

Einsatz der optischen Kohärenztomographie zur kontinuierlichen Überwachung von Scaling bei der Membrandestillation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und

Verfahrenstechnik des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Annika Bauer

aus Gengenbach, Deutschland

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Harald Horn

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst

Tag der mündlichen Prüfung: 03.08.2020

Danksagung

Der erste Dank gilt Prof. Dr. Harald Horn, der mir die Promotion am Engler-Bunte-Institut ermöglichte und trotz seines vollen Terminkalenders immer Zeit für mich und meine Anliegen fand. Ich danke Ihnen für die anregenden und inspirierenden Diskussionen, die mir oft einen anderen Blick auf die Dinge ermöglichten.

Ebenfalls danken möchte ich meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Mathias Ernst, der mir mit seiner Expertise im Bereich der Membranforschung wertvolle Denkanstöße gegeben hat.

Bei Dr.-Ing. Florencia Saravia möchte ich mich besonders herzlich für die praktische Betreuung, die vielen produktiven Gespräche und die überaus vertrauensvolle Zusammenarbeit bedanken. Danke für deine positive Wesensart, die mir immer wieder bestätigt hat, auf dem richtigen Weg zu sein. Ein großer Dank gilt ebenfalls Dr. Michael Wagner, der mir eine wichtige Stütze bei der Anwendung und Programmierung der ImageJ basierten Makros war und mir die Faszination der optischen Kohärenztomographie lehrte.

Für die unzähligen Analysen meiner oftmals schwierigen Proben danke ich vor allem Reinhard Sembritzki und Matthias Weber. Ein ebenfalls großes Dankeschön gilt Axel Heidt, der mich bei der Probenahme des Thermalwassers tatkräftig unterstützte. Bei Frau Dr. Rosa Danisi möchte ich mich für die Kristallanalysen und die Erklärungen rund um die Einkristall- und die Pulverdiffraktometrie bedanken. Ebenfalls danken möchte ich der gesamten Werkstatt des Engler-Bunte-Instituts. Ihr habt mir sehr oft durch überaus kreative Ansätze kurzfristig geholfen meine Experimente zu retten und Probleme zu lösen.

Als gute Seele des Engler-Bunte-Instituts kann Frau Dr. Gudrun Abbt-Braun bezeichnet werden. Vielen Dank für Ihren Einsatz zur Koordination der unzähligen Projekte und die Hilfestellung zur Beschaffung wichtiger Komponenten für meine Arbeit. Ein herzliches Dankeschön gilt in diesem Zusammenhang auch Ursula Schäfer und Sylvia Heck, bei denen die Fäden im Sekretariat zusammenliefen.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls beim Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung des HighCon Projektes (02WAV1406F) innerhalb von WavE sowie dem Engler-Bunte-Institut (KIT und DVGW) für die Bereitstellung der Laboratorien.

Für die mentale Unterstützung möchte ich vor allem den ganzen Doktoranden am Institut danken. Der fachliche Austausch und die anregenden Gespräche mit euch eröffneten mir neue Wege und bestärkten mich in meiner eigenen Arbeit. Ein besonderer Dank gilt dabei Max Hackbarth, mit dem ich mir mein Büro teilen durfte. Danke für deine Unterstützung und die vielen fachlichen und vor allem privaten Gespräche. Du bist mir in dieser Zeit zu einem guten Freund geworden. Ebenso möchte ich mich bei meinen Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräften für die gute Zusammenarbeit und das produktive Arbeitsklima bedanken. Besonders möchte ich dabei Yair Gilberto Morales Parra für die große Unterstützung in Matlab danken.

Ein besonders großes Dankeschön geht an mein privates Umfeld. Allen Voran möchte ich meinen Eltern Luzia und Manfred Bauer für die uneingeschränkte Unterstützung danken, die ich seit Beginn meines Lebens erhalten habe. Ihr habt die Grundlagen gelegt um diese wichtige Etappe zu meistern und mich darin bestärkt auch bei Problemen nicht aufzugeben. Bedanken möchte ich mich auch bei meiner lieben Schwester Lorena, die mich durch ihr unbefangenes und positives Wesen inspiriert, über den Tellerrand hinaus zu schauen. Mein letzter Dank gilt meiner Partnerin Verena Hinz, die mich in jeder Lebenslage unterstützt und mir jederzeit mit großem Verständnis begegnet. Vielen Dank, dass du an mich glaubst und mich auf meinem Weg emotional begleitest.

Kurzfassung

Die Membrandestillation (MD) ist ein junges und innovatives Verfahren zur thermischen Aufbereitung hoch saliner Wässer. Die Separation anhand einer hydrophoben Membran wird durch den Phasenübergang von volatilen Komponenten bei gleichzeitigem Rückhalt der flüssigen Bestandteile erreicht. Im (Langzeit-)Betrieb bilden sich häufig Deckschichten, die bei hoch salzigen Wässern hauptsächlich aus Scaling bestehen und zu einem Rückgang des Permeatstroms und einer Verschlechterung der Permeatqualität führen können. Die Detektion des Permeatstroms ist derzeit die Methode der Wahl, um auf die Bildung von Scaling zu schließen. Ein ganzheitliches, nicht invasives Monitoring der Membran im laufenden MD-Betrieb existiert nicht und auch die Bestätigung von Scaling auf der Membran wird vornehmlich *ex situ* nach Abschluss des Experiments durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde, basierend auf der optischen Kohärenztomographie (OCT), eine Methode zur sicheren Visualisierung und Quantifizierung von anorganischen Deckschichten entwickelt und im laufenden MD-Betrieb angewandt.

In einer vollautomatisierten Membrandestillationslaboranlage wurden konzentriertes Ostseewasser (OstWK) und Leitungswasser der Stadt Karlsruhe (KALW) behandelt und das Wachstum der Deckschicht auf den Einfluss variierender Prozessparameter mittels OCT untersucht. An einer manuellen Membrandestillationslaboranlage wurde zudem die chemische Reinigung mittels Zitronensäure und Natronlauge an einer Scalingschicht aus Calciumsulfat prozessbegleitend bewertet.

Basierend auf ImageJ und Matlab wurde eine Methode zur Bearbeitung der digitalen OCT-Datensätze entwickelt, die neben der Visualisierung vor allem eine sichere Quantifizierung des Scalings auf der Membranoberfläche ermöglichte. Gebildete Artefakte – hervorgerufen durch die Eigenschaften der Salzkristalle – wurden durch die PolyFIT Methode kompensiert und die Fehlerrate deutlich reduziert. Neu entwickelte Scalingparameter ermöglichten zudem eine objektive morphologische Bewertung des Membranzustandes und können als membranbasierte Prozessleitparameter eingesetzt werden.

Die gezielte Veränderung der Temperatur hatte einen maßgeblichen Einfluss auf die Bildung von Calcit-Deckschichten. Eine erhöhte Prozesstemperatur setzte die Löslichkeit der Ionen herab und führte damit zu einer massiven und schnellen Bildung von großen Kristallen auf der Membranoberfläche. Die schrittweise Erhöhung des Permeatstroms J_p (temperaturgekoppelt) führte ebenfalls zur verstärkten Bildung von Calcit-Scaling. Dies wurde durch das vermehrte Auftreten von temporären lokalen Superkonzentrationen bei hohem J_p erklärt. Die Variation der Konfiguration von Direct Contact zu Air Gap hatte keinen Einfluss auf das Wachstum der anorganischen Deckschicht. Durch die Änderung der Wassermatrix bildeten sich ähnliche Scalingschichten aus Calcit und Magnesiumcalcit. Beide führten zur identischen Reduktion des Permeatstroms, die durch unterschiedliche Bedeckungsgrade in Kombination mit signifikant verschiedenen Kristallmorphologien hervorgerufen wurde. Die alleinige Detektion von J_p lieferte damit nur unzureichend genaue Informationen, die nur eingeschränkt für die Interpretation von Scaling genutzt werden konnten. Die Bestimmung der Scalingparameter verdeutlichte die Unterschiede hingegen klar und lieferte neben der Wachstumsgeschwindigkeit auch Informationen über die Morphologie der Kristalle.

Die Menge an chemisch abgereinigtem Calciumsulfat wurde *in situ* untersucht und anhand der Scalingparameter quantifiziert. Neben dem idealen Zeitpunkt zur Reinigung konnten damit auch die Reinigungsdauer und die Effektivität der verwendeten Chemikalien bestimmt werden. Dabei zeigte Zitronensäure eine verbesserte Reinigungskinetik gegenüber Natronlauge.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode stellt damit ein Werkzeug zur ganzheitlichen Optimierung der Membrandestillation in Bezug auf die Bildung von Scaling dar und liefert durch die nicht invasive Anwendung Informationen zur morphologischen Entwicklung der Deckschicht.

Abstract

Membrane Distillation (MD) is an innovative thermally driven membrane technology mostly applied for desalination applications. A phase transition separates all volatiles through a hydrophobic membrane, while the liquid components are rejected. The formation of an inorganic deposit layer, in this case mainly scaling, is one of the most critical challenges, which affects long-term stability by reducing permeate flux and permeate quality. Currently, the main indicator for scale formation on the membrane surface is the flux decrease, leading to the conclusion of extensive scaling on the membrane surface without online proof. A holistic membrane monitoring does not exist, hence scale detection is done *ex situ* after process interruption. The present work applies optical coherence tomography (OCT) for the noninvasive *in situ* visualization and quantification of inorganic fouling layers.

Concentrated Baltic seawater and tap water from Karlsruhe were processed by a fully automated MD test bench while selected process parameters were varied. Additionally, a manual test bench was used to examine the chemical cleaning efficiency for the removal of calcium sulfate scale by citric acid and sodium hydroxide solutions.

An adapted methodology for digital OCT-dataset processing based on ImageJ and Matlab was developed, enabling the visualization and moreover the quantification of scale layers. Artifacts, originating from different crystal properties, were significantly reduced by applying the polyFIT method. Developed scale parameters can be applied as membrane based process key parameters and facilitate the quantification and objective morphological assessment of the scale layer.

The variation of the temperature showed a significant influence on the formation of calcite scale layers. A high process temperature lowered the ion solubility, which caused the massive and fast formation of big crystals on the membrane surface. Moreover, the stepwise increase of the permeate flux (temperature induced) led to the formation of areas with local temporary super saturations, hence boosting the formation of calcite scale layers. Additionally, the variation of Air Gap and Direct Contact configuration determined no difference in the generation of fouling layers. The application of different water matrixes caused the formation of calcite and magnesiumcalcite layers. Both revealed the same flux reduction although the degree of coverage and the morphology of the crystals was significantly different. This results revealed the insufficient information supply based on single flux detection. It only allows a limited interpretation of scale formation. Whereas calculation of the scale parameters determined the differences clearly and enables the calculation of growth rate and crystal morphology.

The chemically removed amount of calcium sulfate was quantified *in situ* by calculation of the scale parameters. Apart from specification of the perfect time for cleaning, duration of cleaning and cleaning efficiency can be determined. Citric acid revealed a better cleaning efficiency compared to caustic soda.

The developed method represents a reliable tool for the holistic optimization of the membrane distillation process based on the non-invasive examination of quantitative and morphological scale formation on the membrane surface.

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Grundlagen	3
2.1 Membrandestillation	3
2.1.1 Prozess.....	3
2.1.2 Konfigurationen.....	4
2.1.3 Stoff- und Wärmetransport.....	5
2.1.4 Temperaturpolarisation.....	9
2.2 Fouling bei der Membrandestillation	10
2.2.1 Scaling.....	12
2.3 Optische Kohärenztomographie.....	13
3. Material und Methoden	15
3.1 Vollautomatisierter Teststand	15
3.1.1 Experimenteller Aufbau.....	15
3.1.2 Flachkanalzelle (FKZ).....	16
3.2 Manueller Teststand.....	17
3.2.1 Experimenteller Aufbau.....	17
3.2.2 Flachkanalzelle (FKZ).....	18
3.2.3 Durchführung der Reinigungsversuche	18
3.3 Speisewasserszusammensetzung	19
3.4 Optische Kohärenztomographie.....	19
3.5 Membranautopsie	19
3.6 Analytik	20
3.6.1 Bestimmung der organischen Trockensubstanz (oTS)	20
3.6.2 Mikrowellenaufschluss	20
3.6.3 Anionenanalyse mittels Ionenchromatographie (IC)	20
3.6.4 Kationenanalyse mittels inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES)	21
3.6.5 Analyse des Gesamt organischen Kohlenstoff (TOC)	21
3.6.6 Analyse der Hydrophobie	21
3.6.7 Mikroskopische Untersuchung der Deckschicht: Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	22
3.6.8 Analyse der Kristallstruktur: Einkristalldiffraktometrie / Pulverdiffraktometrie	22
3.7 Beschreibung und Übersicht der Experimente.....	23
3.7.1 Untersuchung der Prozessparameter auf die Bildung von Scaling	23
3.7.2 Chemische Reinigung von Scaling.....	23

4. Ergebnisse und Diskussion	24
4.1 Entwicklung einer auf der optischen Kohärenztomographie (OCT) basierenden <i>in situ</i> Methode zur sicheren Detektion und Quantifizierung von Scaling bei der Membrandestillation.....	24
4.1.1 Einleitung.....	24
4.1.2 Inkrement-Steigung Methode.....	26
4.1.2 PolyFIT Methode	29
4.1.3 Anwendung und Vergleich der entwickelten Methoden.....	31
4.1.4 Einführung der Scalingparameter R_C und R_S zur objektiven Scalingeinschätzung	34
4.1.5 Anwendung von R_S und R_C bei der chemischen Reinigung von Calciumsulfat Scaling - Vergleich von Reinigungslösungen.....	37
4.2. Einfluss von verschiedenen Prozessparametern auf die Bildung von Scaling	44
4.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Scaling.....	44
4.2.2 Einfluss der Speisewassermatrix auf die Bildung von Scaling	52
4.2.3 Einfluss der Konfiguration auf die Bildung von Scaling	58
4.2.4 Einfluss des Permeatstroms auf die Bildung von Scaling.....	64
4.2.5 Visualisierung von Wetting bei der Membrandestillation	71
4.2.6 Konzentrationspolarisation bei der Membrandestillation.....	75
4.2.7 Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Bildung von Scaling	77
5. Zusammenfassung und Ausblick	81
6. Literaturverzeichnis.....	83
7. Anhang	i
A. Zusammensetzung der Speisewässer	i
B. Zusammensetzung der Deckschichten.....	i
B1. konzentriertes Ostseewasser	i
B2. Karlsruher Leitungswasser	ii
C. Kontaktwinkelmessung zur Anwendung der chemischen Reinigungsmittel	ii
D. Stömungssimulation der FKZ	iii
E. Publikationen.....	iv

Nomenklatur

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AGMD	Air Gap Membrandestillation
DCMD	Direkt Kontakt Membrandestillation
ED	Elektrodialyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
ePTFE	expandiertes Polytetrafluorethylene
ESEM	Umweltrasterelektronenmikroskop
f	flüssig
FKZ	Flachkanalzelle
FOV	Field of View
g	gasförmig
IC	Ionenchromatographie
ICP OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICSD	Anorganische Strukturdatenbank
KALW	Karlsruher Leitungswasser
KP	Konzentrationspolarisation
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
LEP	Flüssigkeitseintrittsdruck
MD	Membrandestillation
OCT	Optische Kohärenztomographie
OstWK	Konzentriertes Ostseewasser
oTS	Organische Trockensubstanz
PDF	Powder Diffraction File
POM	Polyoxymethylene
PP	Polypropylen
RI	Brechungsindex
SWGMD	Sweeping Gas Membrandestillation
TLS	Temporäre lokale Superkonzentration
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TP	Temperaturpolarisation
TS	Thermalsole
UO	Umkehrosmose
VCMD	Vakuum Membrandestillation
ZLD	Zero Liquid Discharge
ZS	Zitronensäure

Formelzeichen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A_C	Bedeckte Membranfläche	μm^2
A_M	Betrachtete Membranfläche	μm^2
b	Spaltweite des Kanals	m
C	Transportkoeffizient	-
c_p	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Charakteristische Länge	m
dx	Dicke der Membran	μm
f	Korrekturfaktor	-
Δh_v	Verdampfungsentalpie	J kg^{-1}
J	Molarer Durchgangskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
J_P	Permeatstrom	$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$
K	Knusendiffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
k_B	Wachstumsrate Bedeckung	m^{-1}
k_{JP}	Abnahmerate Permeatstrom	h^{-1}
$\frac{k_{RC}}{\bar{R}_S}$	Gradient zur Bestimmung der Morphologie	-
k_{RC}	Wachstumsrate R_C als Verhältnis der bedeckten Membranfläche	-
k_{RS}	Wachstumsrate R_S als Verhältnis der betrachteten Membranfläche	-
\bar{L}_S	Mittlere Höhe der Scalingschicht	μm
M	Molare Masse	g mol^{-1}
m	Masse	kg
Nu	Nusseltzahl	-
p	Druck	Pa
p_a	Mittlere Partialdruck	Pa
Δp	Druckdifferenz	Pa
Q	Wärmemenge	J
R	Allgemeine Gaskonstante	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{mol K}$
r	Mittlerer Porenradius	μm
R_C	Scalingparameter	$\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$
Re	Reynoldszahl	-
R_S	Scalingparameter	$\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$
$\frac{R_S}{R_C}$	Bedeckungsgrad	-

T	Temperatur	K
t	Zeit	s
T_m	Mittlere Temperatur in der Membran	K
V_C	Akkumuliertes Permeatvolumen	L m ⁻²
V_S	Volumen Scaling	μm ³
Y_{ln}	Mittlere logarithmische Molenbruch der Luft	-

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W m ⁻² K ⁻¹
β	Kontaktwinkel	°
β'	180° - Kontaktwinkel	°
δ	Weite	m
ε	Porosität	-
η	Kinematische Viskosität	m ² s ⁻¹
θ	Strömungsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	W m ⁻¹ K ⁻¹
π	Osmotischer Druck	Pa
ρ	Dichte	kg m ⁻³
τ	Temperaturpolarisationskoeffizient	-
χ	Windungsfaktor	-

Chemikalien

Formel	Bezeichnung
NaCl	Natriumchlorid
CaSO ₄	Calciumsulfat
NaOH	Natronlauge
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat

1. Einleitung und Zielsetzung

Mangelware Wasser – die Wasserknappheit ist heutzutage eines der bedeutendsten globalen Themen unserer Gesellschaft. Laut dem UN-Wasserbericht 2019 haben 2,1 Milliarden Menschen keinen Zugang zu Trinkwasser und rund 4,3 Milliarden Menschen haben keinen sicheren Zugang zu sanitären Einrichtungen (UNESCO 2019). Als Gründe für den steigenden Wasserverbrauch (weltweit ca. 1% pro Jahr) werden neben Klimawandel und Bevölkerungswachstum auch der sich ändernde Konsum und damit die steigende Nachfrage in der Industrie angeführt. Obwohl das Wasser in Industrieländern meist ganz selbstverständlich, in beliebiger Menge und guter Qualität zu Verfügung steht, steigt das öffentliche Bewusstsein der Nachhaltigkeit und Firmen stehen zunehmend im Fokus von Wasserrecycling und -management. Strikte Verordnungen für die Einleitung von Abwässern zwingen die Firmen zusätzlich zu einem Umdenken bis hin zu einer potentiellen Kreislaufführung von Prozesswässern.

Zero Liquid Discharge (ZLD) beschreibt eine aufstrebende Abwassermanagementstrategie, bei welcher das anfallende Abwasser vollständig eliminiert und der Großteil des Wassers zur Wiederverwendung vor Ort vorgesehen ist. Damit wird die Wasserwiederverwendung maximiert und eine Balance zwischen der Nutzung von Frischwasserressourcen und der Erhaltung der aquatischen Umwelt geschaffen. Neben den finanziellen Aspekten wird die ZLD auch durch einen hohen Energieverbrauch charakterisiert (Tong and Elimelech 2016). Erste ZLD-Ansätze bestanden lediglich aus einem alleinstehenden thermischen Prozess, bei dem das Abwasser zur Wiederverwendung verdampft und die festen Rückstände eingelagert oder ebenfalls wiederverwendet wurden. Um die Kosten- und Energiebilanz zu verbessern wurden Membranverfahren wie die Umkehrosmose (UO), Nanofiltration (NF), Membran Destillation (MD) oder die Elektrodialyse (ED) integriert (Tong and Elimelech 2016).

Die Membrandestillation ist ein junges und innovatives Verfahren zur Aufbereitung verschiedenster Wässer. Das Haupteinsatzgebiet der MD liegt bei der Behandlung von hoch salzhaltigen Wässern. Hier zeichnen sich deutliche Vorteile gegenüber druckgetriebenen Membranverfahren ab. Obwohl die Entwicklung bei der MD dauerhaft vorangetrieben wird (Drioli et al. 2015), gilt das Membranfouling (Ablagerungen an und in der Membran) als größte Herausforderung und prozesslimitierender Faktor. Das Fouling wirkt sich dabei negativ auf die Langzeitstabilität, den Permeatfluss und die hydrophoben Eigenschaften der Membran (Wetting) aus (Gryta 2005, 2008b, He et al. 2008, Zarebska et al. 2014). Generell führen bei der MD zwei Foulingphänomene zu einem Rückgang des Permeatflusses: (i) poröse Ablagerungen erhöhen die Temperaturpolarisation indem die Temperaturdifferenz an der Membran herabgesetzt wird, während (ii) dichte Ablagerungen einen hydraulischen Widerstand darstellen und folglich den Durchgang der Moleküle in der Gasphase reduzieren (Gryta 2008b). Abhängig von der Wasserzusammensetzung sind verschiedene Arten des Foulings vorherrschend. Die Bildung von Scaling (anorganische Ablagerungen z.B. Salzkristalle) ist dominant beim Einsatz der MD zu Entsalzungszwecken.

Die Überwachung des Permeatstroms ist derzeit die gängigste Methode, um bei Membranprozessen auf Scaling an der Membran zu schließen – jedoch ohne *in situ* Überprüfung. Die bestehenden Methoden zum sicheren Nachweis von Scaling sind meist mit einer Unterbrechung des laufenden Betriebes verbunden und detektieren die Bildung von Salzkristallen erst *ex situ* nach bestimmten Zeitintervallen oder am Ende des Prozesses (Curcio et al. 2010, Gryta 2008a, 2009, He et al. 2011, Hsu et al. 2002). Der Bedarf einer nicht invasiven Methode zur *in situ* Detektion von Scaling bei Membranprozessen ist demnach groß, um neben der Detektion von Scaling auf der Membran eine verbesserte Prozessführung zu ermöglichen oder darüber hinaus Reinigungen zu optimieren.

Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird die optische Kohärenztomographie als bildgebende Methode zur Überwachung von Scaling bei der Membrandestillation eingeführt. Der Fokus liegt dabei auf der Entwicklung und Anwendung einer *in situ* Monitoring Methode zur sicheren Detektion und Quantifizierung von Scaling bei der Membrandestillation unter dem Einfluss verschiedener Prozessparameter.

Die Dissertation ist in zwei Themenschwerpunkte gegliedert:

1. Entwicklung einer auf der optischen Kohärenztomographie (OCT) basierenden *in situ* Methode zur sicheren Detektion und Quantifizierung von Scaling bei der Membrandestillation

Innerhalb dieses Kapitels wird eine neuartige Methode speziell zur Quantifizierung von Scaling bei der Membrandestillation eingeführt. Bezugnehmend auf die aktuelle Literatur, liegt der Haupteinsatzbereich der OCT neben medizinischen Anwendungen (van Velthoven et al. 2007) hauptsächlich beim Monitoring von Biofilmen (Fortunato et al. 2016, Haisch and Niessner 2007, West et al. 2016). Jüngst wurde die OCT zur Visualisierung von Anorganik verwendet (Fortunato et al. 2018, Lee et al. 2018), allerdings ohne tiefgreifende Analytik im Hinblick auf die Quantifizierung.

Durch eine speziell entwickelte Bildbearbeitungsmethode zur Auswertung aufgenommener 3D-Datensätze wird das Wachstum von Scaling sicher auf Membranen detektiert und quantifiziert. Die anschließende Berechnung von definierten Scalingparametern ermöglicht erstmals eine objektive Bewertung des Membranzustandes, charakterisiert das Wachstum der Salzkristalle und generiert damit membranbasierte Prozessleitparameter.

Zusätzlich können die Scalingparameter zur Optimierung von Reinigungszyklen verwendet werden. Neben dem Zeitpunkt der Reinigung kann auch deren Dauer an den Zustand der Membran angepasst und Reinigungsmittel bewertet werden.

2. Einfluss von verschiedenen Prozessparametern auf die Bildung von Scaling

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Prozessparameter

- Temperatur
- Speisewassermatrix
- Konfiguration der Membrandestillation
- Permeatstrom

auf die Bildung von Scaling bei der Membrandestillation untersucht. Durch die Berechnung der Scalingparameter wird eine Vergleichbarkeit zwischen den Experimenten gewährleistet, welche den Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Bildung von Scaling bewertbar macht. Dabei werden mögliche Unterschiede durch die Kalkulation von Wachstumsraten untersucht und in den Kontext der daraus resultierenden Permeatsromreduktion gesetzt.

Die Anwendung der in Abschnitt 1 entwickelten Methode erlaubt zusätzlich die visuelle *in situ* Detektion von Wetting bei der MD und bekräftigt die Existenz einer temporären und lokalen Superkonzentration an der Membrangrenzfläche des Speisewassers.

Die vorliegende Arbeit liefert damit ein Werkzeug zur ganzheitlichen Optimierung der Membrandestillation in Bezug auf die Bildung von Scaling.

2. Grundlagen

2.1 Membrandestillation

2.1.1 Prozess

Die Membrandestillation ist ein thermisches Membranverfahren das hauptsächlich zur Behandlung von hoch salzhaltigen Wässern eingesetzt wird. Durch die Verwendung einer hydrophoben, mikroporösen Membran kann eine theoretische Trennleistung von 100% erzielt werden (Lawson and Lloyd 1997). Dabei beruht die Selektivität der Membran auf dem Rückhalt von flüssigen Bestandteilen bei simultaner Permeabilität der volatilen Komponenten.

Die MD bietet gegenüber anderen, bereits standardmäßig eingesetzten Verfahren einige Vorteile. Neben der hohen Trennleistung werden niedrigere Temperaturen und reduzierte Dampfäume im Vergleich zur konventionellen Destillation benötigt. Im Vergleich zu druckgetriebenen Membranverfahren werden zudem niedrigere Betriebsdrücke und damit geringere mechanische Anforderungen an die Membran gestellt (Lawson and Lloyd 1997).

Treibende Kraft dieses Verfahrens ist ein Dampfpartialdruckgradient über die Membran. Dieser wird durch eine Temperaturdifferenz der an die Membran angrenzenden Flüssigkeiten induziert und liegt typischerweise zwischen 5°C und 20°C (Koschikowski 2010, Winter et al. 2011). Abbildung 1 A zeigt die schematische Darstellung des Membrandestillationsprozesses am Beispiel des Direkt Kontakt Aufbaus. Das heiße, salzhaltige Speisewasser wird im Gegenstrom zum Kühlwasser geführt. Der Transport der Wassermoleküle durch die hydrophobe Membran geschieht mittels eines Phasenübergangs in drei Schritten:

1. Übergang der volatilen Komponenten in die Dampfphase (hier: Wassermoleküle) an der Membrangrenzfläche im Verdampferkanal.
2. Transport von Molekülen der Gasphase entlang des Dampfpartialdruckgradienten durch die hydrophobe mikroporöse Membran.
3. Kondensation der Moleküle aus der Gasphase im Kondensatorkanal.

Alle nicht volatilen Komponenten (z.B. Salze oder flüssiges Wasser) werden von der Membran zurückgehalten und verbleiben im Speisewasser.

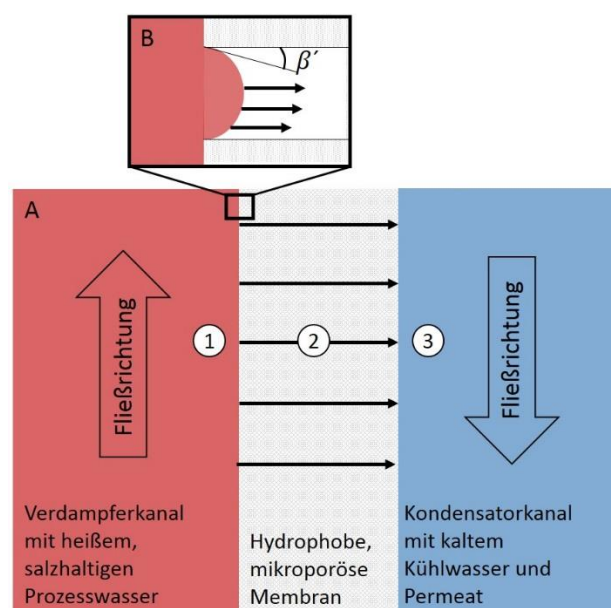


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Direkt Kontakt Membrandestillationsprozesses (A) und der Kapillardepression (B)

Die hohe Oberflächenspannung des Wassers verhindert ein Eindringen der Flüssigkeit in die hydrophoben Poren, wobei sich ein konvexer Meniskus in die Pore hinein ausbildet (Abbildung 1 B). Der Kontaktwinkel β bestimmt dabei die Dimension des Eindringens, wobei nach Koschikowski (2010) gilt:

$$\beta = 180 - \beta' \quad \text{Formel 1}$$

Um eine Benetzung der Pore zu verhindern, gelten folgende Bedingungen: $\beta > 90^\circ$ bzw. $\beta' > 0^\circ$. Überschreitet die Druckdifferenz zwischen Flüssigkeit (f) und Gasphase (g) den sogenannten Flüssigkeitseintrittsdruck (LEP), so wird die Pore benetzt und Flüssigkeit dringt durch die Membran. Der Durchtritt der Flüssigphase verschlechtert den Rückhalt der Membran und wird auch als Membranwetting bezeichnet.

$$\Delta p_{(f)-(g)} < LEP \quad \text{Formel 2}$$

2.1.2 Konfigurationen

Bei der Membrandestillation existieren verschiedene Modulkonfigurationen, wobei der Unterschied jeweils kondensatseitig liegt (Abbildung 2). Am verbreitetsten sind folgende Konfigurationen:

- Direkt Kontakt Membrandestillation (DCMD)
- Air Gap Membrandestillation (AGMD)
- Sweeping Gas Membrandestillation (SWGMD)
- Vakuum Membrandestillation (VCMD)

Bei dem DCMD-Aufbau stehen beide Ströme in direktem Kontakt zur Membran wobei das Permeat direkt in den Kühlkreislauf kondensiert (Abbildung 2 A). Da die Membran in dieser Konfiguration den alleinigen Widerstand darstellt, können hohe Permeatströme erzielt werden, die jedoch einem hohen Wärmeverlust gegenüber stehen (Lawson and Lloyd 1997). Der DCMD-Aufbau wird meist für die Konzentration von wässrigen Lösungen oder zur Entsalzung eingesetzt (Lawson and Lloyd 1997).

Im AGMD-Aufbau wird der Kühlkreislauf durch eine Wandung separiert und auf diese Weise ein Luftspalt generiert, um die Wärmeverluste deutlich zu reduzieren (Banat and Simandl 1994), (Abbildung 2 B). Leicht volatile Komponenten können mit diesem Aufbau aus wässrigen Lösungen abgetrennt werden, da das Kühlwasser vom Kondensat separat geführt wird. Nachteil dieses Verfahren ist die gegenüber dem DCMD-Aufbau deutlich reduzierte Permeatleistung (Eykens et al. 2017, Lawson and Lloyd 1997).

Der SWGMD-Aufbau verwendet einen mit Trägergas gefüllten Luftspalt, der die volatilen Moleküle mitreißen soll. Kondensiert werden die Moleküle der Gasphase in einem separaten Kondensator außerhalb des Moduls (Abbildung 2 C). Mit dieser Konfiguration können, wie bei dem AGMD-Aufbau, Stoffe mit einer geringen Oberflächenspannung abgetrennt werden. Die hemmende Wirkung des Luftspaltes wird durch die erzwungene Strömung des Trägergases herabgesetzt und der Permeatstrom erhöht (Basini et al. 1987). Nachteilig wirkt sich die durch das Trägergas erhöhte Gasmenge aus, die wiederum eine erhöhte Kondensatorkapazität benötigt (Lawson and Lloyd 1997).

Das VCMD-Verfahren ist ebenfalls mit einem Luftspalt ausgestattet, in welchem ein Unterdruck angelegt wird, der die Effektivität des Prozesses steigern soll (Bandini et al. 1992). Inerte und nicht gelöste Gase werden aus den Poren ausgetrieben, um die effektive Membranfläche zu erhöhen. Zusätzlich wird durch die Absenkung des Siedepunktes eine erhöhte Produktivität bei vergleichsweise geringen Temperaturen erreicht (Koschikowski 2010). Die Moleküle in der Gasphase werden ebenfalls außerhalb des Moduls kondensiert (Abbildung 2 D). Größter Nachteil dieser Konfiguration sind der hohe apparative Aufwand und der erhöhte Bedarf an elektrischer Energie.

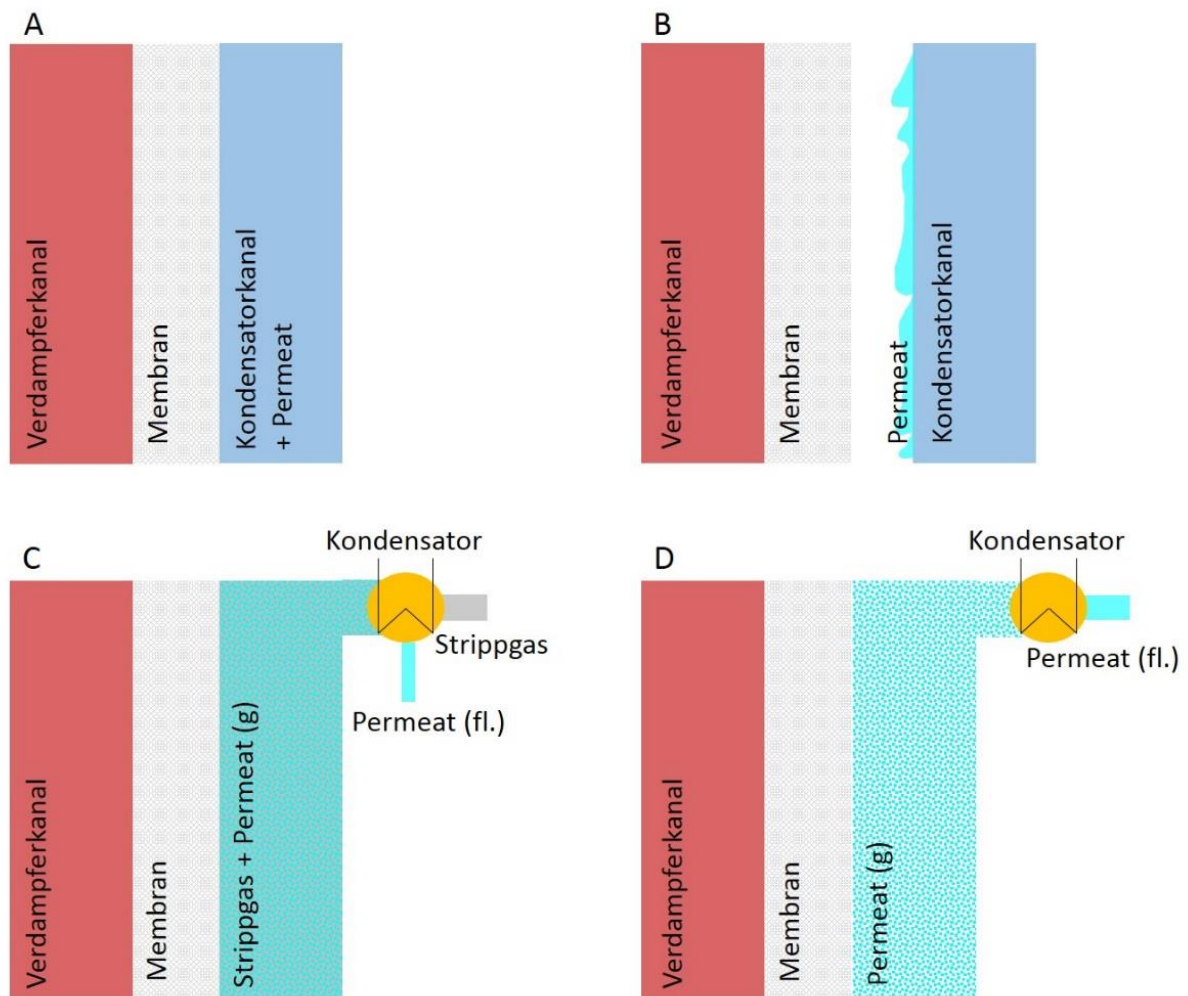


Abbildung 2: Schematische Darstellungen der verschiedenen Membrandestillationskonfigurationen, modifiziert nach (Koschikowski 2010). (A) DCMD, (B) AGMD, (C) SWGMD, (D) VCMD.

2.1.3 Stoff- und Wärmetransport

Der Stofftransport bei der Membrandestillation geschieht über Konvektion und Diffusion von Gasmolekülen durch die Membran (Schofield et al. 1987). Triebkraft hierfür ist die Dampfpartialdruckdifferenz ($p_2 - p_1$) an den Grenzflächen der Membran (siehe Abbildung 3). Durch den Phasenübergang an den jeweiligen Grenzflächen der Membran, sowie der Wärmeleitung durch die Membran selbst, wird der Flüssigkeit Energie zu- bzw. abgeführt. Es bilden sich Grenzschichten (δ) mit definierten Temperaturprofilen aus, der sogenannten Temperaturpolarisation. Diese Temperaturpolarisation hat einen großen Effekt auf den Stoff- und Wärmetransport.

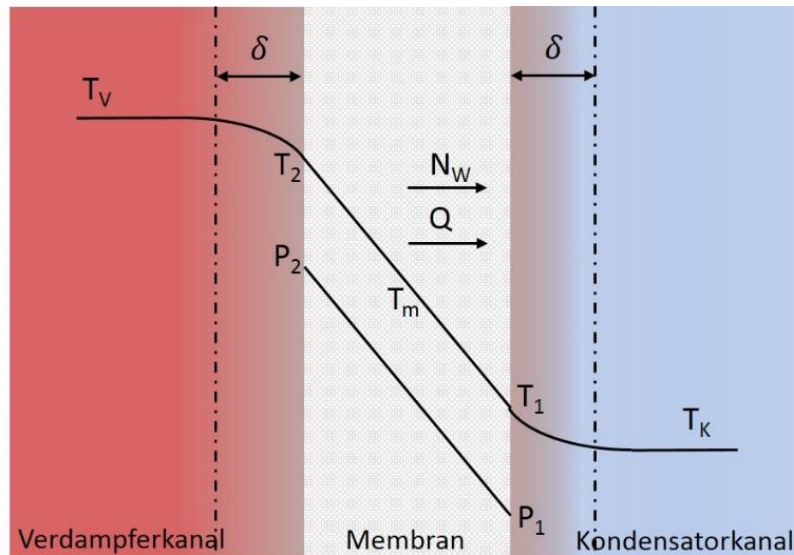


Abbildung 3: Temperatur- und Druckprofile zwischen der heißen und kalten Grenzfläche der Membran bei der DCMD-Konfiguration, modifiziert nach (Schofield et al. 1987), (Khayet 2011) und (Koschikowski 2010).

Stofftransport

Als Widerstand des Stofftransports gelten die Eigenschaften der Membran selbst, sowie nicht gelöste Gase in den Poren der Membran. Wird eine gasfreie Membran vorausgesetzt, definiert sich der Stofftransportwiderstand alleine durch die Membraneigenschaften, die entweder durch die Knudsen Diffusion oder die Poiseuille-Strömung beschrieben werden. Letztere überwiegt, sobald die Porengröße den mittleren freien Molekülweg der Gasmoleküle deutlich überschreitet (Schofield et al. 1987) - die Teilchen untereinander also deutlich häufiger zusammenstoßen als mit den geometrischen Begrenzungen der Membranporen (Essalhi and Khayet 2015). Bei der Knudsendiffusion ist hingegen die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser der Membran. Die Teilchen stoßen demnach häufiger mit der Fließbegrenzung (Membranporen), als mit anderen Teilchen zusammen (Essalhi and Khayet 2015). Die Porengröße von MD-Membranen liegt typischerweise im Übergangsbereich, sodass eine Kombination von beiden Modellen erforderlich wäre (Schofield et al. 1987). Gaspermeationsversuche haben jedoch gezeigt, dass die Knudsendiffusion dominiert. Der molare Fluss basierend auf der Knudsendiffusion ($N_{W_{KD}}$) kann nach dem Ansatz von Schofield, Fane und Fell wie folgt berechnet werden:

$$N_{W_{KD}} = \frac{-2}{3} \frac{r\varepsilon}{\chi} \sqrt{\frac{8RT_m}{\pi M}} \frac{1}{RT_m} \frac{dp}{dx} \quad \text{Formel 3}$$

Dabei beschreibt $\frac{r\varepsilon}{\chi}$ die Porengeometrie (χ = Windungsfaktor; r = Porenradius; ε = Porosität), $\sqrt{\frac{8RT_m}{\pi M}}$ die mittlere Molekülgeschwindigkeit (R = allgemeine Gaskonstante; M = molare Masse), T_m die mittlere Temperatur in der Membran und $\frac{dp}{dx}$ den Druckgradienten über die Membran. Um diesen Term vereinfacht darzustellen, können alle Komponenten - abgesehen von dem Druckgradienten - zum Knudsendiffusionskoeffizienten K zusammengefasst werden.

Daraus ergibt sich:

$$N_{W_{KD}} = -K \frac{dp}{dx} \quad \text{Formel 4}$$

Luftblasen, die sich in den Poren der Membran festsetzen, stellen ebenfalls einen Widerstand dar und der molare Fluss innerhalb der Luftblasen (N_{WMD}) kann mittels der Molekulardiffusionstheorie beschrieben werden. Dieses Modell ist jedoch nur hinreichend beschrieben, solange hohe Luftpartialdrücke herrschen. Der mittlere logarithmische Molenbruch der Luft wird durch Y_{ln} definiert. Für $Y_{ln} \rightarrow 0$ ist N_{WMD} nicht definiert.

$$N_{WMD} = \frac{-1}{Y_{ln}} \frac{\varepsilon}{\chi} \frac{D}{RT_m} \frac{dp}{dx} \quad \text{Formel 5}$$

Der molare Diffusionskoeffizient J fasst nachfolgend den Diffusionskoeffizienten D und die geometrischen Eigenschaften der Membran zusammen und vereinfacht die Formel wie folgt:

$$N_{WMD} = -J \frac{1}{p_a} \frac{dp}{dx} \quad \text{Formel 6}$$

P_a beschreibt den mittleren Partialdruck der Luft innerhalb der Membranporen.

Führt man nun die beiden Ansätze der Knudsendiffusion und der Molekulardiffusion zusammen, so ergibt sich folgende Gleichung für den molaren Fluss:

$$N_W = \frac{-1}{dx} \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{p_a}{J}} dp \quad \text{Formel 7}$$

Anschließend werden die Konstanten K und J , sowie p_a und die Membrandicke zu dem gemeinsamen Transportkoeffizienten C zusammengefasst und der Term nach dp integriert. Damit ergibt sich für den molaren Fluss:

$$N_W = C \Delta p \quad \text{Formel 8}$$

Da Dampfdrücke innerhalb der Membran oder an den Membrangrenzflächen nicht direkt messbar sind, ist es üblich Formel 8 in Abhängigkeit der Temperatur darzustellen.

$$N_W = C \frac{dp}{dT} (T_2 - T_1) \quad \text{Formel 9}$$

Diese Formel gilt jedoch nur für verdünnte Lösungen mit Temperaturdifferenzen $T_2 - T_1 < 10^\circ\text{C}$. Dabei wird die Steigung der Dampfdruckkurve bei mittlerer Temperatur (T_m) entsprechend $\frac{(p_2 - p_1)}{(T_1 - T_2)} = \frac{dp}{dT}$ ermittelt. $\frac{dp}{dT}$ lässt sich dabei auf Grundlage der Clausius-Clapeyron Gleichung berechnen.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h_v p}{R T_m^2} \quad \text{Formel 10}$$

Die Verdampfungsenthalpie entspricht dabei Δh_v .

Damit errechnet sich der molare Fluss final zu:

$$N_W = C \frac{\Delta h_v p}{R T_m^2} (T_2 - T_1) \quad \text{Formel 11}$$

Wärmetransport

Der Wärmetransport in Membranmodulen der MD kann im Wesentlichen durch zwei Mechanismen beschrieben werden: (i) den Latentwärmehtransport, der an den Massenfluss gekoppelt ist, und (ii) die sensible Wärmeleitung der Membran selbst. Die Wärmeleitung der Membran setzt sich dabei aus vielen verschiedenen Teilkomponenten (Koschikowski 2010) entsprechend Abbildung 4 zusammen. Im Folgenden wird sie vereinfacht nach Schofield et al. (1987) dargestellt.

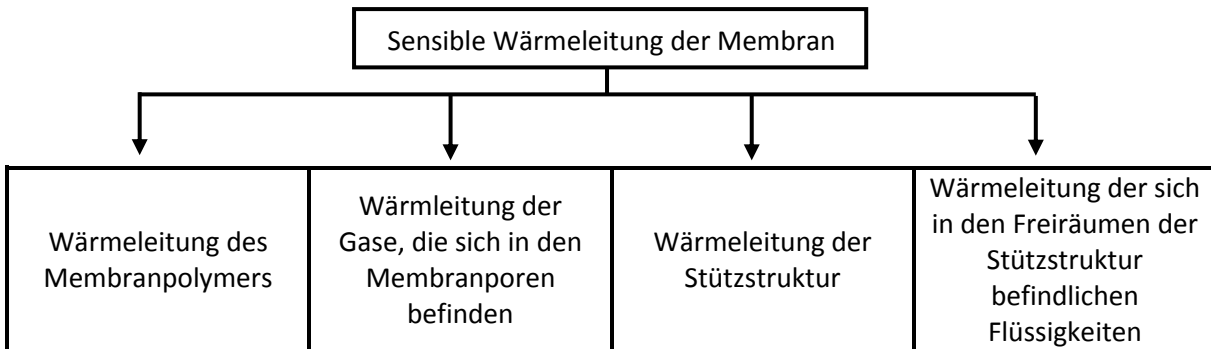


Abbildung 4: Sensible Wärmeleitung der Membran.

Die sensible Wärmeleitung der Membran lässt sich mathematisch wie folgt ausdrücken:

$$Q_s = k_{M,s} (T_2 - T_1) \tag{Formel 12}$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient ($k_{M,s}$) setzt sich in der vereinfachten Darstellung aus den Wärmedurchgangskoeffizienten der festen (s) und der gasförmigen (g) Komponenten der Membran zusammen.

$$k_{M,s} = \varepsilon k_g + (1 - \varepsilon) k_s \tag{Formel 13}$$

Die latente Wärmeleitung setzt sich aus dem molaren Fluss des Dampfes N_W und der Verdampfungsenthalpie Δh_v zusammen.

$$Q_l = N_W \Delta h_v = C \frac{\Delta h_v p}{RT_m^2} (T_2 - T_1) \Delta h_v \tag{Formel 14}$$

Der Gesamtwärmetransport durch die Membran errechnet sich also zu:

$$Q_M = Q_s + Q_l \tag{Formel 15}$$

Der Gesamtwärmetransportkoeffizient lässt sich wie folgt darstellen:

$$k_{M,gesamt} = k_{M,s} + C \frac{\Delta h_v p}{RT_m^2} \Delta h_v \tag{Formel 16}$$

Zusammengefasst ergibt sich der Gesamtwärmetransport zu:

$$Q_M = k_{M,gesamt} (T_2 - T_1) \tag{Formel 17}$$

Wärmeübergang in der Grenzschicht

Der Wärmeübergang in der Grenzschicht hängt maßgeblich von dem Strömungsprofil in der Fließzelle oder dem Membranmodul ab (Koschikowski 2010). Der Wärmeübergangskoeffizient α kann zum einen experimentell bestimmt oder über einen vereinfachten Kanalquerschnitt berechnet werden. Ein bei der Membrandestillation standardmäßig eingesetzter Spacer wird hierbei nicht berücksichtigt, hat jedoch einen großen Einfluss auf den Wärmeübergangskoeffizienten α .

$$\alpha = \frac{Nu \lambda_w}{2 b} \quad \text{Formel 18}$$

Dabei entspricht die Nusseltzahl im laminaren Strömungsfall der Konstanten $Nu_{laminar} = 5,39$ und wird für den turbulenten Fall berechnet zu:

$$Nu_{turbulent} = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,333} \quad \text{Formel 19}$$

Mit Reynolds

$$Re = \frac{\rho \vartheta d}{\eta} \quad \text{Formel 20}$$

und der Prantdtl

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} \quad \text{Formel 21}$$

Dabei definieren d die charakteristische Länge, ϑ die Strömungsgeschwindigkeit, ρ die Dichte, η die kinematische Viskosität, c_p die spezifische Wärmekapazität, b die Spaltweite des Kanals und λ die Wärmeleitfähigkeit des Fluides.

3.1.4 Temperaturpolarisation

Die Temperaturpolarisation ist gerade bei der Membrandestillation ein Mechanismus, der sich stark auf die Effizienz des Gesamtprozesses auswirkt. Grund dafür ist der große Einfluss auf den Stoff- und Wärmetransport (Martínez-Díez and Vázquez-González 1996, Schofield et al. 1987, Termpiyakul et al. 2005). Entscheidend ist der Wärmeaustausch zwischen der Grenzschicht und der Kerntemperatur des Speisewassers. Je besser der Wärmeaustausch zwischen den beiden Strömungen, umso höher die Temperatur an der Membrangrenzfläche und desto besser der Stofftransport. In diesem Fall spricht man von einer geringen Temperaturpolarisation. Der Polarisationskoeffizient τ strebt gegen 1.

Ist jedoch der Wärmeaustausch zwischen der Kernströmung und der Grenzschicht gering, so sinkt die Temperatur an der Membrangrenzfläche ab. Daraus resultiert eine geringe Temperaturdifferenz zwischen den Membrangrenzflächen, eine geringe Partialdampfdruckdifferenz und somit ein geringer Stofftransport durch die Membran. Der Polarisationskoeffizient τ strebt gegen 0 bzw. ist sehr klein. Man spricht von einer hohen Temperaturpolarisation.

Die Temperaturpolarisation kann mathematisch wie folgt beschrieben werden (Martínez-Díez and Vázquez-González 1999):

$$\tau = \frac{T_2 - T_1}{T_V - T_K} \quad \text{Formel 22}$$

Die Nomenklatur der Temperaturen entspricht den Bezeichnungen aus Abbildung 3.

2.2 Fouling bei der Membrandestillation

Eines der größten Probleme beim Langzeitbetrieb von Membranverfahren ist das Membranfouling. Der Begriff des Foulings beschreibt im Allgemeinen die Anhaftung, das Wachstum oder die Ablagerung von Partikeln, Mikroorganismen, Salzen oder organischen Komponenten an Membranen und kann (i) zu einem Rückgang des Permeatflusses und (ii) einer Verringerung der Trennleistung führen (Gryta 2005, He et al. 2008).

Generell können Foulingsschichten bei der MD in zwei morphologische Gruppen unterteilt werden. Beide führen zu einem Rückgang des Permeatflusses; (i) poröse Ablagerungen erhöhen die Temperaturpolarisation indem die Temperaturdifferenz an der Membran herabgesetzt wird, während (ii) dichte Ablagerungen einen hydraulischen Widerstand darstellen und folglich den Durchgang der Gasmoleküle reduzieren (Gryta 2008b). In Abbildung 5 ist das Temperaturprofil einer DCMD mit ausgeprägter Deckschicht dargestellt. Die Foulingsschicht bildet eine zusätzliche hydraulische Barriere und senkt die Temperatur an der Membrangrenzfläche (T_2) ab. Damit verringert sich die effektive Temperaturdifferenz und folglich auch die Dampfpartialdruckdifferenz zwischen beiden Grenzflächen. Die Triebkraft ist herabgesetzt und der Permeatfluss sinkt bei gleichbleibenden Temperaturen im Verdampfer- und Kondensatorkanal.

Fouling reduziert jedoch nicht nur den Permeatfluss, sondern kann auch die Trennleistung der Membran herabsetzen. Durch die Ablagerung von Fouling auf der Membranoberfläche und in den Membranporen werden die hydrophoben Eigenschaften der Membran beeinflusst, sodass neben den Molekülen in der Gasphase auch flüssige Komponenten die Membran passieren können. Die Trennleistung wird deutlich verschlechtert.

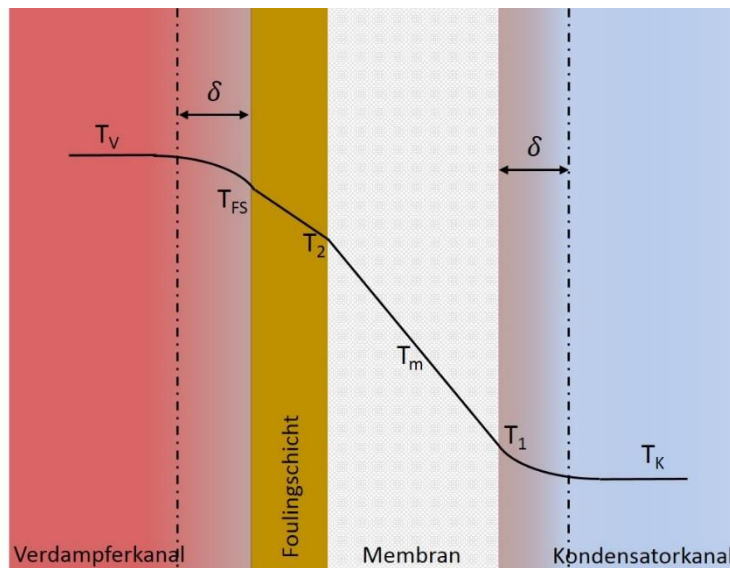


Abbildung 5: Einfluss von Foulingsschichten auf das Temperaturprofil bei der DCMD. Modifiziert nach (Gryta 2008b, Tijing et al. 2015)

Fouling ist ein sehr komplexer Prozess, der unter dem Einfluss von verschiedenen Faktoren steht (Tijing et al. 2015), siehe Tabelle 1. So spielt beispielsweise die Zusammensetzung des Speisewassers (Wassermatrix) eine entscheidende Rolle bei der Bildung von Foulingsschichten. Im Wasser enthaltene Komponenten lagern sich je nach Konzentration oder Affinität zur Membran an letztere ab und verblocken die Poren. Abhängig von den Partikeleigenschaften kann auch die Hydrophobie der Membran beeinflusst werden. Das Fouling entsteht dabei durch ein Zusammenspiel verschiedener Faktoren und kann deshalb nur schwer kontrolliert werden.

Tabelle 1: Einflussfaktoren für Membranfouling nach (Tijing et al. 2015)

Charakteristik der Foulingsubstanzen	Wassermatrix	Membraneigenschaften	Betriebsbedingungen
Konzentration Molekülgröße Löslichkeit Hydrophilie Ladung	Enthaltene Komponenten (Anteil an Organik und Anorganik) Ionenstärke pH-Wert	Hydrophobie Porengröße Rauheit Oberflächenladung Funktionelle Gruppen	Permeatfluss Temperatur(gradient) Überströmungs- geschwindigkeit

Abhängig vom Ort wird zwischen externem (Oberflächenfouling) und internem Fouling (Porenverblockung) unterschieden (Knyazkova and Maynarovich 1999). Bei externem Fouling bilden sich die Ablagerungen an der Membranoberfläche, ähnlich der Bildung von Filterkuchen, während bei internem Fouling die Membranporen verblocken. Bei der Membrandestillation tritt internes Fouling in Kombination mit Wetting auf und ist in Abbildung 6 dargestellt.

Externes Fouling wird meist als reversibel beschrieben und kann mittels chemischer Reinigung entfernt werden, während internes Fouling in den meisten Fällen nicht reversibel ist und zu Schäden der Membran führt (Gryta 2008b).

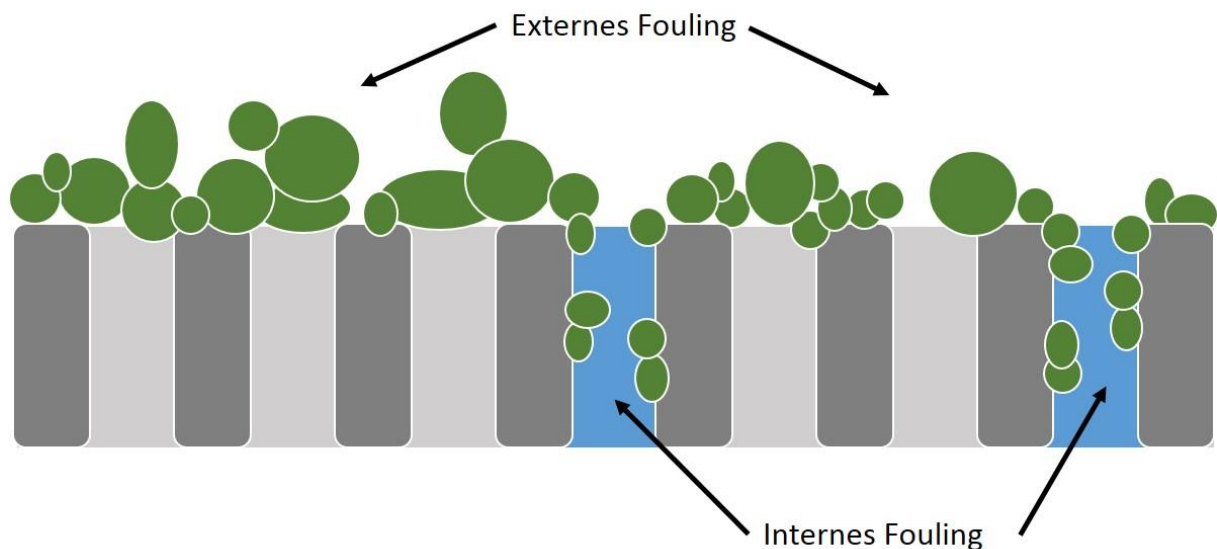


Abbildung 6: Schematische Darstellung von externem und internem Fouling bei der Membrandestillation. Blau gekennzeichnet ist der Durchbruch von Speisewasser (Wetting).

Fouling bei der Membrandestillation kann in drei verschiedene Arten gegliedert werden; (i) biologisches Fouling/Biofouling, (ii) organisches Fouling und (iii) anorganisches Fouling/Scaling (Abbildung 7). Biofouling beschreibt die Anhaftung, das Wachstum und den Metabolismus von Mikroorganismen auf oder in den Membranen (Flemming 2002, Flemming et al. 1997). Hierbei werden extrazelluläre polymerische Substanzen (EPS) gebildet, die bis zu 87% aus Wasser bestehen (Zhang et al. 1998) und die Lebensform in Biofilmen ermöglichen. Organisches Fouling entsteht durch die Ablagerung von organischen, im Speisewasser enthaltener Komponenten, wie z.B. Proteine, Polysaccharide und Huminsäuren. Scaling wird durch die Kristallisation von Salzen direkt an der Membran oder der Ablagerung von Kristallen aus dem Speisewasser hervorgerufen.

In den seltensten Fällen treten die beschriebenen Foulingarten alleine auf. In Abhängigkeit der Wassermatrix bilden sich Mischformen (Abbildung 7, a, b, c, und M) des Foulings.

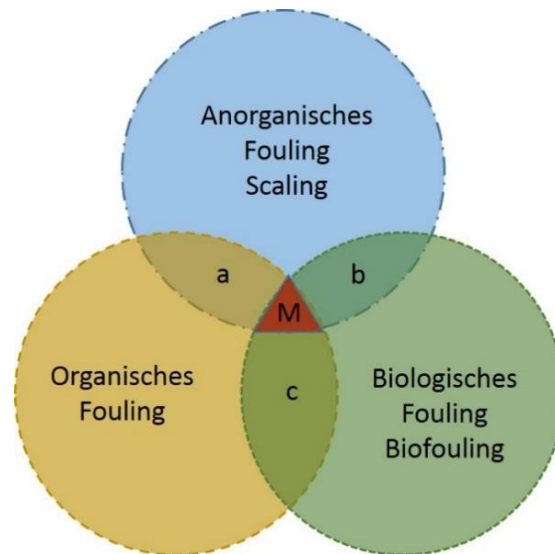


Abbildung 7: Schematische Darstellung der verschiedenen Foulingarten bei der Membrandestillation, modifiziert nach (Tijing et al. 2015).

2.2.1 Scaling

Das Haupteinsatzgebiet der Membrandestillation ist die Behandlung von Wässern, die durch eine hohe Salzkonzentration und eine geringe organische Belastung gekennzeichnet sind. In der Literatur wird an verschiedenen Stellen von der Bildung anorganisch dominierter Foulingschichten (Scaling) bei der Behandlung dieser Wässer durch die Membrandestillation berichtet (Gryta 2005, 2008b, 2009, He et al. 2009b, He et al. 2011, Hsu et al. 2002, Tijing et al. 2015, Tun et al. 2005).

Scaling bildet sich beim Überschreiten von Löslichkeitsgrenzen der Mineralien/Salze (Gilron and Hasson 1987, He et al. 2008) an der Membranoberfläche. Durch das Verdampfen der Wassermoleküle an der Membrangrenzfläche kommt es zur zeitweisen Übersättigung des Speisewassers. Erste Nukleationskeime bilden sich im Speisewasser und/oder an der Membranoberfläche und schaffen die Grundlage für weiteres Kristallwachstum (Alklaibi and Lior 2005, Berg 1938). Die Nukleation direkt an der Membranoberfläche (Oberflächenkristallisation) wird als heterogene Kristallisation bezeichnet, während die homogene Kristallisation die Kristallbildung in der Speisewasserlösung beschreibt (Gryta 2009).

Um Scaling vorzubeugen oder es zu entfernen, gibt es verschiedene Ansätze:

Die Vorbehandlung der Speisewässer zur anschließenden Behandlung mit Membranverfahren ist eine gängige Methode und findet auch bei der Membrandestillation Anwendung. Dabei wurden bereits verschiedene Ansätze und Kombinationen getestet. Eine Vorbehandlung durch Koagulation verbessert den Permeatfluss bei der MD um bis zu 23% im Vergleich zu unbehandeltem Kühlwasser (Wang et al. 2008). Auch vorgeschaltete Membranverfahren, wie die Mikrofiltration (Hsu et al. 2002) oder Koagulation kombiniert mit Ultrafiltration (Zhiqing et al. 2013), können den Permeatfluss steigern. Durch eine thermische Vorbehandlung können vor allem Härtebildner entfernt werden. Gryta ergänzte die thermische Vorbehandlung mit einer Ansäuerung und verhinderte einen Einbruch des Permeatstroms durch Scaling (Gryta 2010).

Regelmäßige Spülvorgänge mit MilliQ-Wasser (Nghiem and Cath 2011) oder Permeat (Zhang et al. 2015) wirken bereits vorbeugend gegen die Bildung von Scaling und können einen Einbruch des Permeatstroms verhindern. Zusätzlich wird auf eine Induktionszeit für die Bildung von Scaling hingewiesen, die durch regelmäßig durchgeführte Spülvorgänge immer wieder zurückgesetzt wird und somit einen Langzeit-DCMD-Betrieb ermöglicht.

Der Einsatz von Spacern im Verdampferkanal erhöht zusätzlich die Turbulenz an der Membranoberfläche und gewährleistet eine direkte Rückmischung von kurzzeitig auftretenden Übersättigungsherden. Antiskalante werden häufig zur Prävention oder Verzögerung des Kristallwachstums eingesetzt. Die synthetisch hergestellten organischen Komponenten belegen die Fortpflanzungsstellen des Kristalls und reagieren beispielsweise mit den Kationen an der Kristalloberfläche und verändern die Kristallmorphologie entscheidend (Benecke et al. 2016, Lin and Singer 2005, Yang et al. 2001a). Im DCMD-Verfahren erreichten Zhang et al. (2015) und Peng et al. (2015) eine Verzögerung der Scalingbildung bei gleichbleibender Permeatqualität durch den Einsatz von Antiskalanten. Vergleichbare Ergebnisse konnten im AGMD-Betrieb erzielt werden (Duong et al. 2016).

Sollten die Präventivmaßnahmen nicht oder nur begrenzt greifen, können chemische Reinigungsmittel eingesetzt werden. Diese verringern die Salzablagerungen an der Membran und erhöhen folglich den Permeatfluss. Zur Entfernung von CaCO_3 , CaSO_4 und Huminsäuren können zweigestufte Säure-Base Reinigungen verwendet werden (Curcio et al. 2010, Wang et al. 2008). Verschiedene Studien zeigten ein hohes Reinigungspotential von EDTA (Peng et al. 2015), 0,1% Oxalsäure + 0,8% Zitronensäure (Guillen-Burrieza et al. 2014) und dem Membranreinigungsmittel Floclean MC3 (Duong et al. 2015), aber auch Spülvorgänge mit Permeat generieren bei der RO und FO eine 96%ige Wiederherstellung des Permeatstroms nach Calciumsulfatscaling (Mi and Elimelech 2010).

2.3 Optische Kohärenztomographie

Die optische Kohärenztomographie (OCT) ist ein nicht invasives, bildgebendes Verfahren zur Querschnittsuntersuchung von biologischen Systemen. Erstmals vorgestellt und angewandt wurde das Verfahren 1991 zur Visualisierung der Netzhaut im Auge (Huang et al. 1991). Neben ophthalmologischen Untersuchungen, z.B. einer Frühdiagnose des grauen Stars, (Jaffe and Caprioli 2004, Tan et al. 2008) fand die OCT auch im erweiterten medizinischen Spektrum Anwendung (Gambichler et al. 2005, Hanna et al. 2005, Sattler et al. 2013). Auch nicht medizinische Forschungsgebiete sehen in der hochauflösenden *in situ* Visualisierung Potenzial. OCT-basierte Untersuchungen von Biofilmen liefern wichtige strukturelle Informationen (Wagner and Horn 2017, Wagner et al. 2010, Xi et al. 2006). So untersuchte Blauert et al. (2015) beispielsweise die elastische Biofilmdeformation. OCT kann auch zur Bildung von Fouling bei druckgetriebenen Membranverfahren wichtige Hinweise liefern (West et al. 2016) und wurde jüngst zur Visualisierung (Fortunato et al. 2018, Lee et al. 2018) und Quantifizierung (Bauer et al. 2019) von Scaling bei der Membrandestillation angewandt.

Bei der OCT werden typischerweise Wellenlängen des infraroten Spektrums verwendet. Diese dringen einige Millimeter tief in die Probe ein und liefern dabei eine axiale Auflösung im μm -Bereich. Die Bildaufnahme erfolgt nach dem in Abbildung 8 dargestellten Prinzip.

2. Grundlagen

Das Licht einer niederkohärenten Breitbandlichtquelle wird am Strahlenteiler in zwei Strahlen, den Probenarm und den Referenzarm aufgeteilt. Das einfallende Licht des Probenarms wird von der zu untersuchenden Probe an den verschiedenen Materialschichten reflektiert und interferiert am Strahlenteiler mit dem reflektierten Licht des Referenzarms. Das Signal der Probe wird durch die Überlagerung mit dem reflektierten Licht des Referenzarms verstärkt. Das generierte Interferenzmuster enthält Informationen über Position und Intensität und ergibt mittels Fourier Transformation ein Tiefenprofil in z-Richtung. Dieses Profil wird als A-Scan bezeichnet. Eine Serie von A-Scans resultiert in einer 2D-Aufzeichnung und wird als B-Scan bezeichnet. Eine Serie von B-Scans ergibt wiederum einen volumetrischen 3D-Scan und wurde von Wagner und Horn (2017) als C-Scan definiert.

Neben der vergleichsweise guten Auflösung der OCT-Datensätze liegt der wohl größte Vorteil dieser Methode in der nicht invasiven und kontaktlosen Messung. Damit ermöglicht diese Methode die Untersuchung verschiedener Systeme im laufenden Betrieb und kann entscheidende Veränderungen reproduzierbar detektieren (Gierl et al. 2020).

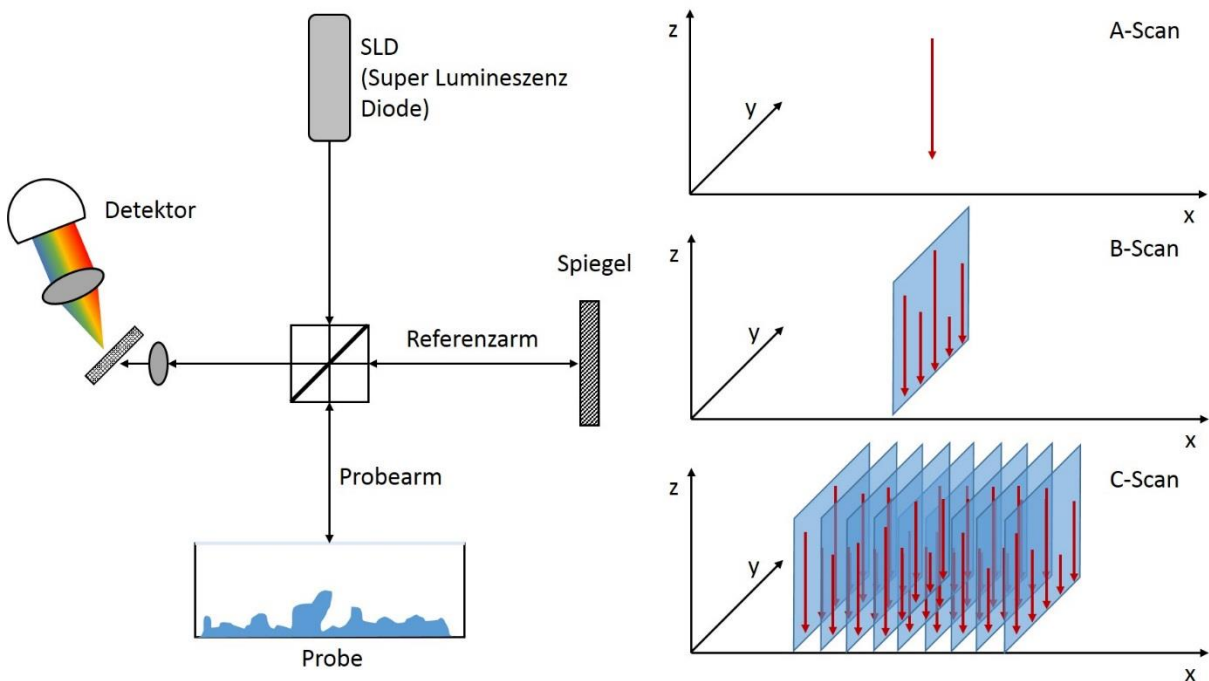


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines Spectral Domain (SD) OCT-Systems, modifiziert nach (Min et al. 2013) und der Klassifizierung der Aufnahmetypen.

3. Material und Methoden

3.1 Vollautomatisierter Teststand

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Die Versuchsreihen zur Untersuchung der Prozessparameter auf die Bildung von Scaling wurden an der vollautomatisierten Membrandestillationsanlage der Firma SolarSpring GmbH Membrane Solutions (Freiburg im Breisgau) durchgeführt. Die Anlage wurde sowohl in der DCMD- als auch der AGMD-Konfiguration betrieben. Der schematische Aufbau des Systems ist in Abbildung 9 dargestellt und umfasst grundlegend drei voneinander getrennte Kreisläufe.

- Speisewasserkreislauf (rot):
Das Speisewasser wurde mittels einer Membranpumpe (Shurflo Industrial Series 2088 Pumps, Pentair) aus dem Vorlagebehälter gepumpt und über eine induktive Mengenmessung (OPTIFLUX 4000, Krohne) auf eine Überströmungsgeschwindigkeit von $0,1 \text{ m s}^{-1}$ in der Flachkanalzelle eingestellt. Die Leitfähigkeit wurde anhand eines induktiven Leitfähigkeitssensors (CTI 500, Jumo GmbH & Co. KG) gemessen. Die Temperatur im Zulauf zur Flachkanalzelle (FKZ) wurde mittels Pt100 bestimmt und über einen Durchflusswärmetauscher (Kelvion PHE GmbH) auf die Zieltemperatur eingestellt. Die Temperatur des Speisewassers, das aus der FKZ austrat, wurde ebenfalls gemessen. Abhängig vom Versuchsaufbau wurde dem Speisewassertank frisches Speisewasser (hier als Frischwasser deklariert) zu- und abgeführt. Hierfür wurden zwei Schlauchpumpen (ECOLINE VC-280, Ismatec) verwendet.
- Kondensatkreislauf (blau):
Der Kondensatkreislauf war nahezu identisch zum Speisewasserkreislauf aufgebaut und beinhaltete die identischen apparativen Komponenten. Einzige Ausnahme: Die Temperatur des Kondensatkreislaufes wurde auf den Austritt der FKZ geregelt, um im Gegenstromverfahren an einer Stelle eine definierte Temperaturdifferenz zu gewährleisten. Die Temperatur wurde mittels Unichiller 025-H (Huber Kältemaschinen AG) eingestellt.
- Produktkreislauf (grün):
Das produzierte Kondensat wurde während der DCMD-Konfiguration im Kühlkreislauf mitgeführt und anhand des Überlaufes, der zu einem auf einer Waage (Soehnle Industrial Solutions GmbH) gelagerten Permeattank führte, quantitativ bestimmt. Bei Erreichen der oberen Gewichtsgrenze wurde die Permeatpumpe (P3, Tauchpumpe VIP-PLUS, Comet) aktiviert und das Permeat abgepumpt. Das Permeat wurde verworfen oder in den Speisewassertank zurückgeführt. Bei der AGMD-Konfiguration lief das Permeat separat aus der FKZ ab und floss direkt in den Permeattank. Aufgrund der separierten Permeatführung wurden hier Leitfähigkeit (Black Line CR-EC, Jumo GmbH & Co. KG) und Temperatur (PT100) gemessen.

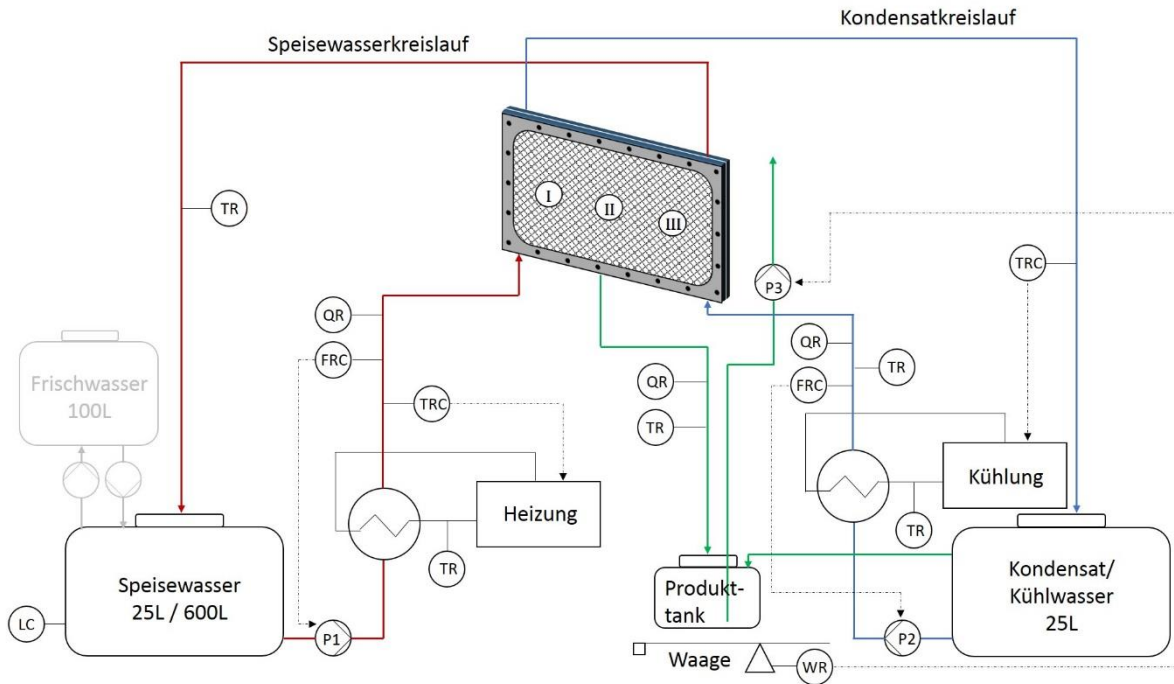


Abbildung 9: Schematische Darstellung der vollautomatisierten Membrandestillationsanlage sowohl für den AGMD- als auch den DCMD-Betrieb. Bei der AGMD-Konfiguration wurde das Permeat aus der Flachkanalzelle in den Produkttank geleitet. Leitfähigkeit und Temperatur wurden gemessen. Bei der DCMD-Konfiguration wurde der Überlauf aus dem Kondensattank ohne Temperatur- und Leitfähigkeitsmessung in den Produkttank geleitet. Sensorbeschreibung: Gemessene Größen: T=Temperatur; Q=Leitfähigkeit; F=Durchfluss; L=Füllstand. Ergänzung durch: R=Aufzeichnung; C=Regelung auf einen Zielwert.

Alle Prozessparameter wurden im Minutentakt erfasst/gespeichert und zur vereinfachten Darstellung als stündliche Mittelwerte abgebildet.

3.1.2 Flachkanalzelle (FKZ)

Die Experimente wurden in einer FKZ mit Verdampferkanalabmessungen von 250 mm × 155 mm × 2 mm durchgeführt. Der Verdampferkanal wurde durch eine Einlegeplatte generiert und mittels Silikonflachdichtungen abgedichtet. Der Kanal der Kondensatseite wurde direkt in die Halbschale aus Polypropylen (PP) gefräst. In die speisewasserseitige Polyoxymethylene (POM) Halbschale wurden drei runde Quarzgläser (5 mm dick) zur OCT-Analyse eingelassen. Die Positionen der OCT-basierten Visualisierung sind in Abbildung 9 dargestellt. Der Abstand zum Speisewassereintritt betrug 50 mm für Position I, 130 mm für Position II und 210 mm für Position III. Die OCT-Halterung (Thorlabs GmbH) war im rechten Winkel zur FKZ angebracht.

In allen Experimenten wurde eine expandierte Polytetrafluorethylene (ePTFE) Membran von W.L. Gore & Associates GmbH mit einer angegebenen Porengröße von 0,2 µm und einer Porosität von 80% verwendet. Die aufgeprägte Trägerstruktur der Membran bestand aus PP und wies eine Porosität von 55% auf.

Der eingesetzte Speisewasser- und Permeatspacer (TENAX CN1) bestand aus HDPE und hatte eine rhomboidische Struktur. In der AGMD-Konfiguration wurde dieser auch in den Luftspalt eingelegt. Zur Separation von Kühlwasser und Permeat in der AGMD-Konfiguration diente eine PP-Folie.

Die FKZ wurde abhängig der Konfiguration entsprechend gestapelt und durch das Anpressen eines Edelstahlrahmens mit 5,5 Nm abgedichtet.

Alle Experimente wurden im Gegenstromverfahren betrieben, wobei in den Kanälen eine jeweilige Überströmungsgeschwindigkeit von 0,1 ms⁻¹ eingestellt wurde.

3.2 Manueller Teststand

3.2.1 Experimenteller Aufbau

Die Versuche zur Abreinigung von Salzkristallen auf der Membran wurden an einem zweiten, nicht automatisierten Teststand durchgeführt. Der schematische Aufbau des Systems ist in Abbildung 10 dargestellt und umfasst vier voneinander getrennte Kreisläufe.

- Speisewasserkreislauf (rot):
Das Speisewasser wurde mit einer Zahnradschlepppumpe (MCP-Z, Ismatec; Pumpenkopf: MI0023, Ismatec) aus dem Vorlagebehälter mit einer konstanten Überströmungsgeschwindigkeit von $0,1 \text{ m s}^{-1}$ durch die FKZ gepumpt. Leitfähigkeit und Temperatur wurden mittels einer Kombielektrode (LF413T IDS, SI Analytics) direkt im Speisewassertank gemessen und aufgezeichnet. Über einen an eine Heizwinde angeschlossenen Thermostat (F34, Julabo GmbH) wurde die Temperatur eingestellt, jedoch nicht geregelt.
- Kondensatkreislauf (blau):
Der Kondensatkreislauf war nahezu identisch zum Speisewasserkreislauf aufgebaut und beinhaltete dieselben apparativen Komponenten. Ausnahmen waren der Thermostat (F25, Julabo GmbH) mit Kühlmöglichkeit und der Pumpenkopf (MI0019, Ismatec). Der Kondensatkreislauf wurde im Gegenstromverfahren zum Speisewasserkreislauf betrieben.
- Produktkreislauf (grün):
Das produzierte Permeat kondensierte direkt in den Kondensatkreislauf. Durch einen Überlauf wurde die äquivalente Menge an produziertem Permeat in einen, auf einer Waage (DE60K10D, Kern & Sohn GmbH) gelagerten Tank, geleitet. Die Menge an Produkt wurde mindestens zwei Mal täglich abgelesen.
- Reinigungskreislauf (schwarz):
Die Reinigungslösung wurde in einem separaten Tank gelagert und über zwei 3-Wege-Ventile in den Speisewasserkreislauf eingebunden. Zur Durchführung der Reinigung wurden die Ventile entsprechend umgestellt. Die FKZ lief dabei nicht leer. Um das Ausbeulen der Membran zu vermeiden, wurde der Kondensatkreislauf auch während der Reinigung ohne Permeatproduktion betrieben.

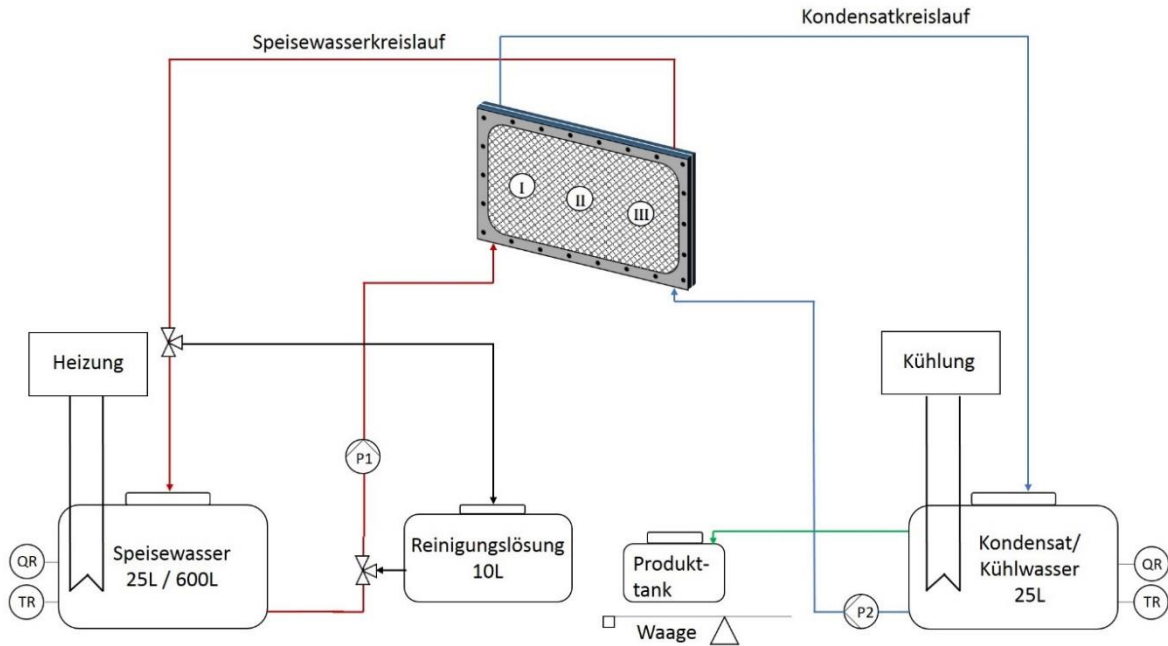


Abbildung 10: Schematische Darstellung der nicht automatisierten Membrandestillationsanlage für den DCMD-Betrieb. Sensorbeschreibung: Gemessene Größen: T=Temperatur; Q=Leitfähigkeit. Ergänzung durch: R=Aufzeichnung.

3.2.2 Flachkanalzelle (FKZ)

Die verwendete FKZ war baugleich der FKZ der vollautomatisierten Anlage. Ausnahme war die speisewasserseitige Halbschale, welche komplett aus Plexiglas® gefertigt wurde und die direkte Aufnahme von OCT-Datensätzen ermöglichte. Position I befand sich 40 mm vom Speisewassereintritt entfernt. Position II war 120 mm entfernt, während Position III 210 mm Abstand zum Speisewassereintritt hatte.

3.2.3 Durchführung der Reinigungsversuche

Zur Durchführung der Reinigungsversuche wurde eine Deckschicht aus Calciumsulfat durch die Behandlung von Thermalsole generiert. Dazu wurde das Thermalwasser konzentriert und die Membranoberfläche mittels OCT kontrolliert. Für die chemische Reinigung der MD-Membran wurden die Chemikalien entsprechend Tabelle 2 verwendet.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien zur Reinigung der MD-Membranen.

	Zitronensäure	Natronlauge
pH-Wert	2	11
Hersteller	VWR Chemicals	VWR Chemicals

Um die transparenten Calciumsulfat Kristalle für das OCT sichtbar zu machen, wurden die Kristalle in einem ersten Schritt mit Huminstoffen bedeckt. Dazu wurde eine Stammlösung aus einer beliebigen Menge an Huminsäure Natriumsalz (Carl Roth GmbH + Co KG) und demineralisiertem Wasser hergestellt. Anschließend wurde die Lösung durch einen 0,45 µm Filter filtriert und die DOC-Konzentration bestimmt. Etwa zwei Liter konzentriertes Speisewasser wurden dem Speisewassertank entnommen und mit der filtrierten Huminstofflösung auf einen DOC von 3 mg L⁻¹ eingestellt. Die Lösung wurde vor der Reinigung für 2 Stunden durch die FKZ gepumpt und über die 3-Wege-Ventile

zirkuliert. Entsprechend der Definition der IHSS (2019), wird im Folgenden ausschließlich der Begriff Huminstoffe verwendet. Huminstoffe setzen sich aus den Fraktionen der Huminsäuren und Fulvinsäuren zusammen, wobei Huminsäuren bei einem pH - Wert < 2 ausfallen.

Für die chemische Reinigung wurde der Reinigungstank gefüllt und angeschlossen. Die Ventile wurden entsprechend umgestellt und die Reinigung begonnen. Der erste Liter an zurückgeführter Reinigungslösung war stark mit Speisewasser verdünnt und wurde verworfen. Anschließend wurde die Reinigungslösung mit $0,1 \text{ m s}^{-1}$ durch die FKZ zirkuliert. Nachdem keine Kristalle mehr auf der Membranoberfläche zu sehen waren, wurde die Reinigung abgebrochen. Im Anschluss an die Reinigung wurde die Zelle mit mindestens 25 L demineralisiertem Wasser gespült, (im Reinigungskreislauf) bevor die Anlage wieder auf Zirkulation des Speisewassers umgestellt wurde.

3.3 Speisewasserzusammensetzung

Für die Versuchsreihen wurden drei verschiedene Speisewässer verwendet:

Das Ostseewasser wurde in Kiel von der Firma Terrawater GmbH entnommen und in einem 1 m^3 Kunststofftank angeliefert. Um Biofouling vorzubeugen wurde das Wasser mit 20 mg L^{-1} Natriumazid (Merck KGaA) versetzt und anschließend mittels der MD von der anfänglichen Leitfähigkeit (23 mS cm^{-1}) auf 120 mS cm^{-1} konzentriert. Das konzentrierte Ostseewasser wurde dann als Speisewasser verwendet. Zwischen den Experimenten wurde das konzentrierte Ostseewasser bei 5°C gelagert.

Das Leitungswasser der Stadt Karlsruhe wurde täglich frisch der Hausleitung entnommen, mit NaCl (>99,9%, VWR Chemicals) auf eine Leitfähigkeit von 140 mS cm^{-1} gebracht und mit 20 mg L^{-1} Natriumazid versetzt. Dieses Speisewasser wurde nicht gelagert, sondern direkt als Speisewasser eingesetzt und anschließend verworfen.

Die Thermalsole wurde aus dem Stollen des Thermariums (Bad Schönborn, Deutschland) entnommen, mit 20 mg L^{-1} Natriumazid versetzt und bei 5°C gelagert bzw. direkt als Speisewasser verwendet.

Die genaue Zusammensetzung der Wässer kann Anhang A entnommen werden.

3.4 Optische Kohärenztomographie

Zur Aufnahme der OCT-Datensätze wurde das GANYMEDE II spectral domain (SD) System (Thorlabs GmbH), ausgestattet mit einer Objektivlinse LSM04 (Thorlabs GmbH) verwendet. Die Aufnahmen wurden mit einem Averaging von 3 aufgenommen, waren $8,5 \text{ mm} \times 4,0 \text{ mm} \times 2,0 \text{ mm}$ groß (L \times B \times H) und hatten eine Pixelauflösung von $8 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ in x-y-Ebene. Die Pixelhöhe in z-Richtung betrug $3,14 \mu\text{m}$. Zur digitalen Bildauswertung wurde das Programm ImageJ (Fiji) Version 2.0 (Schindelin et al. 2012) und Matlab R 2018b (MathWorks) verwendet.

Die detaillierte Auswertung der OCT-Datensätze ist in Kapitel 4 beschrieben.

3.5 Membranautopsie

Zur Untersuchung der Deckschicht auf der Membran wurde letztere am Ende des Experiments aus der FKZ entnommen und auf einer gereinigten Arbeitsfläche platziert. Mit einem Skalpell wurden an den Positionen I, II und III, $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ große Membranstücke zur Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie entnommen. Zur Kationen- und Anionenanalyse wurden weitere $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ Stücke entnommen, bei 105°C getrocknet und gewogen. $120 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ große Membranstücke wurden zur Bestimmung des organischen bzw. anorganischen Anteils der Deckschicht verwendet.

3.6 Analytik

3.6.1 Bestimmung der organischen Trockensubstanz (oTS)

Zur Bestimmung des organischen Anteils der Deckschicht wurden die zugeschnittenen Membranstücke direkt nach deren Entnahme mittels Spatel und MilliQ Wasser vorsichtig abgeschabt und die Deckschicht in einen Tiegel überführt.

Trockensubstanz:

Die Tiegel wurden nach DIN EN 12880 für mindestens 30 Minuten (hier: 24 Stunden) bei 105°C im Heizschrank (Memmert GmbH + Co.KG) getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Durch die anschließende Gewichtsbestimmung mittels Feinwaage (MC1, Sartorius AG) konnte die Trockensubstanz wie folgt berechnet werden:

$$TS [\%] = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \cdot 100 \quad \text{Formel 23}$$

Dabei sind m_a die Masse des leeren Tiegels in Gramm, m_b die Masse des Tiegels mit der feuchten Probe in Gramm und m_c die Masse des Tiegels mit der Trockenmasse in Gramm.

Glühverlust der Trockenmasse:

Der Glühverlust der Trockenmasse wurde nach DIN EN 12879 bestimmt. Dazu wurden die Tiegel mit der Trockenmasse für mindestens 30 Minuten (hier: 2 Stunden) bei 550°C im Muffelofen (Nabertherm GmbH) ausgeglüht, im Exsikkator abgekühlt und anschließend auf der Feinwaage gewogen.

$$oTS [\%] = \frac{m_b - m_c}{m_b - m_a} \cdot 100 \quad \text{Formel 24}$$

Dabei sind m_a die Masse des leeren Tiegels in Gramm, m_b die Masse des Tiegels mit der Trockensubstanz in Gramm und m_c die Masse des Tiegels mit der geglühten Trockenmasse in Gramm. Der anorganische Anteil der Deckschicht berechnet sich zu $100 - oTS$.

Die Bestimmung des oTS wurde in Doppelbestimmungen durchgeführt.

3.6.2 Mikrowellenaufschluss

Die entnommenen Membranstücke wurden einem Mikrowellenaufschluss (Mars 5, CEM) unterzogen bevor sie der Kationen- und Anionenanalyse zugeführt wurden. Bei diesem Verfahren wechseln durch das Anlegen eines oszillierenden elektrischen Feldes polare Moleküle zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand. Dabei entsteht eine Rotationsanregung der Dipole sowie eine Molekularbewegung durch die Wanderung der Ionen. Diese führen durch intermolekulare Reibung zu einer schnellen Aufwärmung der Probe.

Der Mikrowellenaufschluss wurde für maximal zwei Stunden bei 180°C durchgeführt. Dabei wurde den Membranstücken zur Kationenanalytik Königswasser (Salzsäure und Salpetersäure im Verhältnis 3:1) beigelegt, während die Proben zur Anionenanalyse vor dem Aufschluss mit MilliQ Wasser versetzt wurden. Die Proben wurden nach dem Aufschluss in ein definiertes Volumen überführt und nach Bedarf weiter verdünnt.

3.6.3 Anionenanalyse mittels Ionenchromatographie (IC)

Die Anionenanalyse basiert auf der Ionenchromatographie (IC). Die Methoden der Chromatographie beruhen auf der Wechselwirkung von Analyten mit einer mobilen und einer stationären Phase. Dabei verteilen sich die einzelnen Bestandteile des zu analysierenden Stoffgemisches unterschiedlich zwischen den beiden Phasen. Zeitlich versetzt eluieren die aufgetrennten Komponenten. In einem Chromatogramm wird ein Messsignal über der Zeit erfasst. Durch Integration der Peakflächen und die

für die Analyten charakteristischen Retentionszeiten lassen sich die Konzentrationen der Bestandteile eines Substanzgemisches berechnen. Bei der Ionenchromatographie erfolgt die Auftrennung der Komponenten anhand von Ladungsunterschieden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Gerät 790 Personal IC der Firma Metrohm mit der Trennsäule Metrosept A Supp 5-100/4.0 verwendet. Der Eluent bestand aus 1 mmol L⁻¹ Natriumhydrogencarbonat und 3,2 mmol L⁻¹ Natriumcarbonat. 100 mmol L⁻¹ H₂SO₄ diente als Supressorlösung.

Aufgrund der hohen Salzkonzentrationen mussten die Speisewasserproben teilweise sehr stark verdünnt werden.

3.6.4 Kationenanalyse mittels inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy (ICP-OES)

Die Kationen/Elemente wurde mittels der Atomspektroskopie analysiert. Die Atomspektroskopie beruht auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und isolierten Atomen aufgrund von Änderungen des Energiezustandes der äußeren Elektronen. Bei der optischen Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES: inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy) werden die Elemente der Probe in einem Plasma atomisiert. Dabei werden die Valenzelektronen angeregt und gehen in ein energetisch höheres Niveau über. Beim Rückfall in den Ausgangszustand wird die Energie als elektromagnetische Strahlung emittiert, wobei jedes Element über ein charakteristisches Emissionsspektrum verfügt. Das Spektrum wird schließlich im Spektrometer analysiert. Für die Kationen-/Elementanalysen im Rahmen dieser Arbeit kam die ICP OES 5110 von Agilent Technologies zum Einsatz. Vor der Messung wurden die Proben mit Salpetersäure angesäuert, wobei der Verdünnungseffekt (< 0,01%) nicht berücksichtigt wurde.

Um ein Ausblasen des Plasmas, hervorgerufen durch die hohe Salzkonzentration, zu vermeiden, mussten die Speisewasserproben teilweise sehr stark verdünnt werden. Einzelne Ionen/Elemente fielen dabei unter die Detektionsgrenze und konnten nicht bestimmt werden.

3.6.5 Analyse des Gesamt organischen Kohlenstoff (TOC)

Der TOC ist ein Summenparameter und bestimmt die Menge an gelöstem und ungelöstem organischen Kohlenstoff. Der organische Kohlenstoff bildet gemeinsam mit dem anorganischen Kohlenstoff (TIC) den gesamten Kohlenstoff (TC). Der TOC wird nochmals in gelösten und ungelösten organischen Kohlenstoff unterteilt. Die Abgrenzung erfolgt dabei mittels 0,45 µm Filter, bei dem das Permeat als gelöst und die zurückgehaltenen Stoffe als ungelöst oder partikulär gelten. Der TOC wird in der Regel durch eine vollständige Oxidation des organischen Kohlestoffs bestimmt. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit mit dem Total Organic Analyzer von Shimadzu thermisch bei 680°C durchgeführt und das dabei entstandene CO₂ anhand eines nicht-dispersiven Infrarotsensors detektiert.

Aufgrund der hohen Salzfrachten wurden die Proben mindestens 1:5 verdünnt, wobei zwischen jeder salzhaltigen Probe reines MilliQ Wasser gemessen wurde. Auf diese Weise wurde das Auskristallisieren der Salze an der Injektornadel zum Verbrennungsrohr verringert.

3.6.6 Analyse der Hydrophobie

Kontaktwinkel

Zur Bestimmung der Hydrophobie der Membran wurde der Kontaktwinkel zwischen Membran und MilliQ Wasser nach der Methode des ruhenden Tropfens (sessile-drop method) bestimmt. Dafür wurde das optische Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 von Dataphysics mit integrierter Video- und Fotofunktion (SCA20) verwendet. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurden mindestens 10 verschiedene Membranstellen mit einem MilliQ Tropfen (Volumen: 6 µL) versehen, vermessen und die Werte anschließend gemittelt. Grundsätzlich gilt, je größer der Kontaktwinkel, desto hydrophober die Membran.

Wetting

Zum Nachweis von Membranwetting wurden Rührzellen mit einem Füllvolumen von 200 ml verwendet. Die Rührzellen konnten mit einem Maximaldruck von bis zu 3 bar betrieben werden und wurden mittels Magnetrührer kontaktlos durchmischt. Die Membran wurde auf eine Stützstruktur am Boden der Zellen mit Auslass fixiert und mittels O-Ring Dichtungen und Spannapparatur abgedichtet. Als Testlösung dienten 100 ml 0,01%ige Rhodamin-B-Lösung (Sigma Aldrich). Die Rhodaminlösung wurde mit Leitungswasser angesetzt und mit NaCl auf eine Leitfähigkeit von 140 mS cm^{-1} eingestellt. Um die Membran auf den Durchtritt der farbigen Lösung zu testen, wurden die Zellen für fünf Minuten mit 0,5 bar beaufschlagt.

3.6.7 Mikroskopische Untersuchung der Deckschicht: Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Während der Membranautopsie wurden Proben für die morphologische Untersuchung am ESEM (FEI, Quanta FEG 650) entnommen. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Kristalle wurde mittels des Quantax Esprit 1.9 Systems der Firma Brucker (EDX) ermittelt.

Das ESEM arbeitet bei einem niederen Vakuum von maximal 200 Pa. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden 100 Pa Wasserdampf in den Probenraum geblasen. Der Wasserdampf wurde von dem Elektronenstrahl ionisiert und soll durch die Ablagerung auf der Probe, deren negative Aufladung während der Messung kompensieren und Artefakte verringern. Um generelle Aufladungseffekte zu verringern, wurden die Proben standardmäßig mit einer Kohlenstoffschicht von 10 nm beschichtet. Nach den ESEM-Aufnahmen wurde die EDX-Messung an derselben Position durchgeführt. Dafür wurde die Stelle für mindestens 60 Sekunden bestrahlt. Beide Messungen wurden am KIT im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) durchgeführt.

3.6.8 Analyse der Kristallstruktur: Einkristalldiffraktometrie / Pulverdiffraktometrie

Die Kristalldiffraktometrie ist eine Röntgenmethode zur strukturellen Untersuchung von ein- oder polykristallinen Stoffen. Grundlegend wird die Pulverdiffraktometrie zur Bestimmung eines Kristallgemisches angewandt. Durch die Beugungswinkel und die Strahlungsintensität der Röntgenstrahlung wird ein Diffraktogramm ermittelt, anhand dessen die Gitterparameter des Kristallsystems bestimmt werden können. Bei der Einkristalldiffraktometrie wird nur ein einziger Kristall entnommen und dessen Kristallstruktur ermittelt. Auch hier ist der Beugungswinkel in Kombination mit der Intensität ausschlaggebend zur Kristallbestimmung.

Zur Analyse der Ostseewasserproben wurde ein kleines Membranstück von $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ausgeschnitten und direkt im D8 Quest von Brucker untersucht. Die erhaltenen charakteristischen Debye-Ringe wurden anhand der Powder Diffraction File (PDF) Datenbank abgeglichen und ausgewertet. Für die Versuche mit Leistungswasser wurde eine stellvertretende Probe untersucht. Dazu wurde ein einziger Kristall unter dem Mikroskop (Zeiss, AXIO) entnommen und mit einem zwei Komponenten Epoxid Kleber auf einer Kapillare fixiert. Der Kristall wurde ebenfalls im D8 Quest von Brucker untersucht und die Gitterparameter mittels der inorganic crystal structure database (ICSD) abgeglichen. Diese Analysen wurden am Institut für angewandte Geowissenschaften durchgeführt.

3.7 Beschreibung und Übersicht der Experimente

3.7.1 Untersuchung der Prozessparameter auf die Bildung von Scaling

Alle Experimente, die den Einfluss der Prozessparameter auf die Bildung von Scaling untersucht haben, sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersichtsdarstellung der durchgeführten Versuchsreihen zur Untersuchung von Scaling bei der Membrandestillation. Alle Experimente wurden am vollautomatisierten Teststand durchgeführt.

Speisewasser	Temperaturprofil	Konfiguration	Kurzbeschreibung	Bezeichnung
Karlsruher Leitungswasser (KALW)	60°C / 42°C	DCMD	Permeat verworfen Speisewasser 2x täglich ausgetauscht	KALW, DCMD, 60°C
Karlsruher Leitungswasser (KALW)	76°C / 64°C	DCMD	Permeat verworfen Speisewasser 2x täglich ausgetauscht	KALW, DCMD, 76°C
Karlsruher Leitungswasser (KALW)	76°C / 25°C	AGMD	Permeat verworfen Speisewasser 2x täglich ausgetauscht	KALW, AGMD, 76°C
Ostseewasser konzentriert (OstWK)	60°C / 45°C 60°C / 25°C 68°C / 25°C 76°C / 25°C	AGMD	Permeat zurückgeführt Speisewasser nicht ausgetauscht	OstWK, AGMD, P
Ostseewasser (OstWK)	60°C / 45°C	DCMD	Permeat zurückgeführt Speisewasser nicht ausgetauscht	OstWK, DCMD, 60°C

3.7.2 Chemische Reinigung von Scaling

Alle Experimente, welche die chemische Reinigung von Salzkristallen auf der MD-Membran untersuchten, sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Übersichtsdarstellung der durchgeführten Versuchsreihen zur chemischen Reinigung der MD-Membranen. Alle Experimente wurden am manuellen Teststand durchgeführt.

Speisewasser	Temperaturprofil	Konfiguration	Kurzbeschreibung	Reinigungs-lösung	Bezeichnung
Thermalsole (TS)	60°C / 48°C	DCMD	Permeat verworfen Speisewasser konzentriert	Zitronensäure pH 2	TS, ZS
Thermalsole (TS)	60°C / 48°C	DCMD	Permeat verworfen Speisewasser konzentriert	Natronlauge pH 11	TS, NaOH

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Entwicklung einer auf der optischen Kohärenztomographie (OCT) basierenden *in situ* Methode zur sicheren Detektion und Quantifizierung von Scaling bei der Membrandestillation

4.1.1 Einleitung

Das Wachstum von Scaling bei der Membrandestillation ist eine der größten Herausforderungen bei der Behandlung von hoch salzhaltigen Wässern. Die Detektion des Permeatstroms J_p ist derzeit die Methode der Wahl, um auf Scaling an der Membranoberfläche zu schließen (Gryta 2005, 2008a, b, Nghiem and Cath 2011, Warsinger et al. 2015). In vielen Fällen wird der Rückgang von J_p auf die Bildung von Scaling zurückgeführt und erst am Ende des Versuches durch invasive Methoden wie beispielsweise der Rasterelektronenmikroskopie bestätigt (Gryta 2008a). Der direkte Zusammenhang zwischen der Permeatstromreduktion und der Bildung von Scaling scheint zwar trivial, kann jedoch nur durch eine *in situ* Überwachung des Wachstums von Scaling nachgewiesen werden. Gegenmaßnahmen wie z.B. die chemische Reinigung der Membran werden derzeit spekulativ angewandt, um die ursprüngliche Permeatleistung zu einem möglichst hohen Anteil wiederherzustellen. Der Bedarf, den Zustand der Membran nicht invasiv zu bestimmen ist demnach groß, um gezielt auf Veränderungen reagieren zu können. Erste Erfolge zur nicht invasiven Bestimmung von Fouling / Scaling in Membranprozessen wurden beispielsweise mit der Impedanz Spektroskopie (Kavanagh et al. 2009), der Lichtmikroskopie (Benecke et al. 2018, Kiefer et al. 2019) oder einer Verteilungsanalyse der Verweilzeit (Hasson et al. 2007) bei Umkehrosroseprozessen erzielt. Die optische Kohärenztomographie ist eine nicht invasive bildgebende Methode, die hauptsächlich zum Monitoring von Biofilmen angewandt wird. Hier gibt es bereits verschiedene OCT-basierte Ansätze, um den Biofilm *in situ* zu quantifizieren und dessen Eigenschaften zu untersuchen (Blauert et al. 2015, Fortunato et al. 2017, Wagner and Horn 2017, Wagner et al. 2010). Fortunato et al. (2018) und Lee et al. (2018) nutzten OCT erstmals zur online Visualisierung von Scaling bei der Membrandestillation, blieben jedoch bei der visuellen Betrachtung von B-Scans ohne weitere Quantifizierungsschritte. Während sich die Biofilme in OCT-Aufnahmen vergleichsweise gut von ihrem Trägermaterial und dem Hintergrund abgrenzen, sind Salzkristalle teilweise transparent (Abbildung 11 A) oder sehr hell und kompakt (Abbildung 11 B), was zu einer Reduktion des Membransignals führt.

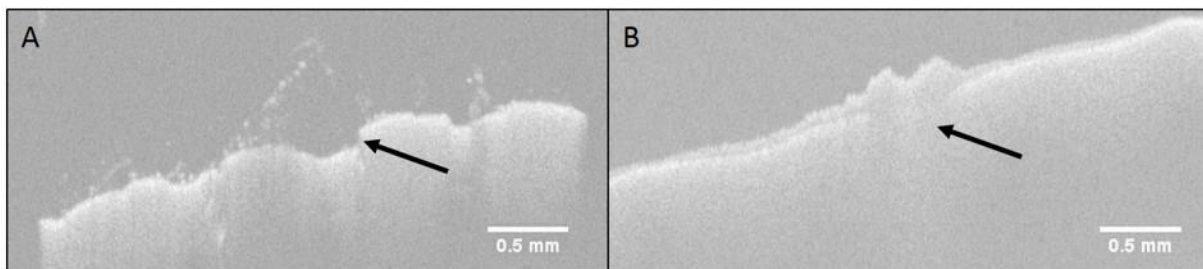


Abbildung 11: OCT-Aufnahmen zwei verschiedener Scalingarten auf MD-Membranen in x-z-Darstellung. Das Membransignal ist in weiß abgebildet, während die Deckschicht als hellgrau dargestellt wird. Das Hintergrundsignal ist dunkelgrau. Die Behandlung von Thermalsole (A) führte zum Wachstum von transparenten Calciumsulfatkristallen mit einem Brechungsindex (RI) von $n = 1,52$ (Polyanskiy 2008-2019). Der Unterschied des Brechungsindex von Calciumsulfat und Wasser ($n=1,31$ bei 60°C) resultierte in einem Versatz des Membransignals (mit Pfeil gekennzeichnet). Die Behandlung von Ostseewasser (B) begünstigte das Wachstum einer kompakten, nicht transparenten Calcitschicht, was zu einer signifikanten Reduktion des Membransignals führte. Der Skalierungsbalken misst aufgrund des Pixel aspect ratios $0,5\text{ mm}$ in x- und $0,2\ \mu\text{m}$ in z-Ebene.

Die von Wagner et al. (2010) entwickelte Methode zur Bestimmung von Biofouling beruht auf der Detektion des Trägermaterials als durchgängig hellstes Signal im Datensatz und wurde von West et al. (2016) erstmals zur Detektion von Biofouling auf Membranen verwendet. Bei einer direkten Anwendung dieser etablierten Methode zur Detektion von anorganischen Deckschichten, würde ein Großteil der hellen Scalingsignale der Membran zugeordnet werden und es käme zu einer massiven Unterschätzung der Deckschicht. Um Scaling bei der Membrandestillation sicher zu detektieren bedarf es einer grundlegenden Methodenentwicklung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Auswerteroutine basierend auf ImageJ und Matlab geschrieben, um die Auswertung speziell von Scaling zu ermöglichen und diese zu automatisieren. Beide Methoden beruhen auf der Detektion der hellsten Bildpunkte im Datensatz, die anschließend der Membranoberfläche zugeordnet werden. Durch eine Selektion der detektierten Datenpunkte konnten Fehlsignale deutlich reduziert und eine verbesserte Detektion des Scalings erreicht werden.

4.1.2 Inkrement-Steigung Methode

Teile der in diesem Unterkapitel vorgestellten Methode wurde bereits zusammengefasst im Journal of Membrane Sciences, Volume 577, Seiten 145-152 unter Zusammenarbeit mit M. Wagner, F. Saravia, S. Bartl, S. Hilgenfeldt und H. Horn publiziert.

In Abbildung 12 ist die Vorgehensweise zur Erzeugung binärer und topographischer Bilddatensätze mittels der Inkrement-Steigung Methode dargestellt. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden genau erläutert.

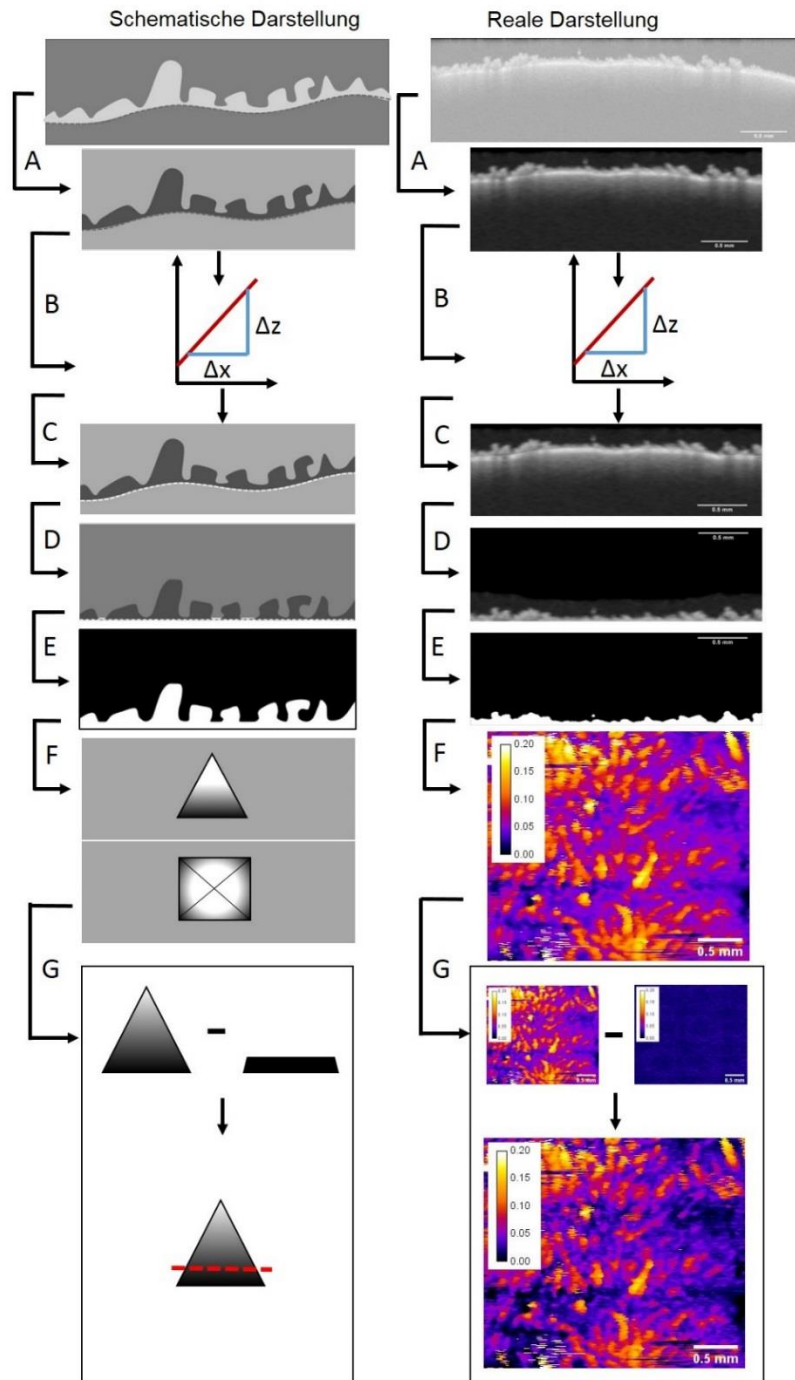


Abbildung 12: Schematische und reale Darstellung der Inkrement-Steigung Methode für die digitalen Bildbearbeitungsschritte (A-E) sowie der topographischen Darstellung (F) und der Bestimmung des unbedeckten Membransignals in Schritt G. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm. Der Skalierungsbalken misst 0,5 mm in der x- und y-Ebene für die Topographien und aufgrund des Pixel aspect ratios 0,5 mm in x- und 0,2 μ m in z-Ebene in den B-Scans. Modifiziert nach (Bauer et al. 2019).

Schritt A: Anpassung der Bildeigenschaften

Die Rohdaten wurden zunächst von einem 32-bit zu einem 8-bit Datensatz umgewandelt und einem Median Filter mit einer Pixelweite von 2 unterzogen. Die aufgenommenen Bilddatensätze (8,5 mm × 4 mm) beinhalteten ebenfalls Spacersignale, die durch eine Neuorientierung (in x-y-Ebene) des Datensatzes („Reslice“) herausgeschnitten wurden, sodass die bearbeiteten Datensätze ausschließlich Informationen über die Membran und die Deckschicht enthielten. Helligkeit und Kontrast wurden abschließend optimiert.

Schritt B: Detektion und Filterung des Membransignals

Die Detektion der Bildpunkte mit der höchsten Intensität erfolgte entlang eines Inkrements mit der Schrittweite $v = 5$ in x-Richtung. Um die Membranoberfläche zu erfassen, wurden die Bildpunkte um vier Einheiten in z-Richtung versetzt. Anschließend wurden die gefilterten Datenpunkte einer Steigungsprüfung unterzogen. Lagen die Werte innerhalb von $1 > m > -1$ wurden sie in ein Array überführt. Lagen die Bildpunkte außerhalb von m , wurde der Datenpunkt nicht in das Array überführt und der Anfangswert mit dem nächsten Datenpunkt in x-Richtung (Position $x = 2 \times v$) abgeglichen. Sollte spätestens der sechste Datenpunkt (Position $x = 6 \times v$) die Steigungsanforderungen nicht erfüllen, wurde dieser Punkt in das Array übernommen und die Prüfung am sechsten Punkt neu gestartet.

Schritt C: Einzeichnen des gefilterten Membransignals

Die Datenpunkte des Arrays aus Schritt B wurden als weiße Punkte (Intensität = 255) in den Bilddatensatz aus Schritt A eingezeichnet und anschließend mit einer weißen Linie (Dicke der Linie = 1 Pixel) verbunden.

Schritt D: Eliminierung der Membranbeugung

Zur Eliminierung der Membranbeugung wurde die in Schritt C eingezeichnete Linie erfasst und alle Datenpunkte unterhalb der Linie entfernt. Um die Bilddimensionen in z-Richtung zu erhalten, wurden die entfernten Bildpunkte in schwarze Bildpunkte überführt und wieder über dem Bilddatensatz eingefügt (Wagner et al. 2010).

Schritt E: Binarisierung des Bilddatensatzes

Die Binarisierung wurde anhand der AutoThreshold Funktionen Renji Entrophy (Kapur et al. 1985) oder Otsu (Otsu 1979) durchgeführt. Dabei wurden Grauwerte kleiner gleich dem gesetzten Schwellenwert („Threshold“) dem Hintergrund (Intensität = 0) und Grauwerte oberhalb des Grenzwertes dem Vordergrund (Intensität = 255) zugeordnet (Yang et al. 2001). Falls die Qualität der einzelnen Bilddatensätze stark variierte war eine manuelles Thresholding notwendig.

Transparente Salzkristalle werden im OCT häufig nur anhand ihrer Umriss dargestellt (Vergleich Abbildung 11 A). In diesem Fall wurden die Hohlräume der Kristalle nach der Binarisierung ebenfalls ausgefüllt und dem Vordergrund zugewiesen.

Schritt F: Topographische Darstellung des Datensatzes

Basierend auf der Methode von Wagner et al. (2019) wurde die Distanz zwischen Membranoberfläche und der Oberfläche des Scalings berechnet und jedem Pixel ein Farbwert in der x-y-Ebene zugeordnet. Je heller der Farbwert, desto größer der Abstand des Datenpunkts zur Membranoberfläche. Die topographische Darstellung der Membran bzw. Scalingschicht kann zur strukturellen Beschreibung herangezogen werden und war Ausgangspunkt für die Berechnung von bedeckter und unbedeckter Membranfläche.

Schritt G: Subtraktion des Nullbildes

Zur volumetrischen Berechnung des Scalings, sowie der Bestimmung von bedeckten und unbedeckten Membranflächen wurde ein topographisches Nullbild (ausschließlich Membransignal) ausgewählt und von den zeitlich folgenden Aufnahmen abgezogen. Dies war notwendig, da die Membran ein Eigensignal aufwies, das in Schritt B reduziert, jedoch nicht vollständig eliminiert werden konnte. Durch die Subtraktion entstanden auch negative Bildpunkte (z.B. durch die leichte Verschiebung der Bildaufnahme (mechanisch bedingt), oder kleine Artefakte in der Topographie). Alle Bildpunkte für $z > 0$ galten als bedeckt während die Bildpunkte für $z \leq 0$ als freie Membranfläche gewertet wurden.

Zur volumetrischen Bestimmung des Scalings wurden die Datenpunkte in ihrer Höhe erfasst und zur Berechnung des Volumens herangezogen. Durch die gezielte Anpassung des Histogramms wurde einem Pixel genau ein Farbwert zugeordnet, der die charakteristische Höhe des Pixels definierte. Die Berechnung des Scalingvolumens erfolgte durch die Addition aller positiven Bildpunkte unterhalb der Scalingoberfläche.

Die beschriebene Methode wurde leicht abgewandelt in der bereits publizierten Arbeit zur Quantifizierung von Scaling bei der DCMD von Thermalsole aus Baden Baden verwendet (Bauer et al. 2019).

Im weiteren Verlauf der Forschungsarbeit wurde die Inkrement-Steigung Methode verfeinert und vor allem die Detektion der Membran deutlich verbessert. Die daraus entwickelte PolyFIT Methode wird im Folgenden beschrieben und für die Auswertung aller in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse angewandt.

4.1.2 PolyFIT Methode

In Abbildung 13 ist die Vorgehensweise zur Erzeugung binärer und topographischer Bilddatensätze mittels der PolyFIT Methode dargestellt. Die einzelnen Schritte sind in großen Bereichen identisch zur Inkrement-Steigung Methode, ausschließlich die Schritte B1, B2 und C unterscheiden sich von der vorangegangenen Methodik. Diese werden im Folgenden genau erläutert.

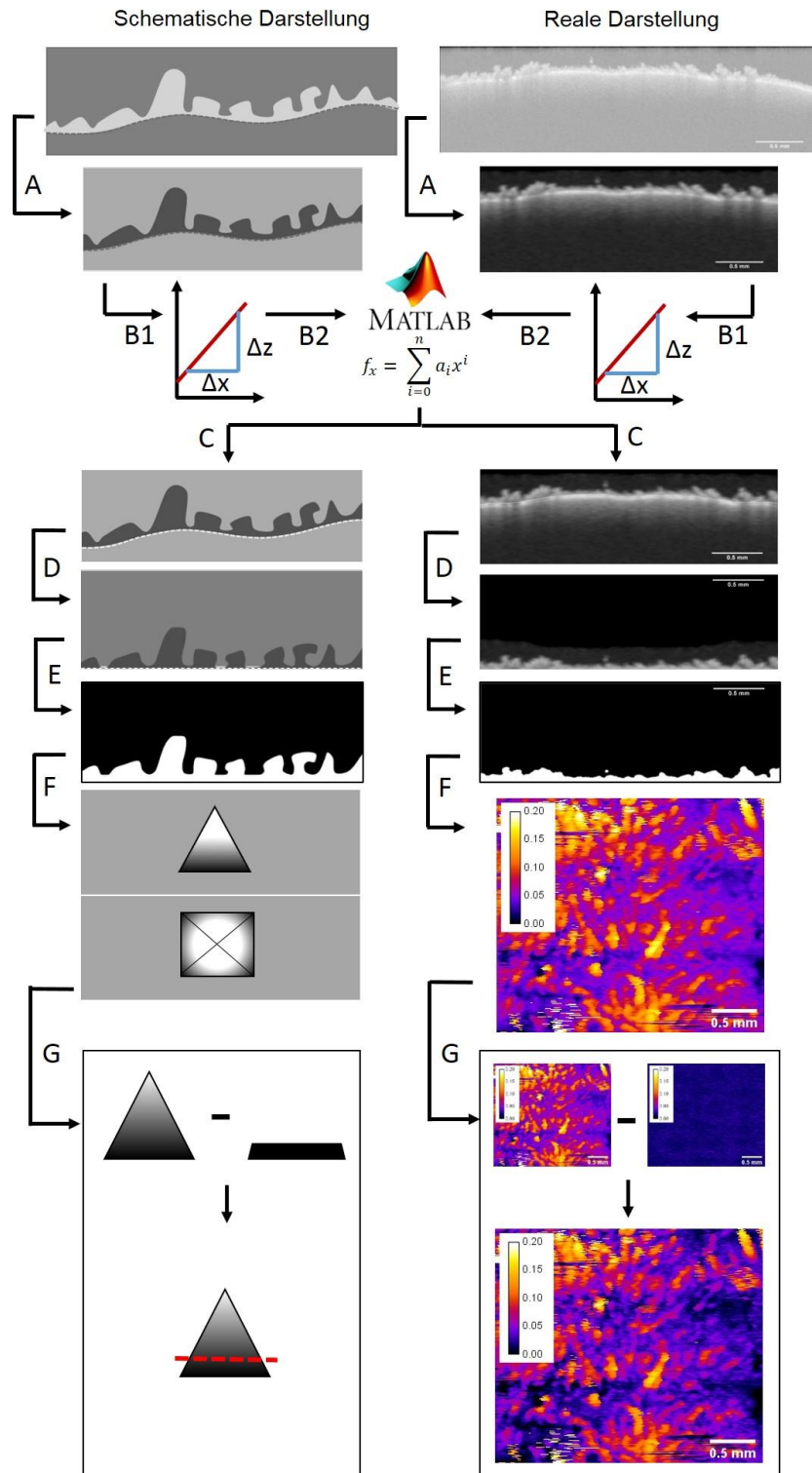


Abbildung 13: Schematische und reale Darstellung der PolyFIT Methode für die digitalen Bildbearbeitungsschritte (A-E) sowie der topographischen Darstellung (F) und der Bestimmung des unbedeckten Membransignals in Schritt (G). Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm. Der Skalierungsbalken misst 0,5 mm in der x- und y-Ebene für die Topographien und aufgrund des Pixel aspect ratios 0,5 mm in x- und 0,2 μm in z-Ebene in den B-Scans.

Schritt A ist identisch zur Inkrement-Steigung Methode und kann Kapitel 4.1.2 entnommen werden.

Schritt B1: Detektion und Filterung des Membransignals (entspricht Schritt B der Inkrement-Steigung Methode)

Die Detektion der Bildpunkte mit der höchsten Intensität erfolgte entlang eines Inkrements mit der Schrittweite $v = 5$ in x-Richtung. Um die Membranoberfläche zu erfassen, wurden die Bildpunkte um vier Einheiten in z-Richtung versetzt. Anschließend wurden die gefilterten Datenpunkte einer Steigungsprüfung unterzogen. Lagen die Werte innerhalb von $1 > m > -1$ wurden sie in ein Array überführt. Lagen die Bildpunkte außerhalb von m , wurde der Datenpunkt nicht in das Array überführt und der Anfangswert mit dem nächsten Datenpunkt in x-Richtung (Position $x = 2 \times v$) abgeglichen. Sollte spätestens der sechste Datenpunkt (Position $x = 6 \times v$) die Steigungsanforderungen nicht erfüllen, wurde dieser Punkt in das Array übernommen und die Prüfung am sechsten Punkt neu gestartet.

Schritt B2: Polynomischer Fit des Membransignals

Die Datenpunkte des Membransignals (Array aus Schritt B1) wurden an Matlab übergeben und dort mit einem Polynom (hier: 4. oder 12. Grad) gefittet. Je dichter und massiver das Scaling auf der Membran, umso geringer der empfohlene polynomische Grad. Die errechneten Datenpunkte wurden an ein neues Array übergeben.

Schritt C: Einzeichnen des gefilterten Membransignals

Die Datenpunkte des Arrays aus Schritt B2 wurden als weiße Punkte (Intensität: 255) in den Bilddatensatz aus Schritt A eingezeichnet. Das Membransignal wurde als weiße Linie dargestellt.

Die **Schritte E bis G** sind identisch zur Inkrement-Steigung Methode und können Kapitel 4.1.2 entnommen werden.

4.1.3 Anwendung und Vergleich der entwickelten Methoden

Zur Validierung der entwickelten Methoden der Datensatzanalyse wurden zwei charakteristische Deckschichten bearbeitet und vergleichend ausgewertet. In Abbildung 14 ist die Datensatzauswertung basierend auf Wagner et al. (2010) zur Analyse von Biofilmen dargestellt. Bei der Bildung von massivem Scaling (A) war keine zuverlässige Detektion des Membransignals möglich. Die Deckschicht wurde dem Membransignal zugeordnet (A2) und damit unterrepräsentiert. Bei transparentem Scaling (B) wurde der Versatz des Membransignals erfasst (B2) und die Menge an Scaling demnach überrepräsentiert.

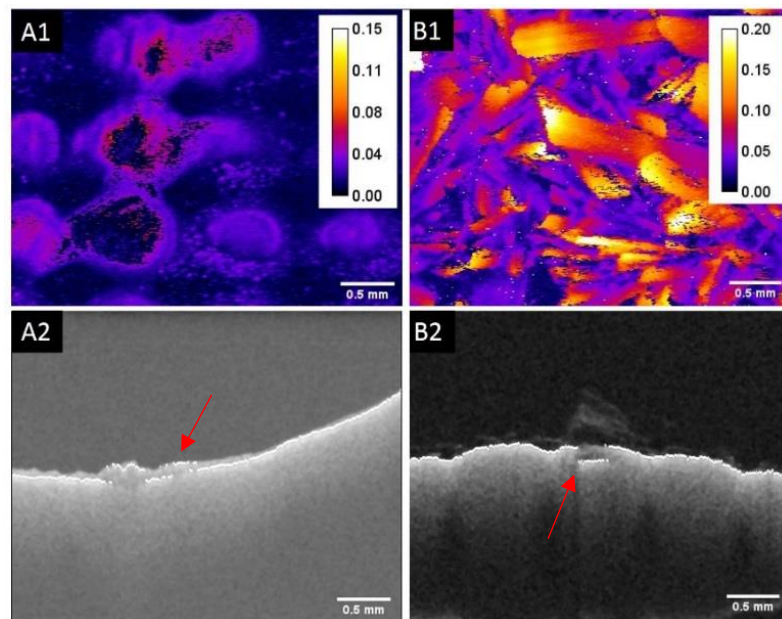


Abbildung 14: Anwendung bestehender Methoden zur Detektion des Membransignals bei anorganischen Deckschichten von Ostseewasser bestehend aus Calcit (A) und Thermalsole bestehend aus Calciumsulfat (B). Das von der Methode erfasste Membransignal wurde in Form von weißen Punkten in den Datensatz eingezeichnet (Pfeile). Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm. Der Skalierungsbalken misst 0,5 mm in der x- und y-Ebene für die Topographien und aufgrund des Pixel aspect ratios 0,5 mm in x- und 0,2 μm in z-Ebene für die B-Scans. Das eingezeichnete Membransignal wurde aus Darstellungsgründen dicker als tatsächlich angewandt dargestellt.

Durch die Anwendung der weiterentwickelten Methoden wurde die Detektion des Membransignals verbessert und die Bildauswertung von anorganischen Deckschichten zuverlässiger.

Abbildung 15 zeigt die Topographie einer kompakten Scalingschicht, die zu einer Reduktion des Membransignals führte. Anhand der Inkrement-Steigung Methode (A1 und A2) wurde das Scaling nur teilweise erfasst. Die Reduktion des Membransignals verhinderte eine durchgängige Detektion der Membran, da Scalingsignale fälschlicherweise der Membran zugeordnet wurden. Die Menge an Scaling wurde unterschätzt, während die freie Membranfläche überrepräsentiert wurde. Durch die PolyFIT Methode 12. Grades (B1 und B2) verbesserte sich die Quantifizierung nur leicht, da durch den hohen polynomischen Grad nahezu alle Bildpunkte erfasst und ebenfalls Scalingsignale der Membran zugeordnet wurden. Die PolyFIT Methode vierten Grades repräsentierte die besten Ergebnisse. Die Reduzierung des Polynoms führte zu einer ungenauen Erfassung des Membransignals und eröffnete damit die Möglichkeit, kompaktes Scaling zu detektieren. Zwar war auch bei dieser Methode keine präzise Detektion der Membran gewährleistet und auch das Volumen der Dickschicht wurde unterrepräsentiert, jedoch zeigt die topographische Darstellung (C1) eine Verbesserung. Die Repräsentation von freier und bedeckter Membranflächen war deutlich verbessert.

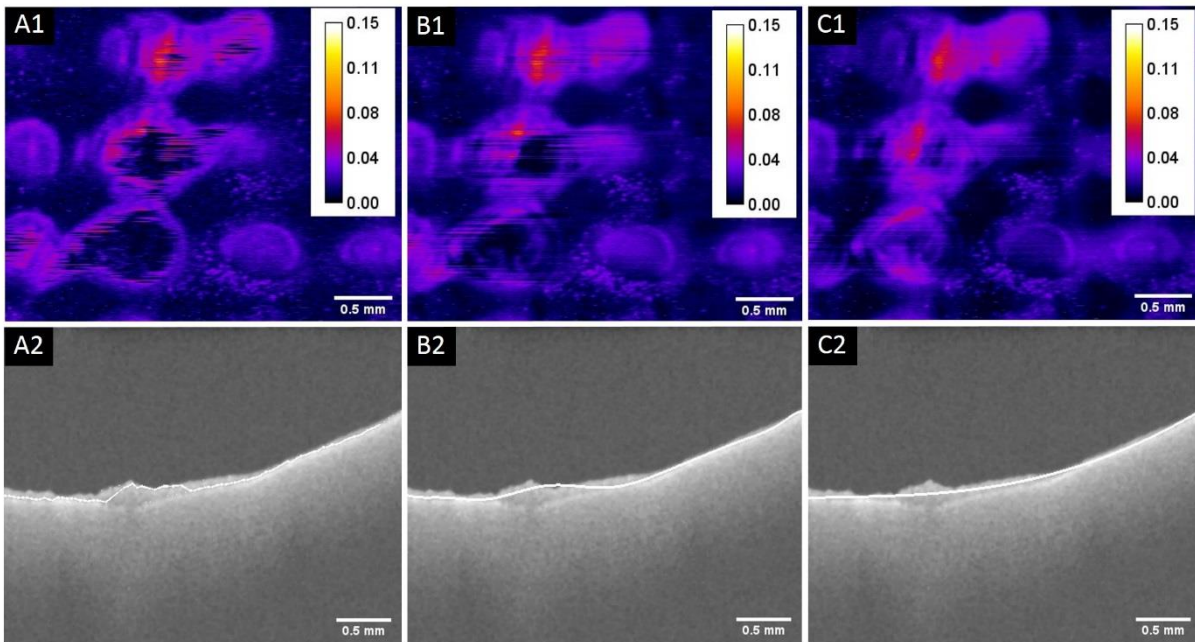


Abbildung 15: Vergleich der Inkrement-Steigung und PolyFIT Methode am Beispiel von kompaktem Scaling. Als Speisewasser wurde Ostseewasser im DCMD-Verfahren bei 60/45°C verwendet. A1 zeigt die Topographie der Membran unter Anwendung der Inkrement-Steigung Methode. Die eingezeichnete weiße Linie zur Detektion der Membran ist im B-Scan (A2) abgebildet. B1 zeigt die generierte Topographie der Membran anhand der PolyFIT Methode mit einem Polynom 12. Grades (B2). Unter C1 ist die Topographie der Membran unter Anwendung der PolyFIT Methode vierten Grades abgebildet. Die polynomische Funktion ist im B-Scan (C2) eingezeichnet. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm. Der Skalierungsbalken misst 0,5 mm in der x- und y-Ebene für die Topographien und aufgrund des Pixel aspect ratios 0,5 mm in x- und 0,2 μm in z-Ebene für die B-Scans. Die eingezeichneten Polynome bzw. Steigungslinien wurden aus Darstellungsgründen dicker als tatsächlich angewandt dargestellt.

In Abbildung 16 ist der Methodenvergleich für transparentes Scaling dargestellt. Während die Inkrement-Steigung Methode (A1 und A2) den Versatz der Membran detektiert und damit die Menge an Scaling überquantifizierte, wurde durch die die PolyFIT Methode vierten Grades (C1 und C2) die Menge an Scaling durch eine zu ungenaue Detektion der Membran, unterquantifiziert. Das Polynom verlief mehrfach oberhalb der Membran und hätte das dort vorhandene Scaling nicht erfasst oder stark reduziert. Die PolyFIT Methode 12. Grades repräsentierte hier die besten Resultate. Zwar wurde der Versatz der Membran auch hier berücksichtigt, allerdings war die Senkung der Membranlinie deutlich geringer als im Vergleich zur Inkrement-Steigung Methode.

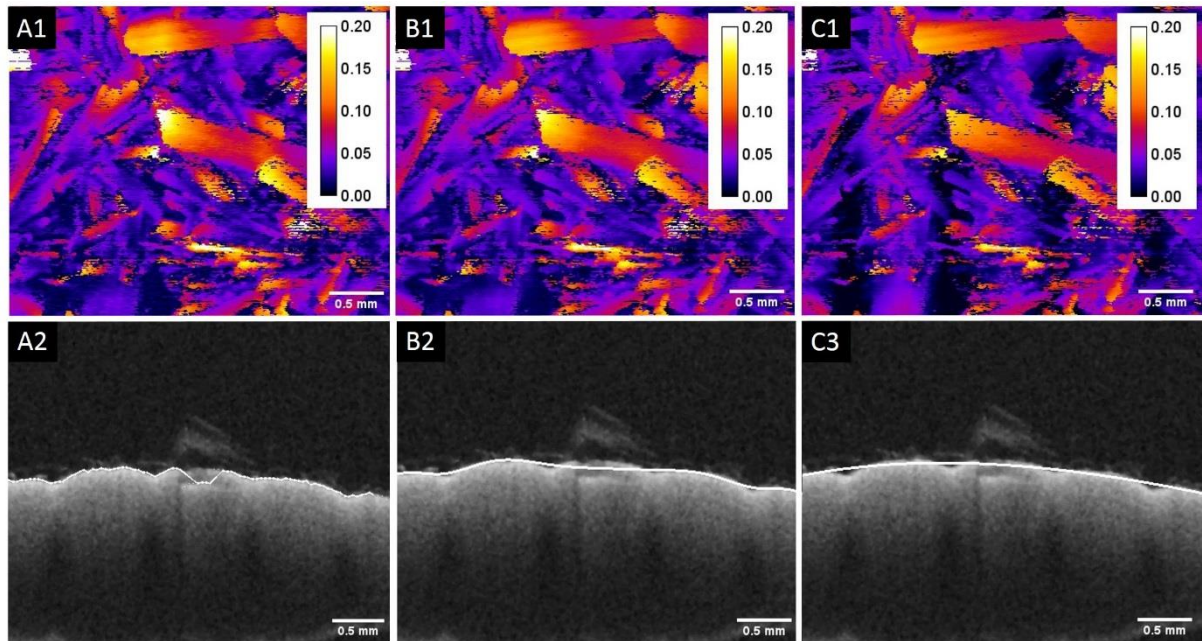


Abbildung 16: Vergleich der Inkrement-Steigung und PolyFIT Methode am Beispiel von transparentem Scaling. Als Speisewasser wurde Thermalsole im DCMD-Verfahren bei 60/45°C verwendet. A1 zeigt die Topographie der Membran unter Anwendung der Inkrement-Steigung Methode. Die eingezeichnete weiße Linie zur Detektion der Membran ist im B-Scan (A2) abgebildet. B1 zeigt die generierte Topographie der Membran anhand der PolyFIT Methode mit einem Polynom 12. Grades (B2). Unter C1 ist die Topographie der Membran unter Anwendung der PolyFIT Methode vierten Grades abgebildet. Die polynomische Funktion ist im B-Scan (C2) eingezeichnet. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm. Der Skalierungsbalken misst 0,5 mm in der x- und y-Ebene für die Topographien und aufgrund des Pixel aspect ratios 0,5 mm in x- und 0,2 μm in z-Ebene für die B-Scans. Die eingezeichneten Polynome bzw. Steigungslinien wurden aus Darstellungsgründen dicker als tatsächlich angewandt dargestellt.

Beide vorgestellten Methoden können zur Visualisierung und Quantifizierung von Scaling bei der Membrandestillation eingesetzt werden und repräsentieren eine Verbesserung bei der Detektion von Scaling im Vergleich zu den direkt aus der Biofilmforschung transferierten Methoden.

Die Auswahl der Methode für die vorliegende Arbeit basierte auf den Eigenschaften des Scalings. Aufgrund der zuvor präsentierten Vorteile wurde in dieser Arbeit ausschließlich mit der PolyFIT Methode gearbeitet. Die Scalinguntersuchungen bei Ostseewasser wurden mit einem Polynom vierten Grades ausgewertet, während das Scaling von der Thermalsole mit einem polynomischen Grad von 12 gefittet wurde.

4.1.4 Einführung der Scalingparameter R_C und R_S zur objektiven Scalingeinschätzung

Bildgebende Methoden dienen vorrangig der Visualisierung von Proben und deren subjektiver Bewertung. Eine objektive Einschätzung, die einen Vergleich mit anderen Proben ermöglicht ist ausschließlich mit berechneten Kenngrößen möglich. Eine mögliche Kenngröße, die auch bei der Bewertung von Biofilmen herangezogen wird (West et al. 2016), ist die mittlere Höhe der Foulingschicht. In Abbildung 17 ist die mittlere Höhe (\bar{L}_S) einer Scalingschicht gegen den Permeatstrom aufgetragen. Betrachtet man die ebenfalls eingezeichnete Standardabweichung, so wird die Spanne an \bar{L}_S deutlich. Nach der Bildung von Nukleationskeimen neigt Scaling zu einem punktuellen Wachstum, das durch turmartige Kristalle gekennzeichnet ist. Aufgrund dessen wurde an dieser Stelle auf die alleinige Darstellung von \bar{L}_S als Kenngröße für den Rückgang des Permeatstromes verzichtet. Stattdessen wurden neue Scalingparameter definiert, die zur objektiven Einschätzung von Scaling beitragen.

Der Parameter R_S ($\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$) setzt das Volumen der Scalingschicht ($V_S / \mu\text{m}^3$) in das Verhältnis zur gesamt betrachteten Membranfläche ($A_M / \mu\text{m}^2$) an der aufgenommenen Position. Dieser Parameter ist ein Durchschnittswert für das auf der Membranoberfläche vorhandene Scaling.

$$R_S = \frac{V_S}{A_M} \quad \text{Formel 25}$$

Die vorgestellten Bildbearbeitungsmethoden ermöglichen die Berechnung an freier und bedeckter Membranfläche. Letztere wird zur Bestimmung des Parameters R_C ($\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$) genutzt. Dabei wird das Volumen der Scalingschicht ($V_S / \mu\text{m}^3$) in das Verhältnis zur tatsächlich von Scaling bedeckten Membranfläche gesetzt ($A_C / \mu\text{m}^2$). Mit diesem Parameter kann eine Abschätzung der Kristallmorphologie erfolgen. Steigen die Werte von R_C stark an, wachsen die Kristalle punktuell und turmförmig. Je flacher die Zunahme an R_C , desto gleichmäßiger und flächig verteilter wachsen die Salzkristalle.

$$R_C = \frac{V_S}{A_C} \quad \text{Formel 26}$$

Die definierten Parameter bieten vor allem in Kombination neue Möglichkeiten der objektiven Betrachtung von Scaling. Durch die Berechnung des Verhältnisses von $\frac{R_S}{R_C}$ [-] wird der Bedeckungsgrad der Membran im Wertebereich null bis eins definiert und stellt damit einen weiteren wichtigen Parameter zur Scalingbewertung auf MD-Membranen dar.

Die Gradienten k werden in der vorliegenden Studie durch eine lineare Regression ermittelt und können sowohl für den Permeatstrom, als auch für die berechneten Scalingparameter bestimmt werden. V_C entspricht dabei dem akkumulierten Permeatvolumen. Zu Beginn des Versuches war $V_{C_1} = 0 \text{ L m}^{-2}$. Da die Berechnung der Gradienten jedoch in einem ausgewählten Versuchszeitraum stattfand, kann V_{C_1} Werte $> 0 \text{ L m}^{-2}$ annehmen.

Der Gradient k_{JP} berechnet sich aus dem abnehmenden Permeatstrom und kann mit der Foulingrate bei druckgetriebenen Membranverfahren verglichen werden.

$$k_{JP} = - \frac{J_{P_2} - J_{P_1}}{V_{C_2} - V_{C_1}} \quad \text{Formel 27}$$

Die Veränderung von R_S (Verhältnis von Volumen zur gesamt betrachteten Fläche) wird durch k_{R_S} bestimmt,

$$k_{R_S} = \frac{R_{S_2} - R_{S_1}}{V_{C_2} - V_{C_1}} \quad \text{Formel 28}$$

während die Veränderung von R_C (Verhältnis von Volumen zur tatsächlich bedeckten Fläche) mit k_{R_C} bestimmt wird.

$$k_{R_C} = \frac{R_{C_2} - R_{C_1}}{V_{C_2} - V_{C_1}} \quad \text{Formel 29}$$

Die Zunahme des Bedeckungsgrades der Membran $\frac{R_S}{R_C}$ wird entsprechend durch k_B ausgedrückt.

$$k_B = \frac{\frac{R_S}{R_C} - \frac{R_S}{R_{C_1}}}{V_{C_2} - V_{C_1}} \quad \text{Formel 30}$$

Morphologische Veränderungen der Deckschicht können durch den Gradienten $\frac{k_{R_C}}{R_S}$ bestimmt werden.

Der Gradient bestimmt die Veränderung von R_C gegen R_S . Große Werte stehen für punktuelles Scalingwachstum, während kleine Werte gleichmäßig und flächig verteiltes Scaling induzieren.

$$\frac{k_{R_C}}{R_S} = \frac{R_{C_2} - R_{C_1}}{R_{S_2} - R_{S_1}} \quad \text{Formel 31}$$

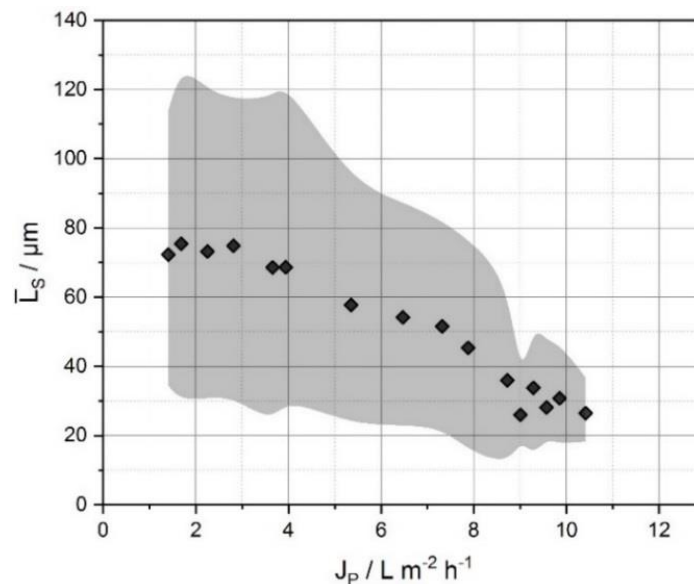


Abbildung 17: Mittlere Scalingschichthöhe mit Standardabweichung (grau), aufgetragen gegen den Permeatstrom, modifiziert nach (Bauer et al. 2019).

Randbetrachtungen der Scalingparameter

Bei einer unbedeckten Membranfläche gilt $R_S \rightarrow 0$, da $V_S \rightarrow 0$ und $A_M = \text{konstant}$.

Durch das Auftreten von Artefakten und das Verfahren der Subtraktion während der Bildbearbeitung war V_S fehlerbehaftet. Die Wiederfindungsrate der identischen Position zur OCT-Datenaufnahme war hoch, jedoch nicht exakt überlappend. Vor allem bei mehrfacher Montage des OCT-Kopfes während der Visualisierung verschiedener Membranstellen war die Wiederfindungsrate reduziert. Zwar wurde der OCT-Kopf auf eine immer identisch positionierte Spannvorrichtung aufgeschoben, hatte jedoch technisch bedingt leicht Spiel. Die Subtraktion des topographischen Nullbildes ergab folglich leicht fehlerbehaftete Werte zur Berechnung von V_S . Demnach wurde V_S nie 0.

Weiter gilt für unbedeckte Membranflächen: $R_C \rightarrow 1$, da $V_S \rightarrow 0$ und $A_C \rightarrow 0$.

Bei einer rein mathematischen Betrachtung des Grenzfalls wäre R_C für unbedeckte Membranflächen gleich 1. Auch hier gilt die Subtraktion als limitierender Schritt, der sowohl V_S als auch A_C gegen null streben, aber nie null werden lässt. Demnach sind die Werte für beide Variablen so klein, dass R_C für diesen Grenzfall gegen 1 strebt.

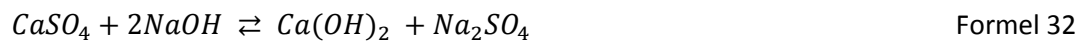
Bei wachsendem Scaling auf der Membranfläche nehmen sowohl R_C als auch R_S zu. Dabei kann vor allem R_C als Strukturparameter verwendet werden. Wächst das Scaling punktuell und turmartig, so bleibt A_C aufgrund der gering bedeckten Membranfläche klein, während V_S stark zunimmt. R_C steigt demnach stark an. Bei eher flächig und gleichmäßig wachsendem Scaling wächst R_C langsamer und approximiert an R_S , da $A_C \rightarrow A_M$ und V_S für beide Faktoren identisch ist.

Für eine nahezu komplett bedeckte Membranflächen gilt demnach $R_C \rightarrow R_S$ und für eine komplett bedeckte Membran $R_C = R_S$.

4.1.5 Anwendung von R_S und R_C bei der chemischen Reinigung von Calciumsulfat Scaling - Vergleich von Reinigungslösungen

Bei der chemischen Reinigung von Membranen sind zwei Faktoren bei der Auswahl des Reinigungsmittels entscheidend. Zum einen sollten die verwendeten Chemikalien eine gute Löslichkeit der Komponenten in der Deckschicht aufweisen, während andererseits keine bleibenden Schäden an der Membran verursacht werden dürfen. In der Literatur wurden bereits verschiedene Chemikalien/Lösungen zur Entfernung von Scaling bei der MD getestet (siehe Kapitel 2.2.1).

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Chemikalien mit verschiedenen pH-Werten ausgewählt und auf deren Reinigungseffektivität von Calciumsulfat Scaling getestet. Zitronensäure (ZS, hier: pH 2) stellt ein Vertreter der Säuren dar und arbeitet bei einem niedrigen pH-Wert. Zudem zählt die Zitronensäure zu den Komplexbildnern (Abrahamson et al. 1994). Laut Peng et al. (2015) soll Zitronensäure eine chelatartige Struktur mit Calcium eingehen, wodurch die Löslichkeit von CaSO_4 erhöht wird. Natronlauge (NaOH, hier: pH 11) reagiert entsprechend Formel 32 mit Calciumsulfat (Wasco and Alquist 1945).



Ziel des hier vorgestellten Unterkapitels war die Quantifizierung von Scaling während dem Reinigungsprozess durch Berechnung der Scalingparameter. Die beiden Reinigungslösungen wurden auf ihre Effektivität untersucht und der Endpunkt der Reinigung optimal definiert. Kinetische Informationen während der Reinigung dienten als Bewertungskriterium der Reinigungseffektivität.

Bei einer direkten Gegenüberstellung zweier Reinigungslösungen sind vergleichbare Deckschichten eine zwingende Voraussetzung. In der vorliegenden Studie wurde die Scalingschicht für beide Experimente identisch generiert. Die Thermalsole zeigte eine sehr stabile Zusammensetzung der Elemente und erzeugte in vorherigen Experimenten zuverlässig Calciumsulfat Scaling auf der Membranoberfläche. Die Thermalsole wurde in den Speisewassertank gefüllt und bei einem Temperaturprofil von 60/45°C konzentriert. Die quantitative Vergleichbarkeit des Scalings war durch die Berechnung der Scalingparameter R_S und R_C gegeben.

Um die transparenten Calciumsulfatkristalle für das OCT sichtbar und damit der entwickelten Methode zugänglich zu machen, wurde die FKZ vor der Reinigung mit einer 3 mg L⁻¹ Huminstoff-Speisewasser-Lösung gespült (Vorgehensweise Siehe Kapitel 3.2.3). Die Huminstoffe lagerten sich auf den Kristallen ab und bildeten damit eine für das OCT sichtbare Schicht. Die OCT-Aufnahme mit vollständig bedeckten Kristallen galt als Nullbild (Startpunkt der Reinigung). Im Anschluss an diesen Schritt wurde die Reinigung gestartet. Abhängig von der verwendeten Chemikalie war bereits nach wenigen Minuten eine starke, teilweise bis zu 50%ige Ablösung der Huminstoffe zu beobachten. Durch die erhöhte Löslichkeit der Huminsäurefraktion im basischen Milieu (Abbt-Braun and Frimmel 2020, Kipton et al. 1992) löste sich beim Einsatz der Natronlauge deutlich mehr DOC innerhalb der ersten Minuten von den Calciumsulfatkristallen ab, als bei Verwendung von Zitronensäure. Dies resultierte in einer falsch positiven Reduktion der berechneten R_S - und R_C -Werte. Die unbedeckten Kristalle wurden mittels OCT nicht erfasst und als bereits abgereinigt gewertet. Die in diesem Kapitel gezeigten Werte für R_S und R_C wurden mit einem linearisierten Faktor (f) zeitabhängig korrigiert. Dazu wurde das Verhältnis an komplett bedeckten und durch die Reinigungslösung abgetragenen und damit nicht mehr sichtbaren Kristallanteilen zum Zeitpunkt $t = 0$ Minuten und $t = 5$ Minuten bestimmt (siehe Tabelle 5, Formel 33). Dieser Faktor wurde anteilig zur bereits vergangenen Reinigungszeit mit den berechneten R_S - bzw. R_C -Werten multipliziert (Formel 34). Die Gewichtung des Faktors war nötig, da kleinere Kristalle für das OCT grundsätzlich besser sichtbar und am Ende der Reinigung dominant waren. Aufgrund dieser Beobachtung wurde der Korrekturfaktor mit steigender Reinigungszeit reduziert.

Berechnungsbeispiel zur Korrektur von R_S :

Der Faktor zur Korrektur berechnet sich aus den R_S -Werten zum Zeitpunkt $t = 0$ Minuten und $t = 5$ Minuten:

$$f = \frac{R_{S_{t=0 \text{ min}}}}{R_{S_{t=5 \text{ min}}}} \quad \text{Formel 33}$$

Der Korrekturfaktor wurde anteilig der vergangenen Reinigungszeit t mit den zu korrigierenden Werten R_{S_t} multipliziert und ergibt den korrigierten Wert $R_{S_{\text{korrigiert},t}}$ in Abhängigkeit der vergangenen Reinigungszeit.

$$R_{S_{\text{korrigiert},t}} = R_{S_t} \cdot \left(f - \left(\left(\frac{f-1}{t_{\text{gesamt}}} \right) \cdot t \right) \right) \quad \text{Formel 34}$$

Table 5: Verwendete Faktoren f zur Korrektur der Scalingparameter während der Reinigung von Calciumsulfatkristallen.

	f_{R_S}	f_{R_C}
Zitronensäure	1,40	1,24
Natronlauge	2,06	1,53

In Abbildung 18 sind die berechneten Scalingparameter für beide Reinigungen aufgetragen. Die kontinuierliche Abnahme der Parameter repräsentierte eine lückenlose Detektion der Deckschicht während der chemischen Reinigung und bestätigte die Eignung der OCT-basierten *in situ* Methode zur Quantifizierung von Scaling. Damit konnte die Menge an entferntem Scaling, der Anteil an freier und bedeckter Membranfläche, sowie der noch verbleibende Anteil an Scaling auf der Membran detektiert und die Reinigungsdauer entsprechend angepasst werden. Die Bestimmung der Parameter ermöglichte ebenfalls eine Verifizierung der Kinetik, mit der die Kristalle von der Membran entfernt wurden.

In Abbildung 18 A ist der Verlauf der R_S -Werte für beide Chemikalien über die Reinigungszeit dargestellt. Die Scalingschicht zur Reinigung mit Natronlauge illustriert mit $193 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ einen höheren Wert für R_S und repräsentierte damit eine im Durchschnitt größere Menge an Scaling (im Vergleich: die mit Zitronensäure zu reinigende Menge an Scaling betrug $136 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$). Der Verlauf von R_S über die Reinigungszeit zeigte keine signifikanten Unterschiede für die Reinigungslösungen. Die Kurven verliefen ähnlich, wobei die Reinigung mit Lauge eine gleichmäßigere Rücklösung der Salzkristalle vermuten ließ, als die Reinigung mit Zitronensäure. Hier änderte sich der Gradient zur Abnahme von R_S . Ab einer Reinigungszeit von 75 Minuten verringerte sich die Steigung der Kurve und verdeutlichte damit eine langsamere Rücklösung der Kristalle. Bei beiden Reinigungen wurde nach 200 Minuten kein Scaling mehr auf der Membran nachgewiesen.

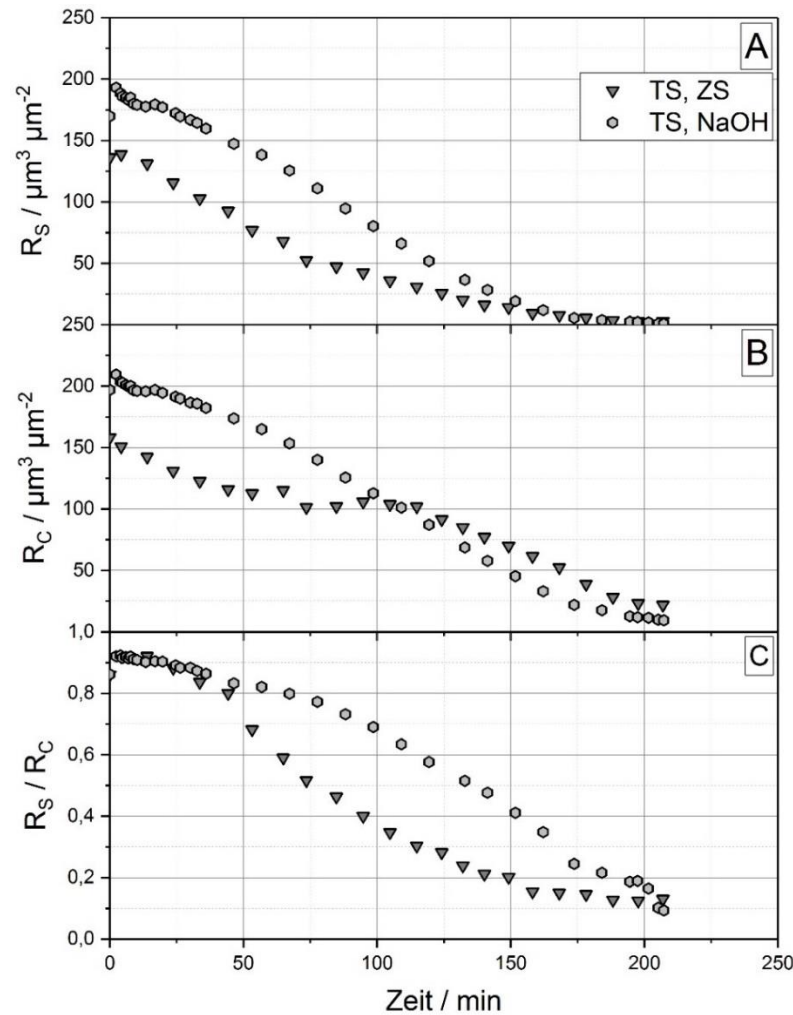


Abbildung 18: Darstellung von R_S (A), R_C (B) und R_S/R_C (C) über die Reinigungsdauer in Minuten der chemischen Reinigung mit Zitronensäure (ZS) und Natronlauge (NaOH). Die Datenreihen der dargestellten Scalingparameter wurden entsprechend Formel 34 korrigiert.

Der Verlauf von R_C ist in Abbildung 18 B dargestellt und illustriert für die Reinigung mit NaOH eine regelmäßige Abnahme von $193 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ zu $9 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$, während die Reinigung mit Zitronensäure eine gestaffelte Abnahme indiziert. Bei ZS war in den ersten 50 Minuten eine gleichmäßige Abnahme von R_C zu erkennen. In den folgenden 60 Minuten stagnierte der R_C -Wert bei $100 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$. Anschließend nahm R_C wieder mit einem ähnlichen Verlauf zur Natronlauge ab. In Kombination mit der in Abbildung 19 A gezeigten Darstellung von R_C über R_S konnte eine morphologische Bewertung der Kristalle erfolgen, die damit einen Rückschluss auf den Reduktionsmechanismus der Salzkristalle ermöglichte. Die Winkelhalbierende beschreibt die Funktion $f_{(R_S)} = R_C$. Liegen die Datenpunkte direkt auf der Funktionslinie so gilt, $R_S = R_C$ und die gesamte Membranfläche ist mit Scaling bedeckt. Liegen die Datenpunkte oberhalb der Funktionslinie gilt: $R_S < R_C$. Es ist also noch freie Membranfläche vorhanden, die dem MD-Prozess zu Verfügung steht. Die Reinigung mit Natronlauge repräsentierte einen nahezu parallelen Verlauf der Datenreihe zur Winkelhalbierenden. Beide Parameter nahmen im gleichen Verhältnis zueinander ab, demnach reduzierte sich das Volumen der Kristalle in einem ähnlichen Verhältnis, indem der Anteil an freier Membranfläche zunahm. Der Verlauf der Reinigung mit Zitronensäure illustrierte zu Beginn einen ähnlich parallelen Verlauf zur Winkelhalbierenden. Ab $R_S = 100 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ stagnierte der R_C -Wert während R_S weiter abnahm. In diesem Zeitraum wurde V_S reduziert, jedoch nahm der Anteil an freier Membranfläche deutlich stärker zu. Es wurde also mehr flächiges als volumetrisches Scaling entfernt (Abnahme $V_S <$ Abnahme A_C).

Die Entwicklung des Bedeckungsgrades ist in Abbildung 18 C aufgetragen und bestätigt die zuvor getroffenen Annahmen. Die Reinigung mit Natronlauge bewirkte zunächst nur eine kleine Regeneration an freier Membranfläche und reduzierte für $t < 50$ Minuten hauptsächlich das Volumen der Kristalle. Anschließend nahm der Anteil an freier Membranfläche sehr regelmäßig mit steigender Reinigungszeit zu. Die Reinigung mit Zitronensäure zeigte für $t < 50$ Minuten ein identischer Verlauf. Anschließend reduzierte sich der Anteil an bedeckter Membranfläche deutlich schneller als der Bedeckungsgrad der Natronlaugereinigung. Bei $t = 142$ Minuten war die Membran bei Anwendung der Zitronensäure noch zu 20% bedeckt. Dieser Zustand wurde mit der Natronlauge erst nach 170 Minuten Reinigungszeit erreicht.

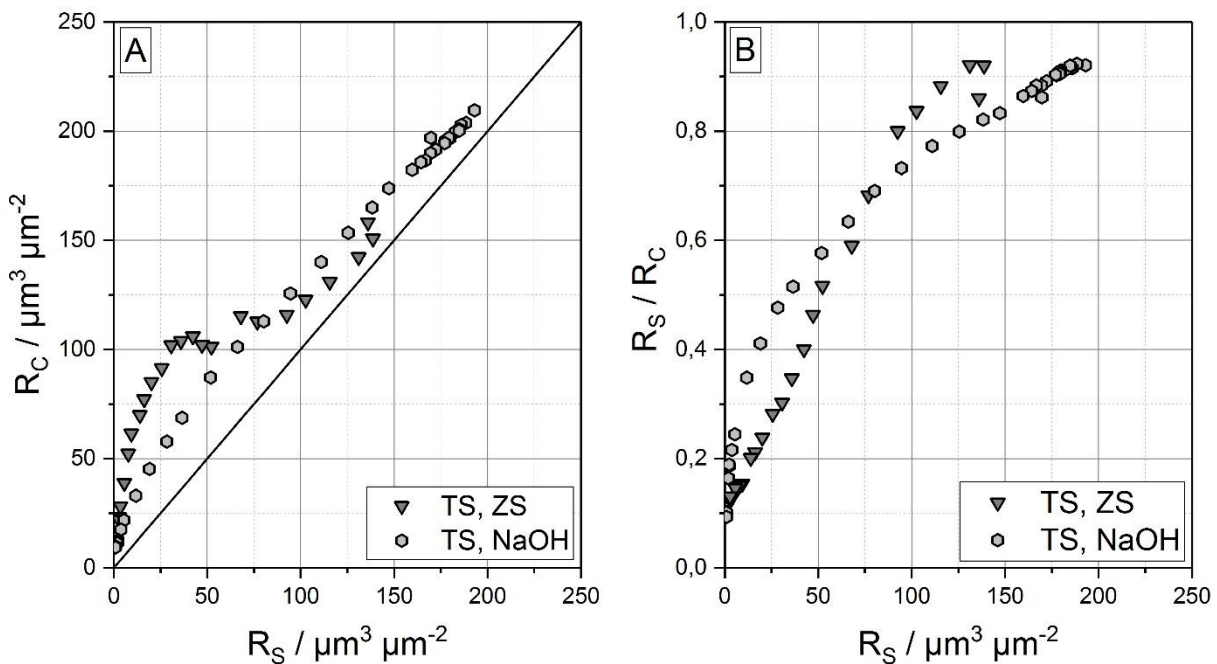


Abbildung 19: Darstellung von R_C gegen R_S der Reinigung von Calciumsulfat mit Zitronensäure und Natronlauge. Während in (A) R_C direkt gegen R_S aufgetragen wurde, zeigt (B) die Darstellung des Verhältnisses von R_S / R_C gegen R_S und stellt damit den Anteil an bedeckter Membranfläche dar. Die Datenreihen der dargestellten Scalingparameter wurden entsprechend Formel 34 korrigiert.

Der in Abbildung 19 B aufgetragene Bedeckungsgrad gegen R_S unterstreicht nochmals die starke Abnahme an bedeckter Membranfläche bei der Zitronensäurereinigung und eine verlangsamte und zu Beginn der Reinigung hauptsächlich volumetrische Abnahme des Scalings bei der basischen Reinigung.

Zusammenfassend repräsentierten die generierten Ergebnisse eine verbesserte Reinigungseffektivität durch die Anwendung von Zitronensäure. Hier wurde eine größere Fläche an freier Membranfläche innerhalb einer kürzeren Reinigungszeit generiert. Natronlauge repräsentierte hingegen eine verlangsamte Rücklösung der Kristalle, musste allerdings durch den höheren Ausgangswert für R_S mehr Scaling abreinigen. Vergleichbare Ergebnisse zeigt die Studie von Peng et al. (2015) zur chemischen Reinigung von Calciumsulfat Scaling bei der DCMD. Nach einer zweistündigen Reinigung repräsentiert die 2%ige Zitronensäurelösung eine leicht verbesserte Permeatstromregeneration gegenüber einer 1%igen Natronlauge, wobei der Komplexbildner EDTA-4Na (3%) die besten Ergebnisse repräsentierte. Diese Studie beschreibt lediglich Endpunktdarstellungen und ist deshalb nur bedingt übertragbar. Dennoch deuten die Ergebnisse auf eine leicht verbesserte Reinigungseffektivität für Komplexbildner hin, liefern jedoch noch keine fundierte Grundlage für weitreichende Schlussfolgerungen.

Die gezeigten Ergebnisse verdeutlichen einen erheblichen Einfluss der Kristallmorphologie auf die Reinigungskinetik. Die in Abbildung 20 dargestellte Topographie der Membranoberfläche repräsentiert trotz identischen Betriebsbedingungen und derselben Wassermatrix deutliche Unterschiede in der Kristallmorphologie beider Deckschichten. Die Kristalle der Natronlaugereinigung waren lang und schmal und repräsentierten damit eine große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen. Die Morphologie der Kristalle wirkte sich vorteilhaft auf die Reinigungskinetik aus, da der Reinigungslösung eine hohe Angriffsfläche geboten wurde. Bei der Deckschicht zur Reinigung mit Zitronensäure hatte sich ein sehr großer und massiver Kristall im FOV (field of view) gebildet, der ein großes Volumen im Verhältnis zur Oberfläche repräsentierte und damit eine geringe Angriffsfläche zur chemischen Reinigung bereitstellte. Durch die Reinigung mit Zitronensäure lösten sich zunächst die kleinen Kristalle ab, während das massive Scaling auf der Membranoberfläche zurückblieb. Bei $t = 168$ Minuten war bereits ein Großteil der Membran frei von Scaling. Ausschließlich der massive Salzkristall wurde detektiert. Bei der Natronlauge wurden keine derart massiven Kristalle auf der betrachteten Membranfläche detektiert. Das Scaling nahm gleichmäßiger ab und bedeckte zum Zeitpunkt $t = 162$ Minuten eine weitaus größere Membranfläche (35%). Basierend auf der Hypothese, dass das Oberflächen zu Volumen-Verhältnis einen deutlichen Einfluss auf die Reinigungskinetik hat, wird die Reinigungseffektivität von Zitronensäure bei einer gleichmäßigeren Deckschichtbildung als deutlich besser eingeschätzt als in der vorliegenden Studie detektiert.

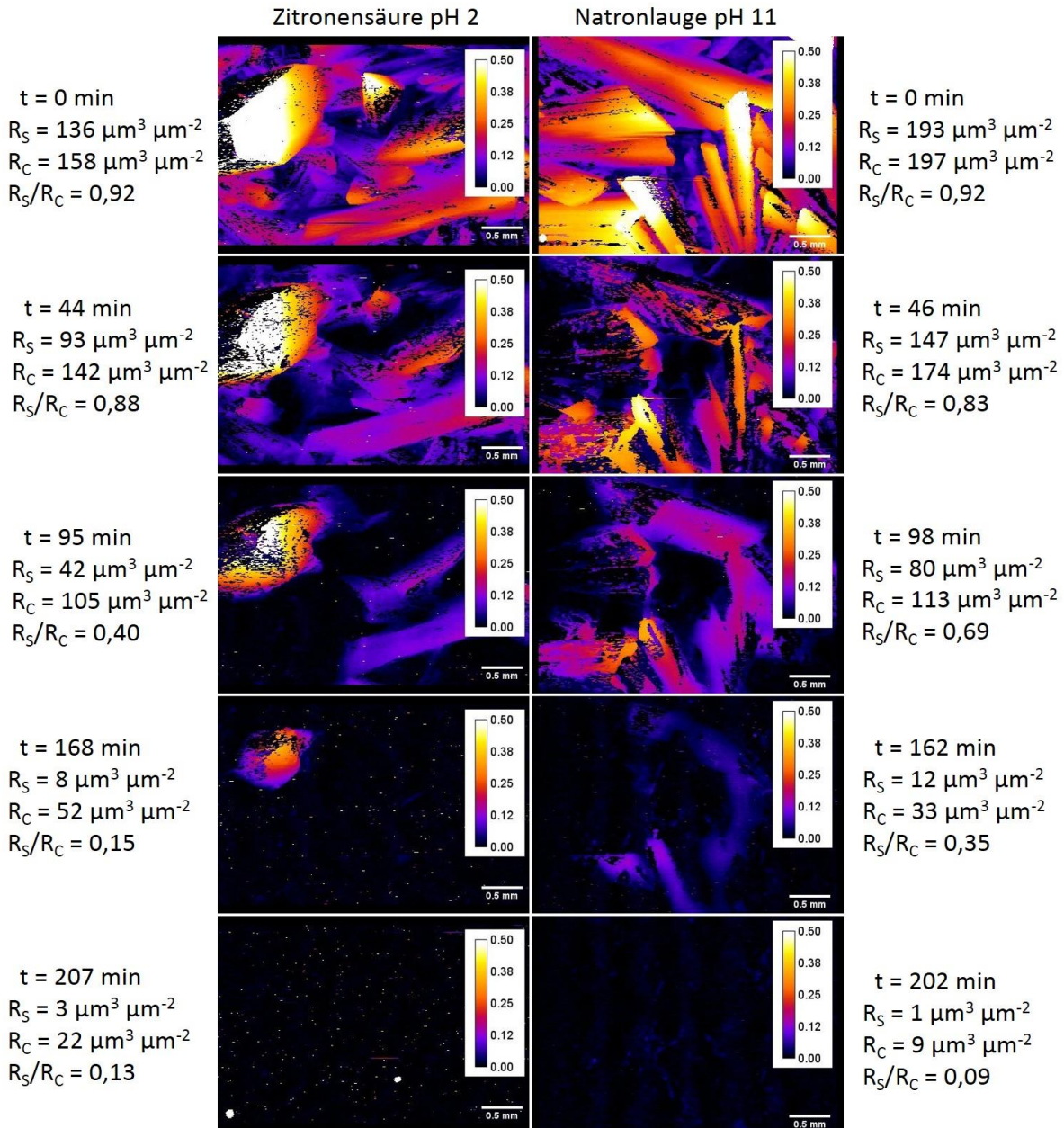


Abbildung 20: Topographische Darstellung der chemischen Reinigung von Calciumsulfatkristallen mit Zitronensäure (links) und Natronlauge (rechts). Die berechneten Werte für R_S und R_C wurden entsprechend Formel 34 korrigiert. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm. Der Skalierungsbalken misst 0,5 mm.

Die Reduktion der anorganischen Deckschicht steht neben der Kristallmorphologie ebenfalls unter dem Einfluss des sogenannten „common ion“ Effekts. Durch die Zirkulation der Reinigungslösung, reicherte sich letztere mit steigender Reinigungszeit immer stärker mit Calcium- und Sulfationen an. Die weitere Rücklösung von Ionen aus der Deckschicht in die Reinigungslösung war mit steigender Calcium- und Sulfatkonzentration verlangsamt (Yuan et al. 2010). Neben der Auswahl der Chemikalie selbst, wirken sich demnach optimale Löslichkeitsbedingungen – z.B. durch die Zugabe frischer Reinigungslösung – effektivitätssteigernd auf die Reinigung aus. Neben den vorgestellten Chemikalien bietet sich Leitungswasser, demineralisiertes Wasser (Nghiem and Cath 2011) oder das produzierte Permeat selbst (Mi and Elimelech 2010, Zhang et al. 2015), als Reinigungslösung an. Im Fall von Calciumsulfat empfiehlt sich vor allem die Verwendung einer Natriumchlorid-Lösung (Marshall and Slusher 1966). Basierend auf dem Debye-Hückle Effekt zeigt CaSO_4 eine verbesserte Löslichkeit bei

erhöhter Ionenstärke - also erhöhter NaCl Konzentration. Nach Peng et al. (2015) gibt es ein Maximum bei einer Ionenstärke von $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ und 20°C . Anschließend sinkt die Löslichkeit wieder entgegen dem Debye-Hückle Effekt mit steigender Temperatur und Ionenstärke. Die Löslichkeit von Calciumsulfat verdreifacht sich dabei auf bis zu $7,5 \text{ g L}^{-1}$.

Neben den bereits erläuterten Faktoren hat die Temperatur ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Reinigungseffektivität. Abhängig vom Löslichkeitsprodukt lassen sich die Kristalle bei hoher oder niedriger Temperatur besser lösen. Calciumsulfat löst sich bei niedrigen Temperaturen besser (He et al. 2009a, Marshall and Slusher 1966, Partridge and White 1929), weshalb die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Bei anderen Scalingschichten kann eine Temperierung der Reinigungslösung vorteilhaft sein (Peng et al. 2015). Die Membrandestillation ermöglicht die Temperierung der Reinigungslösung ohne weiteren apparativen Aufwand und stellt damit eine ebenfalls wichtige Stellgröße dar.

Der Einfluss der verwendeten Reinigungsmittel auf die Hydrophobie der Membran kann in Anhang C eingesehen werden.

Die in diesem Kapitel entwickelte und vorgestellte Methode zur OCT-Datensatzanalyse eignet sich zur Visualisierung und Quantifizierung von Scaling während chemischen Reinigungsvorgängen bei der Membrandestillation und ermöglicht eine kinetische Bewertung des Reinigungsvorgangs. Folgende Aussagen können zusammenfassend getroffen werden:

1. Die OCT-basierten *in situ* Methode wurde erfolgreich zur Bewertung der chemischen Reinigung eingesetzt und gewährte folgende entscheidende Vorteile:
 - a. Die Rücklösung der Salzkristalle auf der Membranoberfläche konnte visuell bestimmt und versuchsbegleitend berechnet werden.
 - b. Eine kinetische Bewertung des Reinigungsvorgangs war demnach möglich.
 - c. Das Erstellen der Membrantopographie zeigte den Einfluss der Kristallmorphologie auf die Reinigungseffektivität, wobei das Oberflächen- zu Volumenverhältnis der Kristalle entscheidend war.
 - d. Durch die Detektion des optimalen Reinigungszeitpunkt können zu frühe oder zu späte Reinigungsvorgänge vermieden werden und die Membran wird ausschließlich für ein optimales Zeitfenster den oft membranschädigenden Chemikalien ausgesetzt.
2. Die Ergebnisse zeigten eine leicht verbesserte Reinigungskinetik bei der Entfernung von Calciumsulfatscaling mit Zitronensäure (pH-Wert = 2) gegenüber Natronlauge (pH-Wert = 11). Die Zitronensäure generierte zu einem früheren Zeitpunkt eine größere Fläche an freier Membran. Bei dieser Betrachtung müssen jedoch folgende Punkte beachtet werden:
 - a. Die Morphologie der Deckschichten unterschied sich deutlich in der Größe der Calciumsulfatkristalle. Die Kristallgröße wirkt sich maßgeblich auf die Reinigungskinetik aus. Größere Kristalle benötigen aufgrund des reduzierten Oberflächen- zu Volumenverhältnis mehr Zeit zur Rücklösung.
 - b. Basierend auf der durchgeführten Literaturrecherche bieten sich weitere Chemikalien zur Reinigung von Calciumsulfatscaling an. Neben EDTA oder einer Natriumchloridlösung kann das produzierte Permeat effektiv und chemikalienfrei eingesetzt werden.

4.2. Einfluss von verschiedenen Prozessparametern auf die Bildung von Scaling

In dem hier beschriebenen Kapitel sollen verschiedene Prozessparameter variiert und deren Einfluss auf die Bildung von Scaling untersucht werden. Folgende Parameter stehen im Mittelpunkt der Untersuchung (siehe auch Tabelle 3):

- Temperatur im Verdampferkanal
- Speisewassermatrix
- Konfiguration
- Permeatstrom

Für die Versuchsreihen wurde die vollautomatisierte Testanlage mit den in Kapitel 3.1 beschriebenen Einstellungen verwendet. Bei den Experimenten mit dem konzentrierten Ostseewasser wurde das Speisewasser im Kreislauf gefahren und das produzierte Permeat in den Speisewassertank zurückgeführt. Für die Experimente mit dem Karlsruher Leitungswasser wurde das Speisewasser kontinuierlich mit frischem Leitungswasser, das zuvor mit der entsprechenden Menge an NaCl versetzt wurde, ausgetauscht. Die hydraulische Verweilzeit im Speisewassertank betrug dabei 12 Stunden. Das produzierte Permeat wurde dem Prozess entzogen.

Die berechneten Scalingparameter wurden, wie in der Membranforschung üblich, gegen das akkumulierte Permeatvolumen V_C und nicht gegen die Zeit aufgetragen. Damit war eine versuchsübergreifende Vergleichbarkeit der durchgeführten Experimente gewährleistet.

4.2.1 Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Scaling

Eine der wichtigsten Stellgrößen beim Betrieb der Membrandestillation ist die Temperatur. Durch eine hohe Temperaturdifferenz zwischen den Membrangrenzflächen wird ein Dampfpartialdruckgradient aufgebaut, der als Triebkraft fungiert und damit die Produktivität des Prozesses beschreibt (siehe Kapitel 2.1.3). Neben den hohen Energiekosten gilt die Bildung von Scaling als limitierender Faktor, der die Temperatur vor allem im Verdampferkanal begrenzt und nicht ins Unermessliche steigen lässt.

Aus der Literatur ist der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit der Salze und damit auf die Bildung von Scaling allgemein bekannt (Potter et al. 1977, Tilden and Shenstone 1884, Waldeck et al. 1932). Die Löslichkeit der Salze variiert über das bei der MD verwendete Temperaturspektrum und wird, abhängig von der gewählten Einstellung, erhöht oder verringert. Während Natriumchlorid bei höherer Temperatur eine bessere Löslichkeit zeigt (Potter et al. 1977), sinkt beispielsweise die Löslichkeit von Calciumcarbonat (Brecevic and Nielsen 1989, Weyl 1959), Calciumphosphat und Magnesiumhydroxid (Mullin 2001, Warsinger et al. 2015). Dabei ist die reduzierte Löslichkeit bei erhöhter Temperatur typisch für alkalische Salze (Morel and Hering 1993) und soll im nachfolgenden Kapitel dazu genutzt werden, den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von Scaling anhand der entwickelten Scalingparameter quantifizierbar zu machen.

Aufgrund der hohen Carbonatkonzentration (322 mg L⁻¹ Hydrogencarbonat, 14,8°dH (Stadtwerke Karlsruhe 2018)) wurde für diese Experimente Leitungswasser aus Karlsruhe verwendet und mit Natriumchlorid auf eine Leitfähigkeit von 140 mS cm⁻¹ eingestellt. Zur Untersuchung wurde ein niedrigeres Temperaturniveau von 60°C und ein höheres Temperaturniveau von 76°C im Verdampferkanal der DCMD-Konfiguration gewählt. Um in beiden Versuchen einen $J_P = 12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ zu gewährleisten wurde die Temperatur im Kondensatorkanal entsprechend angepasst. Folglich ergaben sich die Temperaturprofile zu 60/42°C und 76/64°C.

In Abbildung 21 sind die berechneten Scalingparameter und der Permeatstrom für Karlsruher Leitungswasser bei den gewählten Temperaturprofilen aufgetragen. Die Kurvenverläufe werden nachfolgenden beschrieben und anschließend miteinander verglichen.

Speisewassertemperatur 60°C:

Bei einer Speisewassertemperatur von 60°C brach J_P bei einem akkumulierten Permeatvolumen von 400 L m⁻² ein. Die vorangegangene Reduktion von J_P bei $V_C = 100$ L m⁻² ist auf ein Pumpenausfall beim Austausch des Speisewassers zurückzuführen. Es wurde kein frisches Leitungswasser in den Vorlagebehälter gepumpt, weshalb sich das Speisewasser stark konzentrierte (200 mS cm⁻¹). Durch die erhöhte Salzkonzentration verringerte sich die Dampfdruckdifferenz zwischen den Membrangrenzflächen und der Permeatstrom nahm in Abhängigkeit von der Salzkonzentration ab (Guan et al. 2015, Li et al. 2015, Yun et al. 2006). Eine anschließende Rückverdünnung des Speisewassers auf den Ausgangswert führte zu einer Regeneration von J_P und bestätigte damit die Annahme der konzentrationsabhängigen Permeatstromreduktion. Während J_P sank, stiegen die Werte für R_S ab einem akkumulierten Permeatvolumen von $V_C = 400$ L m⁻² spiegelbildlich an. Dabei war ein positionsabhängiger Unterschied festzustellen (B). Der höchste Anstieg von R_S war auf Position I zu erkennen, während die schwächste Zunahme auf Position III detektiert wurde. Die Zunahme des Bedeckungsgrades (R_C/R_S , Abbildungsabschnitt (D)) verlief identisch zu R_S und zeigte denselben positionsabhängigen Trend. Am Ende des Versuchs waren 60% von Position I bedeckt. Position II zeigte einen Bedeckungsgrad von 40%, während Position III zu 20% bedeckt war. Die Werte für R_C (C) blieben hingegen auf einem ähnlichen Niveau zwischen 7,5 – 10 $\mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$, wobei ein leicht ansteigender Trend ab $V_C = 1000$ L m⁻² zu erkennen war. R_C indizierte damit eine gleichmäßige und flächige Morphologie der Deckschicht.

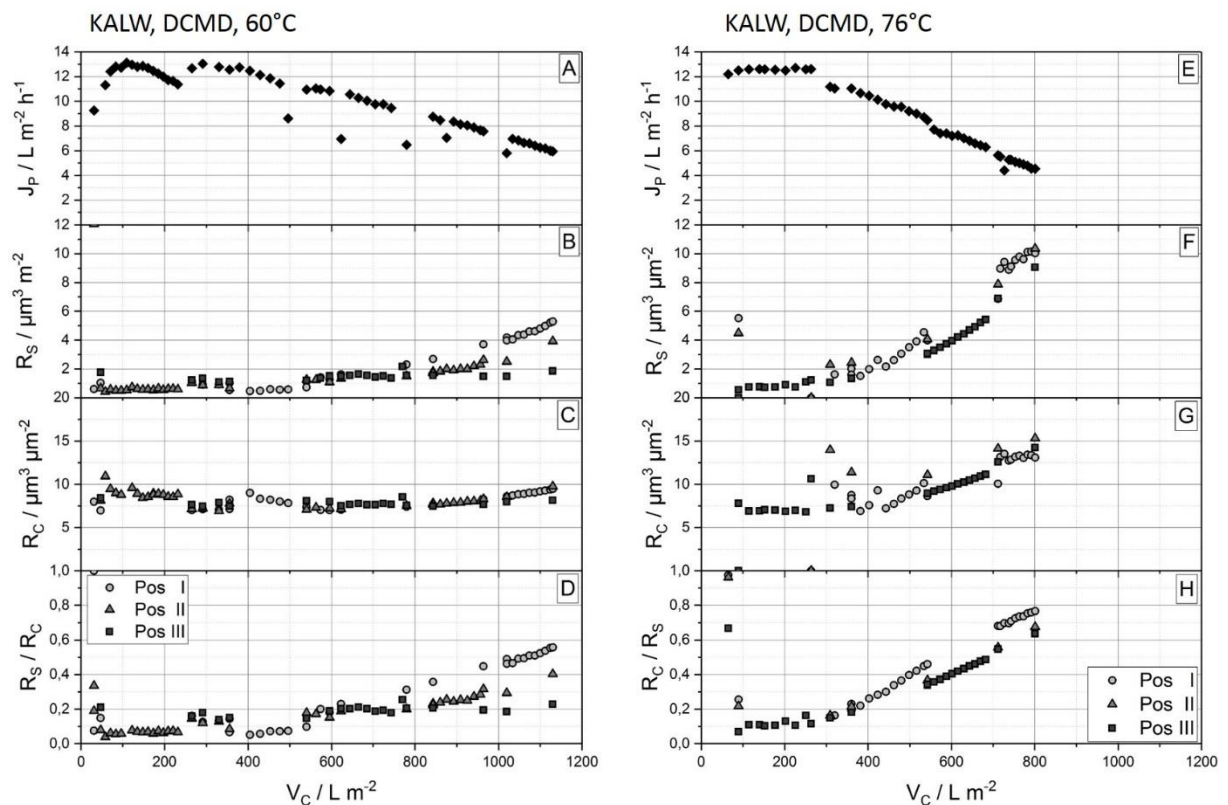


Abbildung 21: Darstellung der Scalingparameter für KALW, DCMD, 60°C (A-D) und KALW, DCMD, 76°C (E-H).

Die in Abbildung 22 dargestellte topographische Darstellung der Membranoberfläche bei 60°C ermöglicht einen visuellen Abgleich der gebildeten Scalingschicht. Kleine, lokale Erhebungen auf der Membranoberfläche illustrieren einzelne Salzkristalle, die eine Bedeckung der Membran verursachten und auf den einzelnen Positionen unterschiedlich stark ausfiel. Während auf Position I das Scaling am gleichmäßigsten zunahm und letzteres am Ende des Versuches den größten Anteil der Membranfläche bedeckte, waren auf Position II nur stellenweise Salzkristalle zu erkennen. Auf Position III hatte sich

nahezu kein Scaling gebildet. Die Befunde, die aus der Berechnung der objektiven Scalingparameter gezogen werden konnten, deckten sich mit den visuellen Beobachtungen aus den Membrantopographien. Die Analyse der Topographie verdeutlichte vor allem das punktuelle Wachstum der Kristalle.

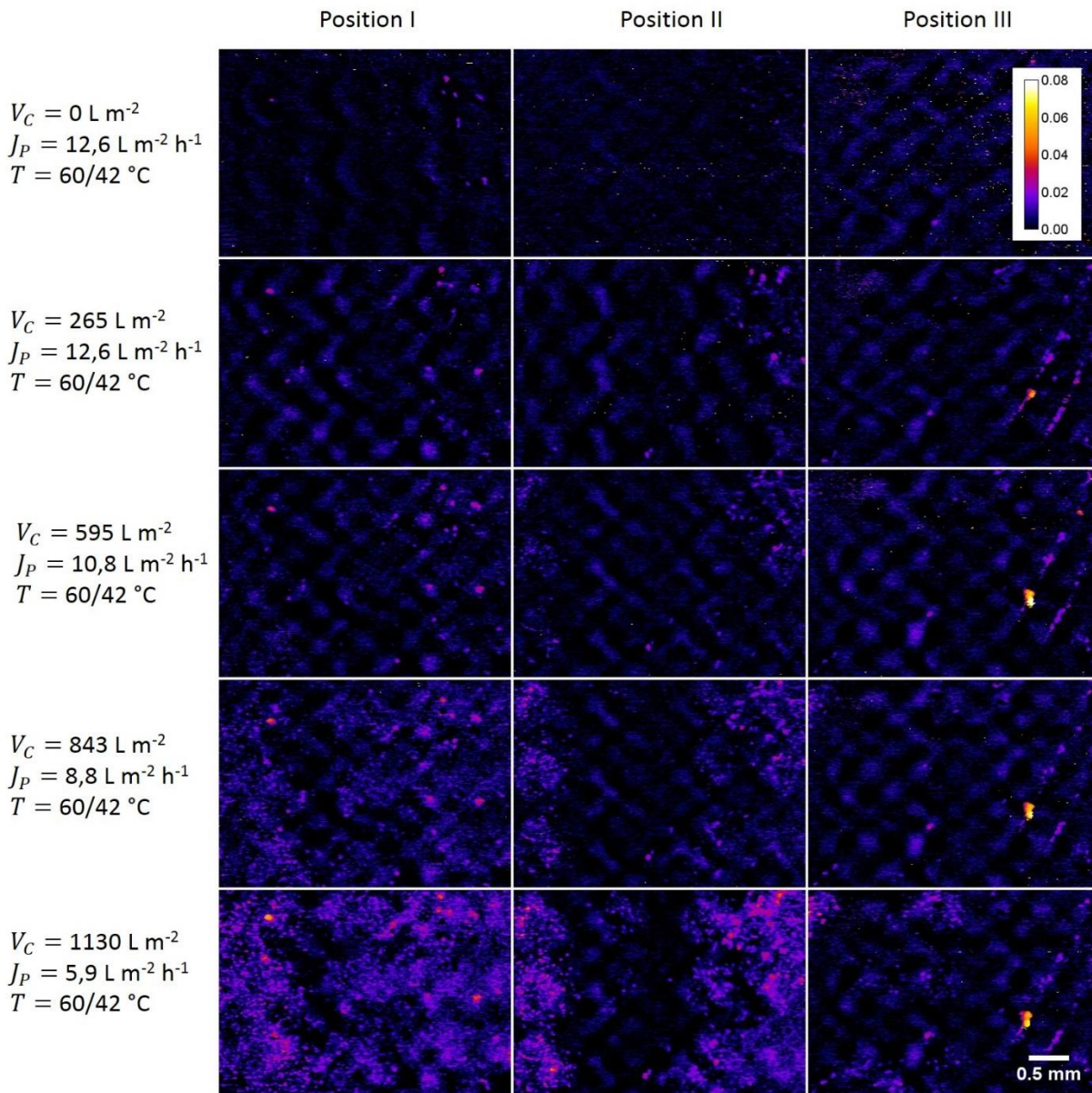


Abbildung 22: Topographische Darstellung der Membranoberfläche für KALW, DCMD, 60°C der Positionen I, II und III. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt.

Speisewassertemperatur 76°C:

Der Permeatstrom J_P blieb bis zu einem akkumulierten Permeatvolumen von 300 L m^{-2} stabil bei $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und fiel anschließend linear auf $4 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei $V_C = 800 \text{ L m}^{-2}$ ab (Abbildung 21 E). Die Werte für R_S nahmen ab einem akkumulierten Permeatvolumen von 300 L m^{-2} spiegelbildlich zu und berechneten sich am Ende des Versuches zu $10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ (F). Der Unterschied zwischen den einzelnen Positionen war hierbei marginal. Auch die Werte für R_C stiegen ab $V_C = 400 \text{ L m}^{-2}$ deutlich von $6 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ auf $15 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ an (G). Dieses Verhalten konnte ebenfalls im Bedeckungsgrad der Membran festgestellt werden. R_C/R_S wuchs von anfänglichen 10% auf 80% auf Position I an. Hier waren leichte positionsabhängige Unterschiede in der Membranbedeckung zu erkennen, die sich

mit den durchgeführten Ergebnissen bei 60/42°C deckten. Position I repräsentierte die höchste Bedeckungsrate, welche sukzessive über Position II bis hin zu Position III abnahm.

Die Bewertung des Scalingwachstums durch die topographische Darstellung der Membranoberfläche (Abbildung 23) veranschaulichte deutliche Artefakte auf Position I und II. Diese waren zu Beginn des Versuches auf Luftblasen, die sich an den jeweiligen Positionen angehaftet hatten, zurückzuführen. Die typisch runden Formen ließen eindeutig auf Luftblasen schließen, die sich mit steigender Betriebszeit ablösten. Während sich im weiteren Verlauf auf Position I ein Störsignal an der Glasscheibe der FKZ bildete, wurde auf Position II eine Kristallplatte aufgespült. Diese stammte aus den Schläuchen der Anlage. Beim Anfahren der Anlage lösten sich die Kristallplättchen teilweise ab und wurden mit dem Speisewasser in die FKZ gespült. Aufgrund dessen ergaben sich lediglich auf Position III belastbare Daten für den Temperaturvergleich bei der DCMD von KALW.

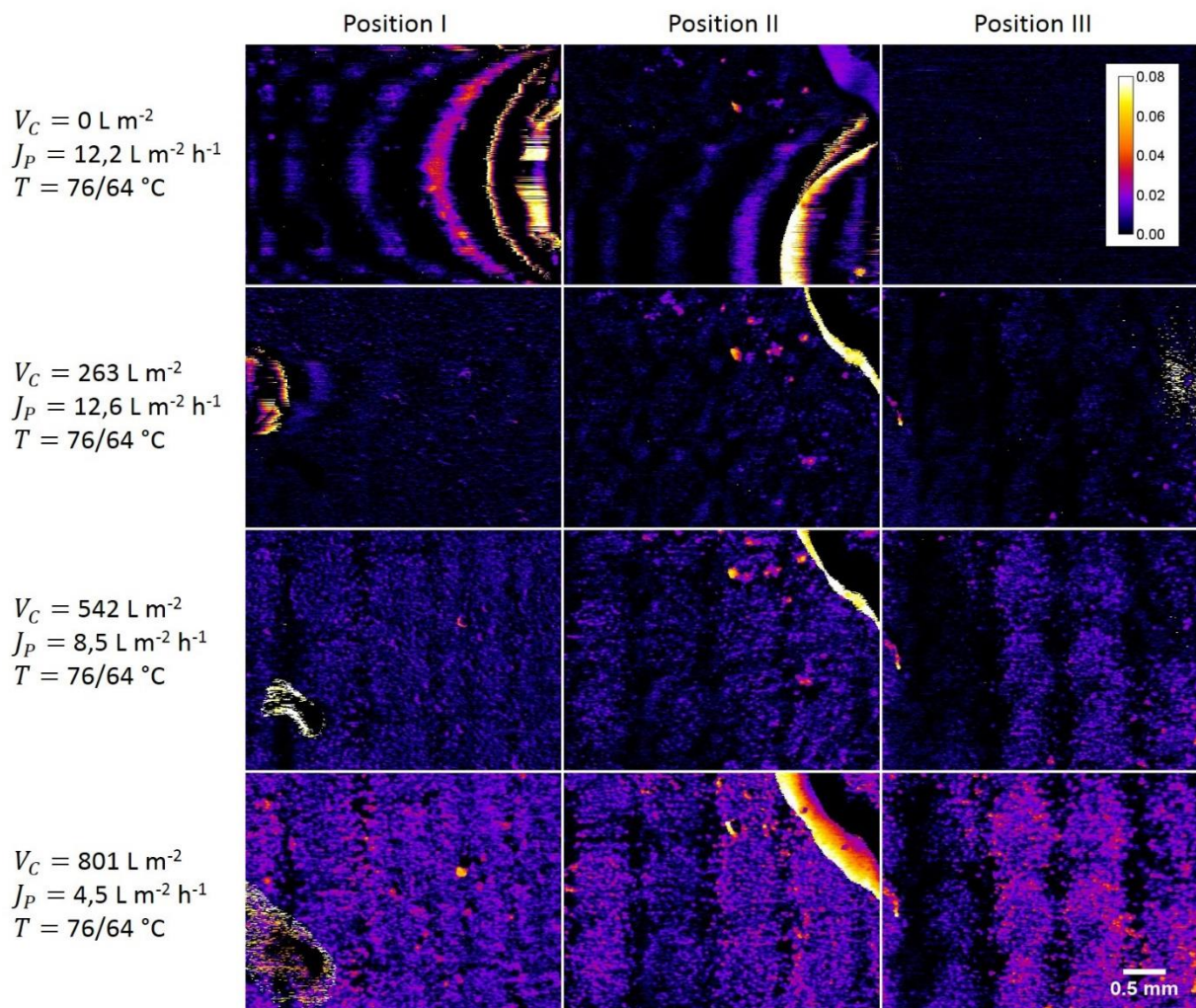


Abbildung 23: Topographische Darstellung der Membranoberfläche für KALW, DCMD, 76°C der Positionen I, II und III. Die Artefakte auf Position I und II zu Beginn sind auf Luftblasen zurückzuführen, während sich auf Position II dauerhaft eine große Kristallplatte aufgespült hatte. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt.

Trotz der Artefakte konnte die topographische Darstellung der Membranoberfläche zur visuellen Beschreibung der Scalingentwicklung verwendet werden. Während sich am Anfang nur vereinzelt Salzkristalle auf der Membran ablagerten, nahm die Bedeckung im Laufe des Experiments auf allen Positionen deutlich zu. Bei $V_C = 542 \text{ L m}^{-2}$ konnte bereits großflächig Scaling auf der Membran

detektiert werden, das bis zum Versuchsende nochmals deutlich zunahm. Nach Versuchsabbruch war Position I am stärksten mit Scaling bedeckt, während die Positionen II und III ähnliche Bedeckungsraten zeigten. Die Salzkristalle wuchsen punktuell und turmartig und bedeckten in Summe große Teile der Membran.

Um das Scalingverhalten beider Versuchsläufe besser miteinander vergleichen zu können, wurden die Scalingparameter einer jeweils ausgewählten Position beider Temperaturniveaus in Abbildung 24 dargestellt. Für den Versuchslauf bei 60/42°C wurde Position I aufgrund der gleichmäßigen und stärksten Bedeckung von Scaling ausgewählt, während Position III den Versuchslauf bei 76/64°C repräsentieren sollte. Die Berechnung der Gradienten k erfolgte für einen ausgewählten Wertebereich. Dieser lag für 60°C bei $V_C > 500 \text{ L m}^{-2}$ und für 76°C bei $542 \text{ L m}^{-2} < V_C < 682 \text{ L m}^{-2}$. Die Auswahl repräsentierte den Wertebereich, in dem die Bildung von Scaling primär stattfand und ein deutlicher Anstieg der Parameter zu erkennen war.

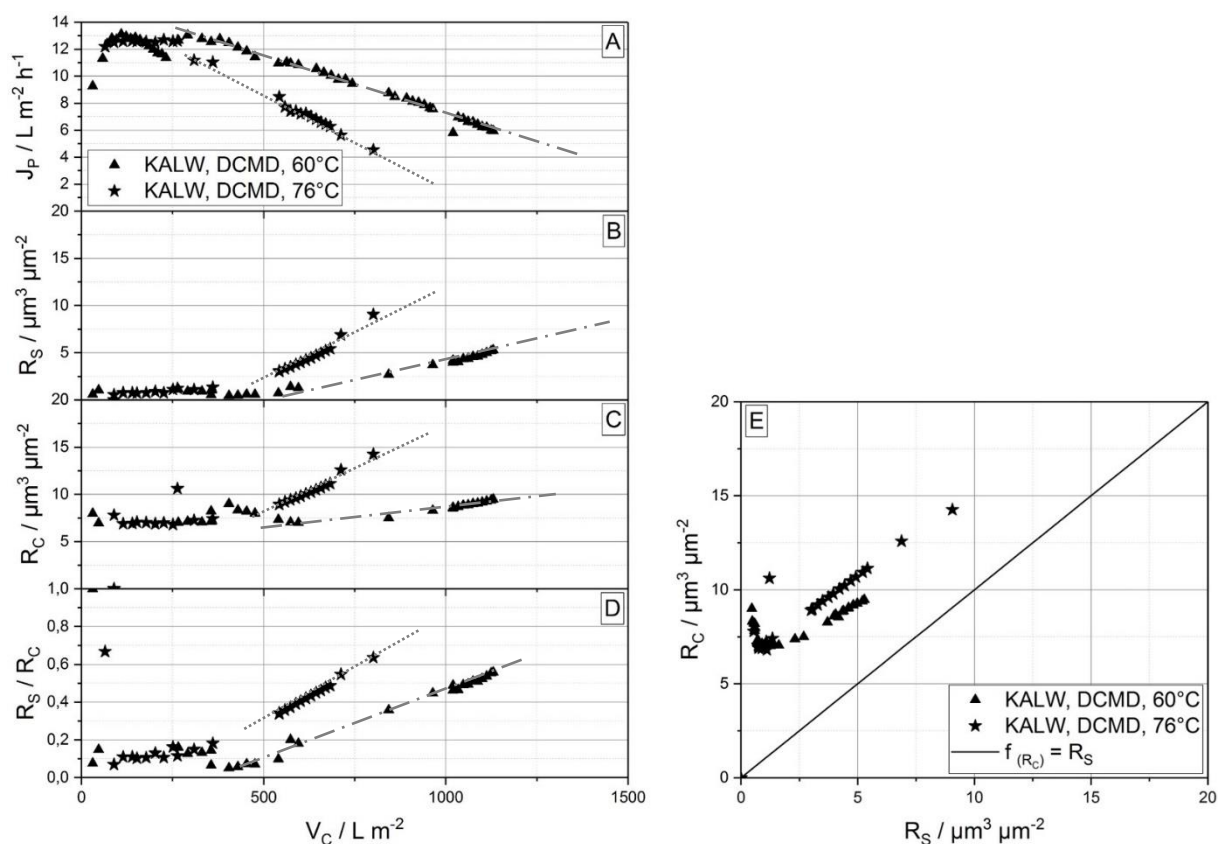


Abbildung 24: Vergleichende Darstellung der Scalingparameter für KALW, DCMD, 60°C (Position I) und KALW, DCMD, 76°C (Position III). Als Funktionslinien angedeutet sind die linearen Fits für einen ausgewählten Wertebereich.

Bereits bei der Darstellung von J_P (A) wurde ersichtlich, dass eine erhöhte Temperatur im Speisewasser zu einer stärkeren Reduktion des Permeatstroms führt. Während bei 76°C der Permeatstrom bereits nach einem akkumulierten Permeatvolumen von 300 L m^{-2} abnahm, blieben die Werte von J_P bei 60°C bis $V_C = 400 \text{ L m}^{-2}$ nahezu konstant. Anschließend fiel der Permeatstrom in beiden Experimenten linear ab, wobei die Steigungsgradienten deutlich differierten. Bei 60°C betrug $k_{J_P} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ und lag damit deutlich niedriger als bei 76°C ($k_{J_P} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Dieser temperaturabhängige Trend war ebenfalls bei den aufgetragenen Scalingparametern erkennbar. Die Werte für R_S stiegen bei 76°C deutlich früher und steiler ($k_{R_S} = 1,7 \cdot 10^{-5}$) als bei 60°C ($k_{R_S} = 7,0 \cdot 10^{-6}$) an (B). Ein ähnlicher Trend war für R_C zu erkennen (C). Während sich die Steigung bei

60°C zu $4,0 \cdot 10^{-6}$ berechnen ließ, lag sie für 76°C mit $1,6 \cdot 10^{-5}$ deutlich höher. Auch die Bedeckung (D) nahm bei 76°C mit $k_B = 1,1 \text{ m}^{-1}$ deutlich stärker zu als bei 60°C ($k_B = 0,6 \text{ m}^{-1}$).

Durch die Berechnung der Parameter wurde nachgewiesen, dass das hier detektierte Scaling bei einer Speisewassertemperatur von 76°C etwa doppelt so stark zunahm, als bei 60°C.

Die in Abbildung 24 E dargestellte Auftragung von R_C gegen R_S illustriert ebenfalls den Verlauf der Scalingbildung und ermöglicht eine objektive Aussage über die Morphologie der gewachsenen Salzkristalle. Bei der Interpretation gilt: wachsen die Kristalle flächig, stagnieren¹ die Werte für R_C bei simultaner Zunahme von R_S . Damit zeigen die Datenpunkte einen horizontalen Verlauf und approximieren stark an die Winkelhalbierende $f_{(R_S)} = R_C$. Dies wird durch einen niedrigen $k_{\frac{R_C}{R_S}}$ signalisiert. Wachsen die Kristalle hingegen punktuell und turmartig, nimmt R_C mit steigendem R_S zu ($k_{\frac{R_C}{R_S}}$ ist entsprechend groß). Die Datenpunkte verlaufen parallel zur Winkelhalbierenden und approximieren nur leicht an $f_{(R_S)} = R_C$. Beide Datenreihen der vorliegenden Experimente verliefen parallel zur Winkelhalbierenden und charakterisierten das Scaling als punktuell. Aufgrund der leicht geringeren Steigung bei 60°C ($k_{\frac{R_C}{R_S}} = 0,75$), wurde das Kristallwachstum zwar als punktuell, jedoch im Vergleich zur Morphologie bei einer Speisewassertemperatur von 76°C ($k_{\frac{R_C}{R_S}} = 0,90$) als etwas gleichmäßiger und ebenmäßiger eingestuft. Die Topographien (Abbildung 22 und Abbildung 23) beider Experimente verdeutlichen ein punktuell-kristallwachstum, bei dem einzelne lokale Erhebungen zu erkennen sind. Bei 76°C ist eine größere Anzahl an höheren Kristallanhäufungen zu erkennen, während bei 60°C weniger und tiefere Erhebungen detektiert wurden. Diese Beobachtungen stützen damit die parametrisierte Auswertung der Kristallmorphologie.

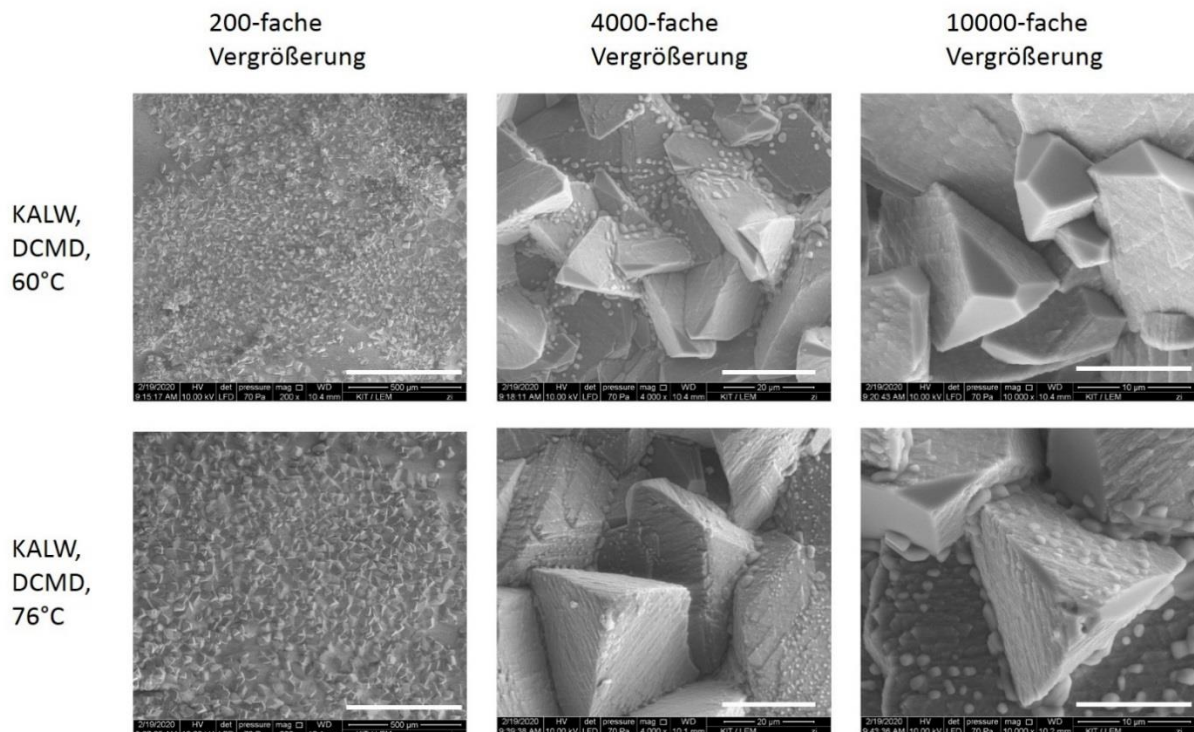


Abbildung 25: ESEM-Aufnahmen der Membranen am Ende der Versuchsreihen von KALW, DCMD, 60°C und KALW, DCMD, 76°C. Dargestellt sind drei verschiedene Vergrößerungsstufen. Die eingezeichneten Skalierbalken zeigen 500 µm bei 200-facher Vergrößerung, 20 µm bei 4000-facher Vergrößerung und 10 µm bei 10000-facher Vergrößerung an.

¹ Die Werte für R_C können in diesem Fall auch leicht ansteigen.

Die Aufnahmen der am Ende der Versuchsreihen durchgeführten ESEM-Untersuchung sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Deckschicht von KALW, DCMD, 60°C bestand zu 84% aus Anorganik, während sich der Anteil bei 76°C zu 88% bestimmen ließ. Eine genaue Zusammensetzung der Deckschicht kann Anhang B entnommen werden. Die Kristallform war in beiden Versuchsreihen ähnlich und repräsentierte wiederholende Dreiecksformen. Die bei den höheren Vergrößerungen auffallend hellen Punkte auf den Kristallen, bestanden aus reinem Natriumchlorid (EDX) und stammten von Speisewasserrückständen, die nach der Entnahme der Membran aus der FKZ auf ersterer getrocknet waren. Das Wachstum dieser Kristalle wurde demnach auf eine prozessbedingte post-experimentelle Veränderung zurückgeführt. Der Vergleich der Aufnahmen illustriert ebenfalls ein größeres (Mono-) Kristallwachstum bei erhöhter Temperatur (Vergleich: (Badiozamani et al. 1977)), was den Kurvenverlauf in Abbildung 24 E und die Gradientenberechnung von $\frac{k_{RC}}{R_S}$ erklärte. Die

anschließende EDX-Untersuchung in Kombination mit der Einkristalldiffraktometrie analysierte Calcit als Hauptkomponente der Deckschicht. Calcit gilt als nicht porös, erhöht folglich den hydraulischen Widerstand und verursacht einen starken Rückgang der Permeabilität bei MD-Prozessen (Gryta 2008a).

Durch die Deckschichtanalyse konnte der temperaturabhängige Unterschied der gebildeten Scalingschichten klar auf die Bildung von Calcit zurückgeführt werden. Carbonate, speziell Calcit, neigen zu einem verstärkten Ausfall bei erhöhten Betriebstemperaturen (Bertram et al. 1991, Plummer and Busenberg 1982) und führten zur schnelleren (Stamatakis et al. 2005) und stärkeren Bildung von Scaling bei 76°C. Calcit bildet dabei eine nicht poröse Deckschicht bei der Membrandestillation (Gryta 2008a). Die Kristallgröße ist ebenfalls temperaturabhängig und steigt mit wachsender Temperatur (Badiozamani et al. 1977). Die Induktionszeit (Zeit bis sich das erste Scaling bildet) wird bei erhöhter Temperatur verkürzt (Warsinger et al. 2017) und ist neben der Temperatur von weiteren Faktoren abhängig (Gloede and Melin 2008). So nehmen die Konzentration (Nielsen 1964), die Vermischung, die Viskosität und andere, in der Lösung vorhandene Ionen (Mullin 2001) Einfluss.

Beide Versuchsdurchläufe zeigten positionsabhängige Unterschiede im Bedeckungsgrad der Membran und der Menge an vorhandenem Scaling. Position I war in beiden Fällen am stärksten bedeckt. Auf Position II wurde weniger Scaling detektiert, während auf Position III die geringste Menge an Salzkristallen nachgewiesen wurde. Bei RO- oder NF-Anlagen tritt Scaling vornehmlich am Modulende auf, da hier das Speisewasser am konzentriertesten ist und Übersättigungsgrenzen erreicht werden (Ghafour 2003, Lee et al. 1999, Radu et al. 2014). Bei der Membrandestillation nimmt neben der Konzentration vor allem die Temperatur einen maßgeblichen Einfluss auf das Scalingverhalten. Der Temperaturverlust über das Membranmodul ist enorm und auch der Permeatstrom sinkt am Ende des Moduls deutlich ab (Ali et al. 2016). In der vorliegenden Studie wurde eine kurze FKZ verwendet, in der ein Temperaturgefälle von 60°C auf 56°C und 76°C auf 73°C nachgewiesen wurde. Durch den hohen Einfluss der Temperatur auf das Löslichkeitsverhalten von Carbonat (Bertram et al. 1991, Plummer and Busenberg 1982), fallen Carbonate damit favorisiert am Anfang des MD-Moduls aus (Warsinger et al. 2017). Zusätzlich führt die erhöhte Temperatur am Einlauf der FKZ zur Ausgasung von CO₂, wodurch die Löslichkeit von Carbonat zusätzlich verringert wird (Johnston and Williamson 1916, Revelle 1934). Aufgrund der kleinen FKZ, hatte die Konzentrationssteigerung über die Längen der FKZ in der vorliegenden Arbeit eine nur untergeordnete Rolle und wurde nicht nachgewiesen. In realen Modulen mit größerer Länge, kann sich dieses Verhältnis verschieben, sodass die Bildung von Scaling auch am Ende des Moduls auftritt. Tun et al. (2005) detektierte beispielsweise größere Calciumsulfatkristalle am Ende eines 10 cm langen MD-Moduls, als an dessen Anfang.

Zusammenfassend stellte sich die Bildung von Scaling als signifikant temperaturabhängig dar. Durch die Anwendung des dauerhaften *in situ* Monitorings und der daraus resultierenden Quantifizierung der anorganischen Deckschicht, konnten die in der Literatur beschriebenen temperaturabhängigen Unterschiede im Scalingwachstum von Calcit bestätigt und dabei nicht invasiv und versuchsbegleitend detektiert werden. Die Berechnung der Scalingparameter erlaubte eine quantitative Bestimmung des Scalings auf der Membranoberfläche, wodurch die Berechnung von Wachstumsgradienten ermöglicht wurde. Die Wachstumsrate von Calcit lag bei dem Temperaturprofil von 76°C/64°C etwa doppelt so hoch wie bei 60°C/42°C. Auch eine morphologische Bewertung der Deckschicht war durch die parametrisierte Quantifizierung versuchsbegleitend möglich. Die Behandlung von Karlsruher Leitungswasser führte in beiden Experimenten zu einem punktuellen und turmförmigen Wachstum der Kristalle. Eine erhöhte speisewasserseitige Prozesstemperatur bedingte dabei die schnellere Bildung von größeren Calcit-Kristallen. Die Ergebnisse zeigten ebenfalls, dass der Bedeckungsgrad ausschlaggebend für die Reduktion von J_p war. Je mehr Membranfläche mit Scaling bedeckt war, desto stärker die detektierte Abnahme von J_p . Damit konnte eindeutig der Zusammenhang zwischen Temperatur und Scalingbildung für Karlsruher Leitungswasser festgestellt werden, welcher einen deutlichen Effizienzverlust der MD zur Folge hatte und den Bedeckungsgrad als prozesslimitierenden Faktor vermuten ließ.

4.2.2 Einfluss der Speisewassermatrix auf die Bildung von Scaling

Um den Einfluss der Speisewassermatrix auf die Bildung von Scaling bei der Membrandestillation zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Wässer unter identischen Voraussetzungen im DCMD-Aufbau behandelt und deren Scalingbildung anschließend verglichen. In Abbildung 26 sind J_P und die berechneten Scalingparameter für Karlsruher Leitungswasser bei 60/42°C (A-D) sowie für konzentriertes Ostseewasser bei 60/45°C (E-H) aufgetragen. Da die Ergebnisse von KALW, DCMD, 60°C im vorangegangenen Kapitel 4.2.1 bereits beschrieben wurden, wird an dieser Stelle auf eine erneute Beschreibung verzichtet und auf die entsprechende Textstelle verwiesen.

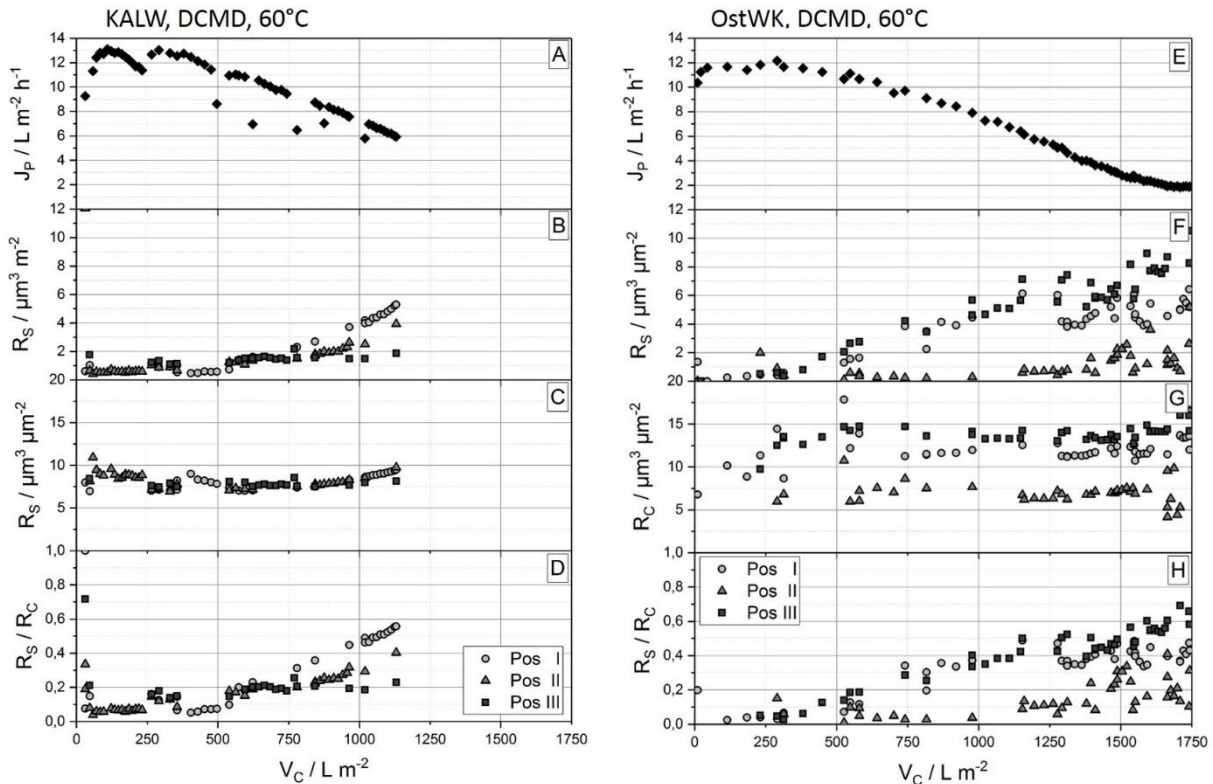


Abbildung 26: Darstellung der Scalingparameter für KALW, DCMD, 60°C (A-D) und OstWK, DCMD, 60°C (E-H).

Bei der Behandlung von konzentriertem Ostseewasser verlief der Permeatstrom (E) zunächst stabil bei $12 \text{ L m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Ab einem akkumulierten Permeatvolumen von etwa 500 L m^{-2} fiel J_P kontinuierlich auf $2 \text{ L m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ($V_C = 1744 \text{ L m}^{-2}$) ab. Spiegelbildlich dazu stiegen die Werte für R_S (F) mit zunehmendem V_C an und zeigten positionsabhängige Unterschiede. Ab $V_C = 350 \text{ L m}^{-2}$ nahmen die R_S -Werte für Position III von anfänglich $0 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ auf $11 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ zu. Auf Position I stiegen die Werte im identischen Zeitraum auf $6 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$, während für Position II nur eine marginale Veränderung der R_S -Werte von 0 auf $2 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ festzustellen war. Dieser positionsabhängige Unterschied zeigte sich auch in den berechneten Werten für R_C (G). Zwar blieben die Werte mit steigendem V_C konstant, lagen jedoch auf unterschiedlichen Niveaus. Während sich die R_S -Werte auf Position III durchgängig zu $15 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ berechnen ließen, beliefen sich die Werte für Position I auf $12 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ und für Position II auf $6,5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$. Der Verlauf der R_S -Werte indizierte eine gleichmäßige und flächige Morphologie der Deckschicht im Allgemeinen, wobei auf Position II kaum Scaling detektiert wurde. Dies wurde durch die Darstellung von R_S/R_C (H) bestätigt. Während auf Position II ein nur geringer Anstieg des Bedeckungsgrades von etwa 5% auf 20% detektiert wurde, stieg die Bedeckung auf Position III auf bis zu 70% bei Versuchsende. Position I war am Ende des Experiments zu 45% bedeckt.

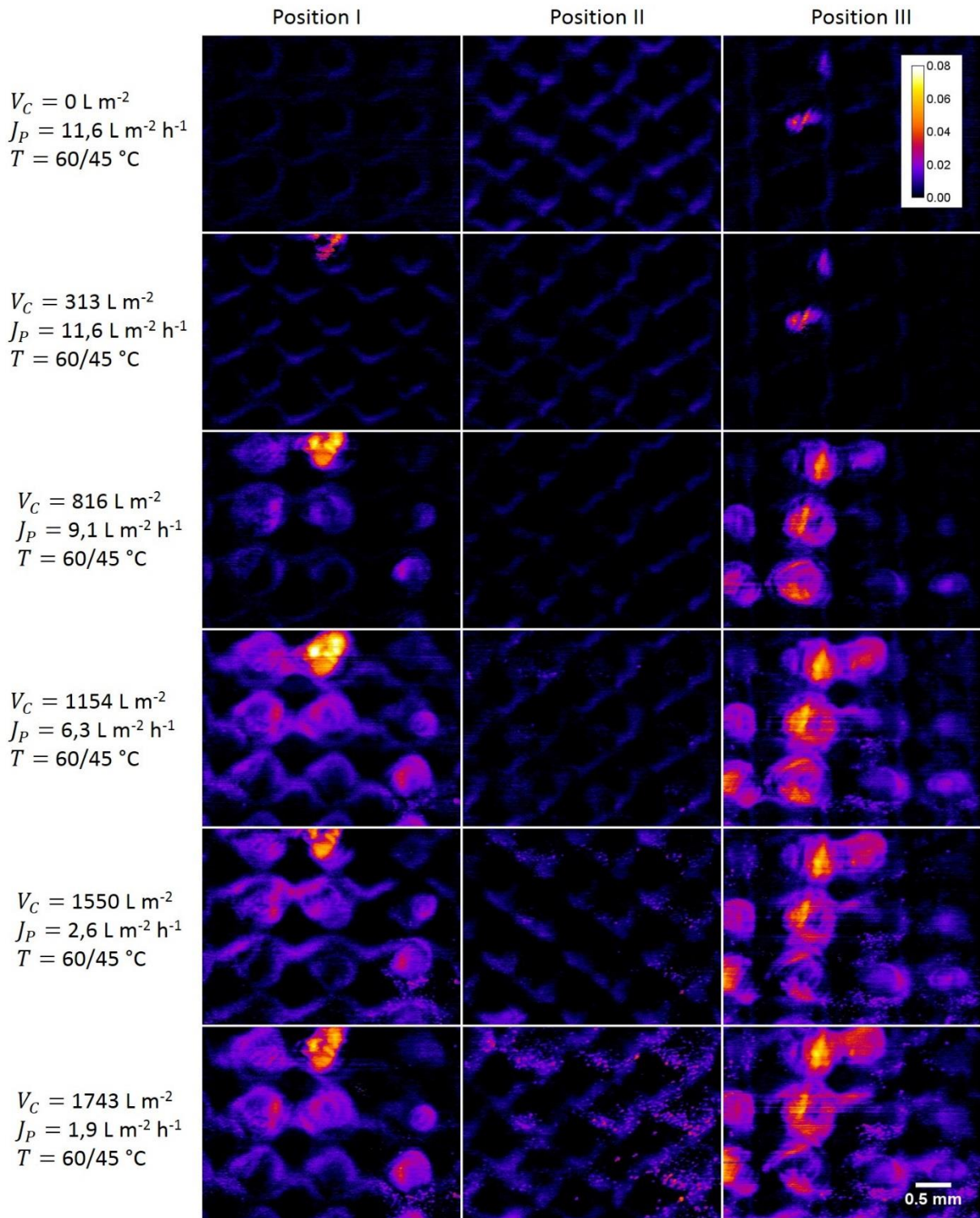


Abbildung 27: Topographische Darstellung der Membranoberfläche für OstWK, DCMD, 60°C der Positionen I, II und III. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt.

Die topographische Darstellung der Membranoberfläche aus Abbildung 27 verdeutlicht das unterschiedliche Wachstum von Scaling auf den betrachteten Positionen. Während sich auf Position II nahezu kein Scaling auf der Membran gebildet hatte, wuchsen die Kristalle auf den Positionen I und III sehr regelmäßig mit zunehmender Versuchslaufzeit. Zum Versuchsstart $V_C = 0 \text{ L m}^{-2}$ hatten sich auf Position III bereits erste Ablagerungen gebildet. Diese wurden beim Anfahren des Experiments aus

4. Ergebnisse und Diskussion

Anlagenteilen auf die Membran gespült. Dort lagerten sich die Kristallstücke auf der Membran ab und wurden mittels OCT detektiert. Aufgrund der regelmäßigen Scalingbildung auf Position III bei $V_C = 816 \text{ L m}^{-2}$, wurde ausgeschlossen, dass die Ablagerungen als Initiationskeime fungieren. Am Ende des Experiments war Position III großflächig mit Scaling bedeckt. Dies deckte sich mit dem berechneten Bedeckungsgrad von 70%. Ein ähnlicher Verlauf war auf Position I zu erkennen. Während beim Versuchsstart eine saubere Membran detektiert wurde, waren bereits erste Ablagerungen bei einem akkumulierten Permeatvolumen von 313 L m^{-2} sichtbar. Im weiteren Versuchsverlauf wuchs das Scaling gleichmäßig und verbreitete sich flächig, bis am Ende des Experiments Großteile der Membran bedeckt waren. Auf Position II war hingegen deutlich zu erkennen, dass es erst am Ende der Versuchslaufzeit zu einer vereinzelt Bildung von punktuellen Scaling auf der Membranoberfläche kam. Die topographische Darstellung der Membranoberfläche ermöglichte keine Verifizierung einzelner Salzkristalle auf der Membran (Ausnahme Position II). Die Deckschicht wurde als eine gleichmäßige zusammenhängende Fläche ähnlicher Höhe dargestellt. Dies deutete auf eine feine Verteilung überwiegend kleiner Kristalle hin.

Um die Scalingbildung der beiden Speisewässer miteinander zu vergleichen wurden die Datenpunkte einer repräsentativen Position (KALW: Position I; OstWK: Position III) in Abbildung 28 illustriert. Die Berechnung der Gradienten k erfolgte für einen ausgewählten Wertebereich. Dieser lag für beide Experimente bei $V_C > 500 \text{ L m}^{-2}$. Die Auswahl repräsentierte den Wertebereich, in dem die Bildung von Scaling primär stattfand und ein deutlicher Anstieg der Parameter zu erkennen war.

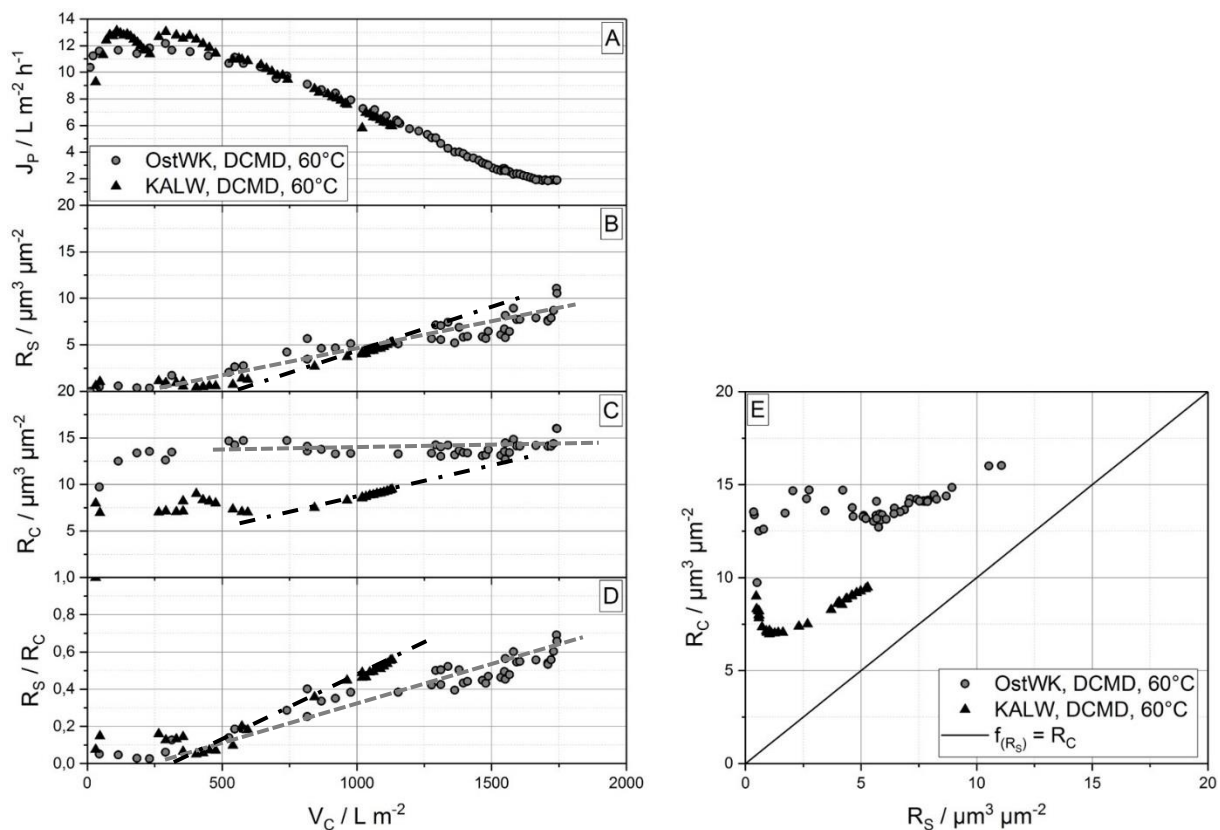


Abbildung 28: Vergleichende Darstellung der Scalingparameter für KALW, DCMD, 60°C (Position I) und OstWK, DCMD, 60°C (Position III). Als Funktionslinien angedeutet sind die linearen Fits für einen ausgewählten Wertebereich.

Der Permeatstrom (A) nahm in beiden Versuchsläufen bei einem identischen akkumulierten Permeatvolumen und mit nahezu gleichem Gradienten ($k_{JP} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ für Ostseewasser und $k_{JP} = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ für KALW) ab. Auch die R_S -Werte (B) verliefen ähnlich und stiegen beide bei $V_C = 500 \text{ L m}^{-2}$ an. Obwohl das Experiment mit KALW früher abgebrochen wurde, zeigten die Datenpunkte bis zum Abbruch des Versuchs einen ähnlichen Verlauf zu OstWK. Beide R_S -Werte lagen bei $V_C = 1130 \text{ L m}^{-2}$ bei etwa $5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$. Auch die Berechnung der Gradienten verdeutlichte die Ähnlichkeit beider Kurven. Während die R_S -Werte für KALW mit $k_{RS} = 7,0 \cdot 10^{-6}$ anstiegen, nahmen die Werte bei OstWK mit $k_{RS} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ zu. Die aufgetragenen Datenpunkte für R_C (C) verdeutlichten hingegen einen klaren Unterschied. Während die Datenpunkte für Karlsruher Leitungswasser von $6,5$ auf $10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ anstiegen (Gradient: $k_{RC} = 6,0 \cdot 10^{-7}$), blieben die R_C -Werte für das konzentrierte Ostseewasser über die gesamte Versuchslaufzeit bei etwa $15 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ (Gradient: $k_{RC} = 3,0 \cdot 10^{-7}$) und lagen damit im absoluten Endwert deutlich höher. Die Morphologie der Kristalle wurde für KALW als punktuell und turmartig eingestuft, während das Ostseewasser zu einer flächigen und sehr gleichmäßigen Scalingbildung neigte. Die Darstellung von R_S gegen R_C (E) bestätigte die zuvor getroffenen morphologischen Unterschiede beim Wachstum der Salzkristalle. Während die Datenpunkte bei KALW nahezu parallel zur Winkelhalbierenden verliefen ($k_{\frac{R_C}{R_S}} = 0,75$; punktuelles Wachstum), approximierten die Werte für OstWK stärker gegen $f_{(R_S)} = R_C \left(k_{\frac{R_C}{R_S}} = 0,21$; flächiges Wachstum).

Die Berechnung des Bedeckungsgrades veranschaulichte ebenfalls Unterschiede zwischen den verwendeten Speisewässern (D). Im Vergleich zu OstWK erreichte KALW bei $V_C = 1120 \text{ L m}^{-2}$ eine Bedeckungsrate von 60% ($k_B = 0,6 \text{ m}^{-1}$), während OstWK eine Bedeckung von 40% ($k_B = 0,3 \text{ m}^{-1}$) aufwies.

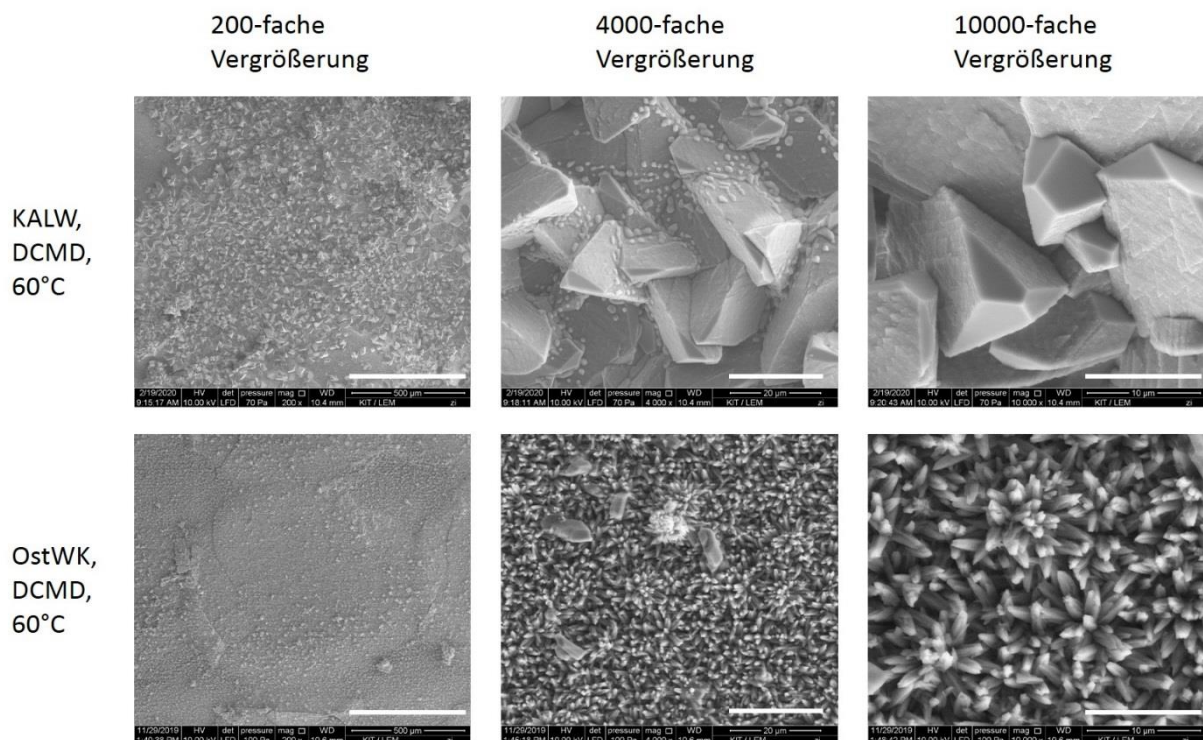


Abbildung 29: ESEM-Aufnahmen der Membranen am Ender der Versuchsreihen von KALW, DCMD, 60°C und OstWK, DCMD, 60°C. Dargestellt sind drei verschiedene Vergrößerungsstufen. Die eingezeichneten Skalierbalken zeigen 500 μm bei 200-facher Vergrößerung, 20 μm bei 4000-facher Vergrößerung und 10 μm bei 10000-facher Vergrößerung an.

Die ESEM-Aufnahmen der Membranoberfläche am Ende der jeweiligen Versuchsreihe veranschaulichten einen klaren Unterschied in der Kristallform. Während sich Kristalle bei der Behandlung von Karlsruher Leitungswasser als wiederholende Dreiecksformen zeigten, wuchs das Scaling bei der Behandlung von konzentriertem Ostseewasser deutlich feiner und in nadelförmigen Kristallen. Durch die Prozessierung von OstWK bildete sich eine flache und gleichmäßige Scalingschicht, während bei KALW vereinzelt sehr große Kristalle wuchsen, die bereits mit dem OCT differenziert werden konnten. Die aus dem Karlsruher Leitungswasser generierte Deckschicht bestand zu 84% aus Anorganik, während sich die Deckschicht des konzentrierten Ostseewassers zu 73% aus Anorganik zusammensetzte. Eine genaue Zusammensetzung der Deckschicht kann Anhang B entnommen werden. Die EDX-Untersuchung in Kombination mit der Pulverdifraktometrie ergab Magnesiumcalcit als Hauptkomponente der Deckschicht bei der Behandlung von OstWK. Bei KALW wurde hauptsächlich Calcit detektiert. Beide Kristallformen gehören dem selben Kristallsystem an (Trigonal, Platzgruppe R-3c), allerdings sind die Zellparameter signifikant unterschiedlich. Durch die Substitution der Ca^{2+} mit den kleineren Mg^{2+} Kationen, ergeben sich kleinere Zellparameter für Magnesiumcalcit (Althoff 1977) im Vergleich zu Calcit (Chessin et al. 1965). Damit ließen sich die beiden Proben durch den Abgleich der Zellparameter klar voneinander unterscheiden.

Die vorhandenen Kristalle verhalten sich ähnlich in Bezug auf ihr Löslichkeitsverhalten bei verschiedenen Temperaturen (Bertram et al. 1991), womit sich der identische Verlauf von J_P erklären lässt. Sowohl die Löslichkeit von reinem Calcit, als auch jene von Magnesiumcalcit ist stark temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur ab (Burton and Walter 1987), wobei der Magnesiumanteil im ausgefallenen Calcit mit steigender Temperatur zunimmt (Lopez et al. 2009, Mucci 1987). Der Unterschied im Kristallwachstum konnte auf die Magnesiumkonzentration in beiden Wässern zurückgeführt werden. Die Mg^{2+} Konzentration lag im konzentrierten Ostseewasser mehr als 100-fach höher, als beim Karlsruher Leitungswasser. Die daraus resultierende Kristallform deckte sich durchgängig mit der Beschreibung von Folk (1974), nach der die Kristalle mit steigender Mg^{2+} Konzentration faseriger und in länglichen Rauten in die Höhe wachsen. Diese können zudem koalysierende Bündel bilden. Eine niedrigere Mg^{2+} Konzentration führt hingegen zur Bildung von elementaren Rauten in die Fläche (Folk 1974).

Obwohl die beiden verwendeten Speisewässer eine ähnliche Wassermatrix aufwiesen (siehe Anhang A), bildeten sich unterschiedliche Deckschichten. Aus mehreren Veröffentlichungen geht hervor, dass die Löslichkeit von Carbonaten von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. So ist deren Löslichkeit in Meerwasser hauptsächlich vom CO_2 -Gehalt abhängig, aber auch die Temperatur sowie der Salzgehalt und der hydrostatische Druck haben einen Einfluss (Johnston and Williamson 1916, Revelle 1934). Neben der Temperatur beschreiben Zeller und Wary (1956) auch den Einfluss des pHs und der Konzentration von anderen Ionen als Faktoren, die im gegenseitigen Zusammenspiel die Ausfällung und die Kristallformation beeinflussen. Die verwendeten Realwässer repräsentierten eine komplexe Zusammensetzung. In der vorliegenden Studie wird die erhöhte Magnesiumkonzentration als ausschlaggebender Faktor für die morphologischen Unterschiede gewertet. Trotz der unterschiedlichen Kristallmorphologie durch die Behandlung der verschiedenen Speisewässer, resultierten beide in einer identischen Reduktion des Permeatstroms. Dieses Verhalten konnte durch verschiedene Szenarien erklärt werden: (i) Die Erfassung des Permeatstroms erfolgte global, während der Bedeckungsgrad nur lokal und stichpunktartig auf den drei untersuchten Positionen bestimmt wurde. Die stichpunktartigen Vergleichsproben zeigten dabei eine große Varianz. Damit wird der Einfluss von freien oder massiv bedeckten Membranflächen außerhalb des Visualisierungsbereiches auf die Reduktion von J_P nicht erfasst. (ii) Neben dem globalen Bedeckungsgrad der Membran nimmt ebenfalls die Porosität des gebildeten Scalings Einfluss auf den Rückgang der Permeabilität (Gryta 2008a). Besteht eine Deckschicht aus vielen großen Kristallen, entstehen Zwischenräume, die einen reduzierten MD-Betrieb zulassen. Eine dichte, vorwiegend aus kleinen Kristallen bestehende

Deckschicht würde zu einem drastischeren Abfall des Permeatstroms bei bereits weniger Scaling führen. Obwohl Calcit als nicht porös gilt und dessen Bildung den hydraulischen Widerstand bei der MD erhöht (Gryta 2008a), könnte ein Phasenübergang von Wasser weiterhin in den Zwischenräumen der Kristallen stattgefunden haben. Damit ließe sich die Varianz des Bedeckungsgrades bei gleichem J_p in Abbildung 28 (D) erklären. Magnesiumcalcit wuchs hingegen so dicht, dass bereits eine Bedeckung von 40% zu einer identischen Reduktion von J_p führte.

Die positionsabhängigen Unregelmäßigkeiten im Kristallwachstum bei Ostseewasser können derzeit noch nicht erklärt werden. Während KALW sehr ähnliche Bedeckungsraten auf allen drei Positionen mit steigender Tendenz zum Speisewassereintritt der FKZ zeigte, war dies bei Ostseewasser nicht zu erkennen. Hier war Position III am stärksten bedeckt, was sich mit den Ergebnissen von Tun et al. (2005) decken würde. Dass sich auf Position II keine Kristalle gebildet haben, kann dem Zufall geschuldet sein (Mullin 2001). Die Strömungssimulation in Anhang D visualisiert eine gleichmäßige Durchströmung aller Spacerfilamente, sodass eine Kanalbildung ausgeschlossen wurde. Im Betrieb der FKZ wurden jedoch vor allem bei Betriebszeiten > 5 Tage Ablagerungen in den kleinen Bohrungen der Halbschale entdeckt, die das Speisewasser gleichmäßig in der FKZ verteilen. Ist eine solche Zuleitung verstopft, ändert sich auch das Strömungsprofil durch die FKZ und einzelne Spacerfilamente sind nur unzureichend durchspült. Diese Änderung kann einen maßgeblichen Einfluss auf die Scalingbildung haben.

Zusammenfassend verdeutlichte die Behandlung der hier verwendeten Speisewässer keine Unterschiede in der Reduktion von J_p . Erst die Verifizierung der Deckschicht mittels OCT und die anschließende Bestätigung anhand der ESEM-Aufnahmen deckte erhebliche morphologische Differenzen der gebildeten Scalingkristalle auf. Magnesiumcalcit (OstWK) bildete deutlich kleinere, nadelförmige Kristalle, die eine gleichmäßige Deckschichtbildung verursachten. Calcit wuchs in dreiecksförmigen großen Kristallen, welche eine punktuelle Deckschichtbildung hervorriefen. Eine geringere Bedeckungsrate mit Magnesiumcalcit führte zu einer erhöhten Permeatstromreduktion. Durch die kontinuierliche *in situ* Überwachung der Membran konnten Unterschiede im Kristallwachstum detektiert werden, die durch eine alleinige Detektion des Permeatstroms nicht festzustellen waren.

Die Wassermatrix unterschied sich in der vorliegenden Arbeit lediglich im Verhältnis der vorhandenen Ionen und nicht in ihrer Vielfalt. Bei der Behandlung von anderen Speisewässern, die sich stärker in ihrer Zusammensetzung unterscheiden wird ein deutlicherer Unterschied auch in der Reduktion des Permeatstroms erwartet (Tijing et al. 2015).

4.2.3 Einfluss der Konfiguration auf die Bildung von Scaling

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Konfiguration auf die Bildung von Scaling bei der Membrandestillation untersucht. In der Literatur wird ein möglicher Einfluss der Konfiguration auf das Wachstum von Scaling bis dato nicht beschrieben, einzig Eykens et al. (2017) befasste sich mit Unterschieden bei der DCMD- und AGMD-Konfiguration in Bezug auf die Skalierung der Technologien. Diese Studie berichtet jedoch nicht über mögliche Differenzen bei der Bildung von Scaling.

In Abbildung 30 sind die Permeatströme und Scalingparameter für KALW bei identischer Speisewassertemperatur von 76°C für die Konfigurationen Air Gap und Direkt Kontakt aufgetragen. Der initiale Permeatstrom wurde in beiden Experimenten auf $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ eingestellt. Da die Ergebnisse von KALW DCMD 76/64°C bereits im Kapitel 4.2.1 beschrieben wurden, wird an dieser Stelle auf eine erneute Beschreibung verzichtet und auf die entsprechende Textstelle verwiesen. In einem folgenden Vergleich werden jedoch die Ergebnisse beider Experimente einer ausgewählten Position miteinander verglichen und diskutiert.

Der Permeatstrom im AGMD-Aufbau (A) verlief zunächst konstant und fiel zwischen $200 < V_C < 400 \text{ L m}^{-2}$ auf $9,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ab. Im weiteren Versuchsverlauf stabilisierte sich J_P und zeigte einen zwischenzeitlichen Anstieg auf $10 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Berechnung des Scalingparameters R_S (B) ergab ab $V_C = 50 \text{ L m}^{-2}$ einen kontinuierlichen Anstieg auf $12 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ für die Positionen I und III. Die R_S -Werte für Position II zeigten hingegen einen unregelmäßigen Anstieg und streuten teilweise stark. Die Bestimmung der R_C -Werte (C) veranschaulichte ebenfalls einen Anstieg von anfänglich $8 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ auf $15 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ bei Versuchsende für alle drei Positionen. Ein positionsabhängiger Unterschied wurde nicht festgestellt. Auch die Zunahme des Bedeckungsgrades R_S/R_C verdeutlichte einen kontinuierlichen Anstieg von 15% auf 80% für alle drei Positionen (D).

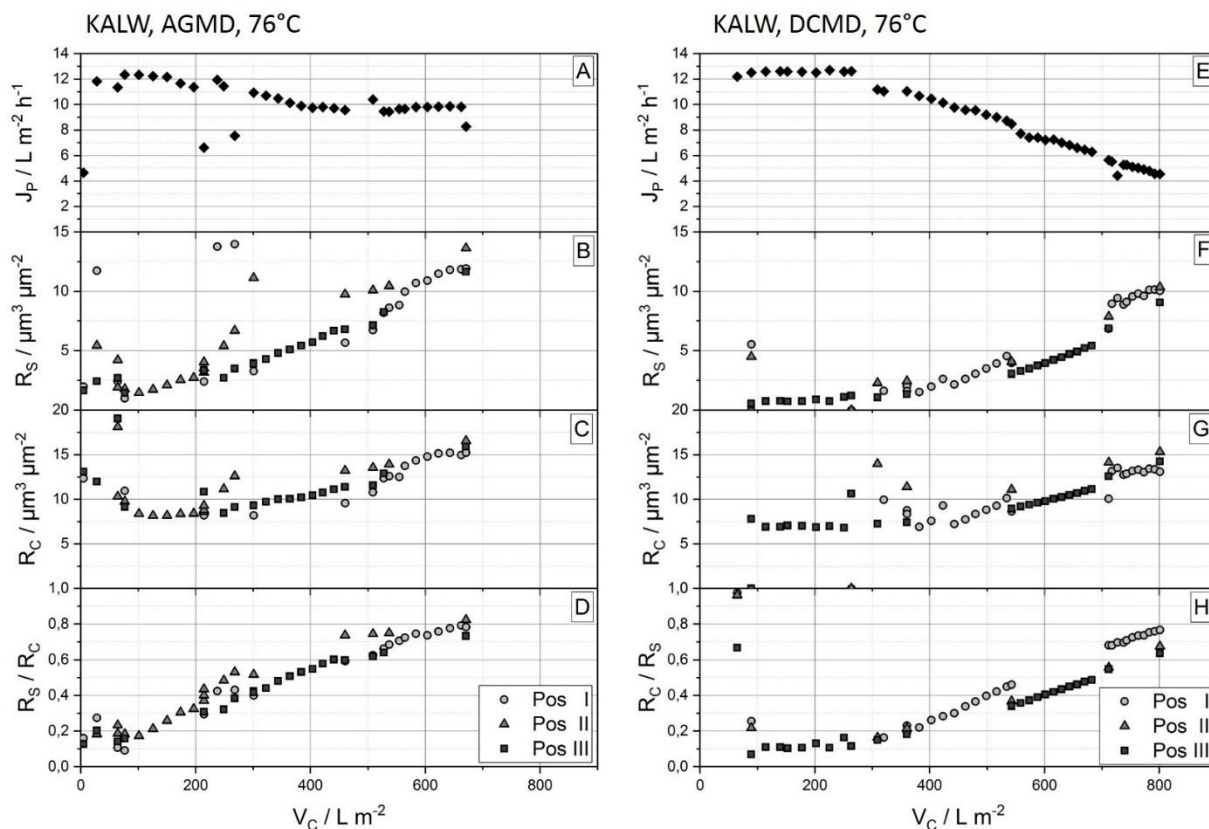


Abbildung 30: Darstellung der Scalingparameter für KALW, AGMD, 76°C (A-D) und KALW, DCMD, 76°C (E-H).

Der atypische Verlauf von J_P war auf starkes Wetting ab $V_C = 350 \text{ L m}^{-2}$ zurückzuführen. Der punktuelle Verlust der hydrophoben Membraneigenschaften führte zu einem Durchtritt von flüssigem Speisewasser. Dies verursachte eine signifikante Verschlechterung der Permeatqualität. Die Zunahme der Salinität im Produkt kann in Abbildung 31 B eingesehen werden. Durch die herabgesetzte Trennleistung der Membran stagnierte der Permeatstrom bei gleichbleibend hohen Wachstumsraten des Scalings und stieg ab einem Rückhalt der Membran kleiner als 80% wieder leicht an.

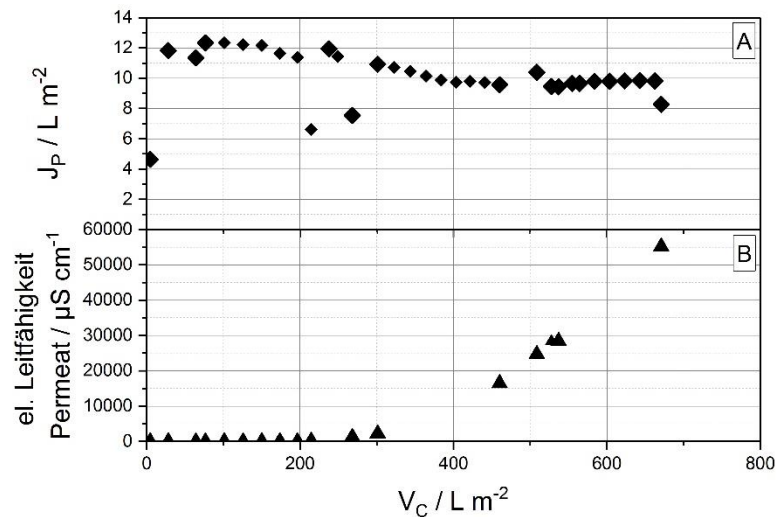


Abbildung 31: Darstellung des Permeatstroms (A) und der elektrischen Leitfähigkeit des Permeats (B) bei KALW, AGMD, 76/25 °C.

Der beschriebene Verlauf der berechneten Scalingparameter im AGMD-Aufbau aus Abbildung 30 (A-D) wurde ebenfalls mit den in Abbildung 32 erstellten Membrantopographien visuell abgeglichen. Bereits zu Beginn des Experiments waren auf allen drei Positionen vereinzelt Salzkristalle auf der Membran zu erkennen. Während die Menge an Scaling bis zu einem akkumulierten Permeatvolumen von $214 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ leicht zunahm, war vor allem bei $V_C = 465 \text{ L m}^{-2}$ eine erhebliche Zunahme an Scaling ersichtlich. Auf Position II war die Bedeckung der Membran zu diesem Zeitpunkt am höchsten. Am Ende des Experiments waren alle drei Positionen weitreichend und mit einer vergleichbaren Menge an Scaling bedeckt. Die Auswertung der Membrantopographie lieferte damit deckungsgleiche Ergebnisse mit der Berechnung der Scalingparameter und bestätigte die kontinuierliche Zunahme an Scaling auf allen drei Positionen. Die Morphologie der Kristalle veränderte sich im Laufe des Versuchs. Während die Kristalle in den ersten drei dargestellten Versuchsabschnitten noch punktuell und turmartig wuchsen, hatte sich das Scaling am Ende des Experiments in teilweise zusammenhängende und großflächige Bereiche zusammengeschlossen. Dies war im Zusammenhang mit der Bildauswertung zu erklären. Wetting veränderte die visuellen Eigenschaften der Membran im OCT und führte zu den sichtbaren Zusammenschlüssen des Scalings in den Topographien. Für eine detaillierte Erklärung dieses Phänomens wird an dieser Stelle auf Kapitel 4.2.5 verwiesen.

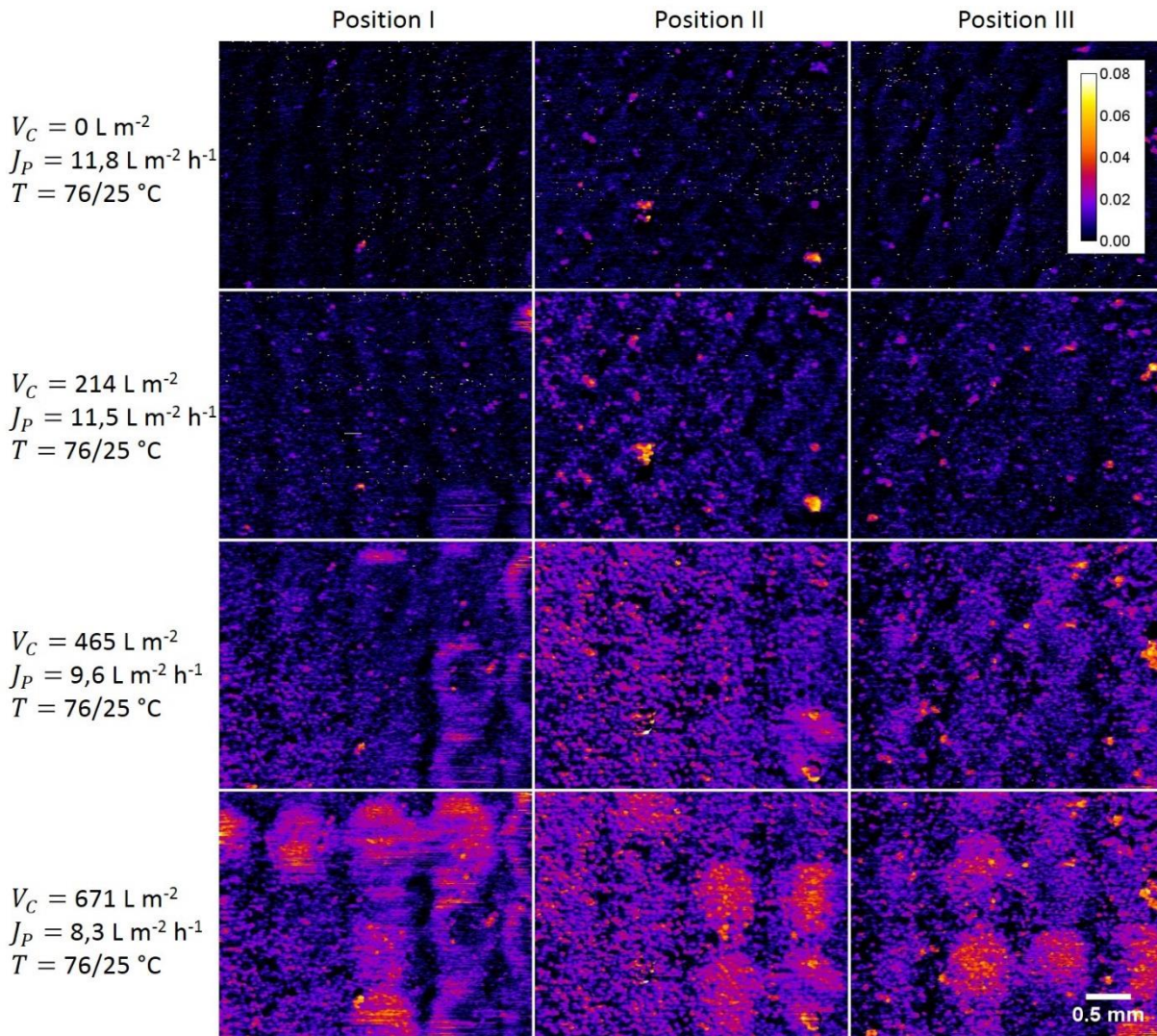


Abbildung 32: Topographische Darstellung der Membranoberfläche für KALW, AGMD, 76°C der Positionen I, II und III. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt.

Für einen vereinfachten Vergleich der Ergebnisse wurden die Scalingparameter einer repräsentativen Position beider Versuchsreihen (AGMD: Position III, DCMD: Position III) in Abbildung 33 aufgetragen. Durch das Auftreten von Wetting bei der AGMD-Konfiguration und dessen erheblichen Einfluss auf den Permeatstrom wurde der Wertebereich zur Bestimmung der Gradienten entsprechend klein gewählt ($301 < V_C < 404 \text{ L m}^{-2}$). Der Wertebereich für den DCMD-Betrieb wurde gemäß Kapitel 4.2.1 bei $542 \text{ L m}^{-2} < V_C < 682 \text{ L m}^{-2}$ festgelegt.

Der Permeatstrom nahm in beiden Experimenten bei nahezu gleichem V_C mit einem Gradienten von $k_{J_P} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ im AGMD- und $k_{J_P} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ im DCMD-Betrieb ab. Damit lag die Steigung im DCMD-Betrieb zwar leicht über dem der AGMD-Konfiguration, wurde jedoch als nahezu identisch für den ausgewählten Wertebereich eingeschätzt. Auch die Auswertung von R_S (B) ergab eine annähernd gleiche Steigung im DCMD-Betrieb ($k_{R_S} = 1,7 \cdot 10^{-5}$) gegenüber der AGMD-Konfiguration ($k_{R_S} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Unterschiede der Konfigurationen zeigten sich in den Induktionszeiten. Im AGMD-Betrieb stiegen die R_S -Werte bereits ab einem akkumulierten Permeatvolumen von 250 L m^{-2} , während der Anstieg im DCMD-Betrieb erst ab $V_C > 370 \text{ L m}^{-2}$ einsetzte. Auch die Berechnung von R_C (C) verdeutlichte die an das akkumulierte Permeatvolumen gekoppelten Unterschiede in beiden Experimenten. Unabhängig von den verschiedenen Induktionszeiten, indizierten beide Kurven für R_C

einen nahezu parallelen Verlauf. Im DCMD-Betrieb stiegen die Werte mit $k_{R_C} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ und im AGMD-Betrieb mit $k_{R_C} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. Die Darstellung von R_C gegen R_S (E) zeigt für beide Datenreihen einen parallelen Verlauf zur Winkelhalbierenden $f_{(R_S)} = R_C$ und wies damit punktuell Scaling nach (KALW, DCMD, 76°C: $k_{\frac{R_C}{R_S}} = 0,90$; KALW, AGMD, 76°C: $k_{\frac{R_C}{R_S}} = 0,81$). Die Daten im AGMD-Betrieb repräsentierten ab $R_S = 5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ eine leichte Verlaufsänderung und approximierten stärker an die Winkelhalbierende. Durch die bereits angesprochene visuelle Veränderung des Scalings, hervorgerufen durch das detektierte Wetting, wurde ein homogeneres Kristallwachstum vorgetäuscht, wodurch es zur leichten Verlaufsänderung in Abbildungsabschnitt E kam.

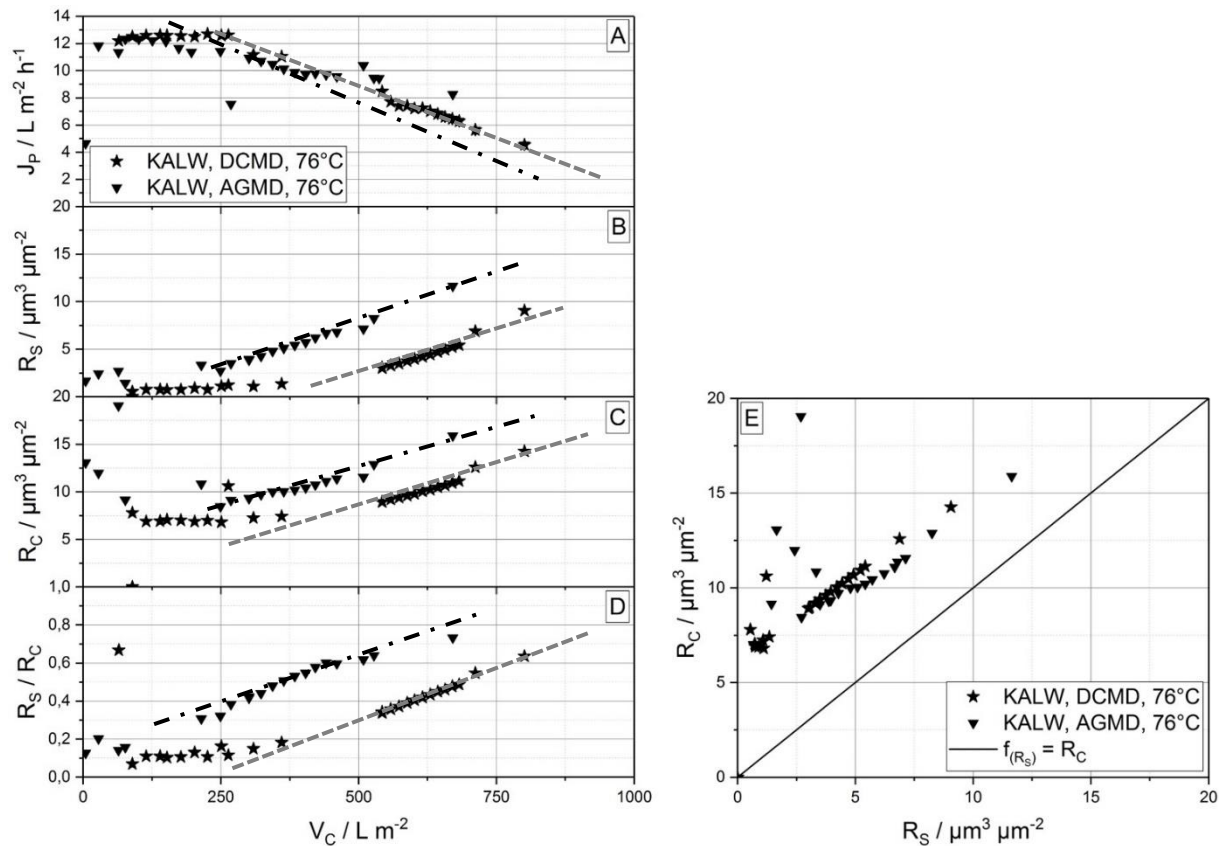


Abbildung 33: Vergleichende Darstellung der Scalingparameter für KALW, DCMD, 76°C (Position III) und KALW, AGMD, 76°C (Position III). Als Funktionslinien angedeutet sind die linearen Fits für einen ausgewählten Wertebereich.

Der visuelle Vergleich der ESEM-Aufnahmen in Abbildung 34 verdeutlicht Unterschiede im Kristallwachstum der Versuchsreihen. Im AGMD-Betrieb wurden flächige und amorphe Kristallflächen deutlich, die wahrscheinlich die hydrophilen Membranabschnitte repräsentieren. Hier wurde angenommen, dass die Kristalle auch in die Membranporen hineinwuchsen und damit die Hydrophobie herabsetzten. Die sichtbaren Calcit Kristalle waren in beiden Konfigurationen etwa gleich groß und zeigten eine identische, für Calcit typische, Morphologie (Folk 1974).

Der anorganische Anteil der Deckschichten ließ sich im AGMD-Betrieb zu 93% bestimmen, während er im DCMD-Betrieb bei 88% lag. Eine genaue Zusammensetzung der Deckschicht kann Anhang B entnommen werden. Basierend auf EDX- und einkristalldiffraktometrischen Untersuchungen bestand die Deckschicht in beiden Experimenten vornehmlich aus Calcit.

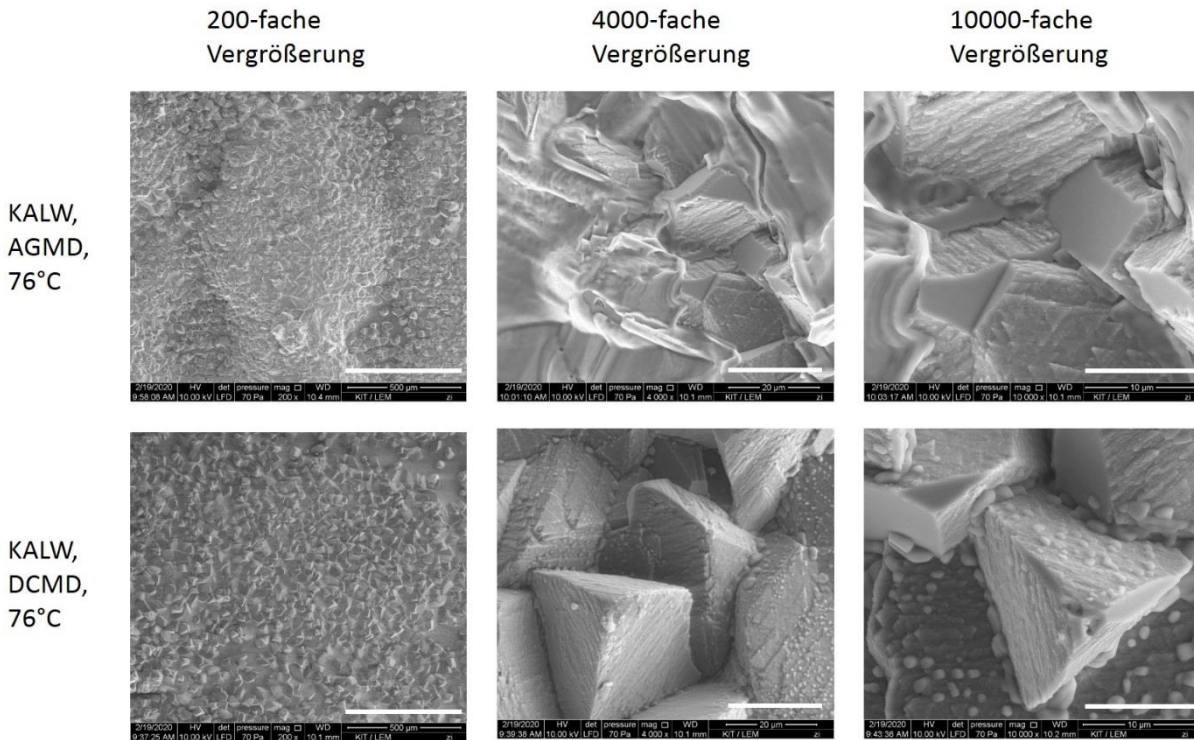


Abbildung 34: ESEM-Aufnahmen der Membranen am Ende der Versuchsreihen von KALW, AGMD, 76°C und KALW, DCMD, 76°C. Dargestellt sind drei verschiedene Vergrößerungsstufen. Die eingezeichneten Skalierbalken zeigen 500 µm bei 200-facher Vergrößerung, 20 µm bei 4000-facher Vergrößerung und 10 µm bei 10000-facher Vergrößerung an.

Zusammenfassend ließ sich kein Unterschied im Scalingverhalten zwischen den getesteten Konfigurationen feststellen. Der Permeatstrom fiel in beiden Experimenten (im ausgewählten Datenbereich war nur moderates Wetting vorhanden) nahezu identisch ab und auch die Entwicklung der Scalingparameter deutete auf keine signifikanten Unterschiede im Kristallwachstum hin. Die durch die Bestimmung der Scalingparameter berechneten Gradienten zeigten für beide Fälle eine nur geringe Abweichung, sodass die Datenreihen nahezu parallel zueinander verliefen. Damit ist die Geschwindigkeit mit der das Scaling zunahm, konfigurationsunabhängig und für den DCMD- und AGMD-Betrieb als identisch anzunehmen. Die Detektion der Induktionszeiten repräsentierte hingegen einen Versatz von 150 L m^{-2} (absolut) – im AGMD-Betrieb setzte die Bildung von Scaling deutlich früher und nahezu unmittelbar nach Versuchsstart ein. Ausschlaggebend für die Bildung von heterogenem Scaling sind die Oberflächenenergien zwischen Membran, Kristall und Speisewasser (Curcio et al. 2006, Curcio et al. 2010). Bei superhydrophoben Membranen ist die Bildung von Scaling in Verbindung mit organischen Säuren geringer als bei hydrophoben Membranen (Meng et al. 2015, Warsinger et al. 2016). Bei der verwendeten Membran im AGMD-Aufbau wurde trotz der visuellen Prüfung eine Schädigung der gelieferten Membrancharge vermutet. Die Hydrophobie der Membran war von Beginn des Experiments herabgesetzt und führte zu massivem Wetting. Es wird angenommen, dass die Induktionszeit durch die herabgesetzte Hydrophobie der Membran verkürzt wurde. Auch im Rückgang des Permeatstroms war eine verkürzte Induktionszeit im AGMD-Betrieb festzustellen, allerdings war diese weniger ausgeprägt als bei den Scalingparametern. Dieser Unterschied wurde ebenfalls durch den frühen Verlust der Hydrophobie erklärt. Der Durchtritt von flüssigem Speisewasser kann bereits bei der ersten Bildung von Scaling stattgefunden und damit einen „positiven“ Einfluss auf J_p ausgeübt haben. Die Reduktion des Permeatstroms wäre damit abgeschwächt. Um die spekulative Argumentation zu bestätigen, müsste hier eine Wiederholung der AGMD-Versuchsreihe durchgeführt werden. Für belastbare Ergebnisse sollte im Replikat kein Wetting auftreten.

Grundsätzlich sollte entsprechend den Ergebnissen von Schwantes et al. (2018), die durch das Ausblasen des Luftspaltes im AGMD-Betrieb eine Verbesserung der Permeatqualität erzielen konnte, der Flüssigkeitskontakt zur Membran ein erhöhtes Risiko für Wetting darstellen. Auch die Veröffentlichung von Raluy et al. (2012) zeigt vergleichbare Resultate. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Studie stehen damit im Widerspruch zur bestehenden Literatur und zeigten vor allem im AGMD-Betrieb eine wiederholte Tendenz zu Wetting (Ergebnisse nicht in der vorliegenden Arbeit aufgeführt).

In der vorliegenden Studie wurden speisewasserseitig konforme Bedingungen geschaffen. Durch die Adaption der Temperaturen im Kühlkreislauf wurde derselbe Permeatstrom für beide Konfigurationen eingestellt. Aufgrund des analogen Permeatstroms wurden identische Temperaturen an den Membrangrenzflächen im AGMD- und DCMD-Betrieb angenommen. Damit lagen in beiden Experimenten identische Bedingungen im Speisewasserkanal vor, was zu einer kongruenten Scalingbildung führte. In realen Anwendungen wird häufig Überschussenergie verwendet, die ohne Anpassung für die Einstellung der Prozesstemperaturen eingesetzt wird. Bei identischen Prozesstemperaturen in Speisewasser- und Kondensatorkanal liegt der Permeatstrom im DCMD-Betrieb 4-fach höher als im AGMD-Betrieb (Eykens et al. 2017). In diesem Fall stellen sich unterschiedliche Temperaturen an der Membrangrenzfläche ein und die Bedingungen zur Bildung von Scaling sind verschieden. Neben der Temperatur, kann dabei auch der Permeatstrom einen Einfluss auf die Bildung von Scaling bei der MD bewirken. Dies soll im folgenden Kapitel untersucht werden.

Zusammenfassend verhielten sich die Wachstumsraten des Scalings konfigurationsunabhängig für den Vergleich zwischen AGMD und DCMD. Die Induktionszeiten differierten in beiden Experimenten. Dies wird zum aktuellen Zeitpunkt auf den Hydrophobieverlust der Membran zurückgeführt. Aufgrund des massiv aufgetretenen Wettings im AGMD-Betrieb wird eine Wiederholung des Versuches empfohlen, um die oben getroffenen Aussagen zu bestätigen.

4.2.4 Einfluss des Permeatstroms auf die Bildung von Scaling

Bei druckgetriebenen Membranverfahren gilt die Theorie des kritischen Membranflusses (Critical Flux). Unterhalb des kritischen Flux bildet sich in der Theorie kein Fouling und der Permeatstrom bleibt bei gleichbleibendem Transmembrandruck konstant. Bei einem Betrieb oberhalb des kritischen Flusses bildet sich Fouling auf der Membran und der Flux nimmt als Folge dessen ab (Field et al. 1995). Eine Arbeitsweise unterhalb des kritischen Flusses wird bei druckgetriebenen Membranverfahren favorisiert, um Fouling auf und in der Membran zu vermeiden, die Effektivität des Prozesses hoch zu halten und Reinigungen der Membran zu reduzieren.

Bei der Membrandestillation gibt es bis dato noch kein Konzept, das den Einfluss des Permeatstroms auf die Bildung von Scaling beschreibt. Lediglich Zhao et al. (2011) berichtete erstmals von einem kritischen Permeatfluss bei der VCMD. Dieser wird durch die Überströmungsgeschwindigkeit, die Temperatur und das Vakuum beeinflusst. Als Speisewasser wurde hier Ginseng Rohextrakt verwendet, welches hauptsächlich aus Aminosäuren und Biomakromolekülen wie z.B. Glykoprotein besteht und vornehmlich organisches Fouling begünstigt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine niedrigere Überströmungsgeschwindigkeit, eine erhöhte Temperatur des Speisewassers und ein erhöhtes Vakuum zu einer Reduktion des Permeatstroms über die Zeit führten (Zhao et al. 2011). In der Studie wurde bei Unterdrücken im Bereich von 83-99,5 kPa gearbeitet. Diese liegen damit deutlich höher (Faktor 10) als die üblich bei der VCMD verwendeten Unterdrücke (Abu-Zeid et al. 2015) und werden aufgrund des hohen Energieaufwands als nicht rentabel eingeschätzt. Auch die verwendete Speisewasserlösung ist nicht mit den hoch salinen Lösungen wie sie bei der Membrandestillation üblicherweise behandelt werden vergleichbar. Im nachfolgenden Kapitel wird deshalb eine Untersuchung des kritischen Permeatstroms bei der AGMD-Konfiguration von konzentriertem Ostseewasser in einer Langzeitstudie vorgenommen. Die Variation der Speisewassertemperatur ermöglichte eine schrittweise Erhöhung des Permeatstroms, der für mehrere Tage konstant gehalten wurde. Durch das regelmäßige *in situ* Monitoring anhand von OCT-Datensätzen und die kontinuierliche Aufzeichnung des Permeatstroms wurde letzterer mit der Bildungsrate des Scalings korreliert.

In Abbildung 35 A ist die schrittweise Erhöhung des Permeatstroms in Abhängigkeit des akkumulierten Permeatvolumens dargestellt. J_p wurde von $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Versuchsabschnitt 1) auf $6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Versuchsabschnitt 2) über $9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Versuchsabschnitt 3) bis auf $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Versuchsabschnitt 4) erhöht. Die Erhöhung des Permeatstroms wurde durch eine Variation der Prozesstemperaturen Abbildung 35 B erreicht. Um einen Permeatstrom von $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ einzustellen wurde eine Temperaturdifferenz von $60/45^\circ\text{C}$ gewählt. Wird die eingestellte Temperaturdifferenz mit den DCMD-Ergebnissen von OstWK in Kapitel 4.2.2 verglichen, so betrug J_p im AGMD-Aufbau exakt $1/4$ im Vergleich zum DCMD-Aufbau und entspricht damit den Ergebnissen von Eykens et al. (2017). Die erste Erhöhung von J_p konnte zunächst durch eine Reduktion der Temperatur des Kühlwassers auf 25°C erreicht werden. Um J_p im Folgenden weiter zu erhöhen, wäre eine Senkung des Kühlwassers auf einstellbare und weiter auf negative Temperaturen im AGMD-Aufbau nötig gewesen. Da die Bildung von Eiskristallen im Kondensatorkanal dringend vermieden werden sollte, wurde die Temperatur des Speisewassers in den Versuchsabschnitten 3 und 4 erhöht. Demnach konnte der Einfluss des Permeatstroms in diesem Versuchsaufbau nicht separiert betrachtet, sondern musste ebenfalls in den Kontext der Temperaturerhöhung gesetzt werden. Die Steigerung der Speisewassertemperatur von 60°C auf 68°C ermöglichte einen Anstieg des Permeatstroms auf $9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ während der letzte Steigerungsschritt durch eine Anhebung auf 76°C erreicht wurde.

Abbildung 35 A verdeutlicht einen konstanten Permeatstrom von $3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für die ersten 45 Tage. Es war keine Veränderung von J_p zu beobachten. Die Reduktion der Kondensattemperatur um 20°C bewirkte eine Verdopplung des Permeatstroms, der auch in diesem Versuchsabschnitt für 12 Tage auf einem konstanten Niveau blieb. Der Einfluss der Temperatursenkung auf die Bildung von Scaling wurde hier als vernachlässigbar eingeschätzt, da die für die Bildung von Salzkristallen ausschlaggebende Temperatur des Speisewassers konstant blieb. Um einen weiteren Anstieg von J_p zu erreichen, wurde im nächsten Versuchsschritt die Speisewassertemperatur um 8°C erhöht. J_p stieg auf $9 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ an und zeigte innerhalb von 19 Tagen eine leichte Abnahme auf $8,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($k_{J_p} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$). Die letzte Steigerung des Permeatstroms auf $12 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ wurde durch eine Temperaturerhöhung von ebenfalls 8°C im Speisewasser realisiert und führte zu einer signifikanten Abnahme von J_p . Der Permeatstrom sank innerhalb von 15 Tagen mit einem Gradienten von $k_{J_p} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ linear auf $8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ab.

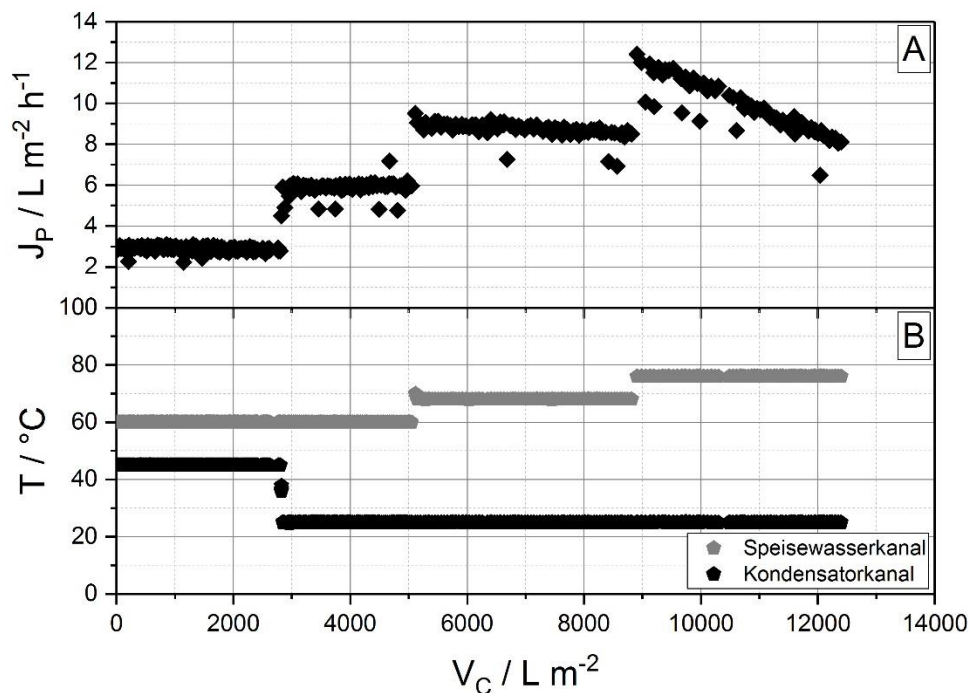


Abbildung 35: Erhöhung des Permeatstroms (A) durch Variation der Prozesstemperaturen (B) bei OstWK, AGMD, P.

Die Darstellung der Scalingparameter in Abbildung 36 verdeutlicht eine starke Streuung der Datenpunkte im ersten Versuchsabschnitt ($J_p = 3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Grund dafür waren Probleme bei der Aufnahme der OCT-Datensätze. Durch eine Anpassung der Dispersion konnte ab $V_C = 4000 \text{ L m}^{-2}$ das Membransignal intensiviert und verschärft werden. Diese Verbesserung wirkte sich erkennbar auf die berechneten Scalingparameter aus. Nach dieser Adaption war für R_S und R_C ein klarer Trend ersichtlich.

Durch die oben genannte Problematik wird die Scalingbildung erst ab einem $V_C = 4000 \text{ L m}^{-2}$ anhand der Scalingparameter diskutiert. Die vorangehenden Datensätze sind wenig belastbar, werden aus Vollständigkeitsgründen dennoch präsentiert und diskutiert. Hier sollen stichpunktartige Topographien der Membran (siehe Abbildung 37) eine visuelle Diskussionsgrundlage für den Verlauf des Permeatstroms liefern.

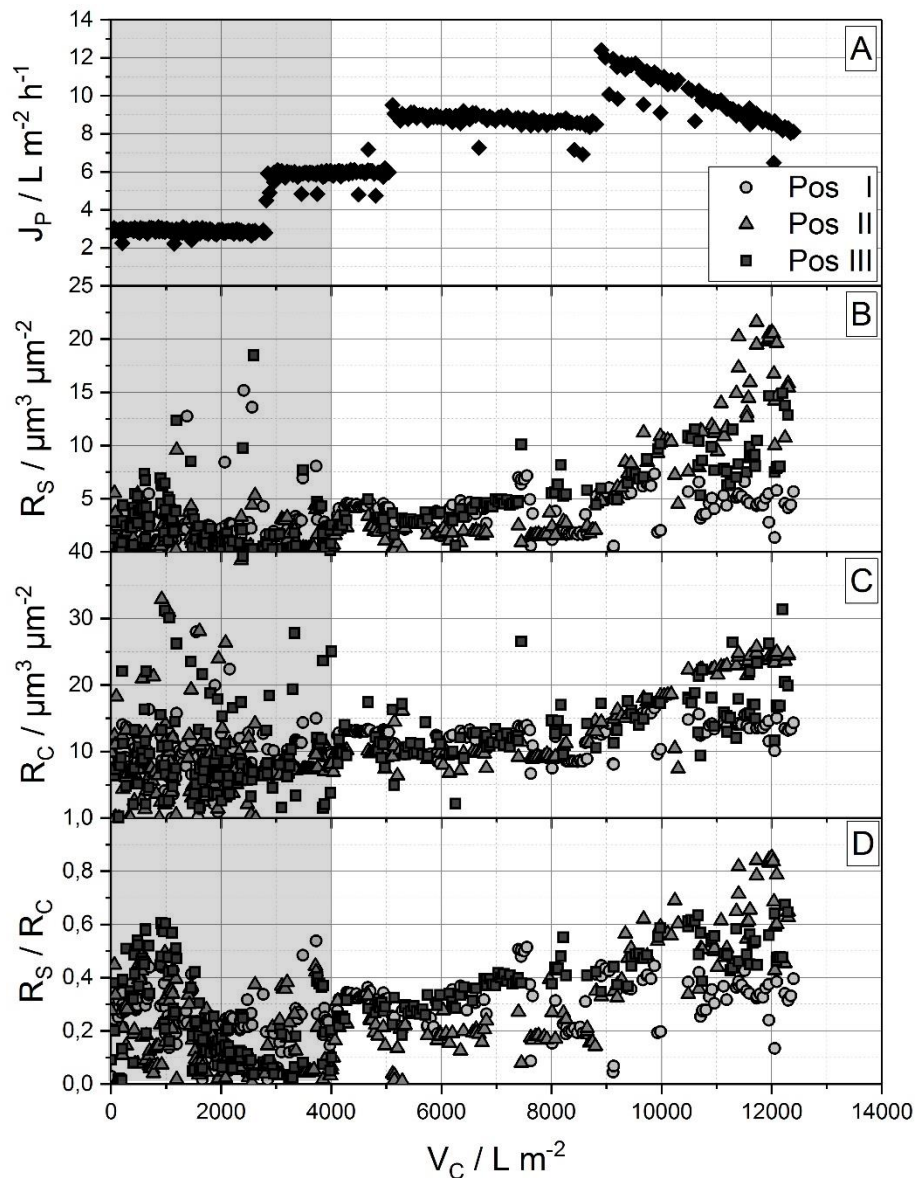


Abbildung 36: Darstellung der Scalingparameter bei Erhöhung des Permeatstroms. In Abschnitt (A) ist der Permeatstrom J_p dargestellt. Graphikabschnitt (B) zeigt die Darstellung von R_S , während in (C) R_C aufgetragen ist. Das Verhältnis von R_S zu R_C repräsentiert den Bedeckungsgrad der Membran und ist in (D) veranschaulicht. Alle Parameter sind gegen das akkumulierte Permeatvolumen V_C aufgetragen. Grau hinterlegt sind nicht belastbare Datenpunkte.

In Versuchsabschnitt 1 variierten die Scalingparameter deutlich bei konstantem J_p . Während R_S vergleichsweise konstante Werte bis $5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ aufwies, streuten die Werte von R_C stark. Dies lag überwiegend an der Berechnung von A_C . Durch das diffuse Membransignal der OCT-Datensätze konnte die Membran nur ungenau detektiert werden. Dies war vor allem im stark streuenden Bedeckungsgrad der Membran ersichtlich. Die Bedeckung der Membran stieg in den ersten Tagen des Versuches bereits auf bis zu 60% (überwiegend auf Position III) an. Diese Artefakte konnten auch in den dargestellten Topographien der Membran (Abbildung 37) für den ersten Versuchsabschnitt beobachtet werden. Hier waren bereits großflächig, falsch positive Scalingsignale erkennbar, die eine bedeckte Membranfläche vermuten ließen. Für die topographische Darstellung wurde darauf geachtet, verwertbare OCT-Aufnahmen für $V_C < 4000 \text{ L m}^{-2}$ zu verwenden.

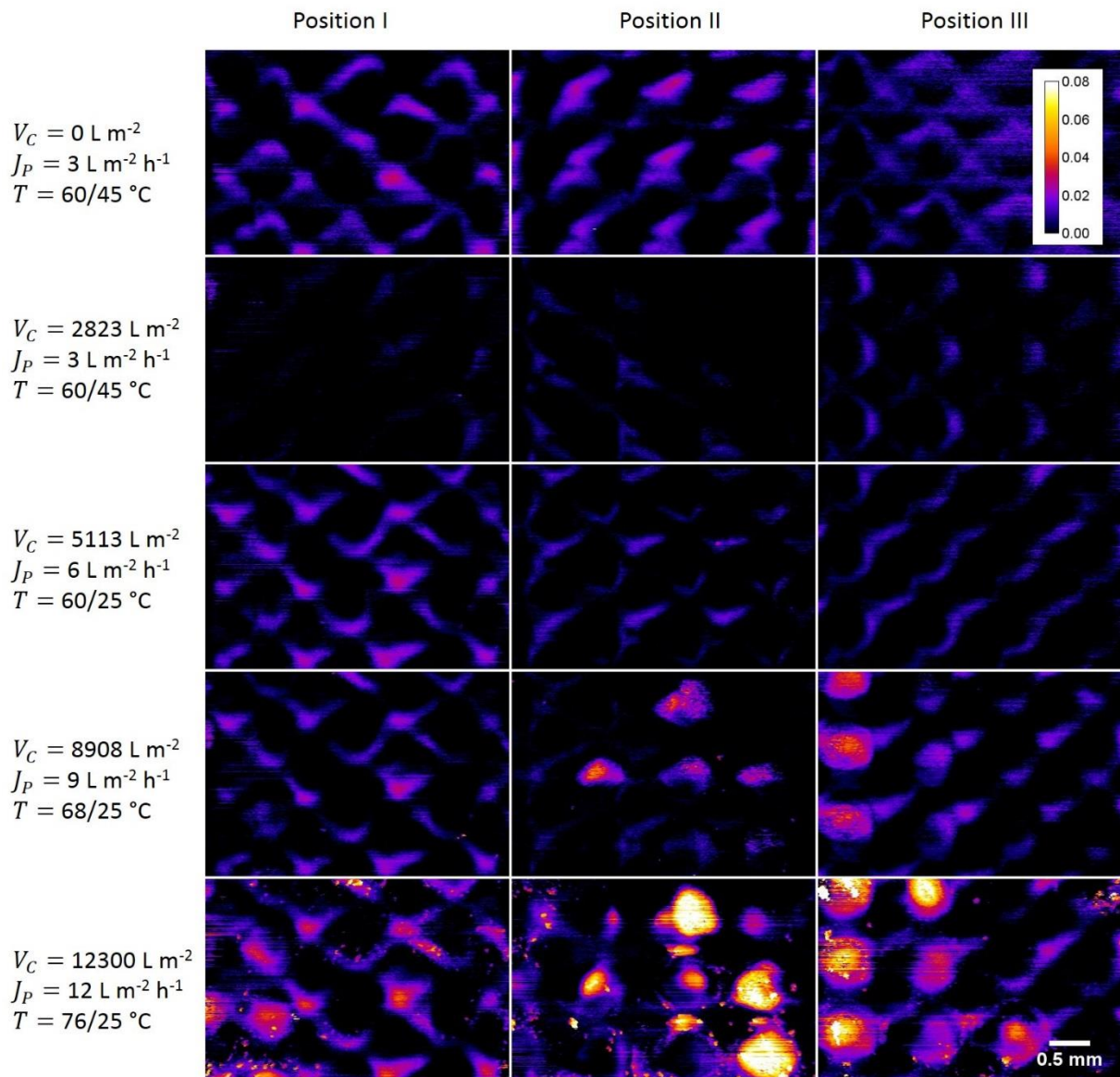


Abbildung 37: Topographische Darstellung der Membranoberfläche für Position I, II und III bei steigendem Permeatstrom nach der Subtraktion des Nullbildes. Dargestellt sind jeweils der Start bzw. Endpunkt des jeweiligen Versuchsabschnittes. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet. Das gleichmäßig wiederkehrende Muster auf der Membran war auf die, auf der Rückseite aufgeprägte, Stützstruktur zurückzuführen. Diese Stützstruktur verursachte stark ausgeprägte Membranwölbungen, die durch die PolyFIT Methode nicht restlos eliminiert werden konnten. Der Schritt der Subtraktion reduzierte das falsch-positive Signal zwar deutlich, allerdings verblieben durch leichte Positionsveränderungen vereinzelte Restsignale im Bild.

In Versuchsabschnitt 2 stabilisierten sich die Werte der Scalingparameter ab $V_C = 4000 \text{ L m}^{-2}$ und zeigten konstante Werte. R_S lag zwischen $2,5$ und $5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ während R_C Werte von ca. $10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ repräsentierte. Der Bedeckungsgrad der Membran lag zwischen 10% und 30%. Die Kombination dieser Werte stand für eine saubere Membran, wodurch sich der konstante Permeatstrom von $6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erklären ließ. Trotz der Verdopplung von J_P wurde keine Scalingbildung detektiert. Die Prozessparameter lagen in diesem Versuchsabschnitt unterhalb des kritischen Punktes und würden einen problemlosen Langzeitbetrieb der AGMD mit dem verwendeten Speisewasser gewährleisten.

In Versuchsabschnitt 3 ($5113 \text{ L m}^{-2} < V_C < 8908 \text{ L m}^{-2}$) blieben die Scalingparameter nahezu konstant und zeigten eine leicht steigende Tendenz für R_S von 2,5 auf $5,5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ auf Position III. Auch die Datenpunkte für R_C verdeutlichten eine leichte Zunahme. Der Bedeckungsgrad stieg innerhalb dieses Abschnittes von 30% auf 40% an. Diese Zunahme war auch in den Topographien ersichtlich. Während auf Position I noch keine Deckschicht erkennbar war, zeichneten sich auf Position II und Position III bereits erste kreisrunde Signale ab. Die initiale Bildung von Scaling wirkte sich auch auf den Permeatstrom aus. J_P sank bis zum Versuchsabschnittsende auf $8,5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ab. Die Bildung von Scaling und die damit verbundene Bedeckung der Membran bewirkte die Reduktion von J_P und verdeutlichte damit nochmals den Zusammenhang zwischen Scaling und Permeatstrom. Dies wurde vor allem in Versuchsabschnitt 4 deutlich.

In Versuchsabschnitt 4 bewirkte die Steigerung von J_P einen signifikanten Abfall des Permeatstroms. Innerhalb von 15 Tagen nahm der Permeatstrom linear ab und betrug am Ende des Experiments $8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Die Gradienten wurden in diesem Bereich für Position II berechnet. Während R_S auf Position II von $5,5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ auf bis zu $20 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ anstieg ($k_{R_S} = 3,9 \cdot 10^{-6}$), blieben die Werte für Position I auf einem konstant niedrigen Niveau von $5 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$. Die R_S -Werte auf Position III streuten am stärksten und lagen zwischen $7,5$ und $12 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$. Die selbe Tendenz war für die Werte von R_C erkennbar. Position II repräsentierte die höchsten Werte ($R_C = 25 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$; $k_{R_C} = 3,3 \cdot 10^{-6}$), die Datenpunkte auf Position III streuten am stärksten, während die R_C -Werte von Position I bei $14 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ lagen. Der Anstieg der Scalingparameter schlug sich ebenfalls auf den Bedeckungsgrad nieder. Die Bedeckungsrate von Position II stieg auf bis zu 80% an ($k_B = 9,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$). Position I war zu 38% bedeckt, während die Bedeckung von Position III zwischen 40% – 60% lag. Die Auswertung der Membrantopographien ergab ein deutliches Wachstum von Scaling auf den Positionen II und III, während auf Position I keine signifikante Zunahme an Scaling festgestellt werden konnte.

Die Betrachtung der Topographie ermöglichte keine Differenzierung von einzelnen Salzkristallen, sondern visualisierte große, zusammenhängende Scalingareale. Das Wachstum der Kristalle wurde als flächig und gleichmäßig charakterisiert. Die in Abbildung 38 aufgetragenen Datenpunkte ermöglichten die objektive Bewertung der Morphologie und zeigten ebenfalls flächiges Scaling im vorliegenden Experiment. Zu Beginn wurde kein Scaling auf der Membran detektiert, $R_S \rightarrow 0$ und $R_C \rightarrow 1$. Mit einsetzendem Kristallwachstum approximierten die Datenpunkte an die Winkelhalbierende $f_{(R_S)} = R_C$. Diese Approximation war vor allem auf Position II, ab $R_S = 10 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ zu erkennen (B). Nachdem sich die Datenpunkte zunächst von $f_{(R_S)} = R_C$ entfernten, näherten sie sich ab $R_S = 12 \mu\text{m}^3 \mu\text{m}^{-2}$ in Versuchsabschnitt 4 mit $\frac{k_{R_C}}{R_S} = 0,10$ nahezu waagrecht an. Dieser Verlauf ist charakteristisch für gleichmäßig verteiltes Scaling.

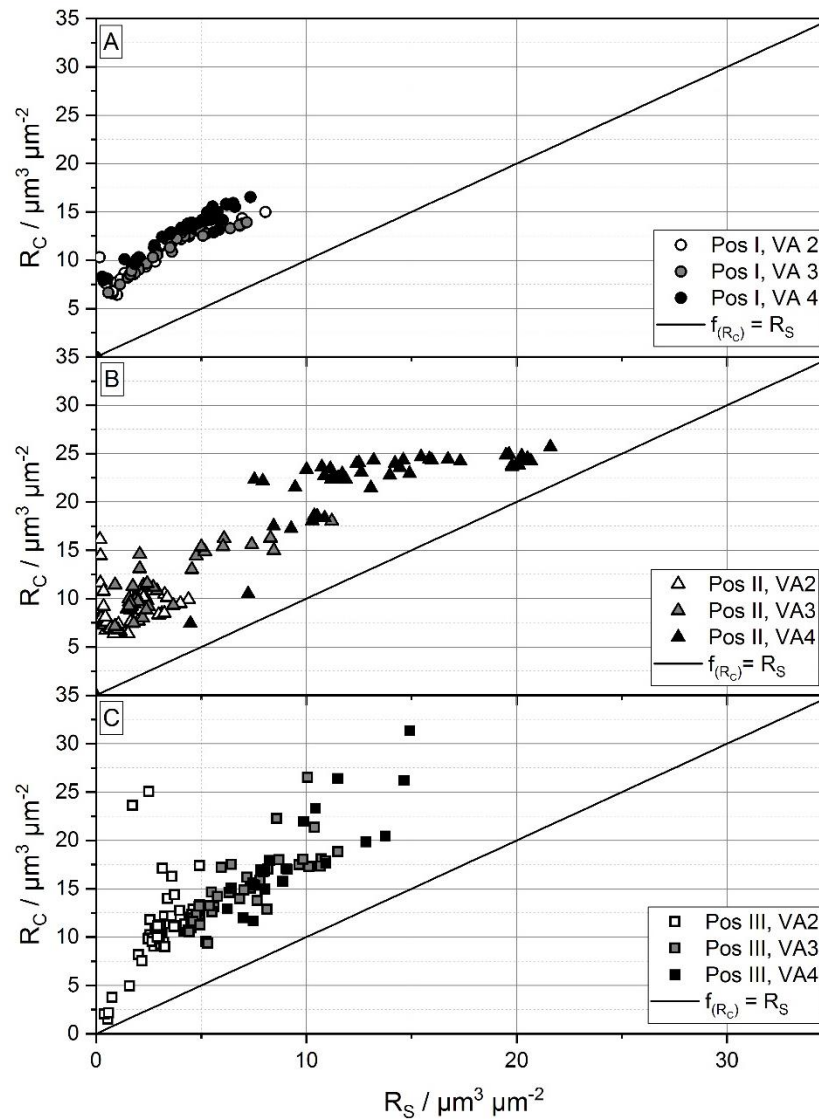


Abbildung 38: Darstellung von R_C über R_S bei der schrittweisen Erhöhung des Permeatstroms für alle drei Positionen. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden lediglich die Versuchsabschnitte (VA) 2-4 dargestellt. Die Daten aus Versuchsabschnitt 1 sind nicht belastbar und aufgrund der hohen Streuung nicht abgebildet.

Die Analyse der Deckschicht (74% Anorganik) ergab Magnesiumcalcit als Hauptkomponente der Pulverdifraktometrie. Dieses Ergebnis wurde zusätzlich durch die EDX-Analyse gestützt. Auch die Morphologie der Kristalle bestätigte die Ergebnisse von Folk (1974) und zeigte identische Strukturen vergleichbar derer im DCMD-Betrieb von konzentriertem Ostseewasser. Die Löslichkeit von Calcit nimmt mit steigender Temperatur ab (Beck and Andreassen 2010, Gryta 2008a, Plummer and Busenberg 1982) und hat damit einen entscheidenden Einfluss auf die Deckschichtbildung in Versuchsabschnitt 3 und 4. Die Temperaturerhöhung bewirkte eine Ausgasung von CO_2 (Johnston and Williamson 1915, Revelle 1934) und reduzierte die Löslichkeit von Carbonat; Magnesiumcalcit fiel aus und verursachte die Reduktion von J_P . Bei einer Speisewassertemperatur von 68°C fiel nur wenig Magnesiumcalcit aus, was sich mit der Simulation von He et al. (2009b) deckte. Hier wurde eine Löslichkeitssteigerung von Calcit bis 70°C bei 5-fach konzentriertem Meerwasser publiziert. Bei Überschreiten der 70°C fiel die Löslichkeit stark ab, was die verstärkte Bildung von Scaling in Versuchsabschnitt 4 erklären würde.

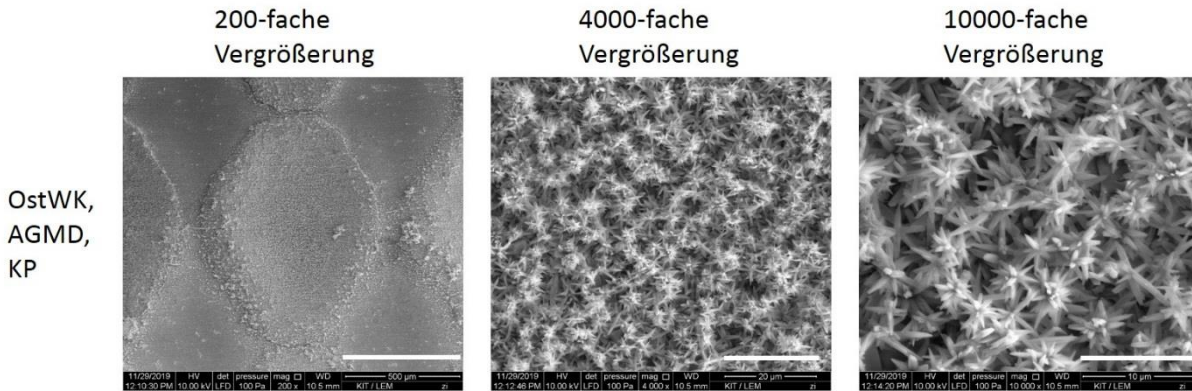


Abbildung 39: ESEM-Aufnahmen der Membranen am Ende der Versuchsreihe von OstWK, AGMD, P bei drei verschiedenen Vergrößerungsstufen. Die eingezeichneten Skalierbalken zeigen 500 μm bei 200-facher Vergrößerung, 20 μm bei 4000-facher Vergrößerung und 10 μm bei 10000-facher Vergrößerung an.

Die schrittweise Steigerung von J_P zeigte in Versuchsabschnitt 1 und 2 keine Auswirkung auf die Bildung von Scaling. In Abschnitt 3 wurde initial Scaling detektiert, was zu einem leichten Rückgang des Permeatstroms führte. Erst in Versuchsabschnitt 4 wurde durch die Einstellung des Permeatstroms auf $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ eine signifikante Bildung von Scaling auf der Membranoberfläche detektiert.

Die in diesem Unterkapitel erarbeiteten Ergebnisse können auf zwei verschiedene Mechanismen zurückgeführt werden. Einerseits kann die Steigerung von J_P zu einer vermehrten Bildung von Salzkristallen auf der Membran geführt haben. Dabei würde der Phasenübergang von Wasser zu Wasserdampf an der speiswasserseitigen Grenzfläche eine kurzzeitige Übersättigung der Salzkonzentration verursachen, welche zur vermehrten Scaling führt. Je höher der Permeatstrom, desto mehr Wasser geht in die Dampfphase über und desto wahrscheinlicher sind die beschriebenen punktuellen Übersättigungen. Ist dies der Fall, wäre auch bei der Membrandestillation ein kritischer J_P existent, der für einen scalingarmen Langzeitbetrieb der MD nicht überschritten werden sollte. Unterstützend dazu wird an dieser Stelle auch auf die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.6 verwiesen. Andererseits hat die Temperaturerhöhung im Verdampferkanal eine tragende Rolle bei der Bildung von alkalischem Scaling (Morel and Hering 1993). Im vorliegenden Fall von Magnesiumcalcit gilt: je höher die Temperatur im Verdampferkanal, desto stärker und schneller das Wachstum von Salzkristallen auf der Membranoberfläche (Burton and Walter 1987). Damit wären in Versuchsabschnitt 4 die Bedingungen zur Bildung von Scaling am geeignetsten. Aufgrund der simultanen Veränderung beider Stellgrößen ist eine separierte Diskussion der Auswirkungen von Temperatur und J_P an dieser Stelle nicht möglich. Um den Einfluss von J_P auf die Bildung von Scaling separiert vom Einfluss der Speiswassertemperatur zu untersuchen, müsste ein abgewandeltes Versuchsprotokoll angewandt werden. Die Speiswassertemperatur würde dabei auf einem konstant hohen Niveau von 76°C gehalten, während die Kühlkreislauftemperatur schrittweise auf 25°C reduziert wird.

Der Einfluss von J_P als kritischer Parameter für die Reduktion des Permeatstroms ist derzeit nicht bekannt und gilt bei der AGMD als noch nicht untersucht. Ein Ansatz bei der VCMD deutet zwar auf einen kritischen Permeatstrom hin (Zhao et al. 2011), ist allerdings aufgrund des Substrats nicht mit der hier vorliegenden Arbeit zu vergleichen.

Zusammenfassend deuten die präsentierten Ergebnisse auf eine verstärkte Bildung von Scaling bei erhöhtem Permeatstrom hin. Jedoch kann die Auswirkung von J_P aufgrund der Versuchsdurchführung nicht vom Einfluss der Temperatur separiert bewertet werden. Die Existenz eines kritischen Permeatstroms wird von der Autorin jedoch als möglich betrachtet.

4.2.5 Visualisierung von Wetting bei der Membrandestillation

Wetting wird durch eine Reduktion der Hydrophobie der Membran hervorgerufen und beschreibt den Durchtritt von flüssigem Speisewasser in den Kondensatorkanal, wodurch eine Verschlechterung der Permeatqualität hervorgerufen wird. Dabei bilden sich Salzkristalle nicht nur auf der Membranoberfläche, sondern wachsen vor allem in die Membranporen hinein. Dieses Phänomen gewann zuletzt zunehmend an Aufmerksamkeit (Ge et al. 2014, Guillen-Burrieza et al. 2016, Rezaei et al. 2018) und gilt neben der Bildung von Scaling als eines der größten membranbasierten Probleme beim Betrieb der Membrandestillation. Verschiedene Untersuchungen belegen den Einfluss von Prozessparametern wie der Temperaturdifferenz und dem Permeatstrom (Guillen-Burrieza et al. 2016) auf das Auftreten von Wetting bei der MD. Dabei gilt der Flüssigkeitskontakt zur Membran als ein erhöhtes Risiko für Wetting (Guillen-Burrieza et al. 2016, Raluy et al. 2012, Schwantes et al. 2018). Durch Strom- und Widerstandsmessungen im MD-System konnten bereits erste Monitoring Methoden zur frühzeitigen Detektion von Wetting entwickelt werden (Ahmed et al. 2017, Chen et al. 2017).

Basierend auf der Methode der optischen Kohärenztomographie konnte erstmals das Auftreten von Wetting visuell bei laufendem Betrieb der MD festgestellt werden. Diese Feststellung basiert auf der subjektiven Erfahrung durch die Auswerteroutine und wurde nicht weiter quantifiziert. Die optische Veränderung der Membran wird nachfolgend beschrieben und wurde ausschließlich bei simultanem Anstieg der Leitfähigkeit im Permeat festgestellt.

In Abbildung 40 sind die B-Scans der drei untersuchten Positionen beim Betrieb von KALW in der AGMD-Konfiguration bei einer Temperaturdifferenz von 76/25°C am Ende der Versuchslaufzeit und einem verbleibenden Rückhalt von 60% dargestellt. Die in Rot eingezeichneten Stellen verdeutlichen die Membranpositionen, an denen Wetting sichtbar war. In den Abbildungsabschnitten B und C wird der Unterschied zwischen voll funktionsfähigen und von Wetting betroffenen Membranabschnitten besonders deutlich. Die geschweiften Klammern lokalisieren Membranstellen, die noch keine Wettingmerkmale aufwiesen. Hier war die Membran als nahezu durchgängiges und hellstes Signal im Datensatz erkennbar. Das Membransignal blendete sich nach unten gleichmäßig aus und wurde dunkler, während sich die Salzkristalle als helle Bildpunkte auf der Membran deutlich abgrenzten. Trotz des Kristallwachstums war die Membran als klares Signal definiert und konnte von den Bildbearbeitungsmethoden (z.B. PolyFIT) erfasst und weiterverarbeitet werden. Bei auftretendem Wetting veränderte sich das Membransignal. Es wurden zwei hauptsächliche Merkmalsveränderungen definiert. In Abbildungsabschnitt A war auf Stelle 3 ein nur noch sehr schwaches und dünnes Membransignal zu erkennen. Dieses definierte die Oberfläche der MD-Membran. Drunter war ein zweites, versetztes Membransignal sichtbar, das sich nach unten gleichmäßig ausblendete. Dazwischen war eine Art Hohlraum, welcher dem Hintergrund zugeordnet wurde. Dieses Verhalten wurde durch zwei voneinander unabhängige Phänomene erklärt:

(i) Die Membran hatte sich von der Stützstruktur abgelöst, was zu einem gesplitteten Membransignal führte. Die mechanische Veränderung der Membran ermöglichte den Durchtritt von Speisewasser und verschlechterte damit die Permeatqualität.

(ii) Der Versatz wurde durch das Wachstum von Salzkristallen in die Membranporen hervorgerufen. Durch den Unterschied der Brechungsindizes von Wasser und Kristallen wurde das Signal der Membran geteilt und versetzt. Dies ist vor allem bei den Bildausschnitten A, Stelle 1 und Bildausschnitt C, Stelle 6 ersichtlich. Das sich nach unten ausblendende Membransignal wirkte diffus und zeigte keine klare Struktur. Dies könnte durch vereinzelt wachsende Kristalle in benachbarten Membranporen begründet sein.

Basierend auf den OCT-Datensätzen konnte keine finale Aussage über den hier vorliegenden Mechanismus der Membranveränderung getroffen werden. Eine Mischung von mechanischer Membranveränderung und dem durch das Auftreten von internem Scaling hervorgerufenen Verlust der Hydrophobie wäre nach Bewertung der OCT-Aufnahmen möglich.

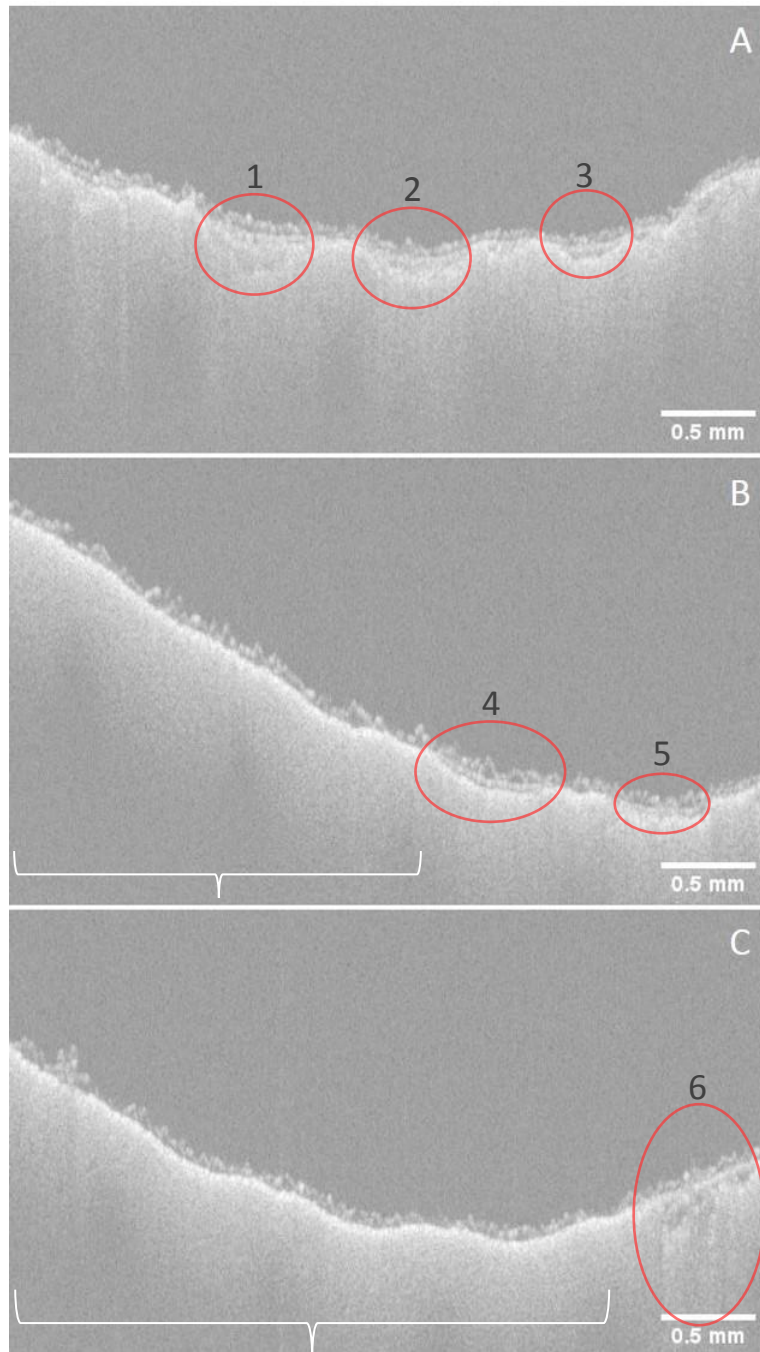


Abbildung 40: B-Scan Darstellung von Wetting bei KALW, AGMD, 76°C für Position I (A), Position II (B) und Position III (C). Die roten Markierungen deuten auf Stellen der Membran, an denen Wetting visuell festgestellt werden kann, während die geschweiften Klammern voll funktionsfähige Membranbereiche hervorheben. Um eine vereinfachte Diskussion der visuellen Membranveränderungen zu ermöglichen, wurden die markierten Stellen fortlaufend nummeriert. Der Skalierungsbalken misst aufgrund des Pixel aspect ratios 0,5 mm in x- und 0,2 μm in z-Ebene.

Die postexperimentelle Membranautopsie zeigte stellenweise Ablösungen der Membran von der Stützstruktur (siehe Abbildung 41 A). Die Blasenbildung der Membran konnte vereinzelt deutlich festgestellt werden, war jedoch nicht regelmäßig und flächig vorhanden. Der anschließende Wettingtest belegte, dass eine rein mechanische Veränderung der Membran nicht als alleinige Ursache für den deutlichen schwächeren Membranrückhalt herangezogen werden konnte. In Abbildung 41 B ist die Vorderseite einer unbenutzten Membran nach dem durchgeführten Wettingtest (siehe Kapitel 3.6.6) abgebildet. Die Membran zeigte vereinzelte Rückstände der Tracerflüssigkeit, die sich jedoch in kleinen Tropfen deutlich von der Membran abgrenzten und diese nicht benetzen. Während der Beaufschlagung mit Druck wurde kein Durchtritt der Farbe durch die Membran festgestellt. In Abbildungsabschnitt C ist die Membranvorderseite des KALW, AGMD, 76°C Experiments nach dem Wettingtest zu sehen. Der Wettingtest musste bereits nach 85 Sekunden abgebrochen werden, da ein deutlicher Durchtritt der Tracerflüssigkeit stattfand. Die Membranvorderseite zeigte eine deutliche Benetzung der Membran. Auch auf der Rückseite der Membran (D) waren Farbrückstände zwischen der Stützstruktur zu erkennen, welche den Durchtritt der Tracerflüssigkeit und damit das Auftreten von Wetting postexperimentell bestätigten. Der Durchtritt der Tracerflüssigkeit fand großflächig und im Vergleich zu den mechanischen Ablösungen der Membran (A) deutlich häufiger statt. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde bei dem hier beschriebenen Experiment das simultane Auftreten von mechanischer Membranveränderung und auftretendem Wetting durch das Kristallwachstum in den Membranporen vermutet.

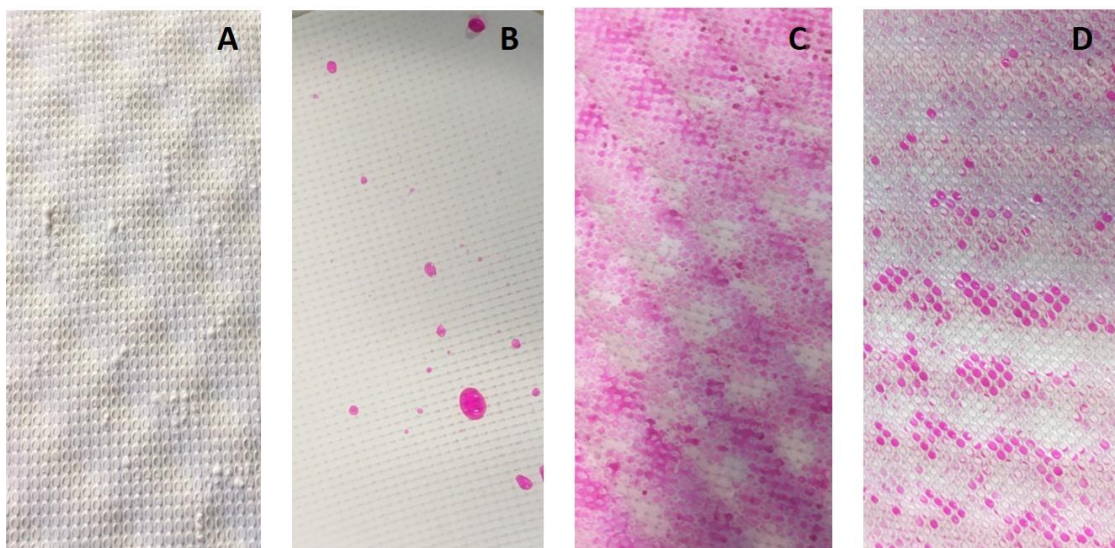


Abbildung 41: Membranstück bei der direkten Entnahme aus der FKZ (A), Membranstück nach dem Wettingtest einer unbenutzten Membran (B) und Membranstücke des KALW, AGMD, 76°C Experiments der Vorderseite (C) und Rückseite (D) nach dem Wettingtest.

Die Veränderung des Membransignals machte sich ebenfalls in der topographischen Darstellung der drei untersuchten Positionen bemerkbar (Abbildung 42). Einzelne Salzkristalle wuchsen mit steigender Versuchszeit zu vermeintlich streifenförmig erhöhten Kristallflächen zusammen. Dies konnte vor allem auf Position I (Abbildung 42 A) vermehrt festgestellt werden. Hier wurde quantitativ am meisten Wetting visualisiert (vergleichend: Abbildung 40 A). Grund für diesen Effekt, war die Erfassung des Membransignals. Durch die oben beschriebene Veränderung des Membransignals (mehrere, örtlich unterschiedliche und in der Intensität variierende Membransignale) war dessen Erfassung erschwert und die Detektion der Membran fehlerbehaftet. Scaling wurde häufig überrepräsentiert.

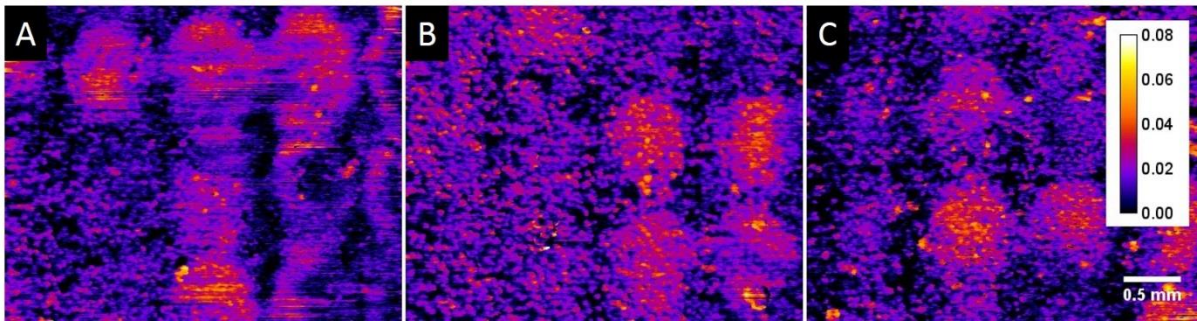


Abbildung 42: Topographische Darstellung von Wetting bei KALW, AGMD, 76°C für Position I (A), Position II (B) und Position III (C). Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet.

Eine exakte Quantifizierung des Scalings bei auftretendem Wetting war damit nicht möglich, bot allerdings die Möglichkeit Wetting *in situ* zu visualisieren. Basierend auf den Fehlern bei der Erfassung des Membransignals wurde Wetting in der topographischen Darstellung ohne weiteren Arbeitsschritt sichtbar. Zur Überprüfung wäre im Folgenden die Durchsicht der B-Scans erforderlich. Neben der Qualitätsprüfung des produzierten Permeats können damit Wettingstellen *in situ* auf der Membran lokalisiert und bewertet werden.

4.2.6 Konzentrationspolarisation bei der Membrandestillation

Bei druckgetriebenen Membranverfahren gilt die Konzentrationspolarisation als Hauptmechanismus, der die Bildung von Scaling hervorruft (Antony et al. 2011, Song and Elimelech 1995). Dabei konzentrieren sich die von der Membran zurückgehaltenen Komponenten (z.B. Salze) nahe der Membranoberfläche auf. Die Rückdiffusion wird durch den Massentransport zur Membran erschwert, wodurch sich eine Grenzschicht nahe der Membran ausbildet. Durch die Konzentrationserhöhung kann es zur lokalen Übersättigung der Speisewasserlösung kommen und die Bildung von Scaling wird wahrscheinlich (Radu et al. 2014).

Bei der Membrandestillation wird neben der massiv auftretenden Temperaturpolarisation (TP) stellenweise auch von der Konzentrationspolarisation (KP) berichtet (He et al. 2008). Der Einfluss der KP im Vergleich zur TP ist jedoch nicht signifikant (Martínez-Díez and Vázquez-González 1996) und wirkt gegenüber der TP kaum aus (Xu et al. 2016). Aufgrund des drucklosen Betriebs wird angenommen, dass sich auftretende lokale Übersättigungsstellen ausreichend schnell rüchlösen und damit keine oder nur eine sehr geringe Konzentrationspolarisation entsteht. In der vorliegenden Studie konnten jedoch deutliche Hinweise auf die Existenz von der KP bei der Membrandestillation nachgewiesen werden. Die Autorin verzichtet an dieser Stelle jedoch auf die Titulierung der KP und favorisiert die Bezeichnung einer temporären, lokalen Superkonzentration (TLS).

Die topographische Darstellung der Membranoberflächen illustrierte in allen durchgeführten Experimenten wiederkehrende Scalingmuster, die unabhängig der Speisewassermatrix nachgewiesen werden konnten. Das Scaling formierte sich in ovalen und regelmäßigen Erhebungen. Dieses Muster deckte sich exakt mit der auf der Rückseite der Membran aufgeprägten Stützstruktur, die in Abbildung 43 A als weiß gestricheltes Muster angedeutet ist. Durch die aus PP bestehende Struktur konnte kein Wasserdampf permeieren - es fand also kein Phasenübergang von flüssigem Wasser zu Wasserdampf statt. An exakt diesen Stellen hatte sich auch kein Scaling gebildet (Vergleich: Abbildung 43 B, C und D). Die Kristalle wuchsen bzw. akkumulierten nur an den Stellen der Membran, an denen tatsächlich ein Übergang der dampfförmigen Wassermoleküle stattfand und demnach ein Permeatstrom vorhanden war.

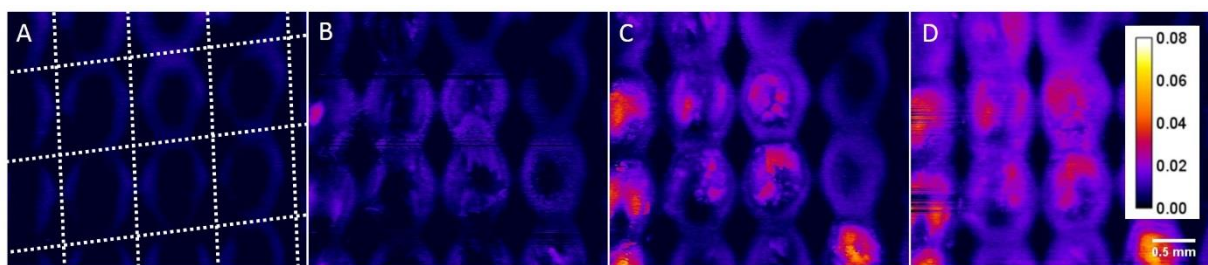


Abbildung 43: Topographische Darstellung der Membranoberfläche von Position I bei der Konzentrierung von Ostseewasser. Das gestrichelte Raster in (A) verdeutlicht die Position der auf der Membranrückseite aufgeprägten Stützstruktur. Der Kalibrierbalken beschreibt die Farb-Höhenzuordnung der einzelnen Bildpunkte in mm während der Skalierungsbalken eine Größenreferenz von 0,5 mm anzeigt. Die durch den Bildbearbeitungsschritt der Subtraktion aufgetretenen negativen Werte sind nicht dargestellt und als schwarze Bildpunkte eingefärbt. Sie werden damit dem Membransignal zugeordnet.

Werden diese Beobachtungen für eine weitere Diskussion zu Grunde gelegt, so ist eine lokale temporäre Superkonzentration der gelösten Salze an der verdampferseitigen Membrangrenzfläche denkbar. Diesem Ansatz wurde folgende Theorie zu Grunde gelegt:

Einzelne Wassermoleküle gingen an der Membrangrenzfläche in die Dampfphase über und wurden damit dem Speisewasser entzogen (siehe Abbildung 44 A). Die nicht volatilen Salze verblieben im flüssigen Speisewasser und konzentrieren sich an der Membran, wie durch die Kästchen in Abbildung 44 B dargestellt, auf. Je stärker der Permeatstrom, also die Diffusion von Wassermolekülen durch die Membran, desto stärker und häufiger traten die TLS auf, was zur gehäuften Bildung von Scaling führte. An den Stellen, an denen die Stützstruktur aufgeprägt war, diffundierte der Wasserdampf deutlich weniger oder gar nicht durch die Membran und es fanden kaum oder gar keine TLS statt. Folglich bildete sich auch kein Scaling auf der Membran, was mit der topographischen Darstellung Abbildung 43 bestätigt werden konnte.

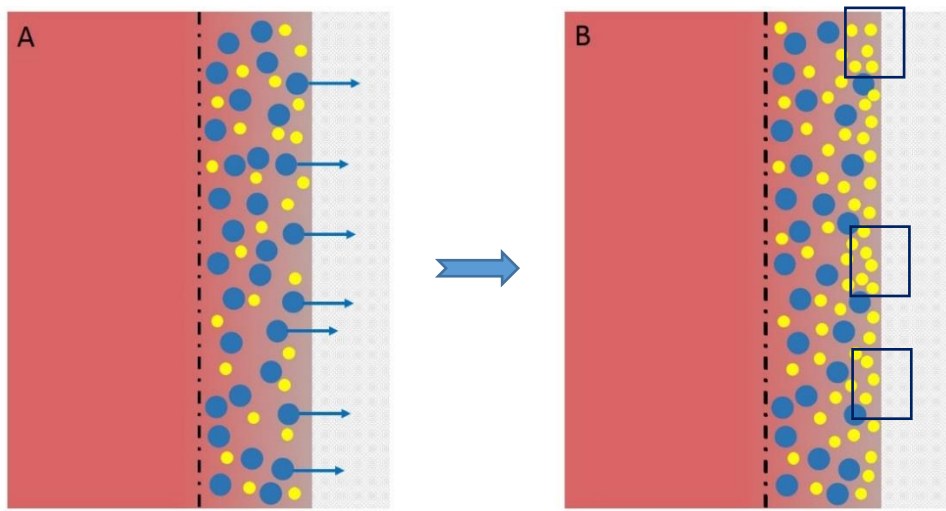


Abbildung 44: Schematische Darstellung der punktuellen Übersättigung von Speisewasserlösungen in der Grenzschicht der MD. In blau sind Wassermoleküle dargestellt. Die gelösten Ionen sind als gelbe Punkte visualisiert.

Dieser Theorie zur Folge wäre der in Kapitel 4.2.4 verfolgte Ansatz eines kritischen Permeatstroms bei der Membrandestillation bezüglich des vermehrten Wachstums von Scaling denkbar. J_p stünde dabei in direktem Zusammenhang zu TLS, die sich mit steigendem Permeatstrom häufen.

Die entwickelte Methode zur *in situ* Visualisierung und Quantifizierung von Scaling bei der MD liefert damit zusätzliche Hinweise zur Bildung einer temporären und lokalen Superkonzentration des Speisewassers, welche das Wachstum von Scaling begünstigt und nahezu ausschließlich an Stellen des Phasenübergangs von Wasser stattfindet.

4.2.7 Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die Bildung von Scaling

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse werden in diesem Abschnitt zusammengetragen und vergleichend diskutiert. Abbildung 45 illustriert die berechneten Scalingparameter einer jeweils repräsentativen Position unter dem Einfluss variierender Prozessparameter. Die daraus berechneten Steigungsgradienten k wurden aus den vorherigen Kapiteln entnommen und in Tabelle 6 zusammengeführt. Der dafür verwendete Datenbereich ist in den entsprechenden Textstellen einzusehen. In der vorliegenden Arbeit wurde eine lineare Regression zur Bestimmung der Gradienten in einem ausgewählten Wertebereich (Vergleich, Abbildung 24) gewählt. Bei Berücksichtigung des gesamten Wertespektrums, würde mindestens ein exponentieller Fit nötig, um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen. Die Darstellung von R_C über R_S wird in Abbildung 46 dargestellt und komplettiert den versuchsübergreifenden Vergleich. Die Ergebnisse des Langzeitexperiments aus Kapitel 4.2.4 wurden aufgrund der großen Varianz in V_C graphisch nicht in die Experimente mit Laufzeiten bis zu 10 Tagen inkludiert.

Alle Schlussfolgerungen, die in diesem Kapitel getroffen werden, basieren ausschließlich auf der Bildung von Calcit, respektive Magnesiumcalcit.

Tabelle 6: Gradienten in Abhängigkeit verschiedener Prozessparameter. Der für die Berechnung verwendete Datenbereich ist in den jeweiligen Kapiteln einzusehen.

	OstWK DCMD 60°C	KALW DCMD 60°C	KALW DCMD 76°C	KALW AGMD 76°C
k_{J_P} / h^{-1}	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$k_{R_S} / -$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$k_{R_C} /$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
k_B / m^{-1}	0,32	0,60	1,10	1,30
$\frac{k_{R_C}}{R_S} / -$	0,21	0,75	0,90	0,81

Permeatstrom

Die Darstellung des Permeatstroms in Abbildung 45 A veranschaulicht bereits deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von den variierenden Prozessparametern. Eine Veränderung der Temperatur bewirkte eine signifikante Steigungsänderung von J_P , unabhängig von der verwendeten Konfiguration. Durch die Temperaturerhöhung im Verdampferkanal war die Abnahme des Permeatstroms bei 76°C deutlich höher als bei 60°C. Die Erhöhung der Speisewassertemperatur verkürzte zudem die Induktionszeit. Der Unterschied zwischen Karlsruher Leitungswasser und konzentriertem Ostseewasser war in der Darstellung des Permeatstroms marginal und deutete auf ähnliche Inhaltsstoffe der Speisewässer hin.

R_S und Wachstumsgeschwindigkeit

Die Berechnung von R_S in Abbildung 45 B zeigt ebenfalls deutliche Unterschiede unter dem Einfluss der variierenden Prozessparameter. Eine Erhöhung der Prozesstemperatur von 60°C auf 76°C führte zu einer deutlich stärkeren Bildungsrate von Scaling (siehe Tabelle 6), während sich die unterschiedliche Zusammensetzung des Speisewassers kaum auf den Wachstumsgradienten auswirkte. Ein konfigurationsbedingter Unterschied in der Zunahme von R_S konnte nicht festgestellt werden. Die Darstellung von R_S verdeutlichte jedoch einen signifikanten Unterschied der Induktionszeiten in Abhängigkeit von der Konfiguration. Obwohl der Verlauf von J_P keine konfigurationsbedingten Unterschiede im Scalingverhalten vermuten ließ, zeigte R_S eine deutlich verkürzte Induktionszeit im AGMD-Betrieb bei nahezu identischen Wachstumsraten. Hier wird vermutet, dass Wetting im AGMD-Betrieb die Induktionszeit verkürzt.

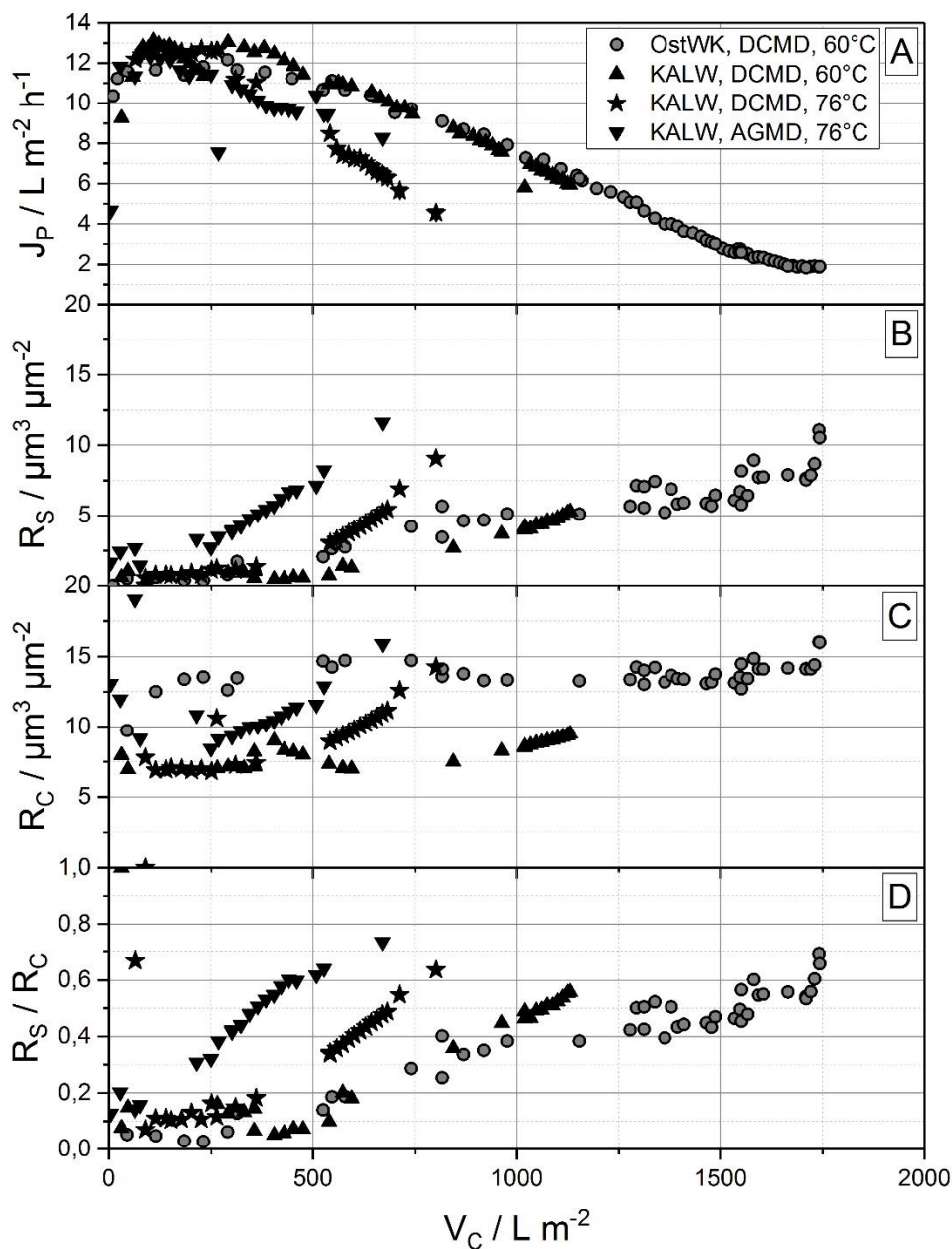


Abbildung 45: Darstellung der Scalingparameter einer repräsentativen Position unter dem Einfluss verschiedener Prozessparameter.

R_C und Morphologie

Die Berechnung und Darstellung von R_C in Abbildung 45 C brachte deutliche Unterschiede im Scalingverhalten unter dem Einfluss variierender Prozessparameter hervor. Dabei beschreibt die Wachstumsrate k_{R_C} auch die Morphologie des Kristallwachstums. Je kleiner k_{R_C} , desto flächig verteilter wachsen die Kristalle, während eine hohe Wachstumsrate eine punktuelle und turmartige Wachstumscharakteristik kennzeichnet. Bei variiertem Konfiguration zwischen AGMD und DCMD war die höchste Ähnlichkeit der Gradienten erkennbar, wobei im DCMD-Betrieb von KALW bei 76°C die steilste Zunahme festzustellen war. Die Verringerung der Temperatur auf 60°C flachte die Wachstumskurve deutlich ab und führte zu gleichmäßigerem Scaling. Die Behandlung von konzentriertem Ostseewasser zeigte hingegen einen nahezu waagerechten Verlauf der R_C -Werte und indizierte damit die am gleichmäßig verteilteste Anordnung der Salzkristalle, mit favorisiert horizontaler Ausbreitung. Diese morphologischen Unterschiede konnten sowohl durch ESEM-Aufnahmen, als auch durch die Darstellung von R_C über R_S (Abbildung 46) bestätigt werden. Auch hier galt: je geringer die Steigung der Datenreihen (k_{R_C}), desto gleichmäßiger das Wachstum der

Salzkristalle. Je höher die Approximation der Datenreihen an die Winkelhalbierende $f_{(R_S)} = R_C$, desto mehr Membranfläche war bedeckt. Die Behandlung von Karlsruher Leitungswasser führte zur Bildung von punktuellen Scaling, während das konzentrierte Ostseewasser zur flächigen Scalingbildung neigte. Die leichte Verlaufsänderung in KALW, AGMD, 76°C deutete auf Wetting hin.

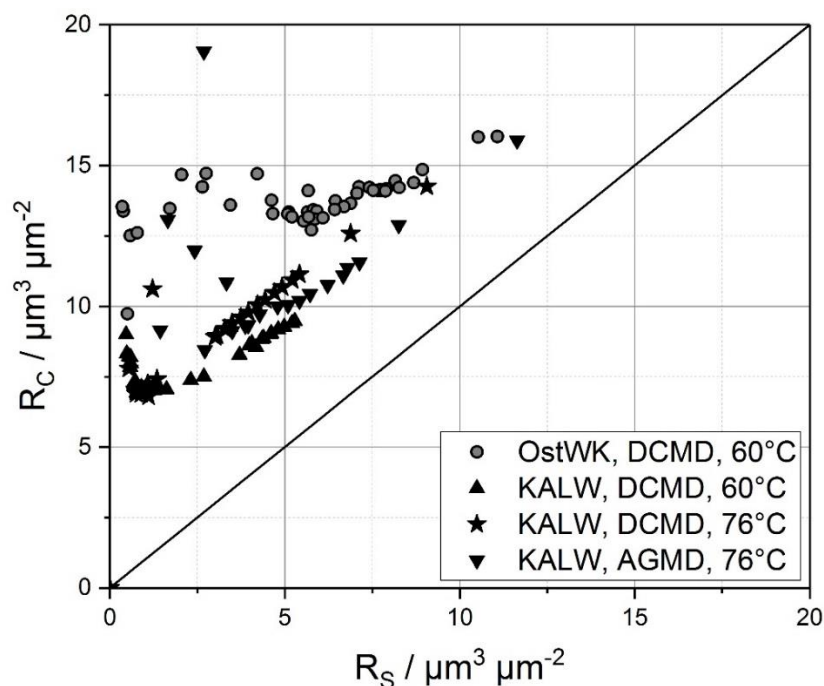


Abbildung 46: Darstellung von R_C über R_S einer repräsentativen Position unter dem Einfluss verschiedener Prozessparameter.

Bedeckungsgrad

Die Berechnung des Bedeckungsgrads in Abbildung 45 D verdeutlicht die Zunahme an bedeckter Membranfläche und liefert in Kombination mit dem detektierten Permeatstrom zusätzliche Hinweise auf die Morphologie der Salzkristalle. Die Wachstumsraten der Bedeckung zeigten keinen konfigurationsbedingten Unterschied in der Scalingbildung und verdeutlichten eine verlangsamte Zunahme der Bedeckungsrate k_B mit sinkender Temperatur im Verdampferkanal. Dabei wuchs die Membran bei Verwendung von KALW deutlich schneller zu als bei konzentriertem Ostseewasser. In Kombination mit den aufgezeichneten Daten von J_p führte ein unterschiedlicher Bedeckungsgrad der Membran zu identischen Permeatstromeinbußen und deutete damit auf Unterschiede der Deckschicht hin. So führte ein geringer Bedeckungsgrad von OstWK und ein erhöhter Bedeckungsgrad bei KALW zur identischen Reduktion von J_p . Diese Ergebnisse deuteten auf die Bildung von großen Salzkristallen mit durchlässigen Zwischenräumen bei KALW und einer dicht gewachsenen Deckschicht bei Ostseewasser bestehend aus kleineren Kristallen hin.

Positionsabhängige Unterschiede

Die Berechnung der Scalingparameter zeigte ebenfalls positionsabhängige Unterschiede innerhalb der einzelnen Experimente, die sich jedoch nicht stringent durch alle Versuche zogen. Die Behandlung von Karlsruher Leitungswasser führte zur verstärkten Bildung von Calcit Scaling direkt am Einlauf der FKZ. Dies hatte folgende Gründe: Am Einlauf der FKZ waren (i) die Speisewassertemperatur und damit die (ii) CO₂ Ausgasung, (iii) der Sättigungsindex und der (iv) Permeatstrom am höchsten, während die (v) Induktionszeit am geringsten war. Diese Kombination führte zur stärkeren Bildung von Calcitkristallen am Einlauf der FKZ (He et al. 2008, Johnston and Williamson 1916, Revelle 1934, Warsinger et al. 2017). Am Ende der FKZ nahm die Temperatur um bis zu 4°C ab, wodurch die verminderten Scalingraten erklärt wurden. In druckgetriebenen Membranverfahren zur Behandlung hochsalzhaltiger Wässer wird die Bildung von Scaling vor allem am Ende des Moduls beobachtet (Radu et al. 2014). Hier ist das Speisewasser bereits stark konzentriert und die gelösten Salze nähern sich ihrer Löslichkeitsgrenze an, aber auch in MD-Anlagen konnte Tun et al. (2005) ein größeres Kristallwachstum am Ende des Moduls feststellen. Bei konzentriertem Ostseewasser streute der Bedeckungsgrad der betrachteten Positionen stärker und zeigte keine klare Tendenz. Es ist möglich, dass die in der vorliegenden Studie verwendete FKZ zu klein war, um positionsabhängige Unterschiede festzustellen. Die Streuung der einzelnen Positionen wurde zumindest für Ostseewasser als nicht systematisch eingestuft und deshalb in der Arbeit nicht weiter diskutiert.

Induktionszeit

Die Induktionszeit beschreibt die Zeit, bis sich das erste Scaling gebildet hat. In dieser Studie wird dafür das Scaling direkt an der Membranoberfläche herangezogen. Ausschlaggebend für die Bildung von heterogenem Scaling sind die Oberflächenenergien zwischen Membran, Kristall und Speisewasser (Curcio et al. 2006, Curcio et al. 2010). Die Induktionszeit selbst kann nach Warsinger et al. (2017) durch den Sättigungsindex, die Temperatur und die Verweilzeit in der Zelle berechnet werden. Scaling tritt auf, sobald die Induktionszeit die Verweilzeit in der Zelle unterschreitet. Die Verweilzeit ist aufgrund der verringerten Überströmung an der Membran deutlich höher und begünstigt damit die Bildung von Scaling. Eine erhöhte Temperatur sowie ein erhöhter Sättigungsindex verkürzen ebenfalls die Induktionszeit und führen zu Scaling. Die deutlichen konfigurationsbedingten Unterschiede in der Induktionszeit können auf den Verlust der Hydrophobie (Meng et al. 2015, Warsinger et al. 2016) und das daraufhin auftretende Wetting im AGMD-Betrieb erklärt werden. Eine Wiederholung des AGMD-Experiments wird zur Bestätigung empfohlen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt das Potential auf, wie mit Hilfe der optischen Kohärenztomographie (OCT) eine kontinuierliche Detektion von Scaling bei der Membrandestillation realisiert werden kann. Die Entwicklung der Auswertung (hier: Inkrement Steigung und PolyFIT) erlaubte erstmals die sichere *in situ* Visualisierung und Quantifizierung von anorganischen Deckschichten bei der MD. Durch die Anwendung der PolyFIT Methode wurden Artefakte aufgrund von transparenten oder massiven Salzkristallen auf der Membranoberfläche zuverlässig kompensiert und die Fehlerrate deutlich reduziert. Dabei wurde die Entwicklung des Scalings durch die Berechnung neu definierter Scalingparameter objektiv bewertet und im laufenden Prozess berechnet. Eine subjektive und damit individuell variierende Einschätzung der OCT-Datensätze war nicht mehr nötig. Ergänzend wurden topographische Darstellungen zur Bewertung und Überprüfung der Kristallmorphologie sowie der Lokalisierung von Wettingphänomenen herangezogen.

In der Arbeit wird gezeigt, dass die Bestimmung der Scalingparameter in vielen Bereichen entscheidende Vorteile bietet. So ermöglicht das kontinuierliche Monitoring der Membranoberfläche eine Überwachung und Kontrolle der chemischen Reinigung. Durch die Parametrierung der Deckschicht konnte die Reinigungseffektivität bewertet und die Dauer der Reinigung optimal angepasst werden. Die Membran wird dabei nur für ein optimales Zeitfenster den aggressiven Reinigungsmitteln ausgesetzt, wodurch langfristig die Lebensdauer erhöht wird. Die Ergebnisse zeigten eine leicht verbesserte Reinigungseffektivität bei der Anwendung von Zitronensäure (pH-Wert = 2) gegenüber Natronlauge (pH-Wert = 11) und verifizierten einen simultanen Einfluss der Morphologie des Kristallwachstums auf die Effektivität der Reinigungslösung. Um unnötige Standzeiten der MD-Anlage zu vermeiden, ermöglicht die vorgestellte Methode die Bestimmung des optimalen Reinigungszeitpunktes. Es können Grenzwerte (Kombination aus Bedeckungsgrad, Kristallmorphologie und Permeatstromreduktion) definiert werden, bei deren Übertritt eine Reinigung der Membran empfohlen wird.

Neben der Überwachung und Kontrolle der Membranreinigung bietet die Methode zusätzlich die Möglichkeit, Scalingmechanismen im laufenden MD-Betrieb zu untersuchen. Durch die Variation verschiedener Prozessparameter wurde deren Einfluss auf das Wachstum von Scaling untersucht und bewertet. Die Auswirkung der einzelnen Parameter auf die Bildung von Scaling basiert auf den Deckschichtkomponenten Calcit und Magnesiumcalcit.

Eine Änderung der Temperatur im Verdampferkanal wirkt sich maßgeblich auf die Löslichkeit der im Speisewasser enthaltenen Ionen aus und beeinflusste damit signifikant die Bildungsrate von Scaling. Durch eine erhöhte Betriebstemperatur wurde eine stärkere Reduktion des Permeatstroms hervorgerufen, die Induktionszeit wurde im Vergleich zur geringeren Temperatur verkürzt und es bildeten sich deutlich schneller größere Kristalle auf der Membran. Damit nahm der Bedeckungsgrad der Membran schneller zu.

Die Änderung der Konfiguration zeigte, abgesehen von der Induktionszeit, keine Auswirkung auf die bestimmten Scalingparameter und die Permeatstromreduktion. Im AGMD-Betrieb wurde eine verkürzte Induktionszeit detektiert, die auf das massiv aufgetretene Wetting zurückgeführt wurde, sodass zur Bestätigung dieser Aussage eine Wiederholung der Versuchsreihe empfohlen wird.

Eine Erhöhung des Permeatstroms führte zu einem schnelleren und stärkeren Wachstum von Kristallen, einem erhöhten Bedeckungsgrad und einer deutlich gesteigerten Permeatstromreduktion. Dieses Verhalten wurde durch das vermehrte Auftreten von temporären, lokalen Superkonzentrationen an der Membranoberfläche erklärt und deutet auf einen kritischen Permeatstrom hin, der zur vermehrten Bildung von Scaling führt.

Die Wassermatrix hatte, wie zu erwarten, einen maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Kristalle und bestimmt damit das Scalingverhalten des Wassers. Dies konnte mit den OCT-Aufnahmen sehr schön herausgearbeitet werden. Die Behandlung der beiden Prozesswässer führte zu einer nahezu identischen Permeatstromreduktion, während sich die Morphologie und der Bedeckungsgrad der Membran deutlich voneinander unterschieden. Diese Unterschiede bei vermeintlich identischem k_{JP} konnten sehr elegant durch die berechneten Scalingparameter festgestellt werden. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass eine alleinige Überwachung des Permeatstroms nicht ausreichend ist, um die gebildete Deckschicht zu bewerten. Vor allem die Kombination von R_S (Volumen der Scalingschicht im Verhältnis zur betrachteten Membranfläche) und R_C (Volumen der Scalingschicht im Verhältnis zur tatsächlich bedeckten Membranfläche) ermöglicht wichtige Rückschlüsse auf die Morphologie des Scalings. Je kleiner der Gradient $\frac{k_{R_C}}{R_S}$ desto flächiger wachsen die Kristalle, während ein großer Gradient $\frac{k_{R_C}}{R_S}$ für punktuell und turmförmiges Scaling steht. Mit der Berechnung des Bedeckungsgrads (R_S / R_C) wird die Scalingcharakteristik komplettiert.

Die gezeigten Ergebnisse stellen nur einen kleinen Ausschnitt der Möglichkeiten und des Potentials der Bildgebung mittels OCT dar. Neben der Untersuchung von verschiedenen Wässern und damit der Charakterisierung unterschiedlicher Scalingarten, können auch weitere Membranmaterialien auf die Bildung von Scaling analysiert werden. Die Methode kann auf sämtliche Konfigurationen der MD angewandt werden und ist darüber hinaus auch bei druckgetriebenen Membranverfahren anwendbar. Die Detektion der Deckschicht ist dabei unabhängig von der Zusammensetzung und liefert auch bei organischem Fouling oder Biofilmen zuverlässige Ergebnisse.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte nicht invasive Methode stellt damit ein Werkzeug zur Prozessoptimierung bei der Membrandestillation im Hinblick von Scaling dar.

6. Literaturverzeichnis

- Abbt-Braun, G. and Frimmel, F.H. (2020) The relevance of reference materials: isolation and general characterization. In: *Refractory Organic Substances (ROS) in the Environment*. Frimmel, F.H., Abbt-Braun, G., Heumann, K.G., Hock, B., Lüdemann, H.-D. and Spiteller, M. (eds), pp. 1-38, Wiley-VCH.
- Abrahamson, H.B., Rezvani, A.B. and Brushmiller, J.G. (1994) Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorganica Chimica Acta* 226(1), 117-127.
- Abu-Zeid, M.A.E.-R., Zhang, Y., Dong, H., Zhang, L., Chen, H.-L. and Hou, L. (2015) A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. *Desalination* 356, 1-14.
- Ahmed, F.E., Lalia, B.S. and Hashaikh, R. (2017) Membrane-based detection of wetting phenomenon in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 535, 89-93.
- Ali, A., Quist-Jensen, C.A., Macedonio, F. and Drioli, E. (2016) Optimization of module length for continuous direct contact membrane distillation process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 110, 188-200.
- Alklaibi, A.M. and Lior, N. (2005) Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination* 171(2), 111-131.
- Althoff, P.L. (1977) Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. *American Mineralogist* 62(7-8), 772-783.
- Antony, A., Low, J.H., Gray, S., Childress, A.E., Le-Clech, P. and Leslie, G. (2011) Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review. *Journal of Membrane Science* 383(1), 1-16.
- Badiozamani, K., Mackenzie, F.T. and Thorstenson, D.C. (1977) Experimental carbonate cementation; salinity, temperature and vadose-phreatic effects. *Journal of Sedimentary Research* 47(2), 529-542.
- Banat, F.A. and Simandl, J. (1994) Theoretical and experimental study in membrane distillation. *Desalination* 95(1), 39-52.
- Bandini, S., Gostoli, C. and Sarti, G.C. (1992) Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 73(2), 217-229.
- Basini, L., D'Angelo, G., Gobbi, M., Sarti, G.C. and Gostoli, C. (1987) A desalination process through sweeping gas membrane distillation. *Desalination* 64, 245-257.
- Bauer, A., Wagner, M., Saravia, F., Bartl, S., Hilgenfeldt, V. and Horn, H. (2019) In-situ monitoring and quantification of fouling development in membrane distillation by means of optical coherence tomography. *Journal of Membrane Science* 577, 145-152.
- Beck, R. and Andreassen, J.-P. (2010) The onset of spherulitic growth in crystallization of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* 312(15), 2226-2238.
- Benecke, J., Rozova, J. and Ernst, M. (2018) Anti-scale effects of select organic macromolecules on gypsum bulk and surface crystallization during reverse osmosis desalination. *Separation and Purification Technology* 198, 68-78.

- Berg, W. (1938) Crystal growth from solutions. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences 164(916), 79-95.
- Bertram, M.A., Mackenzie, F.T., Bishop, F.C. and Bischoff, W.D. (1991) Influence of temperature on the stability of magnesian calcite. *American Mineralogist* 76(11-12), 1889-1896.
- Blauert, F., Horn, H. and Wagner, M. (2015) Time-resolved biofilm deformation measurements using optical coherence tomography. *Biotechnology and Bioengineering* 112(9), 1893-1905.
- Brecevic, L. and Nielsen, A.E. (1989) Solubility of amorphous calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth* 98(3), 504-510.
- Burton, E.A. and Walter, L.M. (1987) Relative precipitation rates of aragonite and Mg calcite from seawater: Temperature or carbonate ion control? *Geology* 15(2), 111-114.
- Chen, Y., Wang, Z., Jennings, G.K. and Lin, S. (2017) Probing Pore Wetting in Membrane Distillation Using Impedance: Early Detection and Mechanism of Surfactant-Induced Wetting. *Environmental Science & Technology Letters* 4(11), 505-510.
- Chessin, H., Hamilton, W.C. and Post, B. (1965) Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. *Acta Crystallographica* 18(4), 689-693.
- Curcio, E., Fontananova, E., Di Profio, G. and Drioli, E. (2006) Influence of the Structural Properties of Poly(vinylidene fluoride) Membranes on the Heterogeneous Nucleation Rate of Protein Crystals. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(25), 12438-12445.
- Curcio, E., Ji, X., Di Profio, G., Sulaiman, A.O., Fontananova, E. and Drioli, E. (2010) Membrane distillation operated at high seawater concentration factors: Role of the membrane on CaCO₃ scaling in presence of humic acid. *Journal of Membrane Science* 346(2), 263-269.
- Drioli, E., Ali, A. and Macedonio, F. (2015) Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination* 356, 56-84.
- Duong, H.C., Duke, M., Gray, S., Cooper, P. and Nghiem, L.D. (2016) Membrane scaling and prevention techniques during seawater desalination by air gap membrane distillation. *Desalination* 397, 92-100.
- Duong, H.C., Gray, S., Duke, M., Cath, T.Y. and Nghiem, L.D. (2015) Scaling control during membrane distillation of coal seam gas reverse osmosis brine. *Journal of Membrane Science* 493, 673-682.
- Essalhi, M. and Khayet, M. (2015) *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*. Basile, A., Figoli, A. and Khayet, M. (eds), pp. 277-316, Woodhead Publishing, Oxford.
- Eykens, L., Hitsov, I., De Sitter, K., Dotremont, C., Pinoy, L. and Van der Bruggen, B. (2017) Direct contact and air gap membrane distillation: Differences and similarities between lab and pilot scale. *Desalination* 422, 91-100.
- Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A. and Gupta, B.B. (1995) Critical flux concept for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science* 100(3), 259-272.
- Flemming, H.-C. (2002) Biofouling in water systems – cases, causes and countermeasures. *Applied Microbiology and Biotechnology* 59(6), 629-640.
- Flemming, H.C., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J. and Tamachkiarowa, A. (1997) Biofouling—the Achilles heel of membrane processes. *Desalination* 113(2), 215-225.

- Folk, R.L. (1974) The natural history of crystalline calcium carbonate; effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Research* 44(1), 40-53.
- Fortunato, L., Bucs, S., Linares, R.V., Cali, C., Vrouwenvelder, J.S. and Leiknes, T. (2017) Spatially-resolved in-situ quantification of biofouling using optical coherence tomography (OCT) and 3D image analysis in a spacer filled channel. *Journal of Membrane Science* 524, 673-681.
- Fortunato, L., Jang, Y., Lee, J.-G., Jeong, S., Lee, S., Leiknes, T. and Ghaffour, N. (2018) Fouling development in direct contact membrane distillation: Non-invasive monitoring and destructive analysis. *Water Research* 132, 34-41.
- Fortunato, L., Jeong, S., Wang, Y., Behzad, A.R. and Leiknes, T. (2016) Integrated approach to characterize fouling on a flat sheet membrane gravity driven submerged membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 222, 335-343.
- Gambichler, T., Moussa, G., Sand, M., Sand, D., Altmeyer, P. and Hoffmann, K. (2005) Applications of optical coherence tomography in dermatology. *Journal of Dermatological Science* 40(2), 85-94.
- Ge, J., Peng, Y., Li, Z., Chen, P. and Wang, S. (2014) Membrane fouling and wetting in a DCMD process for RO brine concentration. *Desalination* 344, 97-107.
- Ghaffour, E.E.A. (2003) Enhancing RO system performance utilizing antiscalants. *Desalination* 153(1), 149-153.
- Gierl, L., Stoy, K., Faíña, A., Horn, H. and Wagner, M. (2020) An open-source robotic platform that enables automated monitoring of replicate biofilm cultivations using optical coherence tomography. *npj Biofilms and Microbiomes* 6(1), 18.
- Gilron, J. and Hasson, D. (1987) Calcium sulphate fouling of reverse osmosis membranes: Flux decline mechanism. *Chemical Engineering Science* 42(10), 2351-2360.
- Gloede, M. and Melin, T. (2008) Physical aspects of membrane scaling. *Desalination* 224(1-3), 71-75.
- Gryta, M. (2005) Long-term performance of membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 265(1), 153-159.
- Gryta, M. (2008a) Alkaline scaling in the membrane distillation process. *Desalination* 228(1), 128-134.
- Gryta, M. (2008b) Fouling in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science* 325(1), 383-394.
- Gryta, M. (2009) Calcium sulphate scaling in membrane distillation process. *Chemical Papers* 63(2), 146-151.
- Gryta, M. (2010) Desalination of thermally softened water by membrane distillation process. *Desalination* 257(1), 30-35.
- Guan, Y., Li, J., Cheng, F., Zhao, J. and Wang, X. (2015) Influence of salt concentration on DCMD performance for treatment of highly concentrated NaCl, KCl, MgCl₂ and MgSO₄ solutions. *Desalination* 355, 110-117.
- Guillen-Burrieza, E., Mavukkandy, M.O., Bilad, M.R. and Arafat, H.A. (2016) Understanding wetting phenomena in membrane distillation and how operational parameters can affect it. *Journal of Membrane Science* 515, 163-174.

- Guillen-Burrieza, E., Ruiz-Aguirre, A., Zaragoza, G. and Arafat, H.A. (2014) Membrane fouling and cleaning in long term plant-scale membrane distillation operations. *Journal of Membrane Science* 468, 360-372.
- Haisch, C. and Niessner, R. (2007) Visualisation of transient processes in biofilms by optical coherence tomography. *Water Research* 41(11), 2467-2472.
- Hanna, N., Saltzman, D., Mukai, D., Chen, Z., Sasse, S., Milliken, J., Guo, S., Jung, W., Colt, H. and Brenner, M. (2005) Two-dimensional and 3-dimensional optical coherence tomographic imaging of the airway, lung, and pleura. *The Journal of Thoracic and Cardiovascular Surgery* 129(3), 615-622.
- Hasson, D., Drak, A., Komlos, C., Yang, Q. and Semiat, R. (2007) Detection of fouling on RO modules by residence time distribution analyses. *Desalination* 204(1), 132-144.
- He, F., Gilron, J., Lee, H., Song, L. and Sirkar, K.K. (2008) Potential for scaling by sparingly soluble salts in crossflow DCMD. *Journal of Membrane Science* 311(1), 68-80.
- He, F., Sirkar, K.K. and Gilron, J. (2009a) Effects of antiscalants to mitigate membrane scaling by direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 345(1), 53-58.
- He, F., Sirkar, K.K. and Gilron, J. (2009b) Studies on scaling of membranes in desalination by direct contact membrane distillation: CaCO₃ and mixed CaCO₃/CaSO₄ systems. *Chemical Engineering Science* 64(8), 1844-1859.
- He, K., Hwang, H.J., Woo, M.W. and Moon, I.S. (2011) Production of drinking water from saline water by direct contact membrane distillation (DCMD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 17(1), 41-48.
- Hsu, S.T., Cheng, K.T. and Chiou, J.S. (2002) Seawater desalination by direct contact membrane distillation. *Desalination* 143(3), 279-287.
- Huang, D., Swanson, E., Lin, C., Schuman, J., Stinson, W., Chang, W., Hee, M., Flotte, T., Gregory, K., Puliafito, C. and et, a. (1991) Optical coherence tomography. *Science* 254(5035), 1178-1181.
- IHSS (2019) IHSS - Natural Organic Matter Research, aufgerufen am: 15.05.2020, URL: <http://humic-substances.org/what-are-humic-substances-2/>.
- Jaffe, G.J. and Caprioli, J. (2004) Optical coherence tomography to detect and manage retinal disease and glaucoma. *American Journal of Ophthalmology* 137(1), 156-169.
- Johnston, J. and Williamson, E. (1916) The role of inorganic agencies in the deposition of calcium carbonate. *The Journal of Geology* 24(8), 729-750.
- Kapur, J.N., Sahoo, P.K. and Wong, A.K.C. (1985) A new method for gray-level picture thresholding using the entropy of the histogram. *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 29(3), 273-285.
- Kavanagh, J.M., Hussain, S., Chilcott, T.C. and Coster, H.G.L. (2009) Fouling of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy: Measurements and simulations. *Desalination* 236(1), 187-193.
- Khayet, M. (2011) Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 164(1), 56-88.

- Kiefer, F., Präbst, A., Rodewald, K.S. and Sattelmayer, T. (2019) Membrane scaling in Vacuum Membrane Distillation - Part 1: In-situ observation of crystal growth and membrane wetting. *Journal of Membrane Science* 590, 117294.
- Kipton, H., Powell, J. and Town, R.M. (1992) Solubility and fractionation of humic acid; effect of pH and ionic medium. *Analytica Chimica Acta* 267(1), 47-54.
- Knyazkova, T.V. and Maynarovich, A.A. (1999) Recognition of membrane fouling: testing of theoretical approaches with data on NF of salt solutions containing a low molecular weight surfactant as a foulant. *Desalination* 126(1), 163-169.
- Koschikowski, J. (2010) Entwicklung von energieautark arbeitenden Wasserentsalzungsanlagen auf Basis der Membrandestillation Energiesysteme. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (ed).
- Lawson, K.W. and Lloyd, D.R. (1997) Membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 124(1), 1-25.
- Lee, J.-G., Jang, Y., Fortunato, L., Jeong, S., Lee, S., Leiknes, T. and Ghaffour, N. (2018) An advanced online monitoring approach to study the scaling behavior in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 546, 50-60.
- Lee, S., Kim, J. and Lee, C.-H. (1999) Analysis of CaSO₄ scale formation mechanism in various nanofiltration modules. *Journal of Membrane Science* 163(1), 63-74.
- Li, J., Guan, Y., Cheng, F. and Liu, Y. (2015) Treatment of high salinity brines by direct contact membrane distillation: Effect of membrane characteristics and salinity. *Chemosphere* 140, 143-149.
- Lin, Y.-P. and Singer, P.C. (2005) Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water Research* 39(19), 4835-4843.
- Lopez, O., Zuddas, P. and Faivre, D. (2009) The influence of temperature and seawater composition on calcite crystal growth mechanisms and kinetics: Implications for Mg incorporation in calcite lattice. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(2), 337-347.
- Marshall, W.L. and Slusher, R. (1966) Thermodynamics of Calcium Sulfate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110° 1, 2. *The Journal of Physical Chemistry* 70(12), 4015-4027.
- Martínez-Díez, L. and Vázquez-González, M.I. (1996) Temperature polarization in mass transport through hydrophobic porous membranes. *AIChE Journal* 42(7), 1844-1852.
- Martínez-Díez, L. and Vázquez-González, M.I. (1999) Temperature and concentration polarization in membrane distillation of aqueous salt solutions. *Journal of Membrane Science* 156(2), 265-273.
- Meng, S., Ye, Y., Mansouri, J. and Chen, V. (2015) Crystallization behavior of salts during membrane distillation with hydrophobic and superhydrophobic capillary membranes. *Journal of Membrane Science* 473, 165-176.
- Mi, B. and Elimelech, M. (2010) Gypsum Scaling and Cleaning in Forward Osmosis: Measurements and Mechanisms. *Environmental Science & Technology* 44(6), 2022-2028.
- Min, E., Shin, j.g., Lee, J., Yasuno, Y. and Lee, B.H. (2013) Single-step method for fiber-optic probe-based full-range spectral domain optical coherence tomography. *Applied optics* 52, 5143-5151.
- Morales Parra, Y.G. (2019) Chemical cleaning on direct contact membrane distillation. Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut der Technologie.

- Morel, F. and Hering, J. (1993) Principles and Applications of Aquatic Chemistry, Wiley.
- Mucci, A. (1987) Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(7), 1977-1984.
- Mullin, J.W. (2001) Crystallization, Butterwoth Heinemann.
- Nghiem, L.D. and Cath, T. (2011) A scaling mitigation approach during direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology* 80(2), 315-322.
- Nielsen, A.E. (1964) Kinetics of precipitation, Oxford.
- Otsu, N. (1979) A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms.
- Partridge, E.P. and White, A.H. (1929) The solubility of calcium sulfate from 0 to 200. *Journal of the American Chemical Society* 51(2), 360-370.
- Peng, Y., Ge, J., Li, Z. and Wang, S. (2015) Effects of anti-scaling and cleaning chemicals on membrane scale in direct contact membrane distillation process for RO brine concentrate. *Separation and Purification Technology* 154, 22-26.
- Plummer, L.N. and Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(6), 1011-1040.
- Polyanskiy, M. (2008-2019) RefractiveIndex.INFO - Refractive index database. Augerufen am: 12.09.2019, URL: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=CaSO4&page=Query-%CE%B3>.
- Potter, R., Babcock, R.S. and Brown, D.L. (1977) A new method for determining the solubility of salts in aqueous solutions at elevated temperatures. *J. Res. US Geol. Surv* 5(3), 389-395.
- Radu, A.I., Bergwerff, L., van Loosdrecht, M.C.M. and Picioreanu, C. (2014) A two-dimensional mechanistic model for scaling in spiral wound membrane systems. *Chemical Engineering Journal* 241, 77-91.
- Raluy, R.G., Schwantes, R., Subiela, V.J., Peñate, B., Melián, G. and Betancort, J.R. (2012) Operational experience of a solar membrane distillation demonstration plant in Pozo Izquierdo-Gran Canaria Island (Spain). *Desalination* 290, 1-13.
- Revelle, R. (1934) Physico-chemical factors affecting the solubility of calcium carbonate in sea water. *Journal of Sedimentary Research* 4(3), 103-110.
- Rezaei, M., Warsinger, D.M., Lienhard V, J.H., Duke, M.C., Matsuura, T. and Samhaber, W.M. (2018) Wetting phenomena in membrane distillation: Mechanisms, reversal, and prevention. *Water Research* 139, 329-352.
- Sattler, E., Kästle, R. and Welzel, J. (2013) Optical coherence tomography in dermatology. *Journal of Biomedical Optics* 18(6), 061224.
- Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.-Y., White, D.J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P. and Cardona, A. (2012) Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods* 9, 676.

- Schofield, R.W., Fane, A.G. and Fell, C.J.D. (1987) Heat and mass transfer in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 33(3), 299-313.
- Schwantes, R., Bauer, L., Chavan, K., Dücker, D., Felsmann, C. and Pfafferoth, J. (2018) Air gap membrane distillation for hypersaline brine concentration: Operational analysis of a full-scale module—New strategies for wetting mitigation. *Desalination* 444, 13-25.
- Song, L. and Elimelech, M. (1995) Theory of concentration polarization in crossflow filtration. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91(19), 3389-3398.
- Stadtwerke Karlsruhe (2018) Wasserqualität des Trinkwassers aus den Karlsruher Wasserwerken - Jahresmittelwerte 2018. Aufgerufen am: 21.03.2020, URL: <https://www.stadtwerke-karlsruhe.de/swk-media/docs/service/infomaterial/produkte/Trinkwasser-Jahresmittelwerte-KA.pdf>.
- Stamatakis, E., Stubos, A., Palyvos, J., Chatzichristos, C. and Muller, J. (2005) An improved predictive correlation for the induction time of CaCO₃ scale formation during flow in porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 286(1), 7-13.
- Tan, O., Li, G., Lu, A.T.-H., Varma, R. and Huang, D. (2008) Mapping of Macular Substructures with Optical Coherence Tomography for Glaucoma Diagnosis. *Ophthalmology* 115(6), 949-956.
- Termpiyakul, P., Jiratananon, R. and Srisurichan, S. (2005) Heat and mass transfer characteristics of a direct contact membrane distillation process for desalination. *Desalination* 177(1), 133-141.
- Tijing, L.D., Woo, Y.C., Choi, J.-S., Lee, S., Kim, S.-H. and Shon, H.K. (2015) Fouling and its control in membrane distillation—A review. *Journal of Membrane Science* 475, 215-244.
- Tilden, W.A. and Shenstone, W.A. (1884) II. On the solubility of salts in water at high temperatures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 175, 23-36.
- Tong, T. and Elimelech, M. (2016) The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science & Technology* 50(13), 6846-6855.
- Tun, C.M., Fane, A.G., Matheickal, J.T. and Sheikholeslami, R. (2005) Membrane distillation crystallization of concentrated salts—flux and crystal formation. *Journal of Membrane Science* 257(1), 144-155.
- UNESCO (2019) Leaving no one behind - The United Nations World Water Development Report 2019. Aufgerufen am: 19.11.2019, URL: https://www.unesco.de/sites/default/files/2019-03/UN-Weltwasserbericht_2019_WWDR_Englisch.pdf.
- van Velthoven, M.E.J., Faber, D.J., Verbraak, F.D., van Leeuwen, T.G. and de Smet, M.D. (2007) Recent developments in optical coherence tomography for imaging the retina. *Progress in Retinal and Eye Research* 26(1), 57-77.
- Wagner, M. and Horn, H. (2017) Optical coherence tomography in biofilm research: A comprehensive review. *Biotechnology and Bioengineering* 114(7), 1386-1402.
- Wagner, M., Taherzadeh, D., Haisch, C. and Horn, H. (2010) Investigation of the mesoscale structure and volumetric features of biofilms using optical coherence tomography. *Biotechnology and Bioengineering* 107(5), 844-853.

- Waldeck, W.F., Lynn, G. and Hill, A.E. (1932) Aqueous solubility of salts at high temperatures. I. Solubility of sodium carbonate from 50 to 348°. *Journal of the American Chemical Society* 54(3), 928-936.
- Wang, J., Qu, D., Tie, M., Ren, H., Peng, X. and Luan, Z. (2008) Effect of coagulation pretreatment on membrane distillation process for desalination of recirculating cooling water. *Separation and Purification Technology* 64(1), 108-115.
- Warsinger, D.M., Servi, A., Van Belleghem, S., Gonzalez, J., Swaminathan, J., Kharraz, J., Chung, H.W., Arafat, H.A., Gleason, K.K. and Lienhard V, J.H. (2016) Combining air recharging and membrane superhydrophobicity for fouling prevention in membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 505, 241-252.
- Warsinger, D.M., Swaminathan, J., Guillen-Burrieza, E., Arafat, H.A. and Lienhard V, J.H. (2015) Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. *Desalination* 356, 294-313.
- Warsinger, D.M., Tow, E.W., Swaminathan, J. and Lienhard V, J.H. (2017) Theoretical framework for predicting inorganic fouling in membrane distillation and experimental validation with calcium sulfate. *Journal of Membrane Science* 528, 381-390.
- Wasco, J.L. and Alquist, F.N. (1945) *Chemical Removal of Calcium Sulfate Scale* American Chemical Society.
- West, S., Wagner, M., Engelke, C. and Horn, H. (2016) Optical coherence tomography for the in situ three-dimensional visualization and quantification of feed spacer channel fouling in reverse osmosis membrane modules. *Journal of Membrane Science* 498, 345-352.
- Weyl, P.K. (1959) The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 17(3), 214-225.
- Winter, D., Koschikowski, J. and Wieghaus, M. (2011) Desalination using membrane distillation: Experimental studies on full scale spiral wound modules. *Journal of Membrane Science* 375(1), 104-112.
- Xi, C., Marks, D.L., Schlachter, S., Luo, W. and Boppart, S.A. (2006) High-resolution three-dimensional imaging of biofilm development using optical coherence tomography, p. 6, SPIE.
- Xu, J., Singh, Y.B., Amy, G.L. and Ghaffour, N. (2016) Effect of operating parameters and membrane characteristics on air gap membrane distillation performance for the treatment of highly saline water. *Journal of Membrane Science* 512, 73-82.
- Yang, Q., Liu, Y., Gu, A., Ding, J. and Shen, Z. (2001a) Investigation of Calcium Carbonate Scaling Inhibition and Scale Morphology by AFM. *Journal of Colloid and Interface Science* 240(2), 608-621.
- Yang, X., Beyenal, H., Harkin, G. and Lewandowski, Z. (2001b) Evaluation of biofilm image thresholding methods. *Water Research* 35(5), 1149-1158.
- Yuan, T., Wang, J. and Li, Z. (2010) Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in NaOH/KOH solutions. *Fluid Phase Equilibria* 297(1), 129-137.
- Yun, Y., Ma, R., Zhang, W., Fane, A.G. and Li, J. (2006) Direct contact membrane distillation mechanism for high concentration NaCl solutions. *Desalination* 188(1), 251-262.

- Zarebska, A., Nieto, D.R., Christensen, K.V. and Norddahl, B. (2014) Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: Fouling characterization and mechanism. *Water Research* 56, 1-10.
- Zeller, E.J. and Wray, J.L. (1956) Factors Influencing Precipitation of Calcium Carbonate. *AAPG Bulletin* 40(1), 140-152.
- Zhang, P., Knötig, P., Gray, S. and Duke, M. (2015) Scale reduction and cleaning techniques during direct contact membrane distillation of seawater reverse osmosis brine. *Desalination* 374, 20-30.
- Zhang, X., Bishop, P.L. and Kupferle, M.J. (1998) Measurement of polysaccharides and proteins in biofilm extracellular polymers. *Water Science and Technology* 37(4), 345-348.
- Zhao, Z.-P., Zhu, C.-Y., Liu, D.-Z. and Liu, W.-F. (2011) Concentration of ginseng extracts aqueous solution by vacuum membrane distillation 2. Theory analysis of critical operating conditions and experimental confirmation. *Desalination* 267(2), 147-153.
- Zhiqing, Y., Xiaolong, L., Chunrui, W. and Xuan, W. (2013) Effect of pretreatment on membrane fouling and VMD performance in the treatment of RO-concentrated wastewater. *Desalination and Water Treatment* 51(37-39), 6994-7003.

7. Anhang

A. Zusammensetzung der Speisewässer

Tabelle 7: Speisewasserzusammensetzung von KALW und OstWK am Ende der jeweiligen Versuchslaufzeit sowie der Thermalsole zu Beginn des Experimentes. Die Thermalsole wurde bis zur Kristallbildung aufkonzentriert. Bei (-) befand sich die Konzentration des Ions/Elements unterhalb der jeweiligen Detektionsgrenze. (*) wurde als Element gemessen. Die Hydrogencarbonat Konzentrationen wurden nicht bestimmt.

		Karlsruher Leitungswasser			Konzentriertes Ostseewasser		Thermalsole
		DCMD 60	DCMD 76	AGMD 76	DCMD 60	AGMD SP	Reinigung
Chlorid	[mg L ⁻¹]	68903	65956	73221	55132	63080	14940
Bromid	[mg L ⁻¹]	-	-	-	174	209	42
Sulfat	[mg L ⁻¹]	93	81	93	7652	8272	2051
Al ³⁺	[µg L ⁻¹]	-	114	133	276	-	-
Ca ²⁺	[mg L ⁻¹]	115	98	107	1010	1406	1168
K ⁺	[mg L ⁻¹]	9	9	14	991	1294	478
Mg ²⁺	[mg L ⁻¹]	19	17	20	2944	3602	132
Na ⁺	[mg L ⁻¹]	21610	20276	23919	20229	23396	4014
Sr ²⁺	[mg L ⁻¹]	1	1	1	17	22	36
Si [*]	[mg L ⁻¹]	9	8	11	1	-	8

B. Zusammensetzung der Deckschichten

B1. konzentriertes Ostseewasser

Tabelle 8: Deckschichtanalyse der Experimente mit konzentriertem Ostseewasser. (#) Die hohen Werte für Natrium und Chlorid sind auf Speisewasserrückstände nach Entnahme der Membran zurückzuführen. Diese sind auf der Membran getrocknet und demnach postexperimentell entstanden. Folglich wurden auch Anteile an einwertigen Ionen, die nicht zur Bildung von Kristallen neigen, auf der Membran detektiert. (*) Silicium wurde als Element bestimmt. Die Summe der bestimmten Elemente und Ionen ist zu hoch und ist auf Messungenauigkeiten und Abweichungen im Zuschnitt der Membranstücke zurückzuführen.

		DCMD 60	AGMD P
Chlorid	[mg g ⁻¹]	213,3 [#]	169,2 [#]
Bromid	[mg g ⁻¹]	-	-
Sulfat	[mg g ⁻¹]	38,3	49,5
Al ³⁺	[mg g ⁻¹]	0,5	-
Ca ²⁺	[mg g ⁻¹]	627,5	1347,3
K ⁺	[mg g ⁻¹]	8,0	2,2
Mg ²⁺	[mg g ⁻¹]	64,7	16,8
Na ⁺	[mg g ⁻¹]	98,3 [#]	66,0 [#]
Sr ²⁺	[mg g ⁻¹]	10,2	29,0
Si [*]	[mg g ⁻¹]	0,8	7,0

B2. Karlsruher Leitungswasser

Tabelle 9: Deckschichtanalyse der Experimente mit Karlsruher Leitungswasser. (#) Die hohen Werte für Natrium und Chlorid sind auf Speisewasserrückstände nach Entnahme der Membran zurückzuführen. Diese sind auf der Membran getrocknet und demnach postexperimentell entstanden. Folglich wurden auch Anteile an einwertigen Ionen, die nicht zur Bildung von Kristallen neigen, auf der Membran detektiert. (*) Silicium wurde als Element bestimmt. Die Summe der bestimmten Elemente und Ionen ist zu hoch und ist auf Messungenauigkeiten und Abweichungen im Zuschnitt der Membranstücke zurückzuführen.

		DCMD 60	DCMD 76	AGMD 76
Chlorid	[mg g ⁻¹]	104,4 [#]	51,5 [#]	178,0 [#]
Bromid	[mg g ⁻¹]	-	-	-
Sulfat	[mg g ⁻¹]	0,6	-	0,6
Al ³⁺	[mg g ⁻¹]	0,1	0,2	0,2
Ca ²⁺	[mg g ⁻¹]	206,7	332,7	367,1
K ⁺	[mg g ⁻¹]	-	-	-
Mg ²⁺	[mg g ⁻¹]	6,6	6,6	7,3
Na ⁺	[mg g ⁻¹]	25,0 [#]	9,4 [#]	86,8 [#]
Sr ²⁺	[mg g ⁻¹]	0,3	0,2	0,3
Si [*]	[mg g ⁻¹]	0,5	0,3	0,2

C. Kontaktwinkelmessung zur Anwendung der chemischen Reinigungsmittel

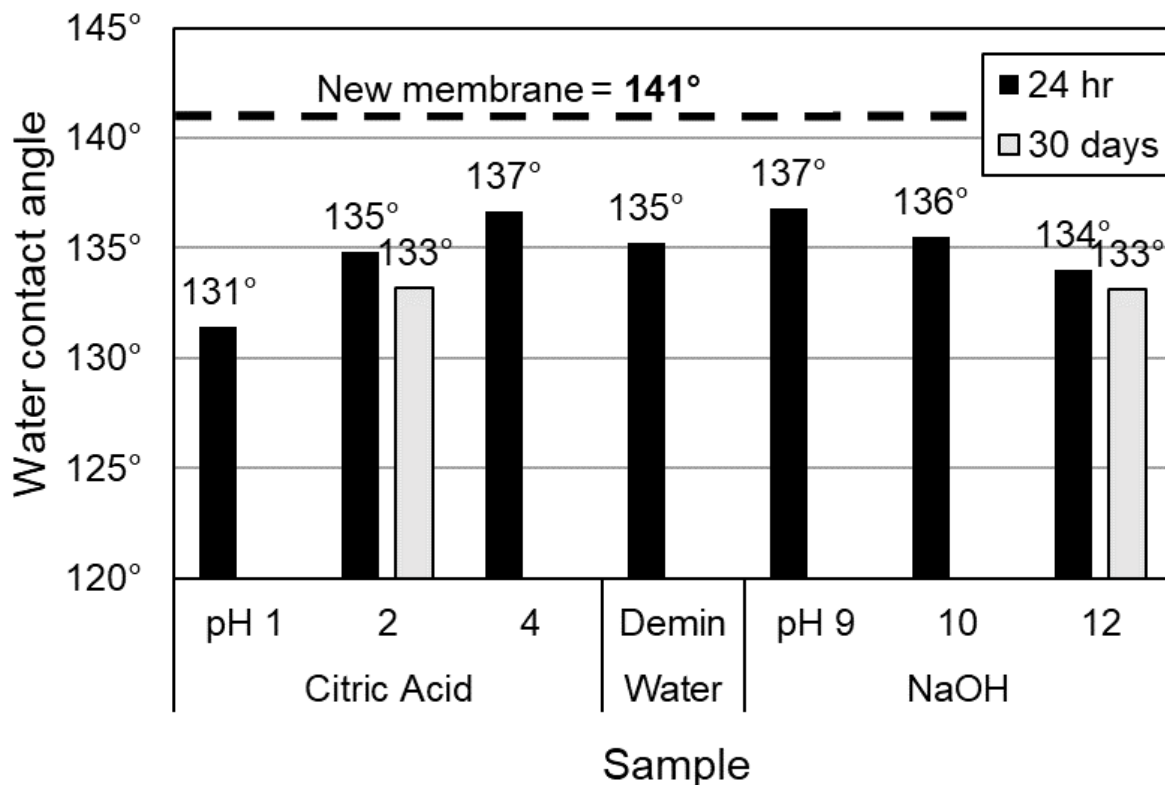


Abbildung 47: Kontaktwinkelmessung der MD Membranen nach der Exposition in saurem (Zitronensäure) oder basischem (Natronlauge) Milieu. Abbildung aus (Morales Parra 2019).

D. Stömungssimulation der FKZ

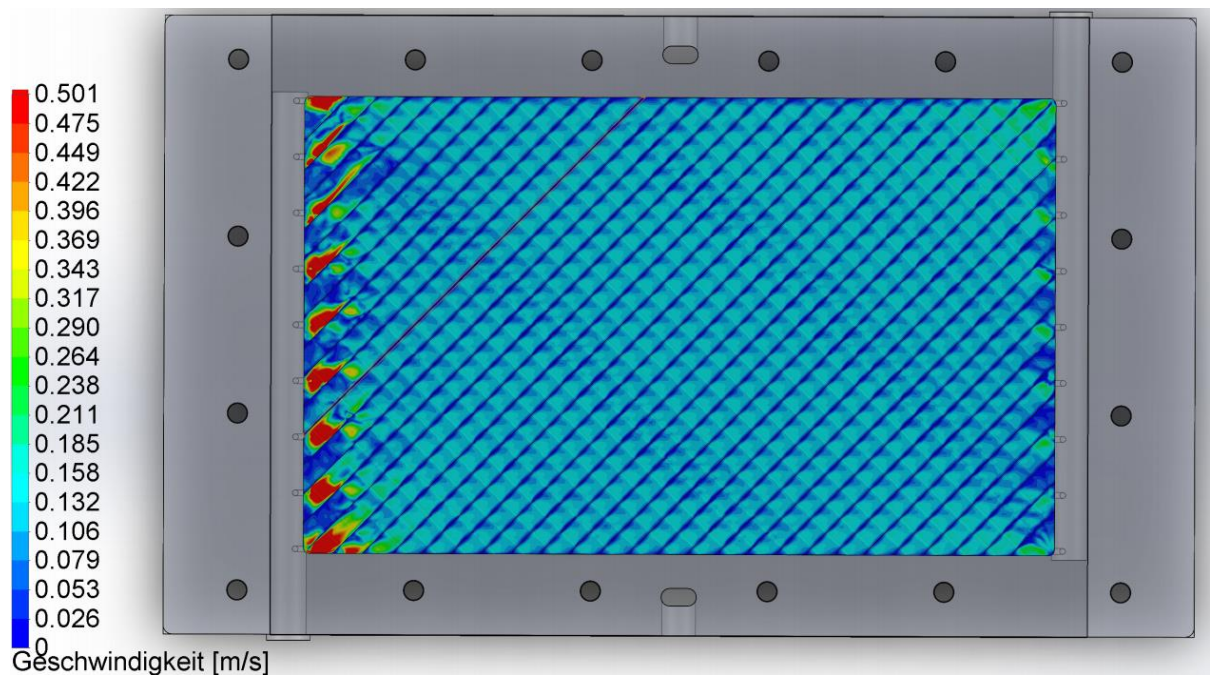


Abbildung 48: Strömungssimulation der FKZ direkt auf der Membran. Der Spacer wurde zur Vereinfachung mit Rundstabelementen dargestellt. Die Geschwindigkeit ist in $m\ s^{-1}$ dargestellt.

E. Publikationen

Peer reviewed Journals

Bauer, A., Wagner, M., Saravia, F., Bartl, S., Hilgenfeldt, V. and Horn, H. (2019) In-situ monitoring and quantification of fouling development in membrane distillation by means of optical coherence tomography. *Journal of Membrane Science* 577, 145-152.

Eingereichte Arbeiten

Kieselbach, M., Hogen, T., Geißen, S., Track, T., Becker, D., Rapp, H., Koschikowski, J., Went, J., Horn, H., Saravia, F., **Bauer, A.**, Schwantes, R., Pfeifle, D., Heyn, N., Weissroth, M., Fitzke, B. (2020) Brines from industrial water recycling: new ways to resource recovery. *Journal of Water Reuse and Desalination*.

Gehaltene Vorträge

Bauer, A., Saravia, F., Wagner, M., Horn, H. (2019) On-Line Monitoring von Fouling bei der Membran Destillation mittels optischer Kohärenztomographie. Fachseminar aus dem BMBF-Forschungsprojekt HighCon: Umgang mit Konzentraten aus der industriellen Abwasseraufbereitung, Freiburg im Breisgau., Deutschland.

Bauer, A., Hilgenfeldt, V., Bartl, S., Saravia, F., Wagner, M., Horn, H. (2018) On-Line Monitoring of Fouling in Membrane Distillation by means of Optical Coherence Tomography. *Industrial Water 2018*, Frankfurt am Main, Deutschland.

Bauer, A., Saravia, F., Wagner, M., Horn, H. (2018) Quantification of Fouling Formation in Membrane Distillation by means of Optical Coherence Tomography. 16th NYM (Network Young Membranes) 2018, Valencia, Spanien.

Angenommene Vorträge

Bauer, A., Saravia, F., Wagner, M., Horn, H. (voraussichtlich 2020*) Operation conditions affecting scale formation in membrane distillation - an in-situ scale study based on optical coherence tomography. 12th International Congress in Membranes and Membrane Processes (ICOM), London, Vereinigtes Königreich.

Vorgestellte Poster

Bauer, A., Saravia, F., Wagner, M., Bartl, S., Hilgenfeldt, V., M., Horn, H. (2018) Quantification of Fouling Formation in Membrane Distillation by means of Optical Coherence Tomography. *Euromembrane 2018*, Valencia, Spanien.

Bauer, A., Pfeifle, D., Saravia, F., Horn, H., Went, J., Koschikowski, J., Wagner, M., Wöhrlin, P., Schwantes, R. (2018) Superkonzentration von Abwässern in der Kreislaufführung durch Membrandestillation – Experimentelle Untersuchungen zur Technologie-Anpassung. WaVe Statusseminar, Frankfurt am Main, Deutschland.

(*) aufgrund der SARS-CoV-2 Pandemie wurde die Veranstaltung verschoben. Der Vortrag wurde bereits angenommen.