebung nach. Im natürlichen Regenkreislauf verdunstet nur reines Wasser von der Meeresoberfläche, während die Salzionen im Meerwasser verbleiben. Die Trennung von reinem Wasser und Salz beruht auf einem wesentlich niedrigeren Dampfdruck von Salz im Vergleich zu Wasser, siehe Anhang 1. Somit wird bei einer bestimmten Temperatur reines Wasser verdampfen, während die Salzionen in der flüssigen Sole gelöst bleiben.

MD-Systeme nutzen das Prinzip der Verdampfung von reinem Wasser in einem Zufuhrkanal, die Diffusion von Wasserdampf durch eine poröse Membran und die anschließende Kondensation des Wasserdampfs an einem Kondensator [1-3]. Die Rolle der MD-Membran besteht darin, den Zufuhrkanal einzudämmen und zu stabilisieren. Aufgrund ihrer Offenporigkeit bietet sie eine freie Verdunstungsoberfläche, ist aber nicht selbst an diesem Trennprozess beteiligt [4].

Antriebskraft und „Auslöser“

Der grundlegende Treiber von MD-Systemen ist der Aufbau einer Partialdampfdruckdifferenz zwischen dem Wasser im salzhaltigen Speisewasser, dem Wasserdampf in der angrenzenden Luft, d. h. in den Membranporen, und dem Sättigungsdampfdruck des Kondensats. Da der Dampfdruck eine Exponentialfunktion der Temperatur ist, werden die erforderlichen Dampfdruckunterschiede durch den Aufbau einer Temperaturdifferenz zwischen dem Zufuhrkanal und dem Kondensator hergestellt. Dies geschieht meist durch Erwärmung des Speisewassers selbst, manchmal auch durch Erwärmung des Zufuhrkanals. Daher kann die Erwärmung als Hauptinitiator für das Antreiben von MD-Prozessen identifiziert werden.

Anders als bei verdampfungsbasierten Techniken verdampft eine große Mehrheit der MD-Systeme Wasser zu feuchter Luft. Daher wird MD als reiner Verdampfungsprozess klassifiziert. Eine Ausnahme ist Vakuum-MD (VMD), bei dem es sich um einen Verdampfungsprozess handelt. Im vorliegenden Klassifikationsansatz wird VMD daher als eigenständige Entsalzungstechnik eingereicht.

Verfahren

Abbildung 1 veranschaulicht das Grundprinzip eines Luftspalt-MD-Systems (AGMD). In einer AGMD-Zelle fließt Speisewasser durch einen Kanal mit einer festen, nicht durchlässigen Begrenzung auf der linken Seite und einer porösen, hydrophoben MD-Membran auf der rechten Seite. Dadurch wird das flüssige Speisewasser im Zufuhrkanal zurückgehalten. Die durch die luftgefüllten Membranporen gebildeten Hohlräume bieten eine freie Verdunstungsfläche. Daher tritt nur Wasserdampf durch die Poren und somit durch die Membran hindurch. Beim MD wird der Zufuhrkanal oder das Speisewasser selbst beheizt, um die erforderliche Temperatur und damit Dampfdruckdifferenz zwischen Speisewasser und Kondensat

einzustellen. Außerdem liefert die Heizung die notwendige Verdampfungswärme. Ähnlich wie bei HD-Systemen kann die Top-Soletemperatur (TBT) bis zu 85° C betragen.

Durch die Poren der Membran gibt der Zufuhrkanal reine Wassermoleküle aus dem Speisewasser an die feuchte Luft in den Poren ab. Aufgrund des Dampfdruck-, Temperatur- und Konzentrationsgefälles diffundiert der Wasserdampf durch Poren und Luftspalt und erreicht die Kondensatoroberfläche.

Hier wird die warme, feuchte Luft auf Temperaturen unterhalb der Taupunkttemperatur heruntergekühlt. Dadurch kondensieren die Wasserdampfmoleküle und das Kondensat wird in einem Kondensat-Film festgehalten. Die Kondensationswärme wird freigesetzt und kann zur Vorwärmung des Speisewassers zurückgewonnen werden. Dabei ist zu beachten, dass der Massenstrom der reinen Wassermoleküle immer dem Gradienten von hohem zu niedrigem Dampfdruck oder mit anderen Worten von hoher Temperatur im Speisewasser zu niedriger Temperatur im Kondensat folgt. Zusätzlich ist zu beachten, dass das Kondensat bei MD - wie bei der Umkehrosmose (RO) - üblicherweise als „Permeat“ bezeichnet wird. Obwohl MD hauptsächlich ein thermisch getriebener Prozess ist, basiert die MD-Nomenklatur auf Membransystemen.

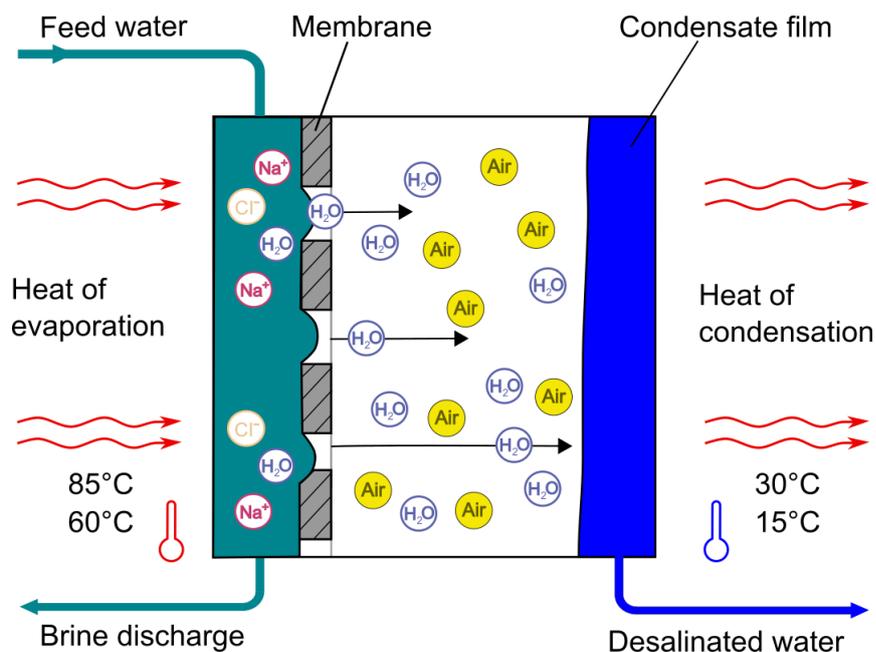


Abbildung 1. Prinzip des Stoffaustausches von Wasser in AGMD-Systemen mit Luft als Trägermedium.

Neben der Temperatur ist der Partialdampfdruck von Wasser in wässrigen Lösungen auch eine Funktion des Salzgehalts. Eine Erhöhung des Salzgehalts bedeutet eine Verringerung der Wasserkonzentration in der Lösung und damit eine Verringerung des Partialdampfdrucks von Wasser. Insbesondere in Anwendungen mit hohem Salzgehalt, zum Beispiel in *Zero Liquid Discharge* (ZLD)-Anwendungen, muss der temperaturinduzierte Dampfdruckanstieg die salzgehaltsinduzierte Dampfdruckreduzierung überwinden, was hohe Betriebstemperaturen des Speisewassers erfordert. Mit zunehmendem Salzgehalt führt dies zu einem steigenden spezifischen Energieverbrauch (SEC).

Bisher ähneln die grundlegenden Mechanismen dem Befeuchtungs-Entfeuchtungs-Prozess (HD). Der Hauptunterschied besteht darin, dass HD-Wasserdampf von einer freien Oberfläche - dem flüssigen Speisewasserfilm im Befeuchter - verdunstet, während MD von einer Oberfläche verdunstet, die durch die poröse Membran fixiert ist.

Einer der Hauptvorteile von MD gegenüber HD liegt jedoch in den thermodynamischen Einschränkungen von Austauschern, die sowohl Wärme- als auch Stoffübertragung beinhalten. Bei HD würde der Befeuchter und bei MD der Zufuhrkanal mit poröser Membran einen solchen Wärme- und Stoffaustauscher darstellen. Das Ziel der Luftbefeuchtung ist es, feuchte Luft mit Wasserdampf anzureichern. Andererseits führt dies zu einem sehr instabilen Wärmekapazitätsfluss im Befeuchter und in der Folge zu erheblichen thermodynamischen Verlusten. Diese Verluste steigen mit zunehmender Temperaturdifferenz zwischen Speisewasser Ein- und Austritt. Eine Lösung zur Überwindung dieser Einschränkungen besteht darin, den Befeuchter mehrstufig zu betreiben, um diesen Temperaturunterschied zu verringern [5-6].

Bei HD kann dies auf Kosten hoher Anlagenkomplexität realisiert werden (z.B. [5, 7-9]), während bei MD die Lösung bereits Teil des Systems ist: Jede einzelne Pore einer MD-Membran bildet eine vollständige HD-Einheit mit infinitesimal Temperaturabfall des Speisewassers. Somit kann MD als *Mega-Multistage-HD-System* betrachtet werden. Dieser Vorteil gilt speziell für die Direktkontakt-Membrandestillation (DCMD), aber andere Nachteile von DCMD schränken den beschriebenen Effekt ein, siehe Beschreibung von Abbildung 2.

Um den flüssigen Wasserfilm auf der Zufuhrseite der Membran zu stabilisieren, ist es sehr wichtig, eine hydrophobe Membran zu verwenden. Die Hydrophobie verhindert, dass das Speisewasser in die Poren eindringt (= Membranbenetzung) und durch die Membran austritt. MD-Membranen haben eine Porengröße von 0,1 bis 0,45 Mikrometer und werden meist aus PTFE (Teflon), seltener aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) oder PP (Polypropylen) hergestellt. Für die meisten MD-Anwendungen können Ultrafiltrationsmembranen (UF) verwendet werden [10]. Unterbewusst hat ein Großteil der Leser fast täglich Zugriff auf MD-Membranen, da fast jeder mit den Segnungen wasserdichter und atmungsaktiver Stoffe für Outdoor-Bekleidung vertraut ist. MD-Membranen haben die gleichen Eigenschaften - sie weisen flüssiges Wasser ab (wasserdicht) und sind wasserdampfdurchlässig (atmungsaktiv). Tatsächlich tragen und tragen MD-Membranen die großen Markennamen, die auch in „Funktionstextilien“ zu finden sind [11].

In Abbildung 2 ist eine grobe Übersicht über vier verschiedene MD-Konfigurationen dargestellt [12]. Beim *Direct Contact MD* (DCMD) werden Speisewasser und Kondensat nur durch die luftgefüllten Membranporen getrennt. DCMD ist der einfachste Aufbau und würde theoretisch am wenigsten unter den oben beschriebenen thermodynamischen Verlusten leiden. Ihr Hauptproblem ist jedoch ein geringer thermischer Widerstand über der Trennschicht zwischen Zufuhr- und Permeatkanal. Dies führt zu einer Verringerung der Treibtemperatur- und damit des Dampfdruckgefälles. Durch die Einführung eines Luftspalts (AGMD), der eine Wärmedämmschicht bildet, werden diese Probleme auf Kosten einer höheren Membrankomplexität und Problemen mit nicht kondensierbaren Gasen (NCG) gelöst. Beim *Sweep Gas MD* (SGMD) wird anstelle von Luft ein getrocknetes gasförmiges Trägermedium verwendet. *Sweep Gas* bringt Vorteile beim Wärme- und Stofftransport, verursacht aber eine hohe Systemkomplexität. Daher wird SGMD hauptsächlich in speziellen Anwendungen wie der Abtrennung flüchtiger Komponenten eingesetzt [13]. In Vakuum-MD (VMD) können NCG-Probleme vermieden werden, was eine Optimierung der Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften ermöglicht. Die daraus resultierenden Vorteile erhöhen die Performance um ca. 30 %, allerdings erneut auf Kosten einer hohen Anlagenkomplexität [14].

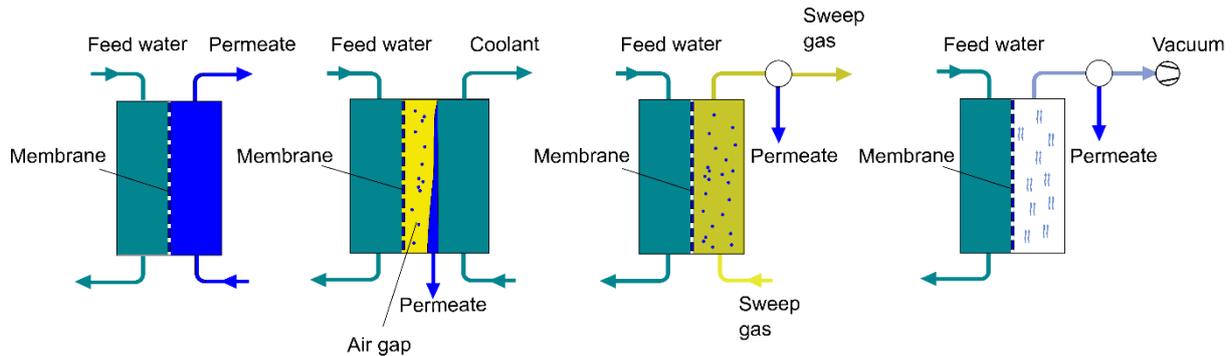


Abbildung 1. MD-Anordnungen (von links nach rechts) mit *Direct Contact MD (DCMD)*, *Air Gap MD (AGMD)*, *Sweep Gas MD (SGMD)*, *Vakuum MD (VMD)*. Übernommen aus [15]

Nutzungsmotivation

Ein wesentlicher Vorteil des MD-Verfahrens ist, dass es mit thermischer Energie auf niedrigem Temperaturniveau ($60^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$) betrieben werden kann. Ein besonderer Vorteil ist somit die Möglichkeit, MD-Prozesse mit Sonneneinstrahlung oder Abwärme anzutreiben. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die Robustheit gegenüber der Speisewasserqualität und die Eignung für *Zero Liquid Discharge (ZLD)*-Anwendungen, z.B. [16 - 17]. Die Anlagengrößen von MD-Anlagen sind relativ klein im Bereich von $1 - 50\text{ m}^3/\text{Tag}$ installierter Leistung, können aber modular auf bis zu $10.000\text{ m}^3/\text{Tag}$ erweitert werden [10]. Im Vergleich zu HD hat MD eine etwas höhere Performance Ratio PR und einen deutlich geringeren Platzbedarf, während HD-Anlagen in der Regel eine geringere Komplexität und eine höhere Toleranz gegenüber problematischen Speisewässern aufweisen. Stark abhängig von der Anlagenkonfiguration und ihren Betriebsparametern wurden PRs zwischen $\text{PR} = 1,8 \dots 8$ berichtet [16-18]. Da die Obergrenzen jedoch theoretisch festgelegt sind, wäre es realistischer, für eine kommerzielle MD-Anlage $\text{PR} = 4$ ($\text{SEC} = 160\text{ kWh} / \text{m}^3$) anzunehmen [15]. Bei MD ist der Einsatz von Chemikalien sehr begrenzt [17].

Literaturhinweise: **Membran-Destillation**

- [1] Alkhudhri, A.; Darwish, N.; Hilal, N. (2012). Membrane Distillation: A Comprehensive Review. *Desalination*, vol. 287, pp. 2-18.
- [2] Khayet, M.; Matsuura, T. (2011). *Membrane Distillation – Principles and Applications*. Elsevier, Amsterdam, Boston, ISBN 978-0-444-53126-1.
- [3] Lawson, K.W.; Lloyd, D.R. (1997). Membrane Distillation. *Journal of Membrane Science*, vol. 124, pp. 1-25.
- [4] Wang, Q., Li, N.; Bolto, B.; Hoang, M.; Xie, Z. (2016). Desalination by pervaporation: A review. *Desalination*, vol. 387, pp. 46-60.
- [5] Brendel, T. (2003). *Solare Meerwasserentsalzungsanlagen mit mehrstufiger Verdunstung*. Ph.D. thesis, Ruhr-Universität Bochum, Germany.
- [6] Polifke, W.; Kopitz, J. (2009). *Wärmeübertragung: Grundlagen, analytische und numerische Methoden*, 2nd Edition, Pearson Studium, Hallbergmoos.
- [7] Hodges, C.N.; Thompson, T.L.; Groh, J.E.; Sellers, W.D. (1964). The Utilization of Solar Energy in a Multiple-Effect Desalinization System. *Journal of Applied Science*, vol. 3, pp. 505-512.
- [8] Gradiant Corp., Technology Sheet – Carrier Gas Extraction, gradiant.com/technologies/carrier-gas-extraction (Accessed June 21,2022)
- [9] Terrawater GmbH, Technology Sheet, terrawater.de (Accessed June 24, 2022)
- [10] Dotremont, C.; Eykens, L. (2014). MD Membrane Development and Benchmark Study of Commercial and Semi-Commercial Membranes. DME-Seminar on Membrane Distillation, Freiburg, Germany.
- [11] GORE Tex, Technology Sheet, gore-tex.com (Accessed June 24, 2022)
- [12] Nikolaus, K. (2013). *Trink- und Reinstwassergewinnung mittels Membrandestillation*, Fortschrittsberichte TU Kaiserslautern, Germany.
- [13] Shirazi, M.M.A.; Kargari, A.; Tabatabaei, M.; Ismail, A.F.; Matsuura, T. (2014). Concentration of glycerol from dilute glycerol wastewater using sweeping gas membrane distillation, *Chemical Engineering and Processing. Process Intensification*, vol. 78, pp. 58-66.
- [14] Stephan, K. (1988) *Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-18075-3.
- [15] Koschikowski, J. (2011). *Entwicklung von energieautark arbeitenden Wasserentsalzungsanlagen auf Basis der Membrandestillation*. Fraunhofer Verlag, Freiburg/Brsg., ISBN 978-3-8396-0260-7.
- [16] Kiefer, F.; Schummer, F.; Präbst, A.; Spinnler, M.; Sattelmayer, T. (2015). Optimization of a multi-effect vacuum membrane distillation system for highly concentrated aqueous electrolyte solutions in liquid desiccant air conditioning and zero liquid discharge. *Proceedings Desalination for the Environment: Clean Water and Energy*, Rome, Italy.
- [17] Kiefer, F. (2020). *Multi-Effect Vacuum Membrane Distillation for High-Recovery Desalination*, Ph.D. thesis, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [18] Swaminathan, J.; Chung, H.W.; Warsinger, D.M.; Lienhard J.H. (2018). Energy efficiency of membrane distillation up to high salinity: Evaluating critical system size and optimal membrane thickness. *Applied Energy* vol. 211, pp. 715-734.

4.3. Selektive Kristallbildung

4.3.1. Gashydratentsalzung (GHD)

Detlev Taprogge

Die Gashydrat-Entsalzung ist eine Technik zur Trennung von Wasser und Salz durch

- Bildung einer Gashydrat-Aufschlämmung indem Salzwasser in direkten Kontakt mit einem Gashydrat bildenden Gas gebracht wird, und
- anschließende (spontane) Flüssig-zu-Fest-Phasenwechsel der Gashydrat-Aufschlämmung in Gashydrat (Clathrat) - Feststoffe, **initiiert durch Druckerhöhung** und
- anschließende physikalische Trennung (Waschen) von Gashydrat (Clathrat) Feststoffen aus Sole und
- anschließende Zersetzung von Gashydrat (Clathrat) - Feststoffen durch Phasenumwandlung in entsalztes Wasser und Clathrat-bildendes Gas durch Zufuhr von Wärme.

Bevor auf die Einzelheiten der Entsalzung durch Verwendung von Gashydraten (Clathraten) eingegangen wird, können einige einführende Bemerkungen zur Natur von Clathrathydraten hilfreich sein, um das Konzept der Entsalzung mittels Clathraten besser zu verstehen.

Der Begriff „*Clathrat*“ leitet sich vom lateinischen Wort „*clat(h)ratus*“ ab, was „mit Gitterstäben, Gitterwerk“ [1] oder „eingesperrt“ bedeutet. Allgemein definiert sind Clathrate „Einschlussverbindungen“, bei denen sich das „Gastmolekül“ in einem Käfig befindet, der durch das „Wirtsmolekül“ oder durch ein Gitter von Wirtsmolekülen gebildet wird“ [2-3].

Genauer gesagt sind Clathrate (oder Clathrathydrate oder Gashydrate bzw. Hydratclathrate) kristalline Verbindungen, in denen das käfigbildende Wirtsmolekül Wasser ist und das eingeschlossene Gastmolekül typischerweise Gas (oder eine Flüssigkeit) ist. Wassermoleküle stellen die Mehrheitskomponente dar, Gasmoleküle die Minderheitskomponente. Ohne die Unterstützung der eingeschlossenen Moleküle würde die Gitterstruktur von Hydratclathraten zu einer herkömmlichen Eiskristallstruktur oder flüssigem Wasser zusammenbrechen [2]. Abbildung 1 zeigt die Struktur einer Gashydratverbindung (Clathrat).

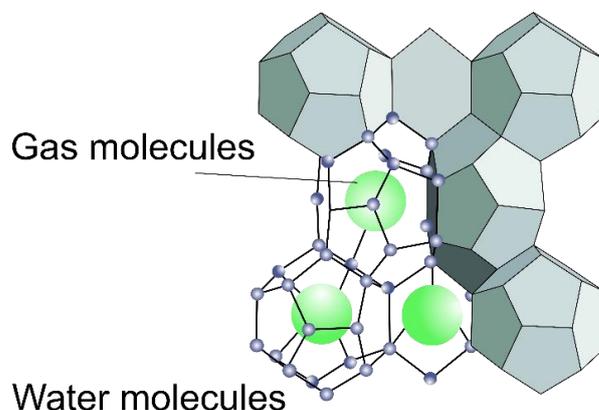


Abbildung 1. Gashydrat (Clathrate) -Struktur, Übernommen aus [4]

Wasserstoffbrückenbindungen sind der primäre Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen, während *Van-der-Waals-Kräfte* für die Stabilisierung der Gastmoleküle verantwortlich sind. Nach Besetzung einer ausreichenden Anzahl von Käfigen wird eine thermodynamisch stabile kristalline Einheitszellstruktur gebildet. Es ist jedoch zu beachten, dass Clathrathydrate keine „chemischen“ Verbindungen sind, da die „eingekapselten“ Gastmoleküle niemals an das Gitter gebunden sind [2, 5].

Clathrathydrate ähneln physikalisch Eis-ähnlichen Feststoffen, in denen kleine unpolare Moleküle (typischerweise Gasmoleküle) in Käfigen aus wasserstoffgebundenen, gefrorenen Wassermolekülen eingeschlossen sind. Auf Mol-Basis besteht Methangashydrat zu 85,7 % aus Wasser und zu 14,3 % aus Methan. Aufgrund des Vorhandenseins einer so großen Wassermenge in den Hydraten sind die physikalischen (d.h. Dichte, Brechungsindex) und thermischen (spezifische Wärme) Eigenschaften ähnlich wie Eis (mit einigen Ausnahmen) [6].

Wie in Abbildung 2 dargestellt, existieren Clathrathydrate in drei Arten von Kristallstrukturen, Typ I, Typ II und Typ H [2, 7]. Jede der Strukturen enthält käfigartige Unterstrukturen, die von Wassermolekülen und „*Enclathrat*“ - das Gastmolekül - gebildet werden [2, 8].

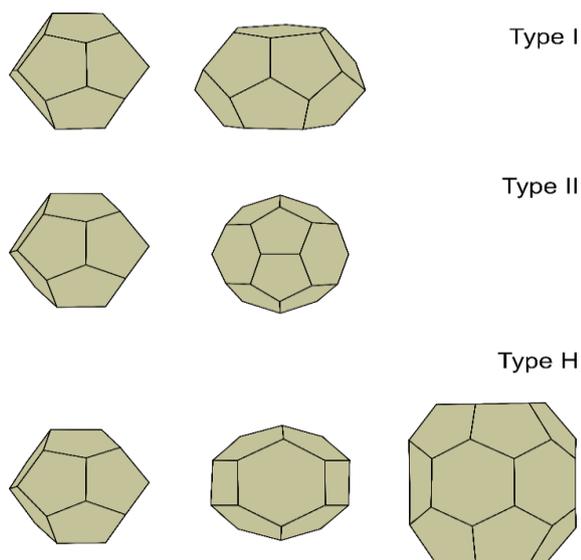


Abbildung 2. Kristalline Struktur unterschiedlicher Gashydrat (Clathrate) -Formen

Clathrate vom Typ I bestehen aus 48 Wassermolekülen, Clathrate vom Typ II aus 146 Wassermolekülen. Beide Arten bilden kleine und große Käfige. Typische Gäste, die Typ-I-Hydrate bilden, sind CO₂ in Kohlendioxid-Clathrat und CH₄ in Methan-Clathrat. Typ-II-Hydrate werden durch Gase wie O₂ und N₂ gebildet. Eine Clathrat-Zelle vom Typ H besteht aus 34 Wassermolekülen, die drei Arten von Käfigen bilden - zwei kleine Käfige unterschiedlichen Typs und einen "riesigen". Die Bildung von Typ H erfordert die Zusammenarbeit von zwei Gastgasen (groß und klein), um stabil zu sein. Es ist der große Hohlraum, der es Hydraten der Struktur H ermöglicht, in große Moleküle, z. C₄H₁₀ (Butan) oder Kohlenwasserstoffe helfen bei Vorhandensein anderer kleinerer Gase, die verbleibenden Hohlräume zu füllen und zu stützen [4, 8].

Gashydrate bilden sich spontan bei bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen, die vom hydratbildenden Gas abhängen [2, 7, 9]. Die Bildung und Zersetzung von Clathrathydraten sind Phasenübergänge, keine chemischen Reaktionen. Die detaillierten

Bildungs- und Abbaumechanismen von Clathraten auf molekularer Ebene sind jedoch noch nicht vollständig verstanden [10].

Zahlreiche niedermolekulare Gase (z.B. O₂, H₂, N₂, CO₂, CH₄, H₂S, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈) sind in der Lage, bei geeigneten Temperaturen und Drücken Hydrate zu bilden [2]. Typischerweise liegen die Temperaturen, bei denen Clathrathydrate stabil sind, leicht über dem Gefrierpunkt von Wasser, obwohl bestimmte Gastmoleküle Hydrate bei nahezu Umgebungstemperatur stabilisieren [2].

Um nun von den obigen einleitenden Kommentaren zu Clathraten zur Idee der Entsalzung von Salzwasser über Clathrate zu überbrücken, ist der konzeptionelle Hintergrund der Gashydrat-Entsalzung (GHD) der Gefrierentsalzung (FD) sehr ähnlich; zunächst erfolgt eine Phasenumwandlung in feste Clathrate, die anschließend wieder in gashydratbildendes Gas und entsalztes Wasser zerlegt werden. Die Abstoßung von Salzen, die als natürliches Phänomen bei der Umwandlung von Wasser in Eis auftritt, tritt auch bei der Bildung von Clathraten auf. Insbesondere die Idee, salzhaltiges Wasser bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt (oder sogar bei Umgebungstemperaturen) in stabile, eisähnliche Clathrat-Feststoffe umzuwandeln, ist eine überzeugende Idee, da sie die Möglichkeit bietet, die Kosten des Einfrierens im Vergleich zur herkömmlichen Eisbildung beim Einfrieren von Wasser zu senken.

Gleichzeitig sollte jedoch angemerkt werden, dass jedes Clathrat bildende Gas nur dann stabile Clathrat Bedingungen über der Gefrierpunkttemperatur erzeugt, wenn gleichzeitig für jedes Clathrat bildendes Gas ein spezifisches Druckniveau ausgeübt wird. Daher ist nur ein bestimmter Bereich von Temperatur-Druck-Kombinationen erforderlich, der für das einzelne Clathrat-Bildungsgas spezifisch ist, um stabile Clathrat-Bedingungen zu schaffen und aufrechtzuerhalten. Typischerweise bilden sich Gashydrate bei niedriger Temperatur (T), typischerweise $T < 20^\circ \text{C}$, und hohem Druck (P), typischerweise $P > 30 \text{ bar}$, Bedingungen. Beispielsweise sind die Hydratbildungsbedingungen (T und P), die für Propan (C₃H₈) und CO₂-Hydrat erforderlich sind, niedriger als die der meisten üblicherweise verwendeten Gastmoleküle zur Bildung von Hydraten [6]. Als weiteres Beispiel verfestigt sich bei 50 bar eine Methan-Wasser-Lösung bei etwa 8°C [11].

Antriebskraft und „Auslöser“

Was genau löst und treibt die Clathrat-Entsalzung an? Wie aus dem oben Gesagten abgeleitet werden kann, wird die Gashydratentsalzung durch die Erhöhung des Drucks initiiert, typischerweise, und in Abhängigkeit von dem speziellen Gashydrat bildenden Gas, Drücke $> 30 \text{ bar}$. Zu beachten ist, dass die Druckerhöhung gegebenenfalls mit einer Temperaturkorrektur (typischerweise Kühlung / Einfrieren) einhergehen muss, um die Temperatur auf ein Niveau einzustellen, das - für das spezifische Gashydratbildungsgas - die Stabilität der gebildeten Clathrate bei der gewählten Druckstufe sicherstellt.

Bei **Prozessinitiierung durch Druckerhöhung** vollzieht das Salzwasser, das mit einem bestimmten Gashydrat-Bildungsgas gemischt wurde, eine Phasenänderung von einer flüssigen Gashydrat-Aufschlämmung hin zu festen Gashydraten. Die **Druckerhöhung („Auslöser“)** muss dem System extern zugeführt werden. Die Druckerhöhung bringt das vorherrschende Gleichgewicht des Systems aus dem Gleichgewicht, und als Reaktion darauf strebt das System nach einem neuen Gleichgewicht zwischen flüssiger Aufschlämmung und fester Gashydratphase (eisähnliche Kristalle) an, indem bestimmte Moleküle des Systems eine Phasenüberleitung durchlaufen. Die treibende Kraft für die Übertragung von Molekülen

des Gashydratschlammes zwischen flüssiger Phase und fester Gashydratphase ist die **chemische Potentialdifferenz** (bzw. **Unterschied in der Gibbs-Energie**) aller beteiligten Moleküle in jeder Phase. Die *Gibbs-Energie*, die von Temperatur, Druck und Anzahl der Moleküle jeder Komponente in den beiden Phasen abhängt, nimmt ab, wenn sich das System in Richtung eines neuen stabilen Zustands bewegt. Die treibende Kraft des Prozesses hört auf, wenn die Gibbs-Energie im Gleichgewicht ihr Minimum erreicht.

Trennungsprinzip

Es liegt in der Natur aller Kristalle, dass Verunreinigungen aus den Kristallstrukturen während des Wachstums ausgeschlossen werden [12]. Genau wie die Gefrier-Entsalzung (FD) wird die Gashydrat-Entsalzung (GHD) durch ein Naturphänomen ermöglicht: Abstoßung von Fremdpartikeln (hier: Salzionen) bei Bildung von Eis ähnlichen Clathrat-Festkörpern [7,12]. Wie oben erwähnt, ähneln Clathrate aufgrund ihres dominierenden Wassergehalts physikalisch Eiskristallen. Ähnlich wie bei der Gefrier-Entsalzung ist das Naturphänomen der selektiven (Gashydrat-) Kristallbildung unter Zurückweisung von Salzen das Trennprinzip der Gashydrat-Entsalzung. Mit anderen Worten, eine physikalische Phase, gekoppelt mit einem Ausschluss von Ionen durch die Wasserstoffbindung von Wassermolekülen während der Hydratbildung, ist der Kern des HBD-Prozesses [7, 9, 13].

Verfahren

Abbildung 3 veranschaulicht ein beispielhaftes Gashydrat-Entsalzungsverfahren, bei dem flüssiges Wasser in feste Hydrate umgewandelt wird, während gelöste Salze aus der flüssigen Phase abgestoßen werden.

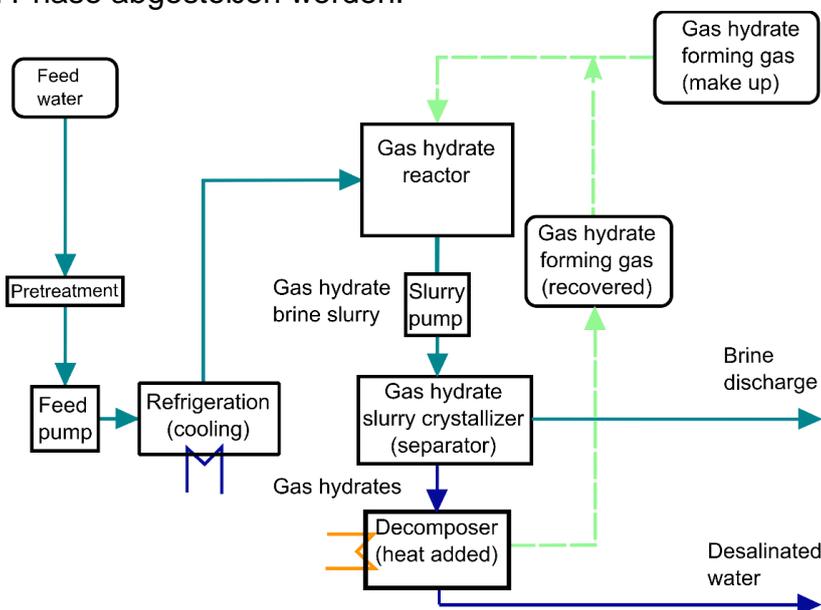


Abbildung 3. Schema des Gashydrat-Prozesses

Ein Gashydrat-Entsalzungsverfahren kann ähnlich wie ein Direktkontakt-Gefrierentsalzungsverfahren betrachtet werden, bei dem das hydratbildende Gas in direkten Kontakt mit Salzwasser gebracht wird. Wie in Abbildung 3 dargestellt, umfasst ein Gashydratentsalzungsverfahren im Prinzip die folgenden Schritte [6]:

- Kristallisation einer Gashydrat-Aufschlammung durch Einstellen einer Druck- (und Temperatur-) Bedingung, die spezifisch für das gewählte Gashydrat-bildende Gas ist
- Abtrennung von Gashydraten aus Sole durch Waschen und
- Zersetzung von Gashydraten in entsalztes Wasser und hydratbildendes Gas
- Rückgewinnung von hydratbildendem Gas

Vor dem Eintritt des Salzwassers in den Gashydratreaktor wird das Salzwasser vorbehandelt und der Wärmeinhalt des Salzwassers muss möglicherweise durch einen Wärmetauscher abgeführt werden, es sei denn, der Prozess arbeitet mit einem Gas, das bei Umgebungstemperaturen stabile Clathrat-Bedingungen erzeugen kann. Als weiterer Input wird dem Reaktor ein bestimmtes Gashydratbildner-Gas zugeführt. Salzwasser (Wirt) und das „Gast“-Gas werden dann im Gashydrat-Reaktor intensiv vermischt. Im Reaktor wird ein Rührer eingesetzt, um bei den für das verwendete Gas spezifischen Druck- und Temperaturbedingungen eine gute Bindung zwischen den Wasser- und Gasmolekülen zu erzeugen [6, 14].

Für ein gegebenes Gashydrat-System werden im Reaktor Niedertemperatur- und Hochdruckbedingungen aufrechterhalten. Nach Bildung des Hydratschlammes wird dieser über eine Hydratschlammpumpe in den Gashydrat-Kristallisor überführt. Im Kristallisor wird diese Hydrataufschlammung in kristalline Gashydrate mit fester Struktur umgewandelt, wobei Salzionen abgestoßen werden und eine konzentrierte Sole bilden. Die konzentrierte Sole wird aus dem Kristallisor abgelassen, während die kristalline Feststoffstruktur von Gashydraten in einen Zersetzer überführt wird, in dem das Gashydrat durch Wärmezufuhr in Gas und entsalztes Wasser zerfällt. Das rückgewonnene Gas wird dann dem Frischgasstrom aus frischem Gashydrat-Bildungsgas zugesetzt; sie speisen den Prozess gemeinsam wieder ein [6, 14].

Nutzungsmotivation

Die Motivation, HBD zur Entsalzung zu verwenden, ist einfach: Der Energiebedarf zum Gefrieren von Wasser sollte höher sein als zum Entsalzen durch Gashydrate, da es nicht (wenn überhaupt) erforderlich ist, das Salzwasser auf Gefrieretemperatur herunter zu kühlen. Daher sind Energieeinsparungen die grundlegende Motivation. Außerdem ist im Vergleich zu anderen bestehenden Entsalzungstechniken ein geringer Wartungsbedarf zu erwarten.

Dennoch hat HBD bis heute keinen Weg in den Entsalzungsmarkt gefunden. Die Gashydrat-Entsalzung stößt in der Praxis auf ähnliche Probleme wie die Gefrier-Entsalzung. Insbesondere die Abtrennung von Hydrat-Kristallen aus der konzentrierten Sole und die Entfernung von gelöstem hydratbildendem Gas aus dem entsalzten Wasser, sind immer noch ein Kampf [13]. Darüber hinaus muss die Effizienz der Salzentfernung weiter verbessert werden, um mit anderen Entsalzungstechniken konkurrieren zu können. Als Beispiel wurde beobachtet, dass CO₂ als Gashydratbildner-Gas für den HBD-Prozess besser geeignet ist als CH₄. In einem CO₂ - basierten Gashydratprozess wurden 71 % - 94 % jedes Kations und 73 % - 83 % jedes Anions entfernt. Auf jeden Fall wäre die Gashydrat-Entsalzung wirtschaftlicher, wenn sie in kälteren Regionen der Welt betrieben würde. Gashydrate könnten in Zukunft auch als Gasspeicher in Form von Clathraten eine größere Rolle spielen und damit zu einer interessanten alternativen Energiequelle werden [11].

Literaturhinweise: **Gashydrat Entsalzung**

- [1] CollinsDictionary.com, HarperCollins Publishers, Glasgow, UK.
<https://www.collinsdictionary.com/de/woerterbuch/englisch/clathrate>
 (Accessed July 31, 2022).
- [2] Bradshaw, R.W.; Greathouse J.A.; Cygan, R.T.; Simmons, B.A.; Dedrick, D.E.; Majzoub, E. H. (2008). Sandia Report, SAND2007-6565. Desalination Utilizing Clathrate Hydrates, (LDRD Final Report), Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico and Livermore, California, pp 1-79.
- [3] Miller, J.E. (2003). Sand Report. Review of Water Resources and Desalination Technologies, Materials Chemistry Department, Sandia National Laboratories, Albuquerque, pp. 1-54.
- [4] Sloan, E.D. (1998). Clathrate Hydrates of Natural Gases, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, pp. 1-54.
- [5] Subramani, A.; Jacangelo, J.G. (2015). Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research*, vol. 75, pp. 164-187.
- [6] Sangwai, J.S; Patel, R.S.; Mekala, P.; Mech, D.; Busch, M. (2013). Desalination of seawater using gas hydrate technology - Current status and future direction. *Proceedings of HYDRO 2013 International*, Chennai, INDIA.
- [7] Kang, K.C.; Linga, P.; Park, K.N.; Choi, S.J.; Lee, J.D. (2014). Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , B^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-}). *Desalination*, vol. 353, pp. 84-90.
- [8] Stackelberg, M.v.; Müller, H.R. (1954). Feste Gashydrate II, Struktur und Raumchemie [Solid gas hydrates II. Structure and space chemistry]. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 58 (1), pp. 25-39.
- [9] Park, K.N.; Hong, S.Y.; Lee, J.W.; Kang, K.C.; Lee, Y.C.; Ha, M.G.; Lee, J.D. (2011). A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , B^{3+}), *Desalination*, vol. 274, pp.91-96.
- [10] Gao, S.; House, W.; Chapman, W.G. (2005). NMR MRI Study of Gas Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (41): 19090-19093.
- [11] Lee, J.W. and Kenney III, J.W. (2018). Chapter 7: Clathrate Hydrates, in: *Solidification*, ed. Alicia Esther Ares, Intech, pp. 1-162.
https://www.researchgate.net/publication/323775137_Clathrate_Hydrates (Accessed July 30, 2022).
- [12] Lu, Z; Xu, L. (2017). Freezing Desalination Process. *Thermal Desalination Processes*, vol.2, 15, pp. 103-110.
- [13] Khan, M.S.; Lal, B.; Sabil, K.M.; Ahmed, I. (2019). Desalination of Seawater through Gas Hydrate Process: An Overview. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, vol. 55, Issue 1, pp. 65-73.
- [14] Han, S.L.; Shin, J.Y.; Rhee, Y.W.; Kang, S.P. (2014). Enhanced efficiency of salt removal from brine for cyclopentane hydrates by washing, centrifuging, and sweating. *Desalination*, vol. 354, pp. 17-22.

4.3.2. Gefrierentsalzung (FD)

Detlev Taprogge

Gefrier-Entsalzung (FD) ist eine Technik, um Wasser von Salzen zu trennen

- durch partiellen Phasenwechsel flüssig zu fest, ausgelöst durch Wärmeentzug (Abkühlung bis zum Gefrierpunkt), und
- anschließende physikalische Trennung von Feststoffen (Eiskristallen) von Flüssigkeit (Sole) und
- weitere Phasenumwandlung vom Feststoff (Eiskristalle) in den flüssigen Zustand (entsalztes Wasser) durch „Auftauen“ oder „Schmelzen“ (Energiezufuhr) [1-2].

Es sollte beachtet werden, dass nur ein Bruchteil des Salzwassers - typischerweise weniger als 15 % - auf einmal in Eis umgewandelt wird, weshalb wir von einem „teilweisen“ Flüssig-zu-Fest-Phasenwechsel sprechen; die verbleibende, nicht gefrorene Flüssigkeit nimmt die Salzionen auf und reichert die Sole in dem Maße an, wie neue Eiskristalle gebildet werden.

Zu beachten ist auch, dass „Auftauen“ und „Schmelzen“ keine identischen Begriffe sind, auch wenn in beiden Fällen Wärme zugeführt werden muss, um vom festen in den flüssigen Zustand überzugehen. Beim „Auftauen“ wird Energie durch Wärmeaustausch mit der Umgebung zugeführt, beim „Schmelzen“ wird aktiv Wärme zugeführt.

Antriebskraft und „Auslöser“

Die Gefrierentsalzung wird durch Wärmeentzug eingeleitet. Auslöser des FD-Prozesses ist also eine Temperaturänderung (Abkühlung auf den Gefrierpunkt). Interessanterweise, und wie aus Abbildung 1 ersichtlich, erfordert der Phasenwechsel von Wasser zu Eis deutlich weniger Energie (Gefrierenthalpie) als der Phasenwechsel von Wasser zu Dampf (Verdampfungswärme). Genauer gesagt unterscheiden sich die Energieverbräuche um den Faktor 6,7, was die Gefrierentsalzung - ceteris paribus - hinsichtlich der Energiekosten als sehr attraktive Alternative zur Entsalzung erscheinen lässt. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Gefrierentsalzung eine thermodynamisch effizientere Technik ist; es bedeutet nur, dass die durch die thermodynamischen Gesetze gegebenen Energiekosten beim Phasentransfer im Gefrierfall geringer sind [3].

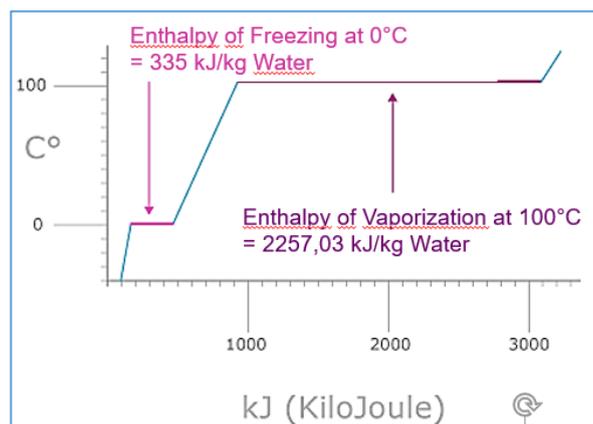


Abbildung 1. Eigenschaften von Reinwasser - Verdampfungs- und Gefrier-Enthalpie

Wenn man Salzwasser anstelle von reinem Wasser betrachtet, gibt es noch ein weiteres wichtiges Phänomen, das als „Gefrierpunkts-Erniedrigung“ bekannt ist, d.h. ein Absinken der Gefrieretemperatur einer einzufrierenden Substanz, die auftritt, wenn eine andere nichtflüchtige Verbindung (z.B. Salz) hinzugefügt wird. Wie in Abbildung 2 dargestellt, hat die Lösung dann einen niedrigeren Gefrierpunkt als das reine Lösungsmittel.

Während reines Wasser bei 0° C gefriert, beginnt beispielsweise herkömmliches Meerwasser mit 35.000 ppm (3,5 % Salzgehalt) erst bei -1,9° C zu gefrieren. Daher ist für jeden Gefrierentsalzungsprozess, um 50 % als reines Wasser aus Meerwasser zu gewinnen, eine Kühlung auf -3,8° C erforderlich, um den Prozess einzuleiten [3].

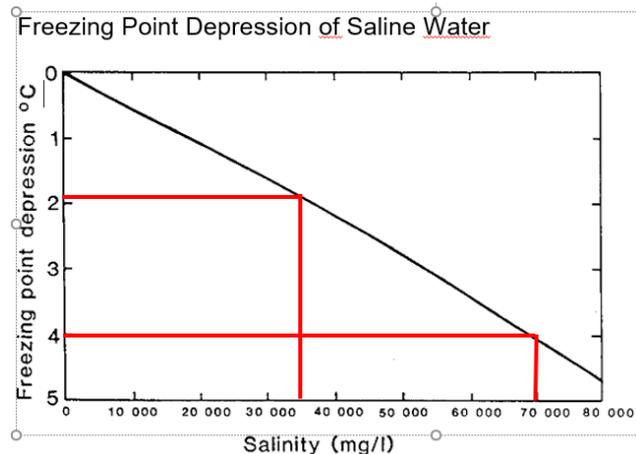


Abbildung 2. Salzwasser - Gefrierpunkts-Erniedrigung [3]

Bei **Prozessauslösung** durch Erzeugung einer **Temperaturdifferenz** („Auslöser“) wird das Salzwasser - ein Gemisch aus Wasser (als Lösungsmittel) und löslichen Salzen (gelösten Stoffen) - auf seine Gefrieretemperatur abgekühlt und gefriert dann bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Die Gefrierwärme muss dem System von außen zugeführt werden. Der Wärmeentzug (Kühlung) hat das vorherrschende Gleichgewicht des Systems aus dem Gleichgewicht gebracht und als Reaktion darauf strebt das System ein neues Gleichgewicht zwischen flüssiger (Wasser) und fester Phase (Eis) an, indem bestimmte Moleküle des Systems eine Phase durchlaufen Überleitung. Die **treibende Kraft** für die Übertragung von Molekülen jedes Bestandteils der Lösung zwischen der Wasserphase und der Eis-Phase ist die **chemische Potentialdifferenz** (oder die **Differenz der Gibbs-Energie**) der Moleküle der Bestandteile in jeder Phase. Die *Gibbs-Energie*, die von Temperatur, Druck und Anzahl der Moleküle jeder Komponente in den beiden Phasen abhängt, nimmt ab, wenn sich das System in Richtung eines neuen stabilen Zustands bewegt. Die treibende Kraft des Prozesses endet, wenn die *Gibbs-Energie* im Gleichgewicht ihr Minimum erreicht.

Trennungsprinzip

Hinsichtlich der Salzlöslichkeit gibt es einen bemerkenswerten Unterschied zwischen flüssigem Wasser und Eis. Einerseits ist Wasser ein ausgezeichnetes Lösungsmittel, das anorganische Salze wie NaCl lösen kann. Andererseits sind Salze in Eis fast unlöslich [4]. Tatsächlich liegt es in der Natur aller Kristalle, dass Verunreinigungen aus den Kristallstrukturen ausgeschlossen werden, während sie wachsen [2]. Die Gefrierentsalzung wird also durch ein wichtiges Naturphänomen ermöglicht: Die Abstoßung von Fremdpartikeln bei der Bildung von Eiskristallen [2]. Das natürliche Phänomen der **selektiven (oder fraktionierten) Eisbildung unter Zurückweisung von Salzen** ist das Trennprinzip der

Gefrier-Entsalzung. Bei Temperaturen oberhalb des eutektischen Punktes eines Salzes, z.B. bei $-21,1^{\circ}\text{C}$ für NaCl, gefrieren die Lösungen als reines Eis, wobei Salzionen in den nicht gefrorenen Teil des Systems abgestoßen werden. Mit fortschreitendem Gefrierprozess stellen sich sowohl ein Salzkonzentrationsgradient als auch ein Temperaturgradient über der Gefrierfront ein. Dies führt zu makroskopischen Instabilitäten, aufgrund derer eine ursprünglich planare Gefrierfront gewellt wird und schließlich zusammenbricht, wodurch Taschen mit ungefrorener konzentrierter Sole zurückbleiben. Dennoch wird eine große Menge an Salzen aus der Eis-Phase ausgeschieden [4].

Verfahren

Das Einfrieren von Salzwasser kann auf viele Arten durchgeführt werden. Wie in Abbildung 3 gezeigt, umfasst jeder Gefrierentsalzungsprozess im Prinzip drei diskrete Schritte:

- Eisbildung/Kristallisation durch Wärmeentzug (Gefrieren) aus Salzwasser,
- Trennung des Eises von der Sole (durch Waschen) und
- Schmelzen des Eises [2].

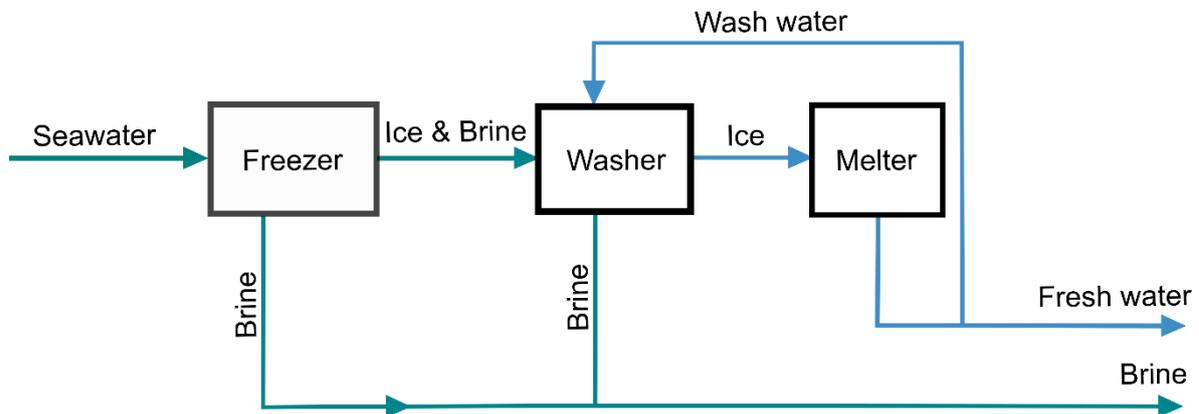


Abbildung 3. Diagramm eines einfachen Gefrier-Entsalzungsprozesses [5]

Da jeweils nur ein Bruchteil des einströmenden Salzwassers im Gefrierschrank zu Eis umgewandelt wird, wird die restliche Sole aus dem Gefrierschrank freigesetzt. Außerdem wird Sole im Wäscher von Eis getrennt. Nach dem Schmelzen des Eises im Schmelzer wird ein Teil des gewonnenen Frischwassers zur Wiederverwendung im Wäscher abgezweigt.

In der Literatur werden zwei Hauptvarianten der Gefrier-Entsalzung beschrieben [2]:

- **Direktkontaktgefrieren**, bei dem ein flüssiges Kältemittel wie Butan, das sich nicht mit Wasser vermischt, in direkten Kontakt mit Salzwasser gebracht und verdampft wird. Im Gefrierschrank wird das flüssige Kältemittel, das zunächst unter hohem Druck gehalten wird, durch Sprühdüsen in das Meerwasser dispergiert. Das Kältemittel verdampft dann aufgrund des niedrigeren Drucks im Gefriergerät (und der Expansion durch die Düse) und die Verdunstung des Kältemittels kühlt das Meerwasser unter seinen Gefrierpunkt ab und verursacht die Bildung von Eiskristallen. Die gebildete Eis-Sole-Aufschlammung wird dann zu einem Wäscher gepumpt, wo das Eis abgetrennt, durch das Waschwasser gereinigt und dann zum Schmelzer transportiert wird, wie in Abbildung 4 gezeigt. Der im Gefriergerät entstehende Kältemittel-Dampf wird komprimiert

und erhöht so die Temperatur. Dieser Dampf mit erhöhter Temperatur wird dann verwendet, um das Eis in der Schmelzvorrichtung zu schmelzen. Der verbleibende Kältemittel-Dampf wird dann komprimiert, auf hohen Druck kondensiert und in den Gefrierschrank zurückgeführt, um den Prozess erneut zu starten. Abbildung 4 zeigt auch, wie gekühltes Wasser und Sole zum Kühlen des einströmenden Salzwassers zur teilweisen Wärmerückgewinnung verwendet werden.

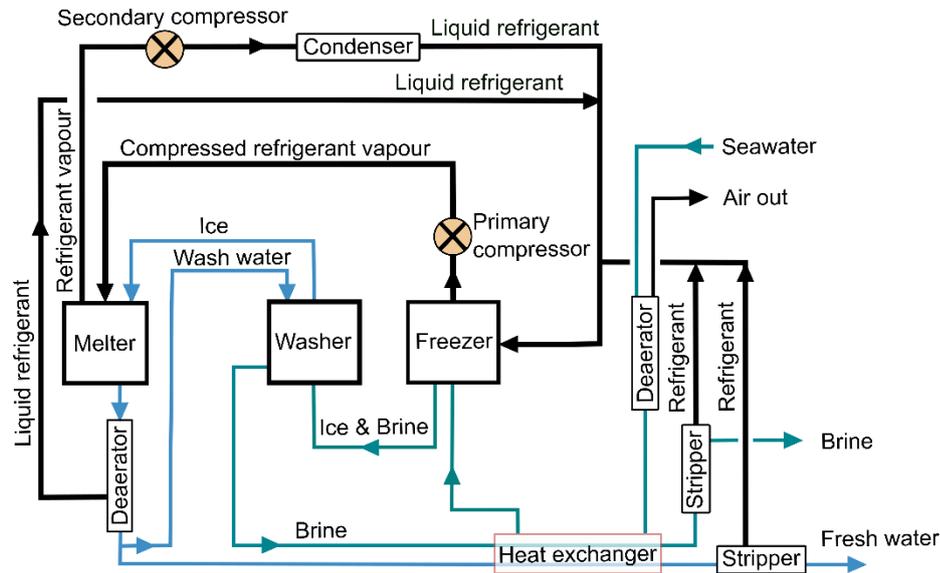


Abbildung 4. Direktkontaktgefrier-Verfahren (FD) [6]

Dieses Verfahren arbeitet bei etwa -5°C , hat niedrige Energiekosten und ist kompakt. Es erfordert jedoch ein präzises Kältemittel mit einer normalen Siedetemperatur (bei Umgebungsdruck) unter -4°C [5] welches nicht mischbar, ungiftig, chemisch stabil und preiswert ist.

- **Indirektes Kontaktgefrieren**, wobei das Salzwasser nicht direkt mit dem Kältemittel in Kontakt kommt, sondern sich das Eis durch Kühlung oder andere Methoden auf einer Oberfläche bildet [2]. Das Salzwasser wird zunächst durch einen Wärmetauscher transportiert, um seine Temperatur zu senken, und gelangt dann in den Gefrierschrank zur fraktionierten Kristallisation. Die Eis-Sole-Aufschlämmung wird zum Schmelzofen transportiert, wo das Eis durch die Wärme, die durch die Kondensation des komprimierten Kältemittels freigesetzt wird, geschmolzen wird. Ein kleiner Teil des Produktwassers wird zum Wäscher umgeleitet, um Verunreinigungen von den Eiskristallen zu waschen und der Hauptteil gelangt zum Wärmetauscher, um das zugeführte Salzwasser abzukühlen. Die Sole aus dem Wäscher wird ebenfalls zur Kühlung des Salzwassers zum Wärmetauscher zurückgeführt und dann entsorgt.

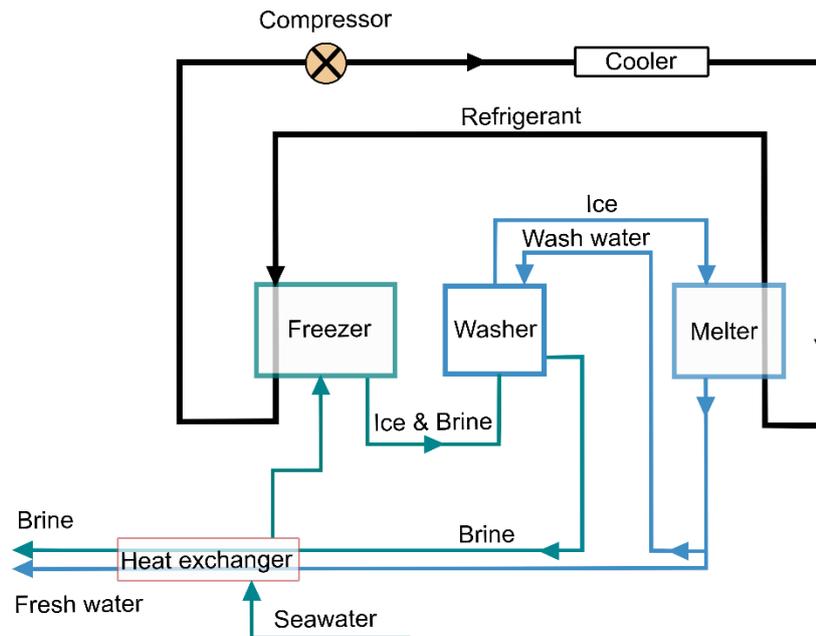


Abbildung 5. Indirektes Kontaktgefrier-Verfahren (FD) [2]

Trotz ihres einfachen Verfahrens hat diese Variante der Entsalzung einen ungünstigen Energieverbrauch im Vergleich zum direkten FD-Verfahren. Dies liegt an der geringeren Wärmeaustauschfläche und den Widerständen der metallischen Wärmeübertragungsfläche zwischen Kältemittel und Salzwasser, was ebenfalls zu höheren Investitionskosten führt.

Nutzungsmotivation

Auf den ersten Blick ist die Motivation, die Gefrierentsalzungstechnik (FD) zur Entsalzung einzusetzen, einfach, aber überzeugend: Die zum Gefrieren von Wasser erforderliche Energie ist (theoretisch) etwa 6- bis 7-mal geringer als die zum Verdampfen von Salzwasser erforderliche Energie.

Außerdem unterstützt die niedrige Betriebstemperatur im Vergleich zu anderen thermischen oder Membran-Entsalzungstechniken einen geringeren Grad an Verschmutzungs- und Kesselsteinproblemen, wodurch die intensive Vorbehandlung sowie der Chemikalienverbrauch begrenzt werden. Ein interessanter Nebenaspekt von FD ist die Möglichkeit, die niedrigen Betriebstemperaturen dieser Technik für Kühlzwecke auszunutzen.

FD hat jedoch bis heute keinen Weg in den Entsalzungsmarkt gefunden. Die Literatur über die Komplexität des Gefrierentsalzungsprozesses trägt dazu bei. Insbesondere die Schwierigkeiten beim Abtrennen von Eiskristallen aus Sole erzeugen mechanische Komplexität sowie Betriebskosten, die mit Entsalzungstechniken nach dem Stand der Technik nicht konkurrenzfähig sind [1, 6]. Die Gefrierentsalzungstechnik hat jedoch besondere Anwendungsmöglichkeiten in der Getränkeindustrie zum Zweck der Konzentration von Flüssigkeiten gefunden [1].

Literaturhinweise: **Gefrierentsalzung**

- [1] Rahman, M. S.; Ahmed, M; Chen, X.D. (2007). Freezing - Melting Process and Desalination: I. Review of the State - of - the - Art. Separation & Purification Reviews, vol. 35:02, pp. 59-96.
- [2] Lu Z; Xu L. (2017). Freezing Desalination Process. Thermal Desalination Processes, vol.2, 15, pp. 103-110.
- [3] Spinnler, M; Seifert, B.; Kroiß, A. (2016). Desalination, Chapter 6, Crystallization Desalination. Lecture Notes, pp. 1-44. Lehrstuhl für Thermodynamik, TU München, München, Germany.
- [4] Vrbka, L.; Jungwirth, P. (2005). Brine Rejection from Freezing Salt Solutions: A Molecular Dynamic Study. Institute of Organic Chemistry and Biochemistry and Center of Biomolecules and Complex Molecular Systems, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech. Republic.
- [5] El Kadi, K.; Janajreh, I. (2017). Desalination by Freeze Crystallization: An Overview. International Journal of Thermal & Environmental Engineering, vol. 15, pp. 103-110.
- [6] Williams, P.; Ahmad, M.; Connolly, B.S.; Darren L.; Oatley-Radcliffe, D L. (2015). Technology for freeze concentration in the desalination industry. Desalination, vol. 356, pp. 314-327.

4.4. Selektive Membrandurchlässigkeit

4.4.1. Umkehrosmose (RO)

Dr. Markus Spinner

Trennungsprinzip

Umkehrosmose (RO) ist eine Technik, die eine halbdurchlässige Membran verwendet, um reines Wasser aus Salzlösungen zu entfernen. Der Begriff „semidurchlässig“ beschreibt eine selektive Durchlässigkeit für Wassermoleküle (hohe Durchlässigkeit) und für gelöste Salzionen (geringe Durchlässigkeit). Einfach ausgedrückt: Bei günstigen Randbedingungen passiert reines Wasser eine RO-Membran, während ein Großteil der Salzionen zurückgehalten wird.

Antriebskraft und „Auslöser“

Um das Funktionsprinzip osmotischer Prozesse zu erschließen, ist es entscheidend, ihre universelle treibende Kraft zu verstehen, die der Unterschied im chemischen Potential über eine Membran hinweg ist. Das chemische Potential hängt im Wesentlichen von drei Parametern ab: Es nimmt mit steigendem Salzgehalt und steigender Temperatur ab und steigt mit steigen-dem Druck. Nach dem Unterschied im chemischen Potential von hoch nach niedrig beginnt reines Wasser durch die Membran zu fließen. Mit diesem Wissen wird es möglich, das chemische Potenzial an die Bedürfnisse der vorliegenden Anwendung anzupassen, indem der Salzgehalt (wie bei „Engineered“ oder „Forward“ Osmosis EO) oder der Druck (wie bei Umkehrosmose RO) angepasst wird [1-3].

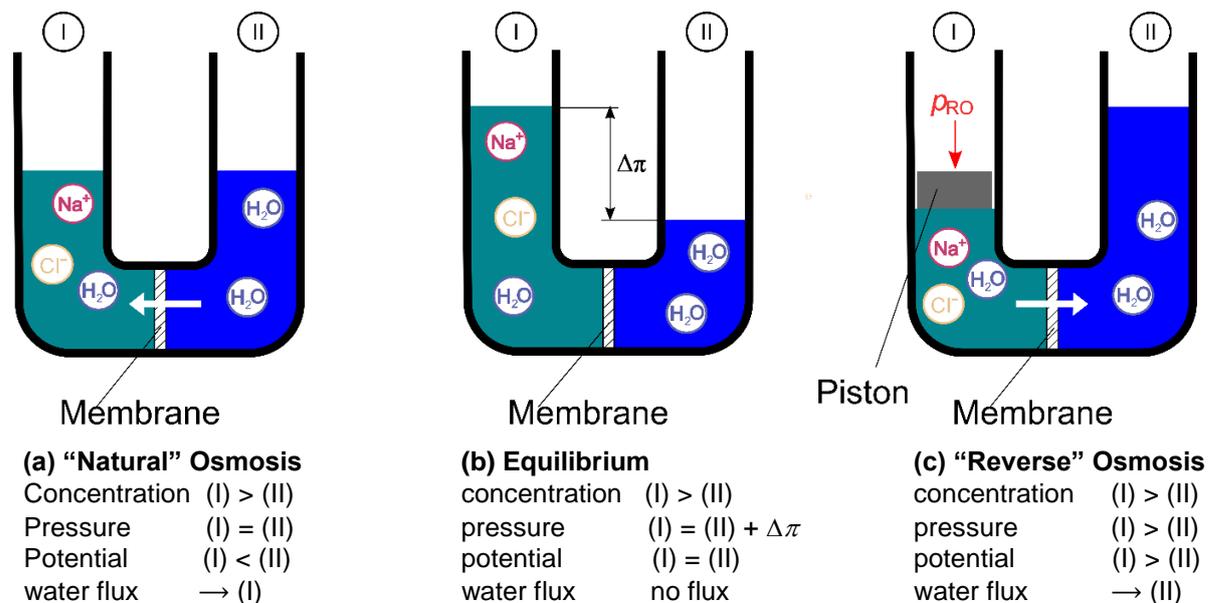


Abbildung 1. Osmotische Zelle mit (a) „natürlicher“ Osmose, (b) osmotischem „Gleichgewicht“ und (c) „umgekehrter“ Osmose. Übernommen aus [3]

Abbildung 1 veranschaulicht das Grundprinzip des Ausgleichs des chemischen Potentials. In Abbildung 1 a ist der Salzgehalt der Lösung auf Seite (I) der Membran höher als auf Seite (II). Es gibt einen reinen Wasserfluss zur Seite (I) auf.

Da dieser Effekt an zahlreichen Beispielen in der Natur zu beobachten ist, wird er als „natürliche“ Osmose bezeichnet. Bei der Lebensmittelkonservierung entwässert beispielsweise die Zugabe von Salz Fisch oder Fleisch und macht sie haltbarer. Im vorliegenden Beispiel bewirkt die steigende Wassersäule auf Seite (I) zwei Effekte: Erstens entsteht eine statische Druckdifferenz zwischen Seite (I) und (II) und zweitens wird die Lösung auf Seite (I) verdünnt. Beide Effekte erhöhen das chemische Potential auf Seite (I), bis ein Gleichgewicht zwischen (I) und (II) erreicht ist. Dieses Phänomen ist in Abbildung 1 b dargestellt, wo die statische Druckdifferenz zwischen den Seiten (I) und (II) gleich der sogenannten „osmotischen Druck“-Differenz $\Delta\pi$ ist.

Wie in Abbildung 1 c dargestellt, kann das chemische Potential sowie der „natürliche“ osmotische Prozess umgekehrt werden, indem ein äußerer Druck auf Seite (I) ausgeübt wird. Wesentliche Voraussetzung ist die Überwindung der osmotischen Druckdifferenz $\Delta\pi$ über der Membran. Das chemische Potential auf Seite (I) ist nun höher als auf Seite (II). Die „Umkehrung“ des chemischen Potentials durch Anlegen eines hohen Drucks auf Seite (I) führt zum Aufbau eines reinen Wasserflusses von Seite (I) - dem Speisewasser - zu Seite (II), dem *Permeat*.

Bei RO kann daher das Anlegen einer ausreichenden Druckdifferenz über die Membran mit **Druckerhöhung** auf der Zufuhrseite als Hauptauslöser identifiziert werden, der einen reinen Wassermassenfluss von der Zufuhr zum *Permeat* herstellt. Bei membranbasierten Techniken bezeichnet *Permeat* das entsalzte Wasser, das das Produkt bei Standardentsalzungsanwendungen ist.

RO-Anlagen werden isothermisch mit gleichen Temperaturen auf beiden Seiten der Membran betrieben, daher sind Temperatureinflüsse vernachlässigbar. Es ist jedoch wichtig zu erwähnen, dass RO-Membranen in Wirklichkeit nicht ideal semi-permeabel sind. Neben dem erforderlichen Wasserfluss wird es immer einen vergleichsweise kleinen Salzfluss durch die Membran geben. Während der Wasserfluss druckgetrieben ist, ist der Salzfluss konzentrationsgetrieben. Daher baut es sich unabhängig vom angelegten Förderdruck auf und verdirbt die *Permeat*-Qualität. Daraus resultierend, muss bei niedrigen Teillastbedingungen oder nach dem Abschalten einer RO-Anlage der angestrebten Reinstwasser-Erzeugung besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Bei der konventionellen Meerwasserentsalzung ist der Salzgehalt des Produktwassers immer höher als bei auf Verdunstung/Verdampfung basierenden Systemen [1, 3-4].

Es ist zu beachten, dass RO entgegen einer weit verbreiteten Wahrnehmung keineswegs eine Filtrationstechnik ist, sondern üblicherweise als Diffusionsprozess durch die geschlossene aktive Schicht einer semipermeablen Membran behandelt wird [1, 4-5].

Verfahren

Der allgemeine Aufbau einer mittelgroßen bis großen Umkehrosmose-Anlage besteht im Wesentlichen aus vier Hauptkomponenten, wie in Abbildung 2 dargestellt.

(1.) Um die empfindlichen RO-Membranen zu schützen und eine akzeptable Permeat-Qualität zu gewährleisten, ist ein Vorbehandlungsschritt erforderlich. Je nach Speisewasserqualität werden Feststoffe und Kolloide (Filter, Koagulation, Flockung) sowie Giftstoffe wie *Bor* entfernt, *Biofouling* gemildert (Biozide, UV-Belastung, Mikro- oder Ultrafiltration) und Kesselsteinschutzmittel zugesetzt [6-9].

(2.) Der Druck und damit die chemische Potentialdifferenz wird durch eine Reihe von elektrisch angetriebenen Hochdruckpumpen auf der Zufuhrseite aufgebracht. Um die Osmose zu überwinden Druckdifferenz und Druckverluste des Hydrauliksystems ist für die konventionelle Meerwasserentsalzung ein Speisedruck von ca. 6.000 kPa notwendig. Das unter Druck stehende Speisewasser wird über die Membranen geleitet und ein reiner Wasserfluss über die Membran wird aufgebaut. Die unter Druck stehende Sole am Speisewasserauslass enthält eine beträchtliche Menge potenzieller Energie, die von einem *Energy Recovery Device* (ERD) zurückgewonnen wird. Das ERD kann ein Energieumwandlungssystem, ein Druckaustauscher oder -verstärker oder ein Druckspeicher sein. Um den erforderlichen Feed-Eingangsdruck bereitzustellen, wird sie je nach Charakteristik mit einer Niederdruck-Feed- oder Hochdruck-Boosterpumpe kombiniert, wie in Bild 2 dargestellt. Die Permeat-Seite bleibt drucklos [3, 10-12].

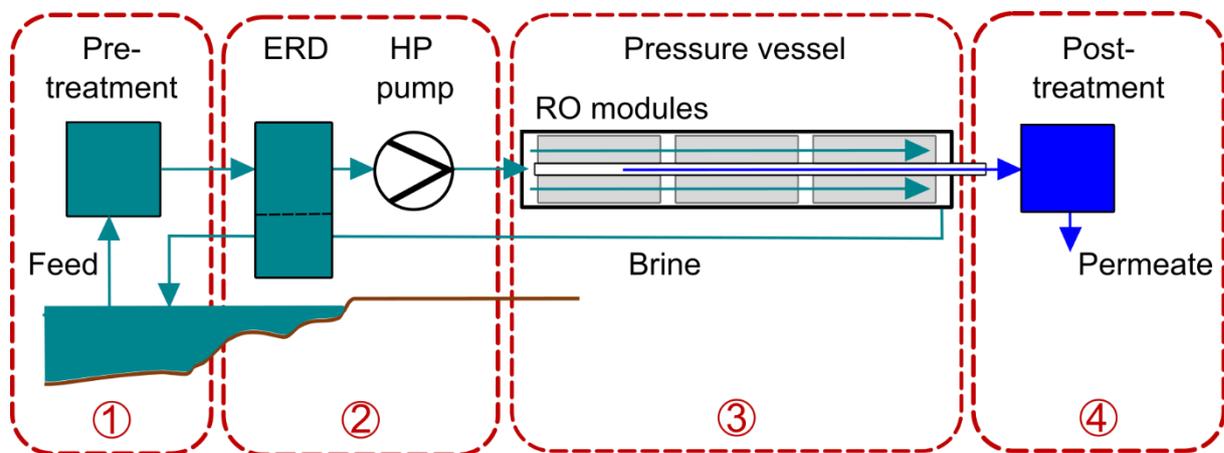


Abbildung 2. Allgemeiner Aufbau einer mittelgroßen bis großen RO-Anlage mit vier Hauptkomponenten. Übernommen aus [3]

(3.) Das Herzstück einer RO-Anlage. In den meisten technischen Anwendungen wird die RO-Einheit aus sogenannten „spiralgewickelten“ Membranmodulen aufgebaut, die im Wesentlichen aus mehreren Membranhüllen bestehen, die um ein zentrales Permeat-Rohr gewickelt sind. Typischerweise werden mehrere RO-Membranmodule in einem Druckbehälter verbaut, die wiederum in einem Baukastensystem seriell und / oder parallel zusammengeschaltet werden können. Bei der Standard-Meerwasserentsalzung ist die sogenannte „Tannenbaum“-Anordnung die bevorzugte Option. Dabei bildet eine abnehmende Anzahl paralleler Druckbehälter Stufen, die hintereinander geschaltet sind [1, 13].

(4.) Bei der Trinkwasserherstellung entfernt die Nachbehandlung im Wesentlichen schädliche Verunreinigungen wie Bor im Permeat, stellt den pH-Wert ein, remineralisiert das entsalzte Wasser (falls erforderlich) und desinfiziert das Permeat hauptsächlich aufgrund möglicher Verunreinigungen aus dem Hydrauliksystem [3, 14].

Nutzungsmotivation

Hauptvorteil der RO-Technik ist ihr extrem niedriger spezifischer Energieverbrauch (SEC) von 2,2 - 5 kWh / m³ Permeat (für die Meerwasserentsalzung), der bisher von keiner anderen kommerziell erhältlichen Entsalzungstechnik erreicht wird [10, 12]. Ein weiterer Vorteil ist die sehr vielseitige und flexible Anwendbarkeit für unterschiedlichste Wasseraufbereitungs- und Entsalzungsaufgaben.

Das Design von RO-Anlagen basiert auf vorgefertigten RO-Membranmodulen, die von sehr klein (einige Liter pro Tag für Notfallzwecke, beispielsweise in Rettungsinseln, z. B. [15]) bis sehr groß (mehrere hunderttausend Kubikmeter pro Tag in zentralen Wasserwerken, z.B. [16]) ausgebaut werden können. Aufgrund seiner niedrigen SEC, der Massenfertigung von Membranmodulen und der Anwendbarkeit standardisierter Verstreben und Pumpen ist RO vergleichsweise kostengünstig [17]. Seit 2010 ist RO die am häufigsten angewandte Technologie auf dem globalen Entsalzungsmarkt [18].

Literaturhinweise: **Umkehrosmose**

- [1] Melin, Th.; Rautenbach, R. (2007). Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-34328-8.
- [2] Wedler, G.; Freund, H.-J. (2012). Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 6th ed. Wiley-VCH, Weinheim, BN 978-3-527-32909-0.
- [3] Spinnler, M.; Seifert, B.; Kroiss, A.; Kiefer, F. (2022). Desalination, Lecture material. Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [4] Baker, R.W. (2004). Membrane Technology and Applications, John Wiley and Sons Ltd., 2nd ed., Hoboken, doi.org/10.1002/0470020393.
- [5] El-Dessouky, H.T.; Ettouney, H.M. (2002). Fundamentals of Salt Water Desalination, Elsevier Science B.V., Amsterdam, Boston, ISBN: 978-0-444-50810-2.
- [6] Henthorne, L.; Boysen, B. (2015). State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. Desalination, vol. 356, 2015, pp. 129-139.
- [7] Hydranautics, Nitto Group Co., Chemical Pretreatment for RO and NF, Technical Application Bulletin No. 11, 2013, <https://membranes.com/wp-content/uploads/2017/06/TAB-111.pdf>, (Accessed June 25, 2022).
- [8] Pearce, G.K. (2008). UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs. Desalination, vol. 222, pp. 66-73.
- [9] Voutchkow, N. (2010). Seawater Pretreatment, Water Treatment Academy, 1st edition, Bangkok, ISBN-13: 978-9744017956.
- [10] Ansbach, T. (2011). Pumps and Energy Recovery Devices For Seawater Desalination. Proceedings of the DME Seminar on Membrane Technology for Saline Waters, Duisburg, Germany.
- [11] Guirguis, M.J. (2011). Energy Recovery Devices in Seawater Reverse Osmosis Desalination Plants with Emphasis on Efficiency and Economical Analysis of Isobaric versus Centrifugal Devices. Graduate School of the University of South Florida. <https://digitalcommons.usf.edu/etd/3135/> (Accessed June 25, 2022).
- [12] Went, J.; Kroemke, F.; Schmoch, H.; Vetter, M. (2010). The energy demand for desalination with solar powered reverse osmosis units. Desalination and Water Treatment, vol. 21, Issue 1-3, pp. 138-147.
- [13] Panglisch, S. (2011). Membrane System Concepts. Proceedings of the DME Seminar on Membrane Technology for Saline Waters. Duisburg, Germany
- [14] Lenntech B.V., <https://www.lenntech.com> (Accessed June 25, 2022).
- [15] Katadyn Group Switzerland, www.katadyngroup.com/us/en/8019948-katadyn-survivor-35~p6775 (Accessed June 25, 2022).
- [16] Faigon, M. (2016). Success behind advanced SWRO desalination plant. Filtration + Separation, vol. 53, Issue 3, pp. 29-31.
- [17] Karagiannis, I.C.; Soldator, P.G. (2008). Water desalination cost literature: review and assessment. Desalination, vol. 223, Issue 1-3, pp. 448-456.
- [18] International Desalination Association, IDA Desalination Yearbook 2015 – 2016, IDA Library, Topsfield, 2016, ISBN: 978-1-907467-40-0.

4.4.2. Pervaporation (PV)

Dr. Markus Spinnler

Trennungsprinzip

Die Haupteigenschaft der Pervaporations-Technik (PV) ist eine Überlagerung zweier Trennprinzipien: 1. verwendet sie eine semipermeable Membran und 2. wird das Permeat selektiv verdampft [1-3]. Der Begriff "semi-durchlässig" beschreibt beispielsweise eine selektive Durchlässigkeit für Wassermoleküle (hohe Durchlässigkeit) und für gelöste Salzionen (geringe Durchlässigkeit). Einfach ausgedrückt: Bei günstigen Randbedingungen wird reines Wasser durch eine PV-Membran geleitet, während ein Großteil der Salzionen zurückgehalten wird. Die anschließende Trennung von reinem Wasser und den verbleibenden Salzionen ist auf einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck von Salz im Vergleich zu Wasser zurückzuführen, siehe Anhang 1. Daher verdampft bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck reines Wasser, während die Salzionen in der flüssigen Sole gelöst bleiben.

Vor diesem Hintergrund kann man sagen, dass PV eine Kombination aus Permeation und Verdampfung ist. Durch den doppelten Trennschritt kann ein sehr gutes Trennergebnis erzielt werden [2, 4].

Da der anfängliche Trennprozess auf der Selektivität einer Membran beruht, wird PV in die Kategorie der selektiven Membrandurchlässigkeit eingeordnet. Die selektive Verdampfung spielt eine wichtige, aber dennoch untergeordnete Rolle [1].

Antriebskraft und „Auslöser“

Der grundlegende Treiber von PV-Systemen ist die Etablierung von (1.) einem Unterschied im chemischen Potential der erforderlichen Komponente über die Membran und (2.) einem Unterschied im Dampfdruck der erforderlichen Komponente im Permeat und in der Nähe des Kondensators [1 - 2]. Daher kann gesagt werden, dass die permeatierende Komponente von PV analog zu Systemen arbeitet, die auf Lösungs-Diffusionsmembranen beruhen, wie bei der Umkehrosmose (RO) und der technischen (z.B. Vorwärts-) Osmose (EO) [1, 4].

Löst man jedoch die Gleichungen für das chemische Potential der gesuchten Komponente im PV-Fall, so wird deutlich, dass das Verhältnis des Sättigungsdampfdrucks auf der Zufuhrseite und des Partialdampfdrucks auf der Permeat-Seite eine entscheidende Rolle spielt. Daher wird insbesondere für PV die chemische Potentialdifferenz durch eine Differenz der Dampfdrücke über der Membran ausgelöst [1-2]. Eine detaillierte Erläuterung der Dampfdrücke finden Sie in Anhang 1.

Die Einflussfaktoren für den Aufbau der erforderlichen Dampfdruckdifferenz sind: Reduzierung des Zufuhr-Salzgehalts, Erhöhung der Zufuhr-Temperatur und schließlich Verringerung des Permeat-Drucks. Nach [1-2] ist der Hauptauslöser der Permeation in PV-Anlagen eine **Druckminderung** auf der Permeat-Seite. Eine Erwärmung oder Druckbeaufschlagung des Speisewassers kann nur dazu beitragen, günstige Betriebsbedingungen aufrecht zu erhalten. Anders als bei RO und EO setzt die selektive Verdampfung auf der Permeat-Seite der Membran ein. Dies ist jedoch eine Ähnlichkeit zur

Membrandestillation (MD, VMD): die Zulaufseite arbeitet in der flüssigen Phase, während die Permeat-Seite gasförmig ist (obwohl bei MD / VMD die Verdunstung / Verdampfung auf der Beschickungsseite stattfindet und die gasförmige Phase durch die Membran strömt).

Bei Entsalzungsanwendungen ist die erforderliche Komponente reines Wasser. Aufgrund der Abwesenheit von nicht-kondensierbaren Gasen (NCG) kann der Trennprozess auf der Permeat-Seite als Verdampfung klassifiziert werden.

Verfahren

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer PV-Anlage. Wie bereits beschrieben, wird der Permeat-Fluss durch einen angelegten Dampfdruckgradienten, oder anders ausgedrückt durch einen Unterschied im chemischen Potential, über die Membran gezwungen.

Auf der Permeat-Seite der Membran angekommen, verdampft die benötigte Komponente sofort. Aufgrund des Unterschieds zwischen dem Dampfdruck in der Nähe der Membran und dem Sättigungsdampfdruck bei Kondensationstemperatur diffundiert es zum Kondensator, wo es verflüssigt und gesammelt wird. Die Kondensationswärme kann z.B. zur Vorwärmung des Speisewassers zurückgewonnen werden.

In den meisten Anwendungen wird die erforderliche Verdampfungswärme auf der Rückseite der Membran durch Erwärmung des Speisewassers bereitgestellt [1]. Beachten Sie, dass das Erhitzen des Speisewassers nicht die treibende Kraft des Prozesses ist, sondern lediglich ein Verfahren zur Stabilisierung der Speisetemperatur und dadurch zur Aufrechterhaltung des prozessauslösenden Dampfdruckgradienten. Weiterhin ist zu beachten, dass der Unterdruck auf der Permeat-Seite durch die Wasserdampfaufnahme des Kondensators aufgebaut wird. Das Druckniveau wird durch die Kondensationstemperatur und den entsprechenden Sättigungsdampfdruck definiert. Eine zusätzliche Vakuumpumpe wird nur benötigt, um NCG zu entfernen, das möglicherweise aus dem Permeat freigesetzt wird und die Kondensations-effizienz drastisch reduziert [5].

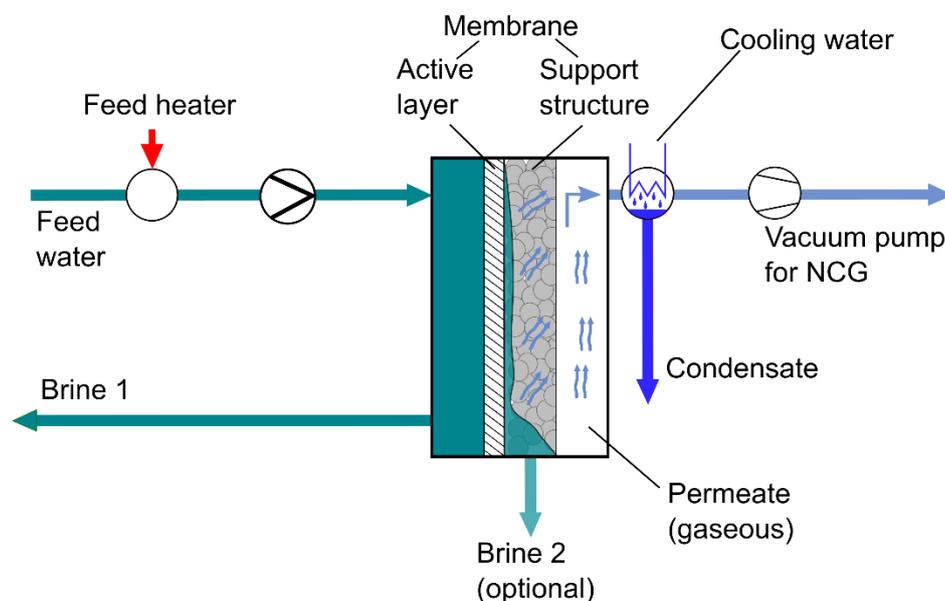


Abbildung 1. Schematischer Aufbau eines PV-Systems. Übernommen aus [1]

Wie bei RO und EO haben PV-Membranen eine geschlossene aktive Schicht und arbeiten nach den Prinzipien der Lösung und Diffusion des Permeats. Mehrere Membranmaterialien wurden für den PV-Prozess bewertet. Die wichtigsten Vertreter sind hydrophiler Polyvinylalkohol (PVA), hybride PVA-Maleinsäure- und Silica-Membranen [4]. Hybridmembranen zeigen einen hohen Wasserdurchfluss und eine Salzurückhaltung von bis zu 99,9 % [6]. Heutzutage werden die meisten PV-Anwendungen aus Edelstahl-Flachplatten-Membran-Stapeln aufgebaut. Ähnlich wie bei RO- und EO-Membranen leidet die PV-Membranleistung sowohl unter Konzentrations- als auch Temperatur-Polarisationseffekten [1].

Obwohl RO und PV das gleiche Trennpotential aufweisen, kann die Konzentration und damit die Wiederfindungsrate (RR) in PV wesentlich höher sein. Einerseits vermeidet PV das Problem des osmotischen Drucks. Andererseits geht dies allerdings zu Lasten der Bereitstellung der Verdampfungswärme und deren Abführung auf einem deutlich niedrigeren Temperaturniveau, was zu Schwierigkeiten bei der Wärmerückgewinnung führt [1].

Nutzungsmotivation

Aufgrund des doppelten Trennverfahrens ist PV ein ideales Verfahren zur Trennung flüchtiger Bestandteile des Speisewassers. Eine weitere Hauptanwendung ist die Behandlung azeotroper Gemische, bei denen der Sättigungsdampfdruck mit abnehmender Konzentration gleitet und die durch herkömmliche Destillationsverfahren nicht getrennt werden können [1]. Bei Entsalzungsanwendungen mit schwierigen Speisewasserqualitäten kann eine fast 100 %ige Salzurückhaltung erreicht werden [6 - 7]. PV wurde auch für die Bewässerung implementiert, bei der ein Netz von unterirdischen Membranröhren mit Salzwasser gefüllt wird. So kann Wasserdampf durch die Rohrwände diffundieren, während die Schadstoffe in den Röhren zurückgehalten werden [8].

Die großen Vorteile von PV bestehen darin, dass kein erheblicher Druck aufgebracht werden muss und dass es eine hohe Rückhaltekapazität selbst für *RR* nahe 100 % bietet. Im Vergleich zu anderen thermisch angetriebenen Entsalzungssystemen können niedrigere Betriebstemperaturen realisiert werden und es wurde bisher keine Begrenzung der Speisewasserkonzentration erkannt [1, 6]. Aufgrund der Druckreduzierung als treibende Kraft werden extrem niedrige Werte für den spezifischen Energieverbrauch von bis zu 2 kWh / m³ angegeben [9], dies hängt jedoch stark von der Anwendung und dem Prozessdesign ab.

Der Hauptnachteil des Verfahrens ist der geringe erreichbare Wasserfluss [9]. Die Speisewassertemperatur ist ein entscheidender Parameter aufgrund der Zunahme der Diffusionsfähigkeit und Abnahme der Viskosität mit der Temperatur [4]. Darüber hinaus sind Membrandicke und Permeabilität wichtige Parameter, die die Leistung bestimmen. Bisher wurden nur wenige Daten im Pilotmaßstab veröffentlicht, sodass die PV immer noch als eine der aufstrebenden Entsalzungstechniken gilt [6].

Weder die MD- noch die PV-Technik haben eine kommerzielle Anwendung bei der Entsalzung, obwohl PV kommerziell bei der Lösungsmittel-Dehydratisierung und der Entfernung von organischen Stoffen aus Wasser verwendet wurde. Die Verfügbarkeit von kommerziellen Hochleistungsmembranen ist die wichtigste Einschränkung bei der Entwicklung und Anwendung von PV. Andererseits ist MD durch das Membranbenetzungsproblem und das Modul- und Konstruktionsdesign in einer Anwendung im Maßstab 1:1 eingeschränkt [4].

Literaturhinweise: **Pervaporation**

- [1] Melin, Th.; Rautenbach, R. (2007). Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-34328-8.
- [2] Basile, A.; Figoli, A.; Khayet, M. (2015). Pervaporation, Permeation and Membrane Distillation. Woodhead Publishing, Cambridge, UK, ISBN 978-1-78242-246-4.
- [3] Hoek, E.M.; Tarabara, V.V. (2013). Encyclopedia of Membrane Science and Technology, vol. 3, pp. 1533 – 1559, ISBN 978-0-470-90687-3.
- [4] Wang, Q.; Li, N.; Bolto, B.; Hoang, M.; Xie, Z. (2016). Desalination by pervaporation: A review. Desalination, vol. 387, pp. 46-60.
- [5] Stephan, K. (1988). Wärmeübergang beim Kondensieren und beim Sieden. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-18075-3.
- [6] Subramani, A.; Jacangelo, J.G. (2015). Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. Water Research 75, pp. 164-187.
- [7] Du, C.; Runhong Du, J.; Feng, X.; Du, F.; Cheng, F.; Ali, M.E.A. (2022). Pervaporation-assisted desalination of seawater reverse osmosis brine. Separation and Purification Technology, vol. 290, doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120820.
- [8] Todman, L.C.; Ireson, A.M.; Butler, A.P.; Templeton, M.R. (2013). Water Vapor Transport in Soils from a Pervaporative Irrigation System. Journal of Environmental Engineering, vol. 139, Issue 8, pp. 1062-1069.
- [9] Kaminski, W.; Marszalek, J.; Tomczak, E. (2018). Water desalination by pervaporation – Comparison of energy consumption. Desalination, vol. 433, pp. 89-93.

4.4.3. Engineered Osmosis (EO) als Sammelbegriff für Vorwärtsosmose (FO), Direkte osmotische Konzentration (DOC), Osmotische Verdünnung (OD) und druckverzögerte Osmose (PRO)

Dr. Markus Spinner

Da das bekannte Vorwärtsosmose (FO) -Verfahren nur ein Vertreter einer ganzen Familie verwandter Technologien (FO, OD, DOC und PRO) ist, wird der von Mc Cucheon und Huang [1] eingeführte Begriff Engineered Osmosis (EO) in der nachfolgenden Diskussion als „Schirm“ verwendet.

Bevor wir uns mit den Trennungs- und Betriebsprinzipien von EO befassen, ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass EO keine eigenständige Entsalzungstechnik darstellt, sondern lediglich ein Vorbehandlungsschritt für eine nachfolgende Entsalzungsstufe ist. Hauptziele des Einsatzes von EO sind die Reduzierung des spezifischen Energieverbrauchs (SEC) der Entsalzungsanlage durch osmotische Verdünnung (OD) des Speisewassers oder die Sicherstellung eines optimalen Trennergebnisses bei problematischen Speisewasser Qualitäten (FO). Andere EO-Technologien wie die Direct Osmotic Concentration (DOC) werden hauptsächlich in der Verfahrenstechnik eingesetzt. Die druckverzögerte Osmose (PRO) zielt auf die Stromerzeugung in einem eigenständigen Kraftwerk oder auf den Druckaufbau in Umkehrosmose (RO) -Anlagen ab [1-2].

Somit könnte man sagen, dass die Autoren mit der Bereitstellung von Informationen zu EO von ihrem ursprünglichen Ziel abweichen, sich nur auf den Kern von Entsalzungsprozessen zu konzentrieren, siehe Abschnitt 2.1.2. Dennoch sollen hier der Vollständigkeit halber und um das wachsende Bewusstsein für EO-Anwendungen in der Entsalzungsbranche widerzuspiegeln, einige Kernaspekte von EO diskutiert werden.

Trennungsprinzip

EO ist ein „natürlicher“ Osmose-Prozess, der in einer künstlich geschaffenen Umgebung arbeitet. Es verwendet eine **semipermeable Membran**, um reines Wasser zwischen zwei Salzlösungen zu übertragen. Der Begriff "semi-permeabel" beschreibt eine selektive Permeabilität der Membran für Wassermoleküle (hohe Permeabilität) und für gelöste Salzionen (geringe Permeabilität). Einfach ausgedrückt: Bei günstigen Randbedingungen wird reines Wasser durch eine EO-Membran geleitet, während ein Großteil der Salzionen zurückgehalten wird.

Antriebskraft und „Auslöser“

Die universelle treibende Kraft von EO-Prozessen ist die Anwendung einer chemischen Potentialdifferenz über eine semipermeable Membran. Die chemische Potentialdifferenz wird ermittelt, indem zwei verschiedene Lösungen mit entweder unterschiedlichen Konzentrationen oder mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften des gelösten Stoffes verwendet werden. Dem Gradienten des chemischen Potentials folgend setzt ein reiner Wasserfluss durch die Membran von hohem (Zufuhrlösung) zu niedrigem chemischem Potential (Zuglösung) ein.

Das chemische Potential hängt im Wesentlichen von drei Parametern ab: Es nimmt mit steigender Aktivität ab und es steigt mit steigender Temperatur und steigendem Druck. Zu beachten ist, dass die Aktivität ein zusammenfassender Parameter zur Berücksichtigung des Einflusses der Konzentration (in unserem Fall: Salzgehalt) und der chemischen Eigenschaften des gelösten Stoffes ist. Mit anderen Worten, das chemische Potential der Lösung nimmt mit zunehmendem Salzgehalt und/oder mit der Anwendung eines alternativen gelösten Stoffes ab. Mit diesem Wissen wird es möglich, das chemische Potenzial an die Bedürfnisse der vorliegenden Anwendung anzupassen, indem der Salzgehalt oder der gelöste Stoff wie bei EO angepasst wird, während es bei RO durch Anpassen des Drucks angepasst werden kann [2-5].

Abbildung 1 verdeutlicht das Grundprinzip. In Abbildung 1 (links) ist der Salzgehalt von Lösung (I) höher als der von Lösung (II). Dadurch ist die Aktivität und damit das chemische Potential auf Seite (I) geringer als auf Seite (II) und es baut sich ein reiner Wasserfluss zur Seite (I) auf. Dies entspricht dem Aufbau eines FO-Prozesses. Abbildung 1 (Mitte) zeigt im Wesentlichen den gleichen Aufbau, aber mit einer anderen Anwendung. Reines Wasser fließt vom hohen (II) zum niedrigen chemischen Potential (I). Je nach Ziel ist das Produkt entweder die Verdünnung der Lösung (I) - ein OD-Prozess - oder die Konzentration der Lösung (II) - ein DOC-Prozess. Durch die steigende Wassersäule auf Seite (I) baut sich eine statische Druckdifferenz auf, siehe Abbildung 1 (rechts). Das chemische Potential auf Seite (I) nimmt durch den steigenden Druck und fallende Konzentration zu und das auf Seite (II) durch gegenläufige Effekte ab, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Die Gleichgewichts-Druckdifferenz zwischen (I) und (II) wird als „osmotische Druckdifferenz“ D_p bezeichnet und kann z.B. für die Wasserkrafterzeugung [2-5] genutzt werden.

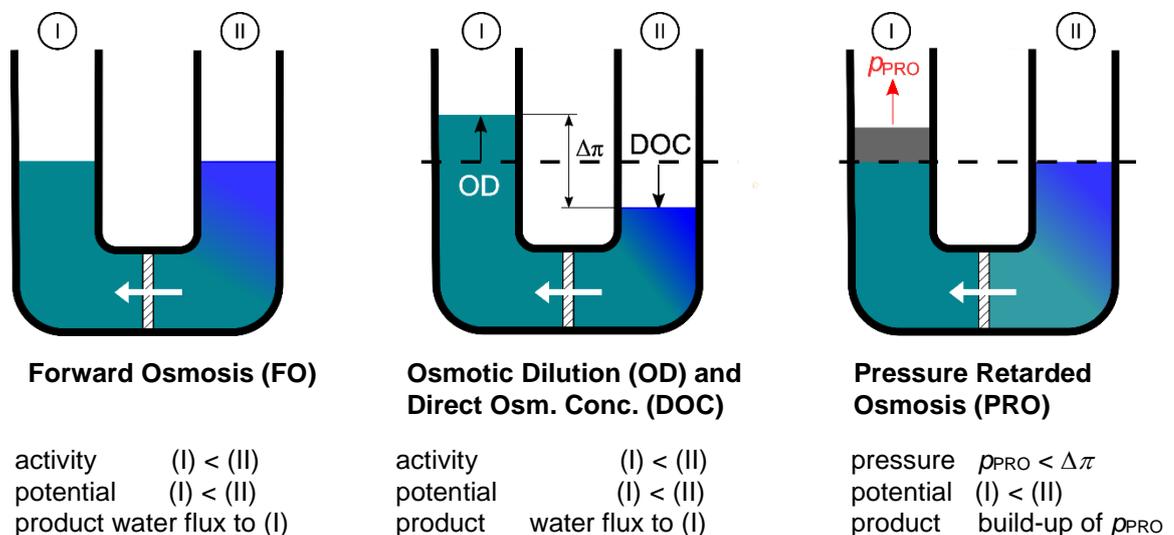


Abbildung 1. Osmotische Zelle im Modus „Vorwärtsosmose“ (links), osmotische Verdünnung / direkte osmotische Konzentration (Mitte) und druckverzögerte Osmose (rechts) Übernommen aus [5]

Indem entweder mit der Wahl des gelösten Stoffes oder einer höheren Konzentration des gelösten Stoffes in Lösung (I) oder (II) gespielt wird, kann die chemische Potentialdifferenz und somit die osmotische Druckdifferenz an die vorliegende Anwendung angepasst werden. Auf diese Weise kann der reine Wasserfluss in die eine oder andere Richtung gezwungen werden. Abschließend lässt sich sagen, dass bei isothermisch betriebenen EO-Systemen mit gleicher Temperatur auf beiden Seiten der Membran Temperatureinflüsse vernachlässigbar sind.

Als Ergebnis dieser Überlegungen ist zu beachten, dass im Fall von EO und RO die Differenz im chemischen Potential, die die universelle treibende Kraft fast aller Entsalzungstechniken ist, als osmotische Druckdifferenz D_p ausgedrückt werden kann [3]. Da alle Entsalzungstechniken, die mit selektiver Membranpermeabilität arbeiten, Druckunterschiede nutzen, erschien es den Autoren sinnvoll, den osmotischen Druckunterschied als Hauptauslöser für den reinen Wassermassenfluss in EO zu bestimmen.

Verfahren

Wie bereits erwähnt, umfasst EO eine Reihe von Technologien [1], die wie folgt zusammengefasst werden können:

- (1) Vorwärtsosmose (FO) → wo der Wasserfluss ein gereinigter Wasserstrom sein kann
- (2) Direkte osmotische Konzentration (DOC) → wo das Flussmittel als Abfall entsorgt wird
- (3) Osmotische Verdünnung (OD) → wo die verdünnte Form der Ziehlösung direkt verwendet wird
- (4) Druckverzögerte Osmose (PRO) → wo das Ziel darin besteht, mit dem Wasserfluss kinetische oder potentielle Energie aufzubauen.

Bei der FO ist Salzwasser der Speisestrom und auf der anderen Seite der Membran wird eine künstliche Ziehlösung verwendet. Abbildung 2 (links) zeigt den prinzipiellen Aufbau. Reines Wasser bewegt sich von der Beschickung in die Entnahmelösung, während die semi-permeable Membran den Hauptteil der gelösten Stoffe sowohl auf der Beschickungs- als auch auf der Entnahmeseite zurückhält. Somit wird reines Wasser von der Beschickungslösung getrennt, ohne dass irgendeine Energie aufgewendet wird, außer dass das Wasser der Membran bei niedrigem Druck zugeführt wird.

Während die FO-Stufe als reine Vorbehandlungsmaßnahme anzusehen ist, stellt der nächste Schritt den eigentlichen Entsalzungsprozess dar. Die nun verdünnte Ziehlösung muss in einer sekundären Trennstufe zurückgewonnen werden, deren energetische und wirtschaftliche Kosten der Haupttreiber der Prozessökonomie sind. Aus diesem Grund muss die Wahl des gelösten Stoffs ernsthaft überlegt werden [2, 6]. Für Anwendungen mit starken biologischen Verschmutzungen (Tendenz zu Fouling) hat FO jedoch das Potenzial für eine geringere Neigung zu Verschmutzungen und Ablagerungen [7-9]. Daher besteht eine beliebte Strategie darin, häusliches Abwasser als FO-Beschickung zu verwenden, um Meerwasser als Beschickung für ein RO-System zu verdünnen. In RO wird ein reduzierter Salzgehalt des Speisewassers die SEC drastisch reduzieren. Ohnehin ist der Einsatz von Kreislauf-FO in der Meerwasser Entsalzung kritisch zu sehen. Selbst mit optimierten Abzugslösungen und dem Vorteil einer reduzierten Verschmutzungsneigung ist es unwahrscheinlich, dass FO-RO-Kombinationen die SEC von direkter Meerwasser-RO erreichen können [10].

Als enge Verwandte von FO, DOC und OD sind sie häufiger in verfahrenstechnischen Anwendungen wie der Lebensmittelverarbeitung anzutreffen. Bei DOC ist die konzentrierte Einspeiselösung das Produkt (Pökelfleisch und getrockneter Kabeljau können als ursprüngliche Formen von DOC angesehen werden), während OD z.B. verwendet, um Notvorräte für Militär-, Expeditions- oder humanitäre Hilfezwecke vorzubereiten [11].

Wie in Abbildung 2 (rechts) gezeigt, nutzt PRO die chemische Potentialdifferenz, die durch natürlich vorkommende oder künstlich erzeugte Salzgradienten verursacht wird, und wandelt

sie unter Verwendung eines hydraulischen Druck-Zwischenprodukts in Elektrizität um. Daher wird Salzwasser unter Druck gesetzt und mittels eines Druckaustauschers (PX) auf ein Niveau unterhalb seines osmotischen Drucks gebracht. Auf diese Weise wird der osmotische Fluss verzögert und erzeugt einen Widerstand, Arbeit zu verrichten. Die anschließende Ausdehnung der verdünnten Ziehlösung durch eine Wasserturbine mit Generatorsatz erzeugt Strom. Alternativ kann der erhöhte Ziehdruck direkt auf der Zulaufseite einer RO-Anlage genutzt werden. PRO-Systeme können in einem offenen (wie in Abbildung 2 gezeigt) oder geschlossenen Kreislauf angeordnet werden, bei dem die Ziehlösung zurückgewonnen werden müsste [1-2].

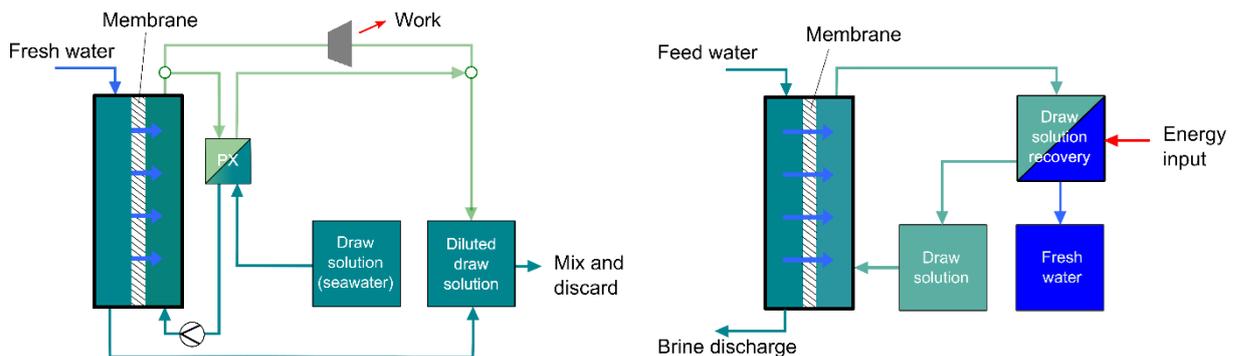


Abbildung 2. Allgemeiner Aufbau eines FO-Systems (links) und einer „Open-Cycle“-PRO-Anlage (rechts). Übernommen von [1]

Eine der Schwierigkeiten bei der Gestaltung von EO-Prozessen ist die Wahl einer geeigneten Ziehlösung. Die Funktion des gelösten Stoffes besteht nicht nur darin, das Wasser effektiv durch die Membran zu treiben. Es sollte auch chemisch inert sein, eine minimale Membranüberkreuzung zeigen, entfernbar, recycelbar und ungiftig sein. Abhängig von der Anwendung können geeignete gelöste Stofftypen anorganisch oder organisch gelöste Stoffe (üblicherweise anorganische Salze), funktionalisierte Makromoleküle wie *Dendrimere*, Lösungsmittel mit schaltbarer Polarität, hydrophile magnetische Nanopartikel oder Polyelektrolyte sein [1].

EO-Membranen sind RO-Membranen weitgehend ähnlich [2, 6]. Wie bei RO bestehen auch EO-Verbundmembranen aus einer Stützstruktur, um auftretenden Druckunterschieden standzuhalten und einer geschlossenen, dünnen aktiven Schicht, um den Trennprozess selbst durchzuführen. Ein Hauptunterschied besteht darin, dass bei EO (außer PRO) kein hydraulischer Druck aufgebracht wird und die Stützstruktur nur geringfügigen Systemdruckverlusten von bis zu 1 bar standhalten muss. Aus diesem Grund können EO-Stützstrukturen wesentlich dünner realisiert werden als bei RO [7]. Es ist auch wichtig, sich daran zu erinnern, dass der osmotische Prozess durch die nicht poröse aktive Schicht der Membran rein diffusiver Natur ist - EO ist keinesfalls eine Filtrationstechnologie!

Schließlich sollte erwähnt werden, dass aufgrund der erhöhten Konzentration an gelösten Stoffen auf beiden Seiten der Membran, Probleme mit der Konzentrationspolarisation (CP) viel schwerwiegender sind als bei RO. Da CP in EO auch in der porösen Stützstruktur der Membran auftreten kann, sollte die aktive Schicht zur Seite mit der höheren Konzentration bzw. der höheren Verschmutzungsneigung ausgerichtet werden [1, 7].

Literaturhinweise: **Engineered Osmosis**

- [1] Hoek, E.M.; Tarabara, V.V. eds. (2013). *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, vol. 2, pp. 1394-1412, Wiley & Sons Inc., Hoboken, ISBN 978-0-470-90687-3.
- [2] ForwardOsmosisTech, <http://www.forwardosmosistech.com> (Accessed June 06, 2022).
- [3] Melin, Th.; Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-34327-1.
- [4] Wedler, G.; Freund, H.-J. (2012). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie (6th ed.)*, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-32909-0.
- [5] Spinnler, M.; Seifert, B.; Kroiss, A.; Kiefer, F. (2022). *Desalination, Lecture material*, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich.
- [6] Zhao, S.; Zou, L.; Tang, C.Y.; Mulcahy, D. (2012). Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. *Journal of Membrane Science*, vol. 396, pp. 1-21.
- [7] Kastl, A.M. (2021). *Impact of Hydrodynamics on Initial Cake Layer Formation in Forward Osmosis*. Ph.D. thesis, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich, Germany.
- [8] Mi, B.; Elimelech, M. (2008). Chemical and physical aspects of organic fouling of forward osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, vol. 320 (1-2), pp. 292-302.
- [9] Tow, E.W., Warsinger, D.M.; Trueworthy, A.M.; Swaminathan, J.; Thiel, G.P.; Zubair, S.M.; Myerson, A.S.; Lienhard, J.H. (2018). Comparison of fouling propensity between reverse osmosis, forward osmosis, and membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 556, pp. 352-364.
- [10] McGovern, R. K.; Lienhard V, J. H. (2014). On the potential of forward osmosis to energetically outperform reverse osmosis desalination, *Journal of Membrane Science* 469, pp. 245-250.
- [11] Zhan, M.; Kim, Y.; Hong, S. (2021). Comprehensive review of osmotic dilution/concentration using FO membranes for practical applications, *Desalination*, vol. 515, pp. 1-20.

4.5. Selective Bewegung von Ionen

4.5.1. Electrodialyse (ED) and Electrodialyseumkehr (EDR)

Detlef Taprogge

Trennungsprinzip

Die Elektrodialyse (ED) ist eine Technik zur Abtrennung von Salzionen aus Salzwasser, bei der - unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes - Ionen durch Ionenaustauscher-Membranen übertragen werden, wodurch zwei separate Ströme erzeugt werden: ein an Ionen verarmter Strom (Produktwasser oder verdünntes Wasser) und ein Ion-konzentrierter Strom (Sole oder Konzentrat). Der Prozess wird durch Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz (Spannung) an die Salzlösung eingeleitet [1-3].

Für ein tieferes Verständnis der Grundprinzipien dieser Entsalzungstechnik ist es hilfreich, sich die elektrochemische Wirkung auf Salzionen in einer Salzlösung bei Einwirkung eines elektrischen Feldes genauer anzusehen:

Salzwasser enthält positiv geladene Ionen (Kationen, z. B. Na^+) und negativ geladene Ionen (Anionen, z. B. Cl^-). Wenn ein Elektrodenpaar in das Salzwasser eingeführt wird (siehe Abbildung 1) und eine **elektrische Potentialdifferenz** angelegt wird (**Auslöser**), entsteht ein elektrisches Feld, das die Kationen zur Kathode und die Anionen in entgegengesetzter Richtung zur Anode wandern lässt. Dieses Phänomen, **d. h. die selektive Bewegung von Ionen entsprechend ihrer Ladung**, die zu einer Trennung von Salzionen aus Wasser führt, wird auch als **Elektrophorese** oder **elektrophoretische Mobilität** bezeichnet und stellt das **grundlegende Trennprinzip** von ED und EDR dar [4].

Dieses Trennprinzip von Salzionen und Wasser beruht auf der Fähigkeit von Ionen, sich entsprechend ihrer Ladung selektiv zu bewegen; mit anderen Worten: Positiv (Na^+) und negativ geladene Salzionen (Cl^-) wandern in wässrigen Lösungen zu Elektroden mit entgegengesetzter Ladung.

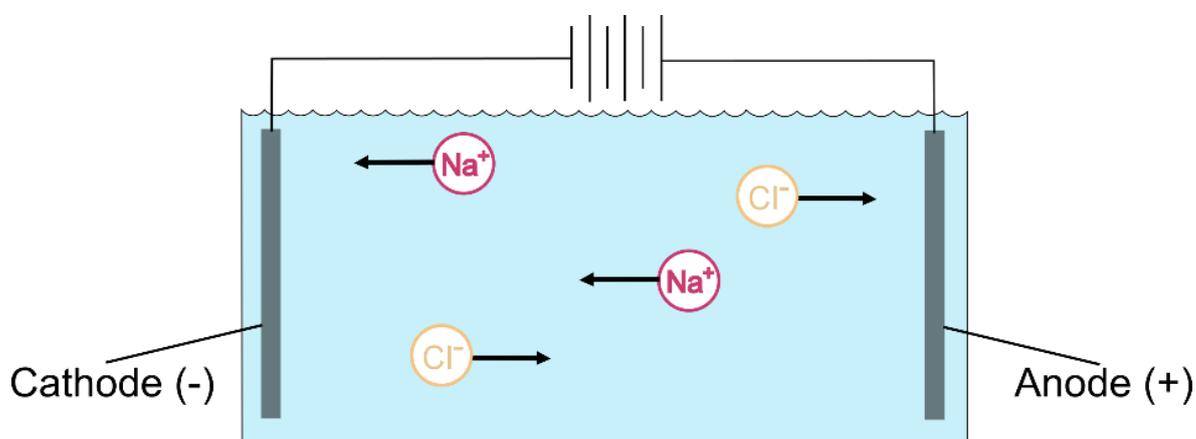


Abbildung 1. Prinzip Elektrophorese

Antriebskraft

Die treibende Kraft des Prozesses ist eine **elektrochemische Potentialdifferenz**, die durch das Anlegen einer **elektrischen Potential- (Spannungs-) Differenz (Auslöser)** an die Salzlösung [4-6]. Die Wanderung von Ionen zur Elektrode mit entgegengesetzter Ladung wird fortgesetzt, bis alle Bestandteile des Systems ein neues elektrochemisches Gleichgewicht erreicht haben.

Neben dem initiierten elektrischen Feld enthält eine ED-Zelle als funktionelles Merkmal Ionenaustausch-Membranen. Die Membranen können auch „permselektiv“ sein, was bedeutet, dass sich nur bestimmte Ionen durch die Membran bewegen können [2]. Wie in Abbildung 2 dargestellt, gibt es zwei Arten von Ionenaustauscher-Membranen, die abwechselnd zwischen Anode und Elektrode positioniert sind:

- Anionen-durchlässige (oder Austausch-) Membranen (in Abbildung 2 mit „A“ gekennzeichnet), die elektrisch leitfähig sowie wasserundurchlässige Membranen sind und nur negativ geladene Ionen (Anionen) passieren lassen, und
- Kationen-durchlässige (oder Austausch-) Membranen (in Abbildung 2 mit „C“ gekennzeichnet), die elektrisch leitfähig sowie wasserundurchlässige Membranen sind und nur positiv geladene Ionen (Kationen) passieren lassen.

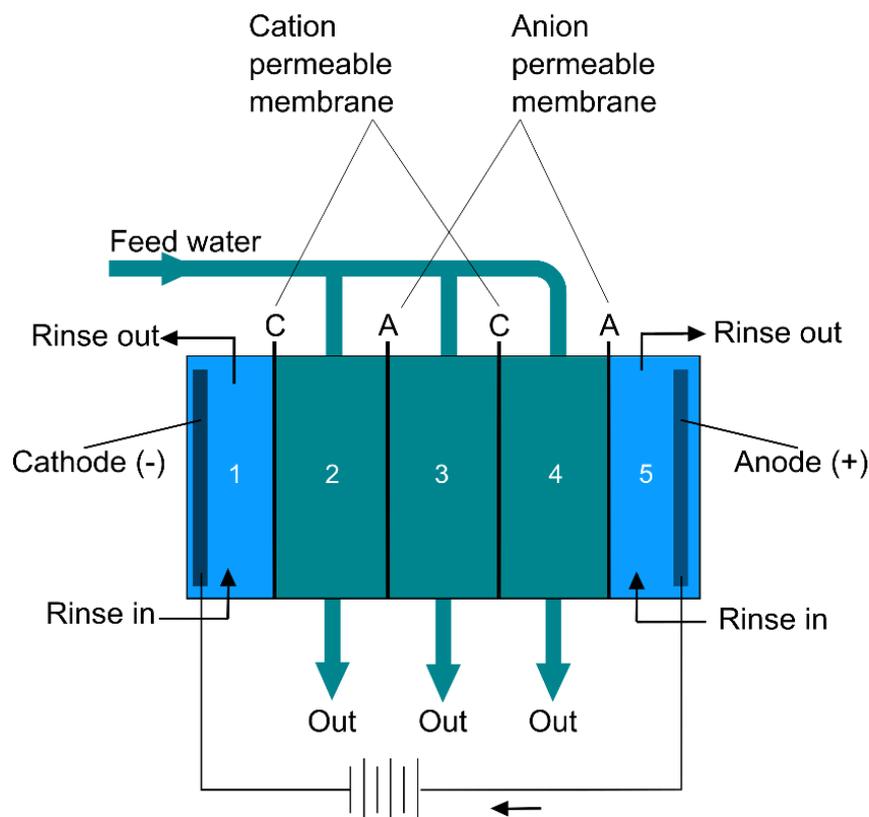


Abbildung 2. ED-Zellenstruktur

Die von einem Paar benachbarter Membranen umschlossenen Räume bilden wasserdichte Zellen (ED-Zellen). In der Praxis gibt es jedoch einige Hundert solcher Zellen, die nebeneinander angeordnet und durch abwechselnde Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen, die eine gestapelte Struktur (ED-Stapel) bilden, voneinander getrennt sind [3].

ED - Verfahren

In der vereinfachten Anordnung der ED-Zellen, die in Abbildungen 2 und 3 dargestellt ist, wird das salzhaltige Speisewasser den mittleren Zellen 2-4 zugeführt. Die Zellen 1 und 5 nehmen nicht am Entsalzungsprozess teil. Sie sind mit Spüleinrichtungen ausgestattet, um Ablagerungen auf Anode und Kathode zu vermeiden.

Abbildung 3 veranschaulicht die Bewegung von Ionen, wenn eine elektrische Potentialdifferenz an die ED-Zelle angelegt wird.

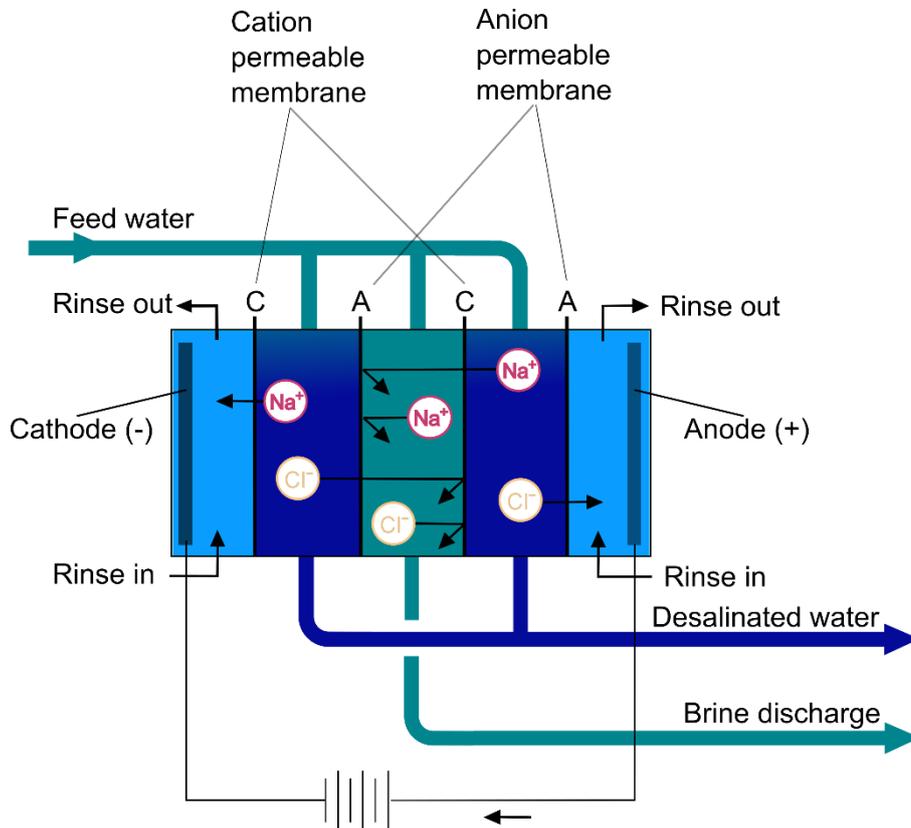


Abbildung 3. ED-Verfahren. Übernommen von [1]

Wie oben ausgeführt, wird der ED-Prozess durch Anlegen einer elektrischen Spannungsdifferenz (**Auslöser**) initiiert. Durch das **Vorhandensein von Ionenaustauscher-Membranen unterstützte Elektrophorese** bildet das **Trennprinzip** der ED. Der Prozess der Entsalzung wird durch eine **elektrochemische Potentialdifferenz** angetrieben, die den Ionentransfer durch jene Ionenaustauscher-Membranen aufrechterhält, die einen Ionentransfer zulassen; nur Kationen können Kationenaustauscher-Membranen passieren, und nur Anionen können Anionenaustauscher-Membranen passieren [4].

Da Speisewasser kontinuierlich in die Konzentrations- und Reinigungskammern der ED-Zelle gepumpt wird, bleiben diese Wasserströme ständig voneinander getrennt. Folglich wandern und konzentrieren sich Ionen in den Konzentrationszellen, von wo sie die ED-Zelle als konzentrierte Sole verlassen. Umgekehrt verlässt das von Ionen entleerte Wasser die benachbarten ED-Zellen schließlich als Produktwasser (auch als „verdünnt“ bezeichnet) [1]. Der funktionelle Einbau von Ionenaustauscher-Membranen in ED-Zellen verstärkt den grundlegenden Trennmechanismus von ED und leitet Ionen selektiv entsprechend ihrer Ladung in die Zellen ein, die ihren Strom schließlich als Sole (Konzentrat) abführen, während andere Zellen von Ionen entleert werden und ihren Strom als Produktwasser abführen.

Als Ergebnis des Prozesses werden die Kammern 2 und 4 von Na⁺ und Cl⁻ Ionen befreit, deren Abfluss somit zu entsalztem Produktwasser (auch verdünnt genannt) wird, während sich in Kammer 3 kontinuierlich Na⁺ und Cl⁻ Ionen ansammeln, deren Abfluss in einem Solestrom mit erhöhter Salzkonzentration (auch Sole oder Konzentrat genannt) erfolgt [4].

EDR - Verfahren

Elektrodialyseumkehr (DER) ist eine Betriebsweise der Elektrodialyse, bei der die Richtung der hydraulischen Ströme und die Polarität des elektrischen Feldes periodisch umgekehrt werden. EDR funktioniert genauso wie ED, nur dass der elektrische Fluss typischerweise zwei- bis viermal pro Stunde umgekehrt wird, oder wenn eine minimale Leitfähigkeit in einem der Kompartimente erreicht wird [1, 7].

Die Umkehrung des elektrischen Feldes kehrt auch den Ionenfluss um. Die periodische Umkehrung der Richtung des elektrischen Stroms durch den Membranstapel trägt dazu bei, Ablagerungen und Verschmutzungen auf der Membran [1] zu verhindern und so die Leistung des Stapels zu verbessern.

Nutzungsmotivation

Die natürliche elektrische Leitfähigkeit von Wasser ermöglicht die Anwendung von ED- und EDR-Verfahren für eine Vielzahl von Wasseraufbereitungs-Zielen [1, 8]. Wie bei der Umkehrosmose (RO) ist die Reduzierung von TDS auf Trinkwasserstandards die häufigste Anwendung. Sowohl in RO- als auch in EDR-Systemen hängt die zum Konzentrieren der Sole erforderliche Energie von der TDS ab. Je mehr gelöste Salze im Wasser vorhanden sind, desto teurer wird die Wasseraufbereitung. Diese Kosten werden jedoch in EDR-Systemen viel schneller steigen, da sich eine Änderung des TDS auf die Kapital- und Betriebskosten auswirkt. Aus diesem Grund ist RO tendenziell kostengünstiger, wenn eine signifikante Reduzierung des TDS notwendig ist. EDR kann kostengünstiger sein, wenn eine selektive Ionenentfernung erforderlich ist oder kleinere TDS-Reduzierungen nötig sind [9].

ED und EDR sind auch in der Lage, bestimmte anorganische Bestandteile oder ionisierte Schadstoffe in Salzlösungen (z. B. Natrium, Chlorid, Fluorid oder Sulfat) zu kontrollieren und tragen so zur Einhaltung geltender Wassernormen bei. Darüber hinaus ist ED ein funktionales Arbeitselement, das in anderen elektrochemischen Entsalzungstechniken verwendet wird, z.B. EDI [1, 8].

Literaturhinweise: **Electrodialyse** und **Electrodialyse-Umkehr**

- [1] American Water Works Association (AWWA) (1995). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal*, AWWA Manual M38, 1st ed, Denver Colorado, pp 1-62.
- [2] Valero, F.; Barceló, A; Arbós, R. (2011) *Electrodialysis Technology - Theory and Applications*. In: *Desalination, Trends and Technologies*, ed. Schorr, M. InTech Europe. <https://www.intechopen.com/chapters/13751>, (Accessed August 8, 2022).
- [3] Strathmann, H.; Chmiel, H. (1984). *Die Elektrodialyse - ein Membranverfahren mit vielen Anwendungsmöglichkeiten*. *Chem.-Ing.- Tech.* vol. 56, Nr. 3, pp. 214-220.
- [4] Melin, T.; Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 1-583.
- [5] Strathmann, H. (2010). *Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications*, *Desalination*. vol. 264, pp. 268-288.
- [6] Strathmann, H.; Grabowski, A.; Eigenberger, G. (2013). *Ion-Exchange Membranes in the Chemical Process Industry*. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 10364-10379.
- [7] Chao, Y.M.; Liang, T.M. (2008). *A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal*. *Desalination*, vol. 221. pp. 433-439.
- [8] Alvarado, L.; Chen, A. (2014). *Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications*. *Electrochimica Acta*, vol. 132, pp. 583-597.
- [9] Saltworks Technologies Inc. (2018) *What is Electrodialysis Reversal and its new innovations?* <https://www.saltworkstech.com/wp-content/uploads/2018/08/What-is-Electrodialysis-Reversal-and-its-New-Innovations.pdf> (Accessed August 5, 2022).

4.5.2. Electrodeionisation (EDI) auch bekannt als Kontinuierliche Electro-Deionisation (CEDI)

Detlef Taprogge

Trennungsprinzip

EDI - auch als „kontinuierliche Elektrodeionisation“ (CEDI) bezeichnet - ist eine Technik zur Entfernung von Salzionen aus Salzwasser durch Anwendung einer Kombination aus **Elektrodialyse (ED)** und **Ionenaustausch (IX)**. Aufgrund der Kombination zweier Techniken wird sie auch als „hybride“ Entsalzungstechnik bezeichnet [1-2].

Um das grundlegende Trennprinzip dieser Demineralisierungs-Technik besser zu verstehen, ist ein genauerer Blick auf die elektrochemische Wirkung auf Salzionen in einer Salzlösung bei Einwirkung eines elektrischen Feldes hilfreich:

Salzwasser enthält positiv geladene Ionen (Kationen, z.B. Na^+) und negativ geladene Ionen (Anionen, z.B. Cl^-). Wenn ein Elektrodenpaar in das Salzwasser eingeführt (siehe Abbildung 1) und eine elektrische Spannung angelegt wird, entsteht ein elektrisches Feld, das die Kationen zur Kathode und die Anionen in entgegengesetzter Richtung zur Anode treibt. Dieses Phänomen, d.h. die **Fähigkeit von Ionen, entsprechend ihrer Ladung selektiv zu wandern**, stellt das **grundlegende Trennprinzip** bei EDI (inkl. CEDI) dar [1]. Mit anderen Worten: positiv (Na^+) und negativ geladene Salzionen (Cl^-) in wässrigen Lösungen wandern zu Elektroden mit entgegengesetzter Ladung. Die Wanderung von Ionen entsprechend ihrer Ladung unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wird auch als **Elektrophorese** bezeichnet [3].

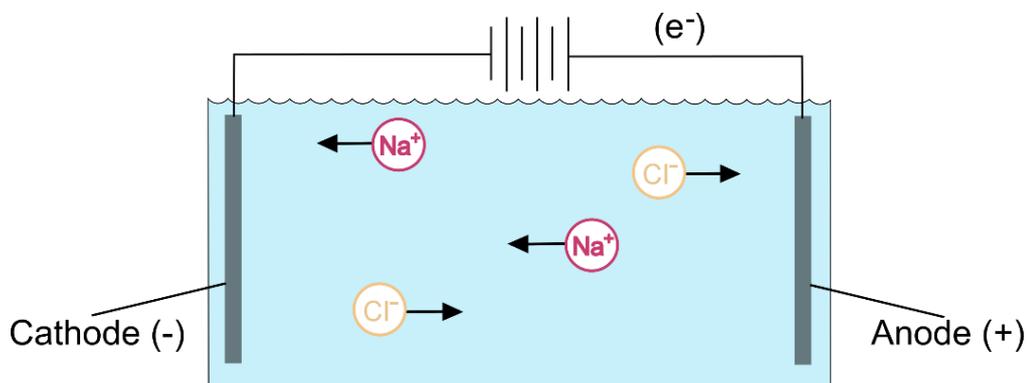


Abbildung 1. Prinzip der Elektrophorese. Übernommen von [4]

Antriebskraft und „Auslöser“

Die **treibende Kraft** des Prozesses ist eine **elektrochemische Potentialdifferenz**, die durch **Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz (Auslöser) an die Salzlösung ausgelöst** wird. Die Wanderung von Ionen zur Elektrode mit entgegengesetzter Ladung wird fortgesetzt, bis alle Bestandteile des Systems ein neues elektrochemisches Gleichgewicht erreicht haben [1, 3].

Abgesehen von dem initiierenden elektrischen Feld, stellt eine ED-Zelle, die ein integrales Funktionselement einer EDI-Zelle ist, auch (permselektive) Ionenaustausch-Membranen bereit, die alternierend zwischen Anode und Elektrode angeordnet sind und wasserdichte Zellen bilden, wie in Abbildung 2 gezeigt. Die Membranen wechseln zwischen zwei Arten von Ionenaustauscher-Membranen:

- Anionen-Transfer (oder Austausch-) Membranen (in Abbildung 2 mit „A“ gekennzeichnet, die elektrisch leitfähige, wasserundurchlässige Membranen sind, und nur negativ geladene Ionen (Anionen) passieren lassen, und
- Kationen-Transfer (oder Austausch-) Membranen (in Abbildung 2 mit „C“ gekennzeichnet), die elektrisch leitfähige, wasserundurchlässige Membranen sind, und nur positiv geladene Ionen (Kationen) passieren lassen [4].

Abbildung 2 veranschaulicht die Bewegung von Ionen, wenn eine elektrische Potentialdifferenz an die ED-Zelle angelegt wird. Als Ergebnis des Prozesses werden die Zellen 2 und 4, von Na^+ und Cl^- Ionen entleert, deren Abfluss somit zu entsalztem Produktwasser wird, während sich in den Zellen 3 und 5 kontinuierlich Na^+ und Cl^- Ionen ansammeln, deren Abfluss in einem Solestrom mit erhöhter Salzkonzentration (auch Sole oder Konzentrat genannt) erfolgt [4].

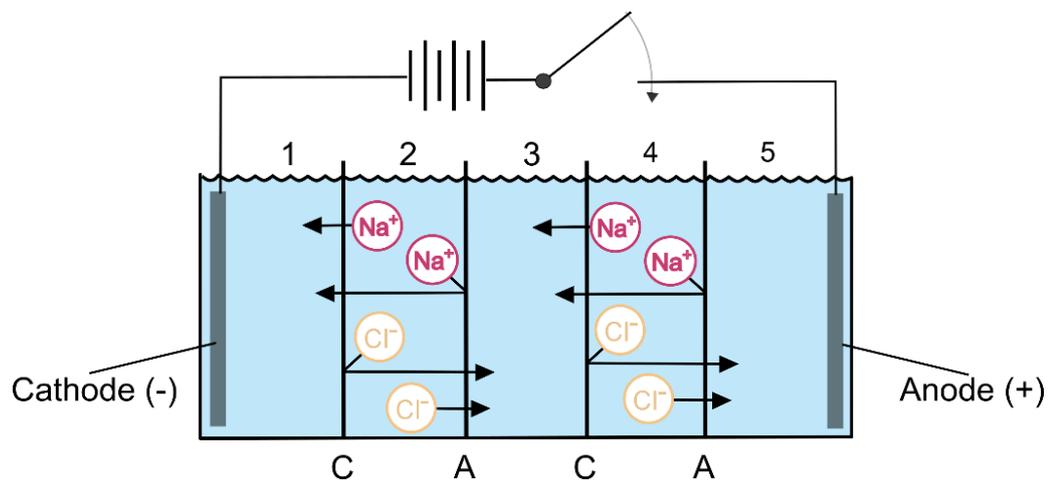


Abbildung 1. Prinzip der Struktur und des Betriebes von ED-Zellen (angelegtes elektrisches Potential. Übernommen von [4])

Da eine EDI-Zelle ebenso wie eine ED-Zelle Ionenaustauscher-Membranen als funktionelles Merkmal enthält, kann gesagt werden, dass auch bei EDI der grundlegende Trennmechanismus (Elektrophorese) durch die Verwendung von Ionenaustauscher-Membranen verbessert wird. Ionen, die letztlich ihren Strom selektiv nach ihrer Ladung in Zellen leiten, führen eine Sole (Konzentrat) ab, während andere Zellen wiederum von Ionen entleert werden und ihren Strom als Produktwasser abführen. Auf diese Weise wird die konzentrierte Sole sauber vom Produktwasser getrennt [1].

Wie bereits erwähnt, enthält EDI-Elemente von ED (insbesondere Ionenaustauscher-Membranen, die zwischen Elektroden angeordnet sind) sowie IX-Harze. Der Schritt von einer ED-Zelle in Abbildung 2 zu einer EDI-Zelle, der in Abbildung 3 gezeigt wird, wird einfach erreicht, indem Ionenaustauscher-Harz in die ED-Zelle eingebaut wird. Die rechts und links durch eine Anionen- und eine Kationenaustauscher-Membran voneinander getrennten EDI-Zellen sind mit Ionenaustauscher-Harz (*Beads*) gefüllt, um die Demineralisierungsleistung zu

erhöhen [2]. Abbildung. 3 veranschaulicht eine einfache EDI-Zelle mit besagten Zellen und Strömen.

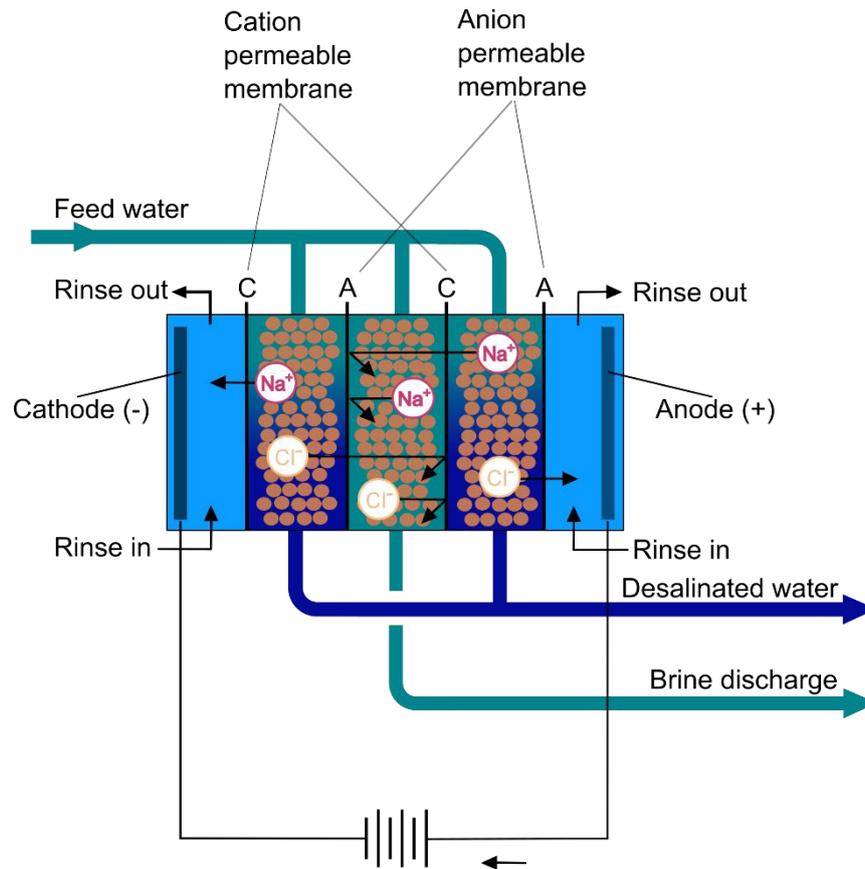


Abbildung 1. Einfache EDI-Zelle (nur mit zwei Anionen- und zwei Kationenaustauscher-Membranen)

In der Praxis gibt es jedoch einige Hundert solcher Kammern, die nebeneinander angeordnet und durch abwechselnde Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen voneinander getrennt sind.

Verfahren

Der EDI-Prozess wird wie die Elektrodialyse (ED) durch Anlegen einer elektrischen Spannungsdifferenz (**Auslöser**) initiiert. Wie oben ausgeführt, bildet die Elektrophorese, verstärkt durch das Vorhandensein von Ionenaustauscher-Membranen, das **Trennprinzip** von EDI. Der Prozess der Entionisierung wird durch eine elektrochemische Potentialdifferenz angetrieben, die dafür sorgt, dass Ionen durch jene Ionenaustauscher-Membranen übertragen werden, die eine Ionenübertragung zulassen; nur Kationen können Kationenaustauscher-Membranen passieren, und nur Anionen können Anionenaustauscher-Membranen passieren.

Anders als bei ED sind die Kammern von EDI-Zellen jedoch mit Ionenaustauscharz (IX) gefüllt. Der Grund für dieses spezifische EDI-Konstruktionsmerkmal ist die Tatsache, dass die Bewegung von Ionen in einer ED-Zelle (d.h. ohne IX-Harzfüllung) ziemlich langsam ist, und da der Zellen immer mehr Ionen entzogen werden (Produktwasserzellen), behindert die sinkende Leitfähigkeit dieses Wassers, das immer reiner wird, die Ionenentfernung. Um

dieses Phänomen zu vermeiden und die Ionentransferleistung zu verbessern, werden IX-Harze sandwichartig zwischen einem Paar Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen angeordnet. Die große Oberfläche, die Harzkügelchen bieten, fungiert als leitender Pfad und lässt Ionen diesen Pfad durch IX-Membranen schneller überbrücken als sich allein in Wasser bewegen. Ionenaustauscher-Harze erhöhen die Leitfähigkeit in den verdünnten Zellen, wodurch der EDI-Stapelwiderstand deutlich gesenkt wird, was zu einem geringeren Energieverbrauch führt [4]. Infolgedessen eliminiert die IX-Füllung effektiv den Ionendiffusionswiderstand, da sie die freie Bewegung von Ionen ermöglicht, selbst wenn sehr reine Wasserbedingungen erreicht wurden [2, 4-5].

Da Speisewasser kontinuierlich in die Konzentrations- und Reinigungszellen der EDI-Zelle gepumpt wird, bleiben diese Wasserströme ständig voneinander getrennt. Folglich wandern und konzentrieren sich Ionen in den Konzentrationszellen, von wo sie die EDI-Zelle als konzentrierten Ausfluss verlassen. Umgekehrt verlässt das von Ionen entleerte Wasser der benachbarten Zellen die EDI-Zelle schließlich als entsalztes Wasser (auch als „verdünnt“ bezeichnet) [4].

Betrachtet man Abbildung 3, die einen Beschickungsstrom von oben zeigt, sollte darauf geachtet werden, dass die Ionenkonzentration am oberen Ende der Reinigungszellen am höchsten ist; sie nimmt von oben nach unten weiter ab, da immer mehr Ionen in die benachbarten Konzentrationszellen wandern. Am Boden der Reinigungszellen konzentriert sich das elektrische Feld zwischen den Harzperlen und dem umgebenden Wasser. Wenn dieses lokalisierte Spannungspotential eine bestimmte Spannung überschreitet, findet eine elektrochemische Reaktion statt, bei der Wassermoleküle in Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gespalten werden. Insbesondere findet eine Wasser-Dissoziationsreaktion statt, die **Wasserstoff (H⁺)** und **Hydroxylionen (OH⁻)** erzeugt. Diese erzeugten Ionen regenerieren die Ionenaustauscher-Harze kontinuierlich elektrochemisch ohne den Einsatz von Chemikalien [1].

Diese Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen wirken als Säure (H⁺) und Ätzmittel (OH⁻), d.h. genau wie die sauren und ätzenden Regenerierungs-Chemikalien, die herkömmlicherweise zur Regenerierung von De-Ionisierungssystemen wie z.B. IX-Harze eingesetzt werden.

Anders als beim konventionellen Ionenaustausch werden die IX-Harze beim EDI fortlaufend regeneriert (was den Ursprung des Begriffs „kontinuierliche Elektro-Deionisation“ (CEDI) erklärt), ohne dass Regenerierungs-Chemikalien hinzugefügt werden müssen - ein wichtiger ökologischer Vorteil. Dies alles wird durch die elektrische Potentialdifferenz erreicht; der elektrische Strom regeneriert die Harzmasse kontinuierlich. Als weiterer Vorteil wird die Lebensdauer der IX-Harze verlängert.

Nutzungsmotivation

EDI ist eine weithin bekannte Entsalzungstechnik, die typischerweise für Speisewasser mit niedrigem Salzgehalt für Polieranwendungen (mit einer Leitfähigkeit unter 0,1 $\mu\text{S} / \text{cm}$) verwendet wird, z. B. nach einem Umkehrosmose (RO) -Prozess (Polierfunktion) und / oder zur Erzeugung von Reinstwasser mit sehr niedriger Leitfähigkeit und minimalen Rückgewinnungsverlusten [1]. Zu den typischen industriellen Anwendungen gehört die Erzeugung von ultrareinem Wasser nach der RO in Halbleiteranlagen. EDI ist in der Lage, nahezu alle ionischen Spezies aus verdünnten Lösungen abzutrennen.

EDI vereint die Vorteile von ED und IX. Es verbessert die ED-Leistung durch die Integration von IX-Harzen [1]. Im Vergleich zu IX erzeugt EDI keine chemischen Regenerierungsrückstände; im Gegensatz zu IX werden IX-Perlen in EDI-Stapeln durch den EDI-Prozess selbst regeneriert; Außerdem arbeitet EDI im Gegensatz zu IX kontinuierlich und ohne Unterbrechung für die IX-Harzregeneration.

Durch die elektrische Ansteuerung kann eine gute Teillastanpassung erreicht werden. Im Gegensatz zu RO bewegt EDI nur Ionen und keine Wassermoleküle. Die systembedingten Verluste sind daher kleiner [2].

Literaturhinweise: **Electro-Deionisation**

- [1] Alvarado, L.; Chen, A. (2014). Electrodeionization: Principles, Strategies and Applications. *Electrochimica Acta* 132, pp. 583-597.
- [2] Özgür, A.; Yüksel, Ü.; Kabay, N.; Yüksel, M. (2014). Various applications of electrodeionization (EDI) method for water treatment - A short review. *Desalination*, vol. 342, pp. 16-22.
- [3] Melin, T.; Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 1-583.
- [4] American Water Works Association (AWWA) (1995). *Electrodialysis and Electrodialysis Reversal*, AWWA Manual M38, 1st ed, Denver Colorado, pp. 1-62.
- [5] Siemens (2012). How CEDI works [Video]. YouTube, <https://www.youtube.com/watch?v=wNCcpx9leG4>. (Accessed June 4, 2022).

4.5.3. Kapazitive Deionisation (CDI) und Membrankapazitive Deionisation (MCDI), auch bekannt als Elektrochemische Demineralisierung oder Elektrosorption

Detlev Taprogge

Trennungsprinzip, Antriebskraft und „Auslöser“

Kapazitive Deionisation (CDI) ist eine Technik zur Entfernung von Salzionen aus Wasser durch Anlegen einer elektrischen Spannungsdifferenz zwischen zwei porösen Kohlenstoffelektroden, in denen die Ionen vorübergehend gespeichert werden:

[1.] **Die treibende Kraft** des Prozesses ist eine elektrochemische Potentialdifferenz, die durch das Anlegen einer **elektrischen Potential- (Spannungs-) Differenz (Auslöser)** initiiert wurde [2.]. Das **Trennprinzip** von Salzen aus Wasser beruht auf der **Fähigkeit von Ionen, sich entsprechend ihrer Ladung selektiv zu bewegen**; Mit anderen Worten: positiv und negativ geladene Salzionen in wässrigen Lösungen wandern zu Elektroden mit entgegengesetzter Ladung.

Die Literatur hat CDI traditionell von Natur aus als elektrochemische Technik klassifiziert, neuere Forschungen [1] legen jedoch nahe, dass das grundlegendste zugrunde liegende Prinzip von CDI die „kapazitive Ionenspeicherung“ ist, ein Phänomen, das auf der Bildung einer sogenannten „elektrischen Doppelschicht“ basiert“ (EDL). Mit einfachen Worten, beim Anlegen einer elektrischen Ladung werden Ionen elektrostatisch eingefangen und kapazitiv (analog zur Speicherung elektrischer Ladung in einem elektrischen Verflüssiger / „Kondensator“) in einer diffusen Schicht gespeichert, die sich neben der Kohlenstoffoberfläche bildet. Im Idealfall dominiert die rein physikalische Akkumulation von Ionen (Sorption) den Prozess und nicht chemische (faradaysche) Reaktionen. Der Prozess ist daher leicht reversibel. Kongruent kann CDI auch als Prozess der Ionensorption und -desorption an elektrisch geladenen Oberflächen angesehen werden; CDI wird daher auch als „Elektrosorption“ bezeichnet [1].

Gemäß den obigen Erläuterungen ist CDI eine Entsalzungstechnik, die durch Adsorbieren von Ionen in einer EDL arbeitet, die in der Nähe von Elektroden durch das Anlegen einer elektrischen Potentialdifferenz gebildet wird. Diese Elektroden bestehen aus porösen Kohlenstoffen, die für eine hohe (Ionen-) Salzspeicherkapazität und für einen guten Ionen- und Elektronentransport optimiert sind [1].

Verfahren

Der grundlegende Mechanismus, der CDI zugrunde liegt, ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Es zeigt eine einzelne CDI-Zelle. In der Praxis werden mehrere CDI-Zellen zu einem Stapel übereinandergestapelt; mehrere Stacks werden zu einem CDI-Modul zusammengepackt. Der Prozess der CDI umfasst drei Schritte:

Schritt 1 - Reinigung (Ionenelektrosorption) - siehe Abbildung 1 A

Beim Anlegen einer Gleichspannungs-Differenz (DC) - typischerweise zwischen 1,2 und 1,5 V - zwischen zwei porösen Kohlenstoffelektroden - typischerweise an metallischen Stromkollektoren befestigt - werden Ionen von den jeweiligen Elektroden angezogen, d.h. Kationen (Ionen mit positiver Ladung, hier z. B. Na⁺) von der negativ geladenen Elektrode

und Anionen (Ionen mit negativer Ladung, hier z. B. Cl-) von der positiv geladenen Elektrode. Während dieses ersten Schrittes der „Ionenelektrosorption“ werden Ionen in jedem der beiden porösen Kohlenstoffelektroden gespeichert. Dadurch werden dem salzhaltigen Speisewasser immer mehr Salzionen entzogen und es wird somit entsalzt [1].

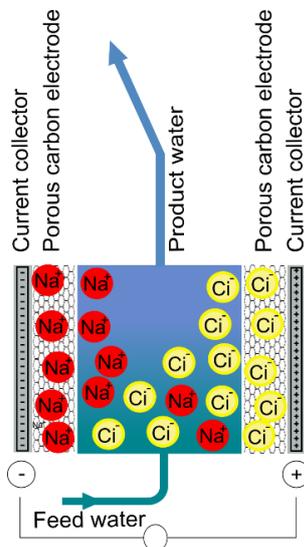


Abbildung 1 A
CDI - Reinigungsschritt

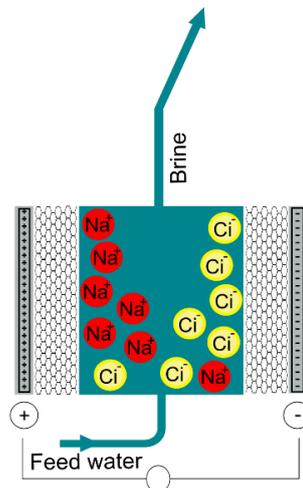


Abbildung 1 B
CDI - Regenerationsschritt

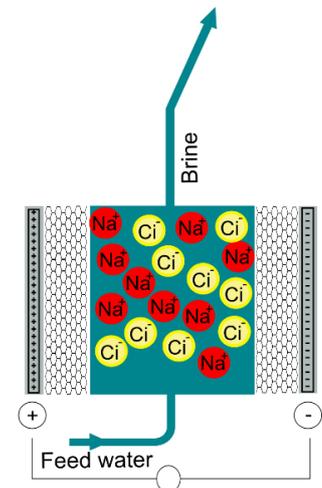


Abbildung 1 C
CDI - Spülschritt

Schritt 2 - Regenerationsschritt (Ionendesorption) - siehe Abbildung 1 B

Wenn die Elektroden mit in den porösen Kohlenstoff elektrosorbierten Ionen gesättigt werden, müssen die Elektroden nach einiger Zeit regeneriert werden. Zur Regeneration wird die Potentialdifferenz auf Null reduziert (oder umgekehrt) und in der Folge Ionen von den Elektroden desorbiert und wieder in den Wasserstrom freigesetzt [1], um sie anschließend mit der Hauptflüssigkeit als Sole auszuspülen.

Schritt 3 - Spülschritt - siehe Abbildung 1 C

Als 3. Schritt (oder kombiniert mit dem 2. Schritt) werden die desorbierten Ionen in den Wasserstrom abgegeben und als Sole aus der CDI-Zelle gespült. Danach kann ein weiterer Entsalzungszyklus neu gestartet werden [3].

Um entsalztes Wasser von der intermittierenden Solespülung zu trennen, muss eine entsprechende Strömungstrennung in der Rohrleitungsanordnung des Systems geschaffen werden.

Ein Nachteil dieses CDI-Designs besteht darin, dass - wenn die elektrische Potentialdifferenz umgekehrt wird - Ionen zu der Elektrode auf der gegenüberliegenden Seite des Speisewasserkanals getrieben werden können. Sobald die elektrische Potentialdifferenz umgekehrt ist, werden die adsorbierten Ionen desorbiert; gleichzeitig werden jedoch entgegengesetzt geladene Ionen aus der Flüssigkeitsmenge angezogen und adsorbiert. Daher treten während dieses Schritts Ionendesorption und -adsorption gleichzeitig auf.

Um diesen Nachteil zu vermeiden, existiert eine Modifikation von CDI unter Verwendung spezieller Membranen, die allgemein als „*Membrane Capacitive Deionization*“ (MCDI) bezeichnet wird.

Prozessbeschreibung MCDI

Um die Entsalzungsleistung zu verbessern, werden herkömmliche CDI-Zellen durch die Integration von ionenselektiven Membranen modifiziert. Dieses Design ist als „*Membrane Capacitive Deionisation*“ (MCDI) bekannt - siehe Abbildung 2 A - B.

Bei MCDI werden ionenselektive Membranen (Ionenaustauscher-Membranen) als dünne Filme (typischerweise 50 bis 200 μm Dicke) direkt auf jede der beiden Kohlenstoffelektroden aufgebracht oder beschichtet (typischerweise 20 μm Dicke), d.h. eine Kationenaustauscher-Membran auf die Kathode und eine Anionenaustauscher-Membran auf die Anode [1]. Kationen können Kationenaustauscher-Membranen ungehindert passieren, Anionen werden abgestoßen; Umgekehrt können sich Anionen frei durch Anionenaustauscher-Membranen bewegen, Kationen nicht.

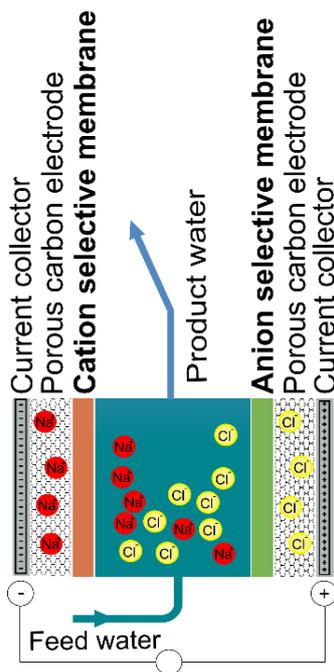


Abbildung 2 A
MCDI - Reinigungsschritt

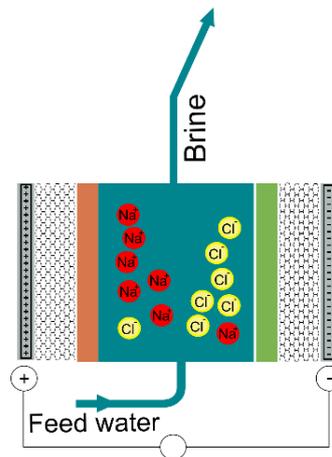


Abbildung 2 B
MCDI - Regenerationsschritt

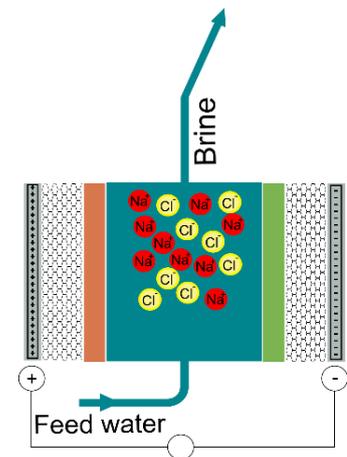


Abbildung 2 C
MCDI - Spülschritt

Als besonderer Vorteil von MCDI verhindern die an den jeweiligen Elektroden angebrachten ionenselektiven Membranen, dass Salzionen von der gegenüberliegenden Elektrode elektrosorbiert werden, wenn die Potentialdifferenz während des Regenerationsschritts umgeschaltet wird [4].

Nutzungsmotivation

(MCDI) wurde als umweltfreundliche, energieeffiziente und kostengünstige Alternative zu Entsalzungstechnologien wie Umkehrosmose (RO) und Elektrodialyse (ED) [5] oder Ionenaustausch (IX) entwickelt. Bevorzugte Anwendungen liegen in der Brackwasserentsalzung (energieeffizient unter 4.000 ppm Speisewasser TDS) [6], in der Wasserenthärtung am *Point-of-Entry* & *Point-of-Use*, im Gartenbau, in der Aufbereitung von Kühlturm-Zusatzwasser und in Anwendungen mit Betriebstemperaturen zu hoch für RO, aber beherrschbar für CDI (z. B. Entionisierung von gewerblichem Wäscheabwasser).

Literaturhinweise: **Kapazitive Deionisation**

- [1] Porada, S.; Zhao, R.; van der Wal, A.; Biesheuvel, P.M. (2013). Review of the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Material Science*, vol. 58, pp. 1388-1442.
- [2] Anderson, M.A.; Cudero, A.K.; Palma, J. (2010). Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practice: Will it compete? *Electrochimica Acta* 55, pp. 3845-3856.
- [3] Voltea: Voltea's Technical Bulletin – Desalination Cooling Water with CapDI. <http://www.aquafit4use.eu/userdata/file/Mid-term%20Conference/Session%203%20Advanced%20Treatments/Voltea%92s%20desalination%20technology%20applied%20on%20cooling%20water%20B%26J.pdf> (Accessed January 16, 2017).
- [4] Al Marzooqi, F.A.; Al Ghaferi, A.A.; Saadat, I.; Hilal, N. (2014). Application of Capacitive Deionisation in water desalination: a review. *Desalination*, vol. 342, pp. 3-15.
- [5] Welgemoed, T.J. (2005). *Capacitive Desalination Technology: Development and Evaluation of an Industrial Prototype System*. Dissertation, University of Pretoria, Pretoria, South Africa.
- [6] Voltea: Technical Specification Industrial Series – IS 2 to IS 48 Systems. http://voltea.com/wp-content/uploads/2016/03/402D026EN_Rev06-IS-Technical-Specifications.pdf (Accessed January 16, 2017).

4.5.4. Mikrobielle Entsalzung (MDC)

Detlev Taprogge

Antriebskraft und „Auslöser“

Die mikrobielle Entsalzung ist eine Technik zur Entfernung von Salzionen aus Salzwasser (deionisiertes Salzwasser). **Treibende Kraft** des Prozesses ist ein **elektrochemischer Potentialunterschied**, der durch elektrischen Strom (elektrischer Potentialunterschied) ausgelöst wird, der durch die Stoffwechselaktivität von „exoelektrogenen“ Mikroorganismen erzeugt wird, d.h. **initiiert durch einen „bioelektrischen“ Potentialunterschied**. Ausgelöst durch eine solche bioelektrische Potentialdifferenz werden Ionen durch ionenselektive Membranen transportiert, wodurch ionenangereicherte Ströme und ein ionenabgereicherter Strom (entsalztes Wasser) erzeugt werden. Der Ionentransport erfolgt proportional zum elektrischen Strom, der von diesen Mikroorganismen erzeugt wird [1-3]. Der Transport von Ionen zur Elektrode mit entgegengesetzter Ladung wird fortgesetzt, bis alle Bestandteile des Systems ein neues elektrochemisches Gleichgewicht erreicht haben.

Ein exoelektrogener Mikroorganismus ist ein Mikroorganismus, der die Fähigkeit besitzt, Elektronen extrazellulär zu übertragen. Exoelektrogene Mikroorganismen werden auch als „Exoelektrogene“, „elektrochemisch aktive Bakterien“, „anodenatmende Bakterien“ und „Elektrigene“ bezeichnet [4]. Eine bekannte Spezies von Exoelektrogenen ist z. B. *Geobacter sulfurreducens*.

In einer mikrobiellen Entsalzungszelle (MDC) dienen exoelektrogene Mikroorganismen zur Erzeugung von elektrischem Strom (Elektronen) durch Oxidation vorhandener organischer Stoffe, z. B. im Abwasser [3] oder in künstlich hergestellten Nährlösungen. Die so bioelektrisch initiierte elektrische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode wird genutzt, um einen Ionentransport durch Ionenaustauscher-Membranen [2, 5] zu induzieren und so Wasser zu entsalzen.

Trennungsprinzip

Salzwasser enthält positiv geladene Ionen (Kationen, z. B. Na⁺) und negativ geladene Ionen (Anionen, z. B. Cl⁻). Wenn ein Elektrodenpaar in Salzwasser getaucht und eine elektrische oder bioelektrische Potentialdifferenz angelegt wird, entsteht ein elektrisches Feld, das Kationen zur Kathode und Anionen in entgegengesetzter Richtung zur Anode wandern lässt. Dieses Phänomen, d. h. die Fähigkeit von Ionen, sich entsprechend ihrer Ladung selektiv zu bewegen, stellt das grundlegende Trennungsprinzip von Salzionen und Wasser in MDC dar. Mit anderen Worten: positiv (Na⁺) und negativ geladene Salzionen (Cl⁻) wandern in wässrigen Lösungen zu Elektroden mit entgegengesetzter Ladung.

MDC ähnelt in seiner Natur der Elektrodialyse (ED), unterscheidet sich jedoch von ED, da es keinen externen Strom benötigt [1]. Stattdessen wird die Energie von den exoelektrogenen Mikroorganismen bereitgestellt, die ein integraler Bestandteil des MDC sind.

Verfahren

Der erste Machbarkeitsnachweis von MDC wurde 2009 durch eine 3-Kammer-Konfiguration demonstriert [1, 6,-7]. Diese grundlegende mikrobielle Entsalzungszelle ähnelt einer Brennstoffzelle, die eine Anode und eine Kathode enthält, zwischen denen ein Paar ionenselektiver Membranen eingefügt ist. Abbildung 1 zeigt das grundlegende Design einer mikrobiellen Entsalzungszelle (MDC).

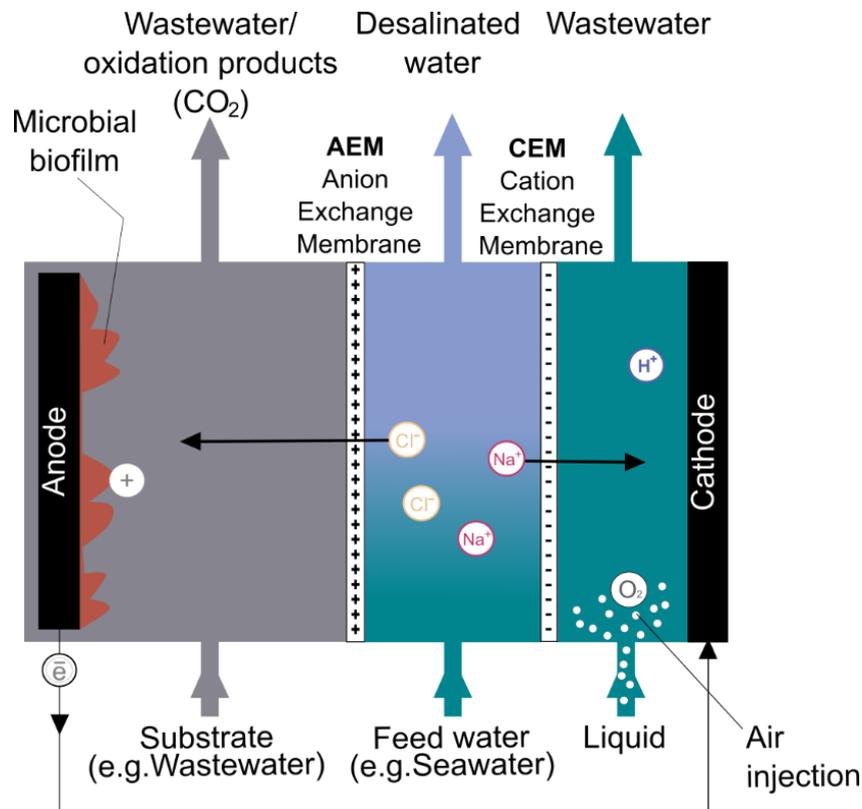


Abbildung 1. MDC - Grundaufbau

Sie besteht aus drei Zellen:

1. die Anodenzelle mit einer Anionenaustauscher-Membran (AEM). Neben der Anode ist ein Film aus exoelektrogenen Mikroorganismen als eine Art Bio-Film angebracht. Die Zelle ist typischerweise mit einer Flüssigkeit (z.B. Abwasser) gefüllt, die Nahrung für die exoelektrogenen Mikroorganismen enthält. Diese exoelektrogenen Mikroorganismen oxidieren organisches Material und setzen dabei Protonen und Elektronen frei.
2. die Kathodenzelle mit einer neben der Kathode positionierten Kationenaustauscher-Membran (CEM). Diese Kammer, in der die von der Anode übertragenen Elektronen durch eine chemische Reduktionsreaktion (wie unten beschrieben) verbraucht werden, ist typischerweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, die die Kathodenleistung verbessert (z.B. Wasser + Luftinjektion).
3. Die mittlere Kammer zwischen den beiden Ionenaustauscher-Membranen (AEM und CEM) wird mit zu entsalzendem Speisewasser gefüllt [1].

Das MDC-Verfahren (hier mit Luftkathode) ist in folgendem Schaubild dargestellt - Abbildung 2 A bis C:

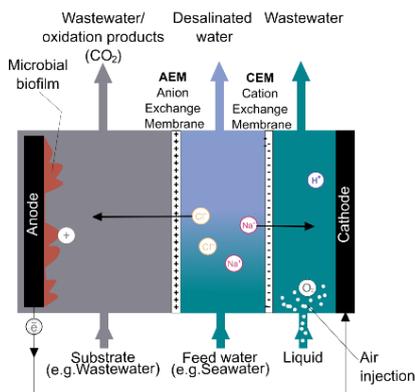


Abbildung 2 A
MDC Verfahren - Anodenkammer

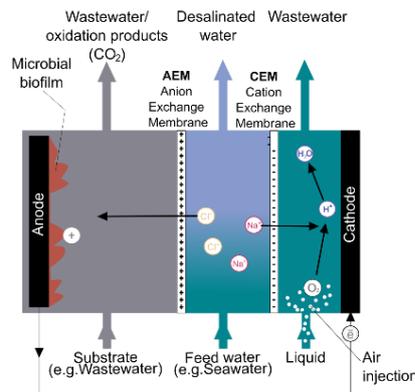


Abbildung 2 B
MDC Verfahren - Kathodenkammer

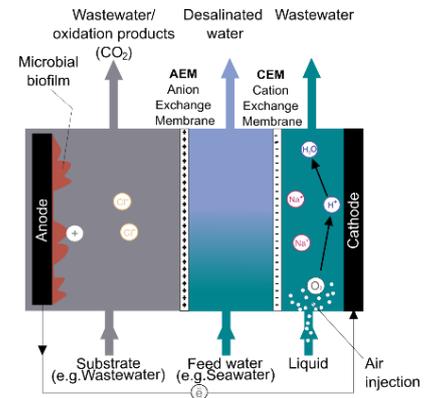
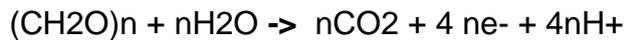


Abbildung 2 C
MDC Verfahren – Mittlere Kammer

Exoelektrogene Mikroorganismen auf der Anode oxidieren organisches Material, das in die Anodenkammer eingeführt wird. Dabei setzen sie Protonen (H⁺) und Elektronen (e⁻) frei (siehe Abb. 2 A). Folgende Gleichung stellt die Oxidationsreaktion an der Anode dar [8]:



Die Elektronen (e⁻) verlassen den Anodenraum und werden als elektrischer Strom über eine externe Leitung zur Kathode übertragen. Protonen (H⁺) können den Anodenraum nicht verlassen, da sie an der Anionenaustauscher-Membran (AEM) abgewiesen werden. Der Überschuss an positiver Ladung im Anodenraum durch erzeugte Protonen (H⁺) will jedoch ausgeglichen werden. Die einzige Möglichkeit zum Ladungsausgleich besteht darin, negativ geladene Ionen (Cl⁻) durch das AEM aus der Mittelzelle in die Anodenkammer zu ziehen (siehe Abb. 2 A).

Gleichzeitig werden in der Kathodenkammer Elektronen (e⁻) als elektrischer Strom empfangen (siehe Abbildung 2 B). Dort verbinden sie sich z. B. mit dem von einer Luftkathode bereitgestellten Sauerstoff oder durch Sauerstoffinjektion in den Kathodenraum. Auch sie verbinden sich mit den der Flüssigkeit im Kathodenraum entzogenen Protonen (H⁺) zu H₂O (chemische Reduktionsreaktion). Die folgende Gleichung stellt die Reduktionsreaktion an der Kathode dar [8]:



Die für die H₂O-Bildung erforderliche Entnahme von Protonen hinterlässt in der Kathodenkammer ein positives Ladungsdefizit, das nur durch Anziehen positiv geladener Ionen (Na⁺) aus der mittleren Zelle wieder aufgefüllt werden kann. Da nur positiv geladene Ionen die Kationenaustauscher-Membran (CEM) passieren können, passieren Na⁺-Ionen die CEM und ergänzen die bei der H₂O-Bildung verbrauchten Protonen (siehe Abb. 2 B).

Infolgedessen (siehe Abbildung 2 C) wird das Speisewasser in der mittleren Zelle von Salzionen abgereichert, also entsalzt. Somit induziert die Erzeugung von elektrischem Strom durch die Oxidationsaktivität von exoelektrogenen Mikroorganismen eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode, was wiederum einen selektiven

Ionentransfer durch das AEM und CEM induziert, wodurch der Speisewasserstrom von Salzionen abgereichert wird. Diese Verarmung an Ionen in der mittleren Zelle führt zu einer Wasserentsalzung ohne Druckbeaufschlagung des Wassers oder Verwendung von Ziehlösungen oder extern zugeführter elektrischer Energie. Stattdessen wird bei der Entsalzung von Wasser Energie erzeugt und gegebenenfalls organische Stoffe aus dem Abwasser entfernt, während sie durch die Aktivität der Mikroorganismen in der Anodenzelle verstoffwechselt werden [1-2, 5-6, 8-10].

Während die grundlegende MDC-Zelle mit drei Zellen, die einen Stapel bilden - wie in Abbildung 1 oben dargestellt - für Laborzwecke unverzichtbar ist, sind in der Praxis mehrere Stapelkonstruktionen wünschenswert, um das Entsalzungsvolumen zu erhöhen und die Herstellungskosten zu senken. Die Strukturierung mehrerer Stapel wird durch wiederholtes Hinzufügen von AEM- und CEM-Membranpaaren zum Modul erreicht, wie in Abbildung 3 dargestellt, wodurch sich wiederholende Entsalzungs- und Konzentrationszellen entstehen [7].

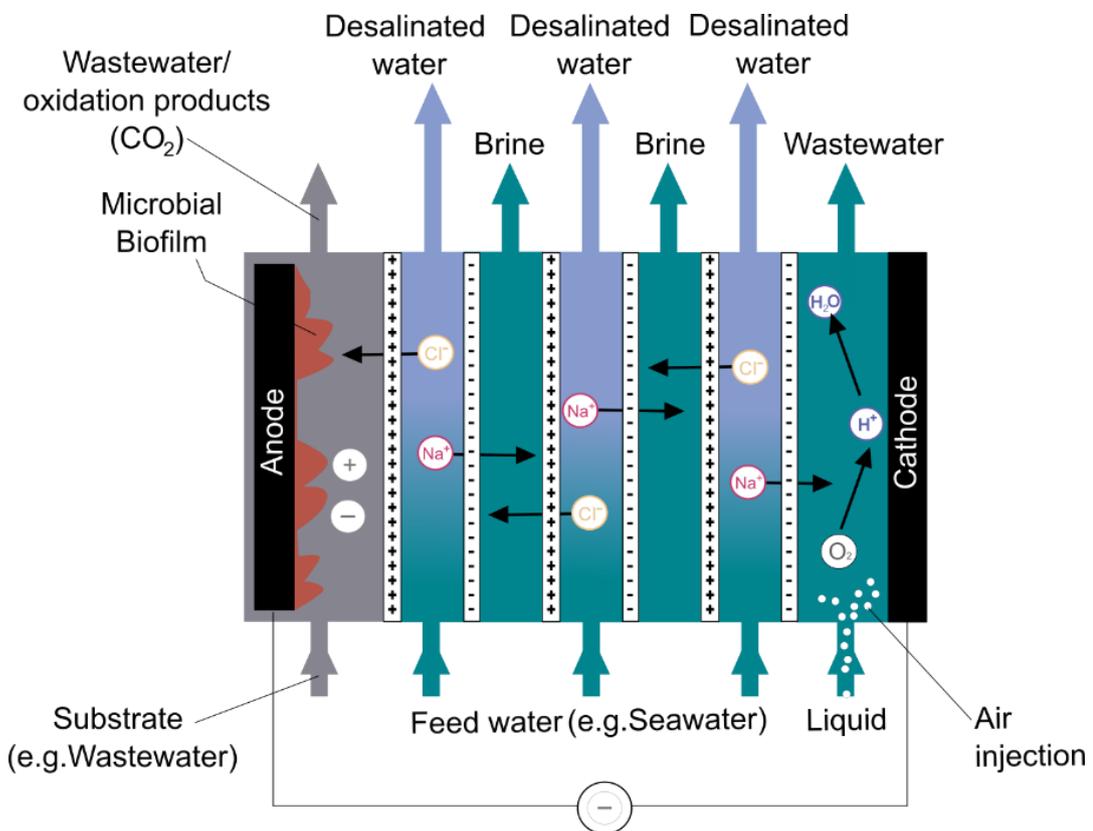


Abbildung 3. MDC - Stapelstruktur

Das Stapeln erhöht das Ausmaß der Ionentrennung. In einem gestapelten MDC kann ein einziger Elektronentransfer von der Anode zur Kathode so viele Ionenpaare trennen wie die Anzahl wiederholter AEM- und CEM-Membranpaare. Beispielsweise trennt in einem dreizelligen Paarstapel ein einziger Elektronentransfer drei Paare oder einwertige Kationen und Anionen durch Verwendung einer (idealen permselektiven) Ionenaustausch-Membran [2, 8].

Nutzungsmotivation

Angesichts der hohen Relevanz der Energiekosten bei der Wasserentsalzung liegt der besondere Reiz und Nutzen von MDC darin, dass MDC eine Entsalzung ohne externe elektrische Energiezufuhr ermöglicht. Es erfordert jedoch die Integration eines weiteren Prozesselements, nämlich der Energiegewinnung durch Exoelektrogene aus der Verdauung von organischem Material. Je nach Ausführung kann MDC auch eine dritte Funktion integrieren. Wenn beispielsweise Abwasser zur Beschickung der MDC verwendet wird und die darin enthaltenen organischen Stoffe als Nährstoffquelle für die Mikroorganismen dienen, könnte sich MDC in Zukunft zu einer Technik entwickeln, die drei Funktionen gleichzeitig erfüllt: Energiegewinnung, Entsalzung und Abwasserreinigung [8].

Literaturhinweise: **Microbial Desalination Cell (MDC)**

- [1] Cao, X.; Huang, X.; Liang, P.; Xiao, K.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Logan, B.E. (2009). A New Method of Water Desalination Using Microbial Desalination Cells. *Environmental Science & Technology*, vol. 43, pp. 7148-7152.
- [2] Kim, Y.; Logan, B.E. (2013). Microbial desalination cells for energy production and desalination. *Desalination*, vol. 308, pp. 122-130.
- [3] Subramani, A.; Jacangelo, K.G. (2015). Emerging desalination technologies for water treatment: A critical review. *Water Research*, vol. 75, pp. 164-187.
- [4] Logan, B. (2009). Exoelectrogenic bacteria that power fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*, vol. 7, pp. 375-383.
- [5] Wang, H.; Ren, Z.J. (2013). A comprehensive review of microbial electrochemical systems as a platform technology. *Biotechnology Advances*, vol. 31, pp. 1796-1807.
- [6] Sevda, S.; Yuan, H.; He, Z.; Abu-Reesh, I.M. (2015). Microbial desalination cells as a versatile technology: Functions, optimization and prospective. *Desalination*, vol. 371, pp. 9-17.
- [7] Barastad, K.S.; He, Z. (2013). Water softening using microbial desalination cell technology. *Desalination*, vol. 309, pp. 32-37.
- [8] Saeed, H.M.; Hussein, G.A.; Yousef, S.; Saif, J.; Al-Asheh, S.; Abu Fara, A.; Azzam, S.; Khawaga, R.; Aidan, A. (2015). Microbial desalination cell technology: A review and a case study. *Desalination*, vol. 359, pp. 1-13.
- [9] Luo, H.; Xu, P.; Roane, T.M.; Jenkins, P.E., Ren, Z. (2012). Microbial desalination cells for improved performance in wastewater treatment, electricity production, and desalination. *Biosource Technology*, vol. 105, pp. 60-66.
- [10] Asadi-Ghalhari, M.; Mehrdadi, N.; Nabi-Bidhendi, G. (2015). Simultaneous Desalination of Sea Water and Electricity Production with New Membrane Technology, Air-Cathode Microbial Desalination Cells. *Current World Environment*, vol. 10 (1), pp. 115-120.

4.6. Selektiver Ionen-Austausch, Ionenaustausch (IX oder IE)

Detlev Taprogge

Trennungsprinzip

Ionenaustausch (IX) ist eine Technik zum Entfernen von Salzionen aus Wasser durch Verwendung eines Ionenaustausch- „Harzes“ (auch als „Harzbett“ bezeichnet). Ionenaustauscherharze sind unlösliche, poröse Materialien („Kügelchen“), die lose gehaltene Ionen enthalten, die mit anderen Ionen in Lösung ausgetauscht werden können.

Der Austausch findet zwischen Ionen gleicher Ladung statt. Beispielsweise kann ein positiv geladenes Na^+ -Ion gegen ein anderes positiv geladenes Ion (z.B. H^+) und ein negativ geladenes Ion (z.B. Cl^-) gegen ein anderes negativ geladenes Ion (z.B. OH^-) ausgetauscht werden.

Die Struktur des Harzes ist ein Polymer, an dem ein festes Ion dauerhaft angebracht ist. Dieses Ion kann nicht entfernt oder verschoben werden; es ist Teil der Struktur. Um die elektrische Neutralität des Harzes zu bewahren, muss jedes fixierte Ion mit einem Gegen-Ion neutralisiert werden. Dieses Gegen-Ion ist mobil und kann in das Harzbett ein- und austreten.

Jedes Ion, das in das Harzbett eindringt, muss durch ein Ion ersetzt werden, das aus der Perle austritt, um wiederum die elektrische Neutralität zu bewahren. Das nennt man Ionenaustausch.

Wie oben erwähnt, werden nur Ionen gleichen elektrischen Vorzeichens ausgetauscht; Es ist nicht möglich, ein Harz herzustellen, das sowohl Kationen als auch Anionen austauschen kann, da die fixierten Kationen im Inneren der Harzkügelchen die fixierten Anionen neutralisieren würden und kein Austausch mit der Außenseite (Ionen der Salzlösung) möglich wäre. Daher sind separate Kationenaustauscher-Harze und Anionenaustauscher-Harze erforderlich [1-2].

Das grundlegende Trennprinzip des Ionenaustauschprozesses ist die Fähigkeit von Ionenaustauscher-Oberflächen, Ionen (selektiv) auszutauschen [3]:

- Für die Meerwasserentsalzung bedeutet dies: positiv geladene H^+ -Ionen, die in einem Kationenaustauscher-Harz enthalten sind, werden durch Na^+ -Ionen aus der Salzlösung verdrängt, da das Kationenaustauscher-Harz eine höhere Affinität zu Natrium als zu Wasserstoff-Ionen hat; In einfachen Worten: Das Kationen-Harz ist so aufgebaut, dass es Natrium gegenüber Wasserstoff-Ionen bevorzugt.
- Kongruent negativ geladene OH^- -Ionen, die in einem Anionenaustauscher enthalten sind, werden durch Cl^- -Ionen aus der Salzlösung verdrängt, da das Anionenaustauscher-Harz eine höhere Affinität zu Chlorid als zu Hydroxid hat; In einfachen Worten: das Anionenharz ist so aufgebaut, dass es Chlorid gegenüber Hydroxidionen bevorzugt.
- Die Ionenaustauschfähigkeit ist „selektiv“ in dem Sinne, dass sie in der Lage ist, gezielt bestimmte Salzionen aus der Salzlösung zu entfernen.

Der Austausch benötigt keinen externen Auslöser, um den Entsalzungsprozess zu starten, außer um eine Ionenaustausch-Oberfläche in Kontakt mit Salzwasser zu bringen. Die grundsätzliche Trennfähigkeit wird jedoch durch die unterschiedliche Affinität des Ionenaustauscher-Harzes zu einem anderen auszutauschenden Ion ermöglicht. Je höher die Affinität, desto intensiver der Ionenaustausch. Im Allgemeinen ist die Affinität für große Ionen mit hoher Wertigkeit am größten [1].

Antriebskraft und „Auslöser“

Wird eine Ionenaustauscher-Fläche mit Salzwasser in Kontakt gebracht, gerät ein anfänglich vorherrschendes Gleichgewicht des Systems aus dem Gleichgewicht, da eine Ionenwanderung ausgelöst wird. Als Reaktion darauf wird das System ein neues Gleichgewicht zwischen allen Ionen im Salzwasser anstreben und alle Ionen auf den Ionenaustausch-Flächen durch Ionentransfer dazwischen. Der Ionenaustausch-Prozess bleibt aktiv. Die **treibende Kraft** für die Übertragung von Ionen aus der Salzlösung und denen auf den Ionenaustauscher-Oberflächen ist - in abstraktester Endgültigkeit - die **elektrochemische Potentialdifferenz** (oder die Differenz der *Gibbs-Energie*) der Ionen in der Salzlösung und denen auf den austauschenden Ion-Oberflächen.

Eine schwierigere Frage beim Ionenaustausch (IX) ist jedoch die eindeutige Identifizierung des Auslösers des IX-Prozesses. Insbesondere scheint der typische externe Auslöser, wie er bei anderen Entsalzungs-Techniken gefunden wird, die durch eine elektrische Potentialdifferenz initiiert werden, zu fehlen. Darüber hinaus lässt die Breite der IX-Membranen offenbar Raum für mehrere Erklärungen, die als Auslöser der IX-Prozesse dienen könnten [3-4].

Während ein genauer Auslöser aus der Literatur möglicherweise nicht sicher und einheitlich identifizierbar ist, hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, den Auslöser für IX-Prozesse für den Zweck der vorliegenden Veröffentlichung nicht zu spezifizieren. Wenn jedoch keine elektrische Potentialdifferenz (Spannung) durch eine externe Quelle ausgelöst wird (wie z.B. bei allen anderen elektrisch initiierten Entsalzungs-Techniken), könnte eine Differenz in der Ionenkonzentration als plausibler Auslöser angesehen werden [5-6]. Wenn eine Ionenaustauscher-Oberfläche mit Salzwasser in Kontakt gebracht wird, unterscheidet sich das Verhältnis von Ionen im Salzwasser zu den Ionen im IX-Harz (tatsächliche Ionenkonzentration) von seiner ursprünglichen Gleichgewichtskonzentration: das anfänglich vorherrschende Gleichgewicht des Systems ist dann aus dem Gleichgewicht geraten. Gemäß dieser Logik könnte bei unveränderter Temperatur und unverändertem Druck der Auslöser für den Austausch von Ionen zwischen dem Salzwasser und der Ionenaustausch-Oberfläche ein Unterschied zwischen der (tatsächlichen) Ionenkonzentration des Systems und seiner Gleichgewichtskonzentration sein. Dieser Logik folgend wird der Ionenaustauschprozess beendet, sobald die tatsächliche Ionenkonzentration eine neue Gleichgewichtskonzentration erreicht hat [5-6].

Verfahren

Wie in Abbildung 1 gezeigt, wird das Speisewasser für den IX-Prozess typischerweise durch Filtration vorbehandelt, um das Ionenaustauschbett (IX) vor Partikelverunreinigung (Sand- oder Kiesfilter) zu schützen. Um eine Belastungsminderung des Anionenaustauschers durch gegebenenfalls im Speisewasser gelöstes Kohlendioxid zu vermeiden, wird typischerweise ein Entgaser eingesetzt. Die Ionen werden dann in zwei getrennten Ionenaustauscher-Säulen

ausgetauscht. Die Qualität des Produktwassers kann durch Leitfähigkeitsmessung überwacht werden, um den Beginn des Regenerationsprozesses zu bestimmen.

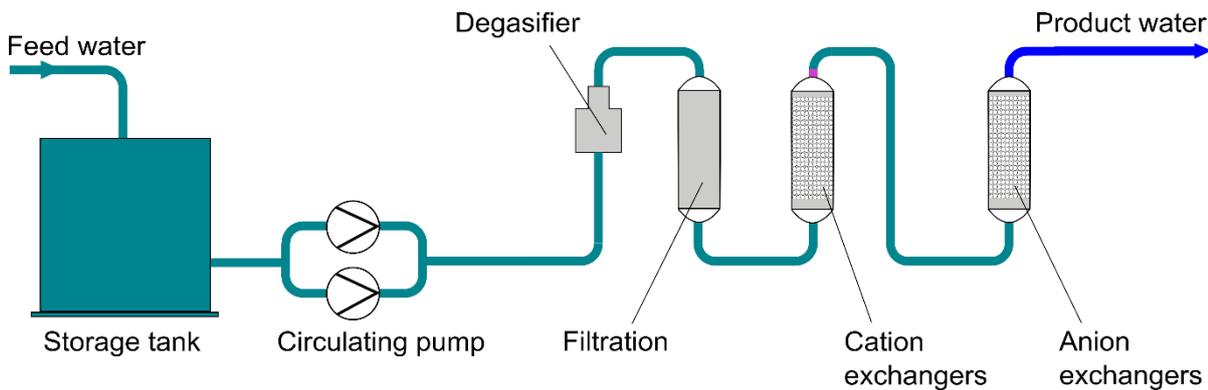


Abbildung 1. IX – Verfahrensdiagramm. Übernommen von [7]

Für ein besseres Verständnis des IX-Mechanismus, durch den Salz von Wasser in einem IX-Entsalzungsprozess getrennt wird, kann es hilfreich sein, den IX-Zyklus in Fragmente zu unterteilen, wobei NaCl, das prominenteste Salz in der Entsalzung, zur Veranschaulichung genommen wird [1]:

Fragment 1: Kationenaustausch

Betrachtet man zunächst das Verhalten von positiv geladenen Na^+ Ionen (Kationen) des in einer Salzlösung gelösten NaCl-Salzes, so werden diese von Kationenaustauschern angezogen, die H^+ Ionen von der Kationenaustauscher-Oberfläche gegen positiv geladene Ionen (Kationen) wie Na^+ Ionen aus der Kochsalzlösung (Abbildung 2 a) austauschen. So viel Na^+ Ionen aus der Lösung entzogen und an Oberflächen des Kationenaustauschers angelagert werden, beginnen H^+ -Ionen, die in die Kationenaustauscher-Matrix eingebettet sind, das IX-Harz in die Lösung zu verlassen. Als Ergebnis fangen Na^+ Ionen auf der Oberfläche des IX-Harzes an, sich - im Austausch gegen H^+ Ionen, die das IX-Harz verlassen - zu sammeln.

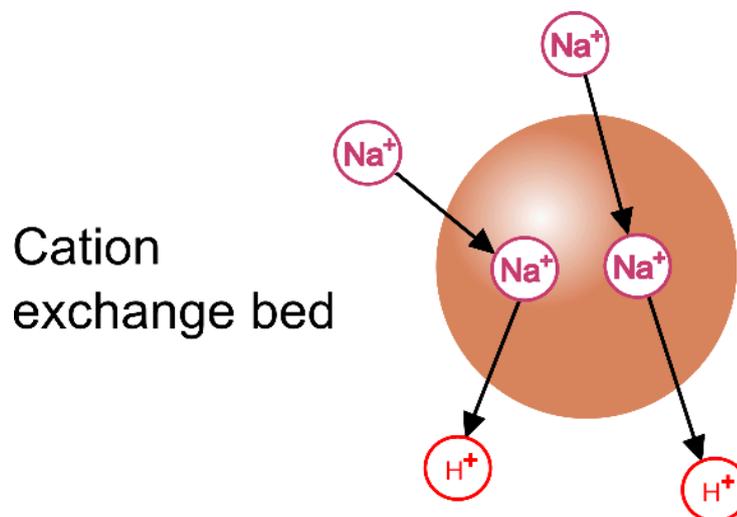


Abbildung 2 a. Kationenaustausch - Fragment 1

Fragment 2: Post-Kationenaustausch

Danach werden die aus dem Kationenaustauscher in die Lösung freigesetzten H^+ -Ionen Cl^- -Ionen – die in der Lösung verfügbar geworden sind – finden, nachdem der Lösung Na^+ -Ionen entzogen wurden, die durch den Kationenaustauscher in Schritt 2a adsorbiert worden waren. Besagte H^+ -Ionen und Cl^- -Ionen bilden in Lösung HCl (Salzsäure) in dissoziierter Form (Abbildung 2 b.).

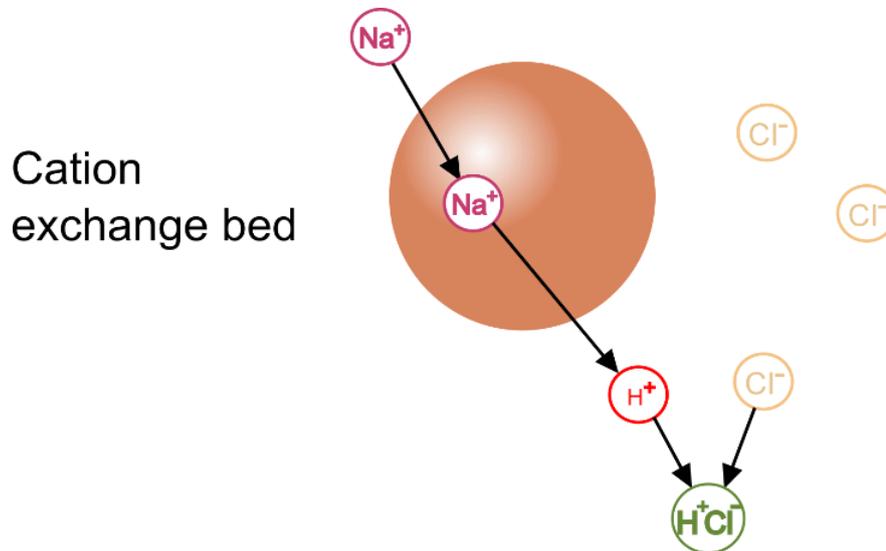


Abbildung 2 b. Post - Kationenaustausch - Fragment 2

Fragment 3: Anionenaustausch

In Bezug auf die in Lösung dissoziierten H^+ -Ionen und Cl^- -Ionen ($H+Cl^-$) zeigen die Cl^- -Ionen ein ähnliches Verhalten wie die oben beschriebenen Na^+ -Ionen: Die Cl^- -Ionen werden vom Anionenaustauscher angezogen, der OH^- -Ionen von der Anionenaustauscher-Oberfläche mit negativ geladenen Ionen (Anionen) wie Cl^- -Ionen aus der Salzlösung (Abbildung 1 c) austauscht. So wie Cl^- -Ionen ihrer dissoziierten Existenz in Lösung ($H+Cl^-$) entzogen werden und sich an die Oberflächen des Anionenaustauschers anlagern, beginnen bisher in die Anionenaustauscher-Matrix eingebettete OH^- -Ionen, das IX-Harz in die Lösung zu verlassen.

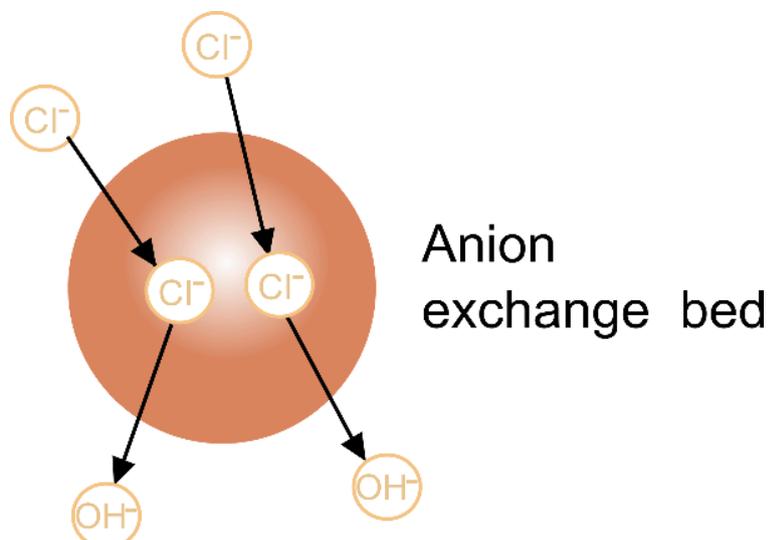


Abbildung 2 c. Anionenaustausch - Fragment 3

Fragment 4: Post-Kationen- und Anionenaustausch

Zur Vervollständigung des IX-Prozesses finden die vom Anionenaustauscher an die Lösung abgegebenen OH^- -Ionen nun einen Überschuss an H^+ -Ionen in der Lösung vor, der nach der dissoziierten Lösung von H^+ -Ionen und Cl^- -Ionen ($\text{H}+\text{Cl}^-$) verfügbar geworden ist; die Cl^- -Ionen waren entzogen worden, da sie vom Anionenaustauscher adsorbiert wurden (wie in Abbildung 2 c zu sehen). Die an die Lösung abgegebenen H^+ -Ionen und OH^- -Ionen bilden H_2O (Wasser) mit kovalenten Bindungen (Abbildung 2 d).

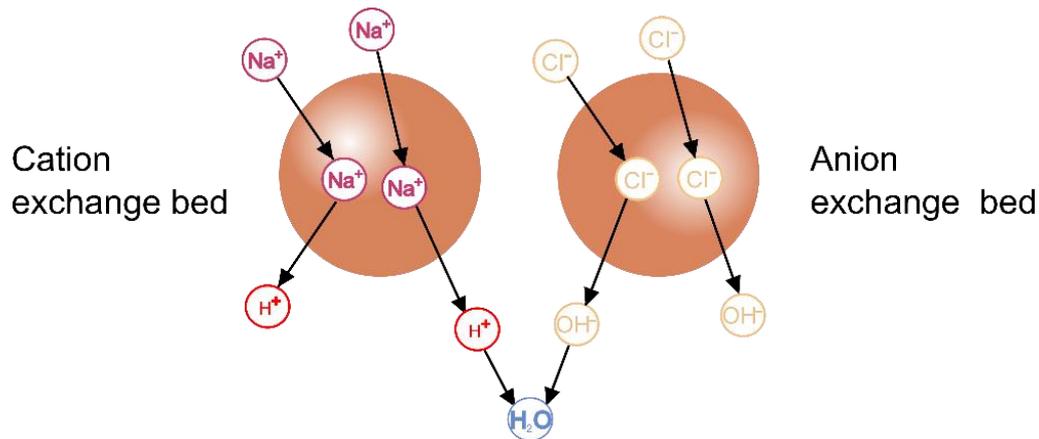


Abbildung 2 d. Endstadium des Kationen- und Anionenaustauschs

Aus dem Obigen ist ersichtlich, dass sich die vier Hauptprozessfragmente eines IX-Prozesses in ihrer Natur unterscheiden. Während Fragment 2 und Fragment 4 eindeutig die Charakteristik chemischer Prozesse tragen (Fragment 2 = Säurebildungsreaktion und Fragment 4 = kovalente Bindungsreaktion zu Wasserbildung), ähneln Fragment 1 und 3 einer „Sorptions“. Aufgrund des Austauschphänomens (Ein- und Auslagerung von Ionen) im Gegensatz zu einer einfachen einseitigen Ionenzugabe (ohne Austausch) unterscheidet sich der Ionenaustausch jedoch deutlich von Sorptionsvorgängen. Ionenaustausch ist ein simultaner Austauschprozess von Ionen auf Oberflächen, d.h. ein echter Austausch von ein- und austretenden Ionen, während bei der Adsorption oder Absorption nur Ionen (oder Atome und Moleküle) an Oberflächen hinzugefügt werden, ohne dass andere Ionen (bzw. Atome und Moleküle) ersetzt werden.

Das Ergebnis der gesamten Prozesskette ist die Abreicherung der NaCl -Ionen aus der Salzlösung. Am Ende des Austauschprozesses kann das Harzbett mit Kationen und Anionen aus dem Salzwasser (d.h. Na^+ auf dem Kationenharz, Cl^- auf dem Anionenharz) beladen sein und der Salzgehalt des verarbeiteten Wassers wird reduziert.

Sobald die verfügbaren Ionen ausgetauscht sind, ist das Harzbett gesättigt und ein Regenerationsprozess ist erforderlich (Abbildung 3). Die Regeneration von Ionenaustauscher-Harzen ist die Umkehrung des Austauschprozesses. Für die Zeit der Regeneration muss der Prozess des Ionenaustauschs gestoppt werden. Kationenaustauscher können typischerweise mit Salz- oder Schwefelsäure (HCl oder H_2SO_4), Anionenharze mit Natronlauge (NaOH) regeneriert werden [7].

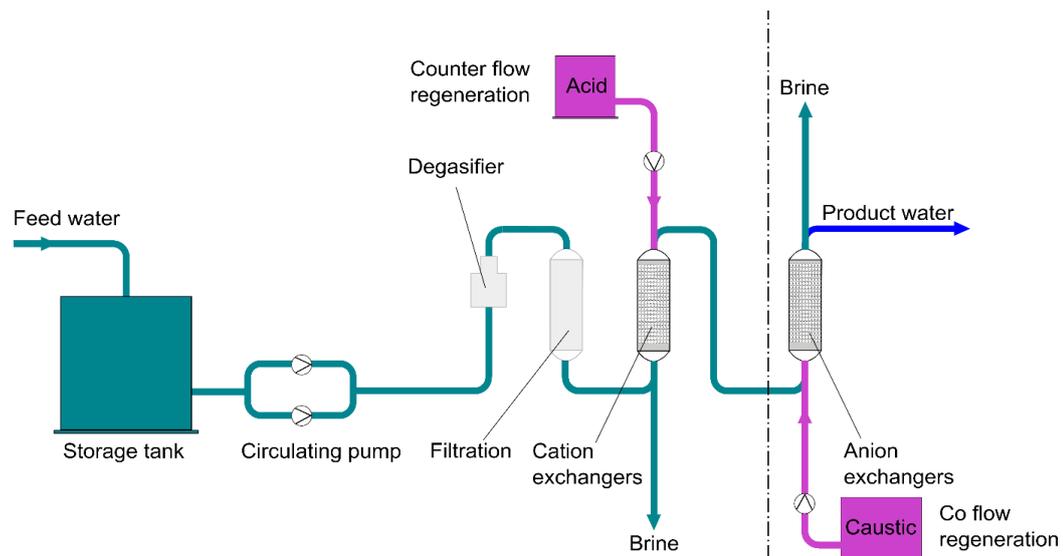


Abbildung 3. IX - Regenerationsoptionen. Übernommen von [7]

Nutzungsmotivation

Ionenaustausch (IX) ist eine sehr etablierte Entsalzungstechnik, insbesondere bei niedrigen Salzgehalten ($< 1000 \text{ mg/Liter}$), z. B. für Polieranwendungen, z. B. zur Vollentsalzung auf Reinstwasserqualität. Anders als die Umkehrosmose ist IX unter besonderen Bedingungen in der Lage, einzelne Ionen selektiv aus einer Salzlösung zu entfernen. IX ist aufgrund des Regenerationsbedarfs, wofür der IX-Prozess unterbrochen werden muss, nicht chemikalienfrei.

Literaturhinweise: **Ionenaustausch**

- [1] Rohm & Haas. (2008). Ion Exchange Introduction. www.lenntech.com/Data-sheets/Ion-Exchange-for-Dummies-RH-L.pdf. (Accessed June 21, 2022).
- [2] Rothbart, H.L. (1973). An Introduction to Separation Science, Ion Exchange Separation Processes, John Wiley & Sons, New York, pp. 337 ff.
- [3] Strathmann, H. (2004). Ion Exchange Membrane Separation Process. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-347.
- [4] Kim, H; Byeon, Y-W.; Wang J.; Zhang, Y; Scott, M.C.; Jun, K.; Sun, Y. (2022). Understanding of electrochemical K^+/Na^+ exchange mechanisms in layered oxides. Energy Storage Materials, vol. 47, pp. 105-112.
- [5] Melin, T.; Rautenbach, R. (2007). Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp. 1-583.
- [6] Strathmann, H. (2010). Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination. vol. 264, pp. 268-288.
- [7] Curto, D.; Franzitta, V.; Guercio, A. (2021). A Review of the Water Desalination Technologies. Applied Sciences, vol. 11, 670, pp. 1-36.

5. Ausblick

Zusammenfassend zu den Vorteilen und Fallstricken der neuartigen Klassifikationsansätze wird angenommen, dass diese neu entwickelten Formate der Entsalzungstechnologie in einem Bildungskontext als Strukturierungswerkzeug mit verbesserter Konsistenz im methodischen Ansatz und in der Fachsprache wertvoll sein könnten. Der im vorliegenden Beitrag entwickelte Klassifikationsansatz sollte zumindest im Prinzip eine höhere Einheitlichkeit für den langfristigen Einsatz bieten. Die Autoren räumen jedoch ein, dass noch Herausforderungen bestehen, von denen einige unvermeidbar und mit der Klarheit der Wissenschaft verbunden sind, andere für alternative Klassifizierungsoptionen offen sind - je nach Beurteilung, nicht nach wissenschaftlicher Priorität. Die Autoren laden den interessierten Leser zu einer bereichernden Diskussion und Weiterentwicklung der vorgestellten Formate ein.

6. Danksagungen

Die Autoren danken der **Deutschen Meerwasserentsalzung e.V.** für die Gelegenheit, dieses Projekt in Angriff zu nehmen und für ihre finanzielle Unterstützung, um die Aufgabe der vorliegenden Arbeit zu erfüllen. Ganz besonderer Dank gilt Beratung & Training, insbesondere *Petra Lumblatt*, für ihre inspirierende didaktische Überarbeitung der vorliegenden Ausarbeitung und insbesondere für ihr Konzept, vollständig harmonisierte Konventionen auf alle grafischen Darstellungen und auf alle Notationen anzuwenden, die alle einzelnen Entsalzungstechnologien abdecken. Besonderer Dank gilt auch *Horst Behrends* sowie *Traugott Ulrich* für ihren technischen Beitrag im früheren Teil des Projekts und an *Dr. Christoph Hirsch* für die Co-Autoren von Anhang 1.

Literaturhinweise:

- [1] Global Water Intelligence, International Desalination Association Global Water Leaders Group (2021). IDA Desalination & Reuse Handbook 2021-2022, Water Desalination Report, Media Analytics Ltd, Oxford.
- [2] Schatzberg, E. (2006). Technik comes to America: Changing Meanings of Technology before 1930. *Technology and Culture* 2006. *Technology and Culture*, vol. 47 (3), pp. 486-512.
- [3] Feria-Díaz J.J.; López-Méndez M.C.; Rodríguez-Miranda J.P.; Sandoval-Herazo L.C.; Correa-Mahecha, F. (2021). Commercial Thermal Technologies for Desalination of Water from Renewable Energies: A State of the Art Review. *Processes*, vol. 9, 262. pp. 1-21.
- [4] Zhani, K.; Zarzoum, K.; Ben Bacha, H; Koschikowski, J.; Pfeifle, D. (2015). Autonomous solar powered membrane distillation systems: state of the art. *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-14.
- [5] Khan, M.S.; Lal, B.; Sabil K.M.; Ahmed, I. (2019). Desalination of Seawater through Gas Hydrate Process: An Overview. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, vol. 55, pp. 65-73.
- [6] Gereeyessus, G.D. (2019). Status of hybrid membrane–ion-exchange systems for desalination: a comprehensive review, vol 9. 135, pp. 1-14.

- [7] Curto, D.; Franzitta, V.; Guercio, A. (2021). A Review of the Water Desalination Technologies. *Applied Sciences*, vol. 11, 670, pp. 1-36.
- [8] Youssef P.G.; AL-Dadah, R.K.; Mahmoud, S.M. (2015). Comparative Analysis of Desalination Technologies. *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2604-2607.
- [9] Mohammed, R.H.; Ahmed A.; Askalany, A.A. (2019). Productivity Improvements of Adsorption Desalination Systems. In: *Solar Desalination Technology, Green Energy and Technology*, eds. Kumar, A; Prakash, O. Springer Nature, Singapore, pp. 325-357.
- [10] Dawoud, M.A.; Alaswad, S.O.; Ewea, H.A.; Dawoud, R.M. (2020). Towards Sustainable Desalination in Arab Region: challenges and opportunities. *Desalination and Water Treatment*, vol. 193, pp. 1-10.
- [11] Deutsche Meerwasser Entsalzung (DME) GmbH. <https://www.di-dme.de/desalination-technology/technology-basics/classification-of-desalination-technologies> (Accessed June 14, 2022).
- [12] Melin, T; Rautenbach, R. (2007). *Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [13] Job, G; Herrmann, F. (2006). Chemical potential - a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, vol. 27, pp. 353-371.
- [14] Atkins, P; de Paula, J. (2005). *Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, Great Britain.
- [15] Bard, A.J.; Inzelt, G.; Scholz, F. (2008). *Electrochemical Dictionary*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [16] Kim, H; Byeon, Y-W.; Wang J.; Zhang, Y; Scott, M.C.; Jun, K.; Sun, Y. (2022). Understanding of electrochemical K⁺/Na⁺ exchange mechanisms in layered oxides. *Energy Storage Materials*, vol 47, pp. 105-112.
- [17] Strathmann, H. (2004). *Ion Exchange Membrane Separation Process*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-347.

Anhang 1: Erläuterung: Begriff des Dampfdrucks

In den folgenden Abschnitten wird der allgemeine Begriff „Dampfdruck“ für jeden Zusammenhang verwendet, der den Dampfdruck betrifft. Im Zusammenhang mit Entsalzungstechniken werden die Autoren überwiegend vom Dampfdruck reinen Wassers sprechen. Zum besseren Verständnis werden in diesem Abschnitt jedoch die physikalischen Hintergründe der Dampfdrücke kurz zusammengefasst.

Allgemeine Definition von „Dampfdruck“

Die allgemeine Definition des Dampfdrucks ergibt sich aus dem Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf eines reinen Stoffes in einem thermodynamisch isolierten System. Wie in Abbildung 1 a gezeigt, wird keine Wärme, Arbeit oder Materie über die Grenzen hinweg ausgetauscht, und im Phasengleichgewicht gibt es keinen Nettoaustausch von Wärme, Arbeit oder Materie zwischen der Flüssigkeit und ihrer Dampfphase. Es gibt jedoch gleiche Flüsse von Wassermolekülen zu und von der Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche (blaue Pfeile), die auf der Dampfseite dem Dampfdruck entsprechen. Betrachtet man ein geschlossenes, steifes Gefäß bei Umgebungstemperatur und gefüllt mit flüssigem und dampfförmigem Wasser, so ist der in diesem Gefäß gemessene Druck (roter Pfeil) der Dampfdruck von Wasser bei dieser bestimmten Temperatur [1, 2].

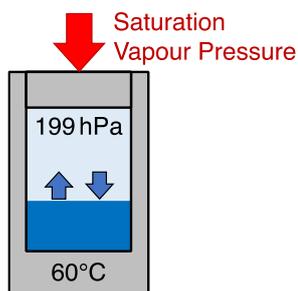


Abbildung 1 a. Sättigungsdampfdruck von Wasser im Phasengleichgewicht innerhalb eines thermodynamisch geschlossenen Systems

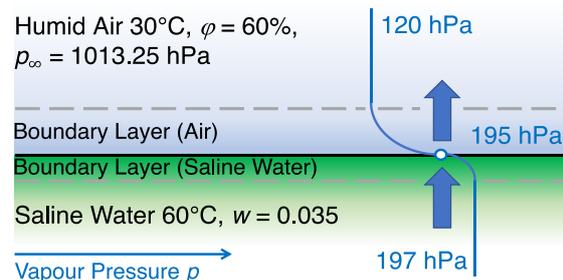


Abbildung 1 b. Partielles Dampfdruckprofil über eine Phasengrenze zwischen Salzwasser und feuchter Luft. Angenommene Wasserschicht: isotherm, Konzentrationspolarisation in Wasser 1.5.

Die Begriffe „Sättigungsdampfdruck“ und „Sättigungstemperatur“ (=„Siedetemperatur“) werden häufig verwendet, um das vollständige Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichts zu betonen. Übersteigt in einem thermodynamisch offenen System der Sättigungsdampfdruck den Umgebungsdruck, beginnt die Flüssigkeit zu sieden. Für Reinstoffe werden diese Sättigungsdampfdruck- / Sättigungstemperaturkurven durch die *Antoine*-, *Magnus*- oder *Wagner*-Gleichung angenähert [1, 3].

Der Dampfdruck von Wasser steigt exponentiell mit steigender Temperatur. Dies ist in Abbildung 2 a zu sehen, wo der Sättigungsdampfdruck von Wasser als Funktion der Sättigungs- (= Siede-) Temperatur aufgetragen ist. Die blaue Kurve stellt die Werte von reinem Wasser mit einem Salzmassenanteil von $w = 0$ kg/kg dar. Beispielsweise entspricht ein Sättigungsdampfdruck von 199 hPa einer Siedetemperatur von 60° C [4 - 5].

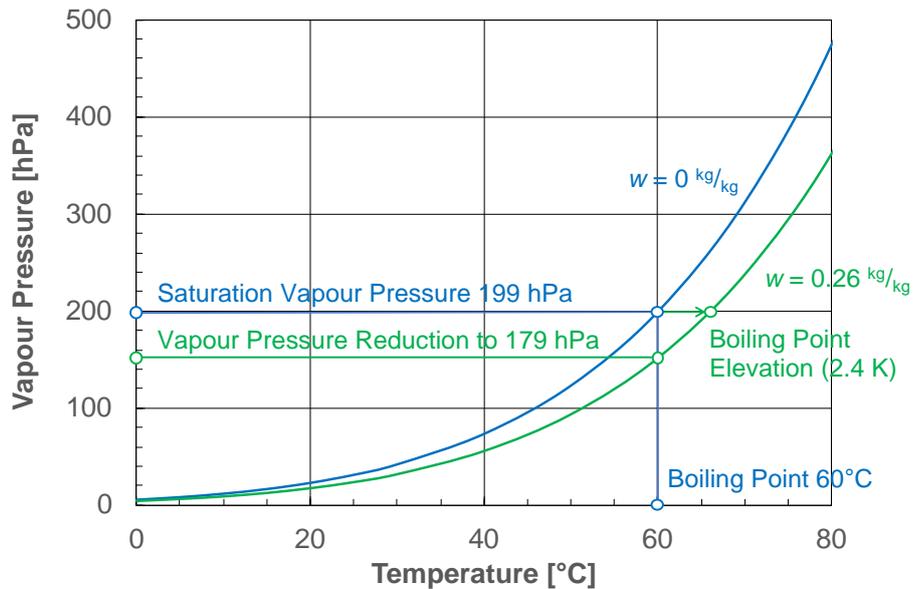


Abbildung 2 a. Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von reinem Wasser (blau) und des Dampfdrucks von reinem Wasser in einer Salzlösung nahe der Kristallisation ($w = 0,26 \text{ kg/kg}$; grün)

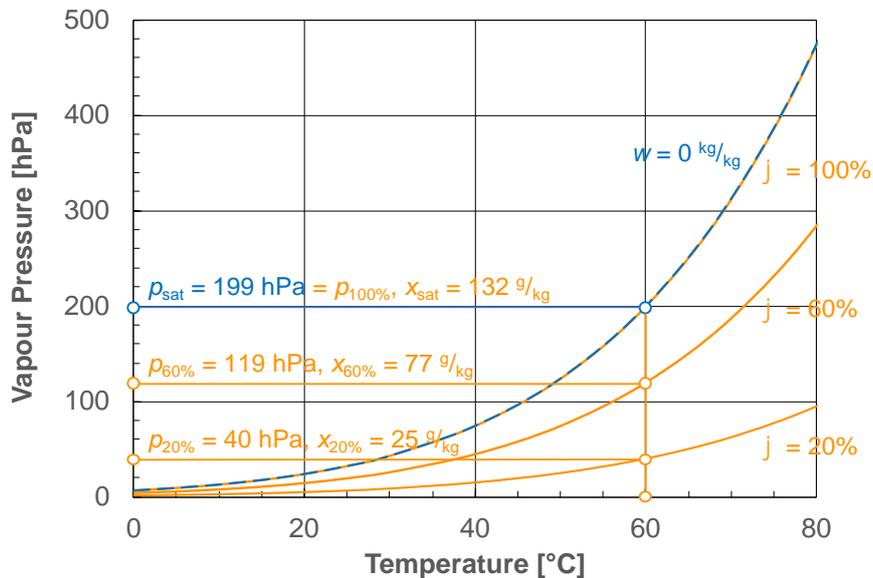


Abbildung 2 b. Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks von reinem Wasser (blau) und der Partial-Dampfdrücke p von Wasserdampf in Luft bei unterschiedlicher relativer Luftfeuchte (φ orange)

Definition „Dampfpartialdruck“

Die bisher beschriebenen Phänomene beziehen sich auf Reinstoffe. Bei Entsalzungsanwendungen haben wir es jedoch mit flüssigen Gemischen wie Salzwasser oder gasförmigen Gemischen wie der umgebenden feuchten Luft zu tun. Bei Mischungen addieren sich die einzelnen Dampfdrücke der reinen Komponenten zum Gesamtdruck der Mischung. Als Teil des Gesamtdrucks wird der Dampfdruck einer einzelnen Komponente als „Partialdampfdruck“ bezeichnet. Er bezieht sich auf den Gesamtdruck durch seine Konzentration im Gemisch. Bei einer gegebenen Temperatur ist die maximale Konzentration der Komponente in der Mischung durch ihren individuellen Sättigungsdampfdruck begrenzt. Bei idealen, nicht reagierenden Gasen wird die Summationsregel als *Dalton'sches Gesetz* bezeichnet, während sie für ideale Flüssigkeitsgemische als *Raoult'sches Gesetz* bezeichnet wird [3, 6, 7].

Apropos Entsalzung: Die wichtigste Konsequenz des *Raoult'schen Gesetzes* ist, dass der Dampfdruck von Wasser nicht nur eine Funktion der Temperatur, sondern auch der Salzkonzentration ist. Bei den relevanten Temperaturen ist der Sättigungsdampfdruck von Natriumchlorid vernachlässigbar. Füllt man Salzwasser in das in Abbildung 1 a gezeigte geschlossene, steife Gefäß, so ist der resultierende Dampfdruck kleiner als der von reinem Wasser bei gleicher Temperatur. Vereinfacht gesagt, nimmt der Dampfdruck von Wasser mit steigender Salzkonzentration ab.

Abbildung 2 a zeigt die Dampfdruckabnahme in einer Salzlösung bei einem Salzmassenanteil nahe dem Kristallisationspunkt ($w_{\text{NaCl}} = 0,26 \text{ kg/kg}$). Es ist auch zu erkennen, dass bei konstantem Verdampfungsdruck der Siedepunkt des Salzwassers erhöht wird (*Boiling point Elevation*, BPE) [5].

Das gleiche Phänomen gilt für feuchte Luft (*Dalton'sches Gesetz*): Die Dampfpartialdrücke ihrer Bestandteile wie Stickstoff, Sauerstoff, Wasserdampf etc. addieren sich zum Gesamtdruck. Der maximale Massenanteil an Wasserdampf in der Luft (= Wasserdampfsättigung), der einer maximalen relativen Luftfeuchte von 100 % entspricht, wird durch den Sättigungsdampfdruck von reinem Wasser bei Lufttemperatur definiert. Im Allgemeinen ist die relative Luftfeuchte das Verhältnis zwischen dem tatsächlichen und dem maximalen Wasserdampfpartialdruck bei einer gegebenen Temperatur. Abbildung 2 b zeigt den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck von reinem Wasser (blaue gestrichelte Linie), der dem maximalen Partialdampfdruck von Wasserdampf in Luft entspricht (orange Linie bei $\varphi = 100 \%$). Als Beispiel wird die spezifische Wasserdampfbelastung $x \text{ [g}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{kg Trockenluft]}$ für verschiedene Werte der relativen Luftfeuchte angegeben. [7 - 9]

Stofftransport aufgrund von Dampfdruckgradienten

Auf Verdampfung und Verdunstung basierende Entsalzungstechniken arbeiten auf der Grundlage lokaler Dampfdruckunterschiede, die an ihren einzelnen Komponenten auftreten. Abbildung 1 b zeigt ein Beispiel für die Verdunstung von einem Salzwasserfilm in feuchte Luft, beispielsweise in einem Befeuchtungs-Entfeuchtungs-Verdampfer (HD).

Der Stofftransport von reinem Wasser (siehe dicke blaue Pfeile) aus dem salzhaltigen Wasserfilm in die feuchte Luftschicht folgt dem Gradienten der lokalen Dampfpartialdrücke. Durch die Verdunstung von reinem Wasser bildet sich auf der Salzwasserseite zur Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche eine kombinierte Konzentrations- und Temperaturgrenzschicht aus. Die leicht erhöhte Salzkonzentration und die reduzierte Grenzflächentemperatur aufgrund der anfallenden Verdampfungswärme und fühlbaren Wärmeübertragung bewirken einen reduzierten Wasserdampfpartialdruck an der Folienoberfläche. Ebenso baut sich in der angrenzenden Luftschicht eine kombinierte Konzentrations- und Temperaturgrenzschicht auf. Dies führt zu einem Gleichgewichtsdampfdruck von Wasser an der Phasengrenze. Je nach Strömungs- und Betriebscharakteristik liegt der Dampfdruck an der Phasengrenze irgendwo zwischen den beiden Dampfpartialdrücken in der Luft- und Salzwasserschicht.

Literaturhinweise: **Anhang - Dampfdruck**

- [1] Atkins, P.; Jones, L.; Laverman, L. (2016). Chemical Principles – The Quest for Insight, Macmillan Learning, 7th ed, ISBN 9781319154196.
- [2] Brown, T.E.; LeMay, H.E.; Bursten, B.E.; Murphy, C.; Woodward, P.; Stoltzfus M.E. (2017). Chemistry. The Central Science (MasteringChemistry), Pearson Education 14th ed., ISBN 978-0134414232.
- [3] Klein, H. (2018/2019). Stoffübertragung, Institute of Plant and Process Technology, Technical University of Munich.
- [4] Haar, L.; Gallagher, J.S., Kell, G.S.; Grigull, U. (edt.) (2018). NBS/NRC Wasserdampf Tafeln – Thermodynamische und Transportgrößen mit Computerprogrammen für Dampf und Wasser in SI-Einheiten, Springer; 1st ed., ISBN 978-3-642-52088-4.
- [5] Clarke, E.C.W.; Glew, D.N. (1985). Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154°C, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14(2):489-610.
- [6] Schmidt, A. (2019). Technical Thermodynamics for Engineers: Basics and Applications, Springer; 1st Ed., ISBN 978-3030203993.
- [7] Sattelmayer, T. (2019). Technische Thermodynamik – Verbrennung, Gas-Dampf-Gemische, Gasdynamik, Institute of Thermodynamics, Technical University of Munich.
- [8] Stephan, P.; Schaber, K.; Stephan, K.; Mayinger, F. (2006). Thermodynamik – Band 1: Einstoffsysteme, Springer Verlag 17th ed., ISBN 978-3-540-70813-1.
- [9] Stephan, K.; Schaber, K.; Mayinger, F. (2017). Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, Springer Verlag 16th ed., ISBN 3662544385.