

**Schlussbericht für den Zeitraum : 01.03.07 – 28.02.09**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Entwicklung von Wärmeübertragern auf der Basis von Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen für den Einsatz in Meerwasser-entsalzungsanlagen

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Bremen,

\_\_\_\_\_  
Ort, Datum

\_\_\_\_\_  
Unterschrift der/des Projektleiter(s)

**Schlussbericht für den Zeitraum : 01.03.07 – 28.02.09**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

2

Entwicklung von Wärmeübertragern auf der Basis von Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen für den Einsatz in Meerwasser-entsalzungsanlagen

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Kaiserslautern,

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Fraunhofer-Gesellschaft, IFAM  
Name der Forschungsstelle(n)

240 ZN / 2  
IGF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.03.2007 – 28.02.2009  
Bewilligungszeitraum

## Schlussbericht für den Zeitraum : 01.03.07 – 28.02.09

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Entwicklung von Wärmeübertragern auf der Basis von Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen für den Einsatz in Meerwasser-entsalzungsanlagen

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Bremen,

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b> .....	<b>IV</b>
<b>1 Zusammenfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Anlass für das Forschungsvorhaben</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2 Ausgangssituation und Stand der Forschung</b> .....	<b>7</b>
2.2.1 Entwicklungsstand von MED-Anlagen zur Meerwasserentsalzung .....	7
2.2.2 Metallische Wärmeübertragungsflächen in industriellen MED-Anlagen .....	9
2.2.3 Kunststoff-Wärmeübertrager .....	10
2.2.3.1 Anwendungen ohne Phasenwechsel.....	10
2.2.3.2 Kunststoff-Wärmeübertrager für Anwendungen mit Verdampfung .....	12
2.2.3.3 Wärmeübertrager auf der Basis von Komposit- und Nanokomposit- Werkstoffen .....	12
2.2.3.4 Kunststoffe in der thermischen Meerwasserentsalzung .....	13
<b>3 Forschungsziel, Lösungsweg und Ergebnisse</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 Forschungsziel</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2 Lösungsweg und Ergebnisse</b> .....	<b>16</b>
3.2.1 Wärmetechnische und fluiddynamische Untersuchungen an Rohrbündel- wärmeübertragern .....	16
3.2.1.1 Materialauswahl.....	17
3.2.1.2 Experimentelle Untersuchung der Wärmeübertragung (AP 1.1).....	25
3.2.1.3 Experimentelle Untersuchung der Fluiddynamik (AP 1.2) .....	34
3.2.1.4 Belagbildung auf den neuen Werkstoffen (AP 1.3).....	51
3.2.1.5 Auslegung und apparative Gestaltung von Großanlagen (AP 1.4) .....	61
3.2.1.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (AP 1.5).....	71
3.2.2 Wärmetechnische und fluiddynamische Untersuchungen an Platten- wärmeübertragern .....	74
3.2.2.1 Aufbau einer Versuchsanlage (AP 2.1) .....	74
3.2.2.2 Untersuchungen zur Wärmeübertragung und Fluiddynamik (AP 2.1) ...	83

3.2.2.3 Experimentelle Untersuchung der Zeitstandfestigkeit der eingesetzten Polymerfolien (AP 2.2).....	90
3.2.2.4 Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Flüssigkeitsverteilung und Benetzung (AP 2.3) .....	95
3.2.2.5 Experimentelle Untersuchungen zur Belagbildung auf den eingesetzten Polymerfolien (AP 2.4).....	98
3.2.2.6 Auslegung und apparative Gestaltung von Großanlagen (AP 2.5) .....	100
3.2.3 Entwicklung von Polymer-Nanokompositen für den Einsatz in Verdampfern zur Meerwasserentsalzung.....	104
3.2.3.1 Evaluierung möglicher nanoskaliger Füllstoffe und Polymermatrices (AP 3.1) .....	104
3.2.3.2 Einarbeitung nanoskaliger Füllstoffe in Polymere (AP 3.2).....	109
3.2.3.3 Herstellung und Charakterisierung von Polymer-Nanokompositen für Wärmeübertrager (AP 3.3) .....	128
<b>4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielsetzung des Forschungsantrags.....</b>	<b>140</b>
<b>5 Ausblick .....</b>	<b>146</b>
<b>6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Forschungsergebnisse, ihr innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten .....</b>	<b>147</b>
<b>7 Transfer der Forschungsergebnisse.....</b>	<b>150</b>
7.1 Transfermaßnahmen .....	150
7.2 Veröffentlichungen und Schutzrechte.....	151
7.3 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft .....	153
<b>8 Durchführende Forschungsstellen.....</b>	<b>154</b>
<b>9 Danksagung.....</b>	<b>155</b>
<b>10 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>156</b>
<b>11 Anhang.....</b>	<b>167</b>

## Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m <sup>2</sup>
a	Temperaturleitfähigkeit	m <sup>2</sup> /s
B	Breite eines Rohrbündels	m
b	Folienbreite, Foliensegmentlänge	m
C	Breite	m
c <sub>p</sub>	spezifische isobare Wärmekapazität	J/(kg K)
d	Durchmesser	m
E	E-Modul	N/m <sup>2</sup>
f	Streckenlast	N/m
g	Erdbeschleunigung (g = 9,81 m/s <sup>2</sup> )	m/s <sup>2</sup>
H	Höhe, Förderhöhe, Höhe Rohrbündel, Ausbeulung	m
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> K)
l	Länge	m
L	Rohrlänge	m
ℓ	charakteristische Länge	m
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
n	Anzahl der Wärmeübertragungsflächen	-
n <sub>H</sub>	Anzahl der parallel berieselten Rohrreihen	-
n <sub>V</sub>	Anzahl der vertikalen Rohrreihen	-
N	Anzahl der MED-Stufen	-
p	Druck	Pa, mbar
PR	Leistungsziffer	-
Q	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
R	thermischer Widerstand	(m <sup>2</sup> K)/W
R <sub>f</sub>	Foulingwiderstand	(m <sup>2</sup> K)/W
S	Salzgehalt	g/kg
s	Foliendicke, Wandstärke	μm, m

$s_v$	vertikaler Abstand	m
T	Temperatur	K
t	Temperatur, Teilung	°C, m
v	Geschwindigkeit	m/s
$w_D$	Dampfgeschwindigkeit	m/s
x	kartesische Koordinate	m
$x_{\text{Ende}}$	Dampfgehalt am Rohrende	-
y	kartesische Koordinate	m
z	kartesische Koordinate	m
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient Längenausdehnungskoeffizient	W/(m <sup>2</sup> K) 1/K
$\Gamma$	Berieselungsdichte, Flüssigkeitsbelastung Rohr: $\Gamma = \frac{\dot{m}}{2 \cdot L}$ , Folie: $\Gamma = \frac{\dot{m}}{b}$	kg/(m s)
$\Gamma_{\text{sicher}}$	sichere Berieselungsdichte	kg/(m s)
$\Gamma_{\text{unten}}$	Berieselungsdichte auf den untersten Rohren	kg/(m s)
$\Delta h_v$	spezifische Verdampfungsenthalpie	J/kg
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	K
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\theta$	Kontaktwinkel	°
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m
$\sigma_{ij}$	Grenzflächenspannung zwischen den Phasen i und j	N/m
$\tau$	Versuchsdauer	h
$\omega$	Benetzungsgrad	-
$\Omega$	bezogener Foulingwiderstand (dimensionslos)	-
<b>Indizes</b>		
a	Außen	
BD	Brühdendampf	
char	Charakteristisch	

C	Condensation (Kondensation)
D	Dampf
Dest	Destillat
E	Evaporation (Verdampfung)
exp	Experimentell
F	Film, Füllstoff; Feed
F	Kraft
g	Gas
ges	Gesamtwert
h	Heiß
HD	Heizdampf
i	Innen
irr	Irreversibel
k	Kalt
K, Kond	Kondensat
KW	Kühlwasser
I,L	Liquid (Flüssigkeit)
lam	Laminar
log	Logarithmisch
m	Mittel(wert)
max	Maximalwert
min	Minimalwert
MW	Meerwasser(seite)
p	Druck
R	Rohr
ref	Referenz
s	Solid
Sim	Simulation
Stufe	Stufe einer MED-Anlage
SPE	Siedepunktserhöhung
turb	Turbulent

uk	Unterkühlt
V	Vapour (Dampf, Brügendampf)
Verd	Verdampfung
Vorw	Vorwärmung
W	Wand, Wasser
WL	Wärmeleitung
x	kartesische Koordinate
xz	Auf die x-z-Ebene bezogen
y	kartesische Koordinate
$\omega$	Benetzt, bezogen auf die benetzte Fläche
0	Ursprungsgröße
1	gasförmige Phase
2	flüssige Phase
3	feste Phase
-	Mittelwert

### Dimensionslose Kennzahlen

Ka	Kapitza-Zahl	$Ka = \frac{g \cdot \eta^4}{\sigma^3 \cdot \rho}$
$\overline{Nu}$	Mittlere Nußelt-Zahl	$\overline{Nu} = \frac{\overline{\alpha} \cdot \ell}{\lambda}$
Nu'	Modifizierte Nußelt-Zahl	$Nu' = \frac{\alpha}{\lambda} \left( \frac{v^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}}$
Pr	Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{v}{a} = \frac{\lambda \cdot \eta}{c_p}$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{v \cdot \ell \cdot \rho}{\eta}$
Re <sub>F</sub>	Film-Reynolds-Zahl	$Re_F = \frac{\Gamma}{\eta}$

### Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
CBN	kubisches Bornitrid

CFD	Computational Fluid Dynamics
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Komposit I	PE-RT + 35 vol% Graphit
Komposit II	PE-RT + 28 vol% Graphit + 7 vol% Ruß
MED	Mehreffekt-Verdampfung
MSF	mehrstufige Entspannungsverdampfung
MVC	mechanische Brüdenkompression
NPSH	Net Positive Suction Head
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
PE-RT	Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
POM-C	Polyoxymethylen-Copolymer
PP	Polypropylen
PP-H	Polypropylen-Homopolymer
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RO	Umkehrosmose
TVC	thermische Brüdenkompression

## **Forschungsthema**

### **Entwicklung von Wärmeübertragern auf der Basis von Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen für den Einsatz in Meerwasserentsalzungsanlagen**

#### **1 Zusammenfassung**

Der zur Deckung des weltweit steigenden Bedarfs an Trink- und Brauchwasser notwendige Ausbau an Anlagen zur thermischen Meerwasserentsalzung wird durch die Verknappung der metallischen Werkstoffe auf dem Weltmarkt, die drastischen Preisfluktuationen und zeitweise langen Lieferzeiten stark beeinträchtigt. Der Einsatz von innovativen Wärmeübertragern aus Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen in Meerwasserentsalzungsanlagen würde der deutschen Industrie, insbesondere kleinen und mittleren Unternehmen, weltweit neue Absatzmärkte öffnen. Wesentliche Herausforderungen sind die geringe Wärmeleitfähigkeit der Polymere und deren hydrophobe Oberflächeneigenschaften. Im vorliegenden Forschungsvorhaben wurden zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurde die Wärmeleitfähigkeit durch Einbringen nanoskaliger hochleitfähiger Füllstoffe in die Polymermatrix erhöht, und der Einsatz der Komposite in Horizontalrohr-Rieselfilmverdampfern wurde untersucht. Zum anderen wurde ein neuartiger Platten-Fallfilmverdampfer mit dünnen Polymerfolien entwickelt und erprobt.

Am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) wurden verschiedene metallische, keramische und kohlenstoffbasierte Füllstoffe und Polymermatrices evaluiert, zu Testkompositen verarbeitet und umfassend charakterisiert. Die Herstellungsverfahren und die Verfahren zur Bewertung der Kompositmaterialien wurden auf die entsprechenden Materialanforderungen hin erarbeitet und optimiert. Es konnten thermisch leitfähige Komposite mit Wärmeleitfähigkeiten bis zu  $1,5 \text{ W/(m K)}$  hergestellt und mittels Extrusion und Spritzguss verarbeitet werden. Die Wärmeleitfähigkeit wurde im Vergleich zum reinen Polymer somit nahezu vervierfacht und liegt damit deutlich über der ursprünglich im Forschungsantrag angestrebten Wärmeleitfähigkeit von  $1 \text{ W/(m K)}$ . Weiterhin wurden ausgewählte Kompositmaterialien auf industriellen Anlagen zu Rohren als Muster für weitere Untersuchungen abgeformt.

Die Rohre aus den im IFAM hergestellten Kompositmaterialien wurden im Fachgebiet Technische Thermodynamik an der Universität Bremen in einer Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage hinsichtlich Fluidodynamik, Wärmeübertragung und Belagbildung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch kostengünstige Maßnahmen eine vollständige Benetzung der Rohroberflächen erreicht werden kann. Die mit den Kompositen erzielten Wärmedurchgangskoeffizienten ergaben gegenüber ungefüllten Kunststoffen eine deutliche Verbesserung, konnten aber mit typischen metallischen Werkstoffen noch nicht konkurrieren. Die deutliche Erhöhung der Wärmedurchgangskoeffizienten gegenüber den ungefüllten Polymerrohren zeigt jedoch das enorme Potential der Kompositmaterialien und rechtfertigt weiteren Forschungsaufwand zur Optimierung

der Materialien. Detaillierte Simulationsrechnungen ergaben, dass ein unterer Zielwert von  $5 \text{ W}/(\text{m K})$  anzustreben ist. In Versuchen mit künstlichem Meerwasser konnte gezeigt werden, dass die durch Kristallisationsfouling entstehenden Beläge eine ähnliche Zusammensetzung und Struktur haben, aber im Vergleich zu Metalloberflächen weit weniger stark auf den polymeren Oberflächen haften, was im Vergleich zu Metallen deutliche Vorteile mitsichbringt. Die aus den Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wurden für Betrachtungen zur apparatetechnischen Gestaltung und Auslegung von Großanlagen genutzt. Prozesssimulationen ergaben, dass unter der Voraussetzung eines gegebenen Destillatmassenstroms die Länge der Rohrbündel mit sinkender Wärmeleitfähigkeit der Verdampferrohre zunimmt, die Höhe steigt, während die Breite abnimmt.

Am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der TU Kaiserslautern wurde ein neuartiger Platten-Fallfilmverdampfer mit Wärmeübertragungsflächen aus dünnen Polymerfolien entwickelt und in einer Versuchsanlage untersucht. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass sich dünne PEEK-Folien ( $20 - 50 \mu\text{m}$ ) grundsätzlich für den Einsatz in Verdampferanlagen eignen. Sie widerstehen den Betriebsbedingungen, und die Wärmedurchgangskoeffizienten liegen in vergleichbarer Größenordnung wie bei konventionellen metallischen Wärmeübertragern. Es wurden Untersuchungen zur Zeitstandfestigkeit, zur Beeinflussung der Benetzbarkeit der Polymerfolien und zum Belagbildungsverhalten in verschiedenen Versuchsanlagen durchgeführt. Vorschläge zur konstruktiven Spacergestaltung und Flüssigkeitsverteilung im verdampfungsseitigen Kanal wurden erarbeitet. CFD-Simulationen der Rieselfilmströmung unter Berücksichtigung der Wärmeübertragung konnten zeigen, dass der konvektive Wärmeübergang im Fallfilm durch die Spacer verbessert wird. Die mit Simulationsrechnungen vorhergesagten Wärmedurchgangskoeffizienten für den neuartigen Platten-Fallfilmverdampfer stimmen mit den experimentell ermittelten Werten recht gut überein. Für erste Abschätzungen des Wärmedurchgangs in Großanlagen kann die Simulation daher einen Richtwert liefern.

Optimierungen der Wärmeübertrager sollen in einem Anschlussvorhaben erfolgen. Die im Projekt erzielten Ergebnisse geben kleineren und mittleren Unternehmen wichtige Informationen zur Materialwahl, Fluidodynamik, Wärmeübertragung, Belagbildung und apparativen Gestaltung von Großanlagen mit polymerbasierten Wärmeübertragungsflächen und können für zielgerichtete Weiterentwicklungen genutzt werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

## **2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

### **2.1 Anlass für das Forschungsvorhaben**

Verdampferapparate finden vielfach Anwendung in der Meerwasserentsalzung, um durch Verdampfung des Wassers und anschließende Kondensation des Brüdenampfes aus salzhaltigem Meerwasser Trinkwasser zu gewinnen. Sie werden aufgrund des Betriebs bei hohen Prozesstemperaturen und korrosiven Bedingungen aus sehr hochwertigen und damit teuren Metallen gefertigt. Aufgrund der enormen Fluktuationen der Metallpreise in den letzten Jahren und den daraus resultierenden wirtschaftlichen Risiken ist die Nachfrage nach kostengünstigen Alternativen zu den metallischen Werkstoffen immens.

Meerwasserentsalzungsanlagen sind vornehmlich in ariden Gebieten der Erde zu finden. Wegen der hohen Investitionskosten beschränkt sich der Einsatz von Meerwasserentsalzungsanlagen vor allem auf wohlhabende Länder wie beispielsweise die öllexportierenden Staaten Saudi-Arabien und die Vereinigten Arabischen Emirate, die die größten Entsalzungsmärkte bilden. Auch Industrienationen wie die USA und Spanien bedienen sich der Meerwasserentsalzung. Viele afrikanische Länder, die ebenfalls unter enormer Trinkwasserknappheit leiden und Meeranrainer sind, haben aufgrund ihrer begrenzten finanziellen Mittel keinen Zugang zur Trinkwasserherstellung durch Meerwasserentsalzung. Wesentlich günstigere Anlagen könnten auch diesen Ländern die Möglichkeit eröffnen, Meerwasserentsalzung einzusetzen, um die Versorgung der Bevölkerung mit sauberem Trinkwasser sicherzustellen.

Der Entsalzungsbranche wird ein enormes Wachstum prognostiziert. Bis Ende 2005 waren Entsalzungsanlagen mit einer Kapazität von rund 45 Mio. m<sup>3</sup> Frischwasser pro Tag weltweit installiert und vertraglich vereinbart, darunter waren Meerwasserentsalzungsanlagen mit einer Kapazität von rund 27,4 Mio. m<sup>3</sup> Frischwasser pro Tag [Wan08]. Es wird erwartet, dass bis zum Jahr 2010 die Entsalzungskapazität auf 64 Mio. m<sup>3</sup>/d und bis 2015 auf 98 Mio. m<sup>3</sup>/d steigen wird [Med06]. Die klassischen Märkte im Nahen und Mittleren Osten expandieren und neue Märkte entstehen weltweit, z.B. in Europa und Ostasien [Med06]. Aride Zonen mit Wassermangel sind auch in europäischen Ländern (z.B. Spanien, Portugal, Italien, Frankreich, griechische Inseln, Südengland) bereits ein ernst zu nehmendes Problem.

In der technischen Meerwasserentsalzung haben sich im Wesentlichen die thermischen Verfahren der mehrstufigen Entspannungsverdampfung (MSF für englisch „multi-stage flash“), der Mehreffekt-Verdampfung (MED für englisch „multiple-effect distillation“) und der thermischen Brüdenkompression (TVC für englisch „thermal vapour compression“) bzw. mechanischen Brüdenkompression (MVC für englisch für „mechanical vapour compression“) sowie das Membranverfahren der Umkehrosmose (RO für englisch für „reverse osmosis“) etabliert. Derzeit haben MSF-Anlagen den größten Marktanteil bei der Entsalzung von Meerwasser und die größten Destillatleistungen pro Anlageneinheit. Weitaus größeres Entwicklungspotential wird aber dem MED- und dem RO-Verfahren

eingerräumt [Med06]. Der MED-Prozess, der ein bedeutender industrieller Prozess z.B. in der Zucker- und Salzproduktion ist, setzt sich in der Meerwasserentsalzung zunehmend gegen den MSF-Prozess durch.

Der MED-Prozess hat gegenüber dem MSF-Prozess den Vorteil, dass der spezifische elektrische Energiebedarf niedriger ist und ein geringerer spezifischer thermischer Energiebedarf erreicht werden kann. Die vergleichsweise hohe Energieeffizienz begründet sich in der Nutzung des Brühdampfes als Heizdampf der nachfolgenden Stufe. Nur der ersten Stufe muss Heizdampf als Primärenergie zur Erzeugung von Brühdampf zugeführt werden. Die Anzahl der realisierbaren Verdampferstufen ist somit maßgebend für die Effektivität einer MED-Anlage.

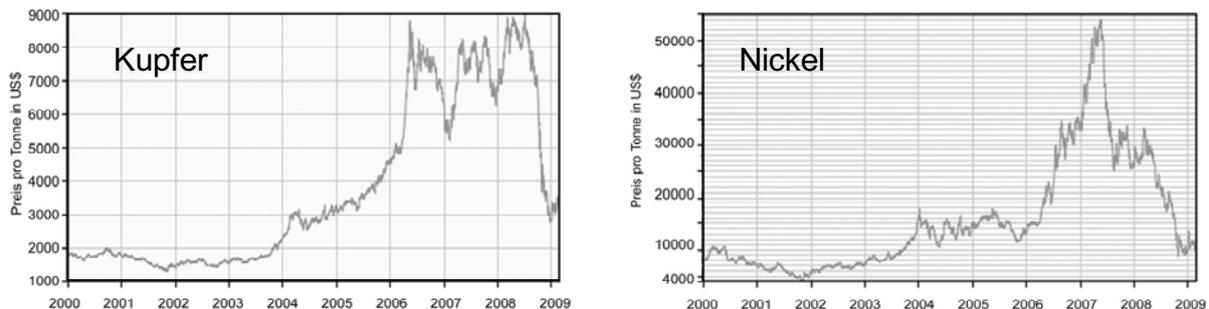
Der Ersatz der metallischen Werkstoffe für die Wärmeübertragungsflächen durch Kunststoffe und Komposite auf Kunststoffbasis bietet sich insbesondere in MED-Anlagen und MVC-Anlagen an, weil die höchste Prozesstemperatur (Heizdampf der ersten Stufe) zurzeit maximal 75°C beträgt und die Druckdifferenzen zwischen der Kondensationsseite und der Verdampfungsseite relativ gering sind. Diese betragen im Fall von MED-Anlagen unter Annahme von Prozesstemperaturen zwischen 30 und 75°C und Temperaturdifferenzen zwischen Rohinnen- und -außenseite von 2,5 bis 5°C minimal 6 und maximal 74 mbar. Im Vergleich dazu sind bei MSF-Anlagen Prozesstemperaturen bis zu 120°C und Druckdifferenzen bis zu 10 bar möglich, woraus für Polymerwerkstoffe eine zu große mechanische Belastung resultieren würde.

### **Materialauswahl in der thermischen Meerwasserentsalzung**

Die Materialauswahl spielt eine entscheidende Rolle bei den Kapitalkosten, der Verlässlichkeit und der Wartung thermischer Meerwasserentsalzungsanlagen. In der frühen Entwicklungsphase der ersten MSF- und MED-Anlagen in den sechziger und siebziger Jahren wurden üblicherweise weniger hochwertige Werkstoffe wie unlegierte Stähle und Messing eingesetzt. Diese Auswahl wurde auf Basis positiver Erfahrungen im Schiffsbau und unter der Annahme, dass entgastes Meerwasser nicht korrosiv sei, getroffen. Die negativen Erfahrungen, die mit derartigen Materialien in den Entsalzungsanlagen insbesondere bezüglich Korrosion gesammelt wurden, führten dazu, dass fortan nur noch höherwertige Materialien zum Einsatz kamen, die hinreichend resistent für die hohen Anforderungen in Meerwasserumgebung sind. Als Verdampfer-Rohrmaterialien sind dies vor allem Kupfer-Nickel-Legierungen, Sondermessing und Titan [Old02]. Diese sind schon heute sehr teuer und es wird prognostiziert, dass der Preis durch Verknappung der Rohstoffe auf dem Weltmarkt noch weiter steigen wird. Daraus entstehen äußerst lange Lieferzeiten und thermische Entsalzungsverfahren verlieren Marktanteile gegenüber Membranverfahren zur Meerwasserentsalzung [Pan05a, Pan05b].

In Bild 2.1 ist die Preisentwicklung der Metalle Kupfer und Nickel, als wichtigste Legierungsbestandteile der für Meerwasserentsalzungsanlagen typischen Kupfer-Nickel-Legierungen, an der Londoner Metallbörse von 2000 bis 2009 dargestellt. Die jüngsten Kurse, die in den Diagrammen dargestellt sind, wurden Anfang Februar 2009 gehandelt. Der Kupferpreis hat sich demnach zwischen 2000 und 2006 fast verfünffacht. Zwischen 2006 und 2008 unterlag der Kupferpreis starken Fluktuationen auf hohem Niveau. Mit Beginn der Finanzkrise im Herbst 2008 sank der Kupferpreis drastisch auf etwa 3000 US \$/Tonne. Im selben Zeitraum war auch

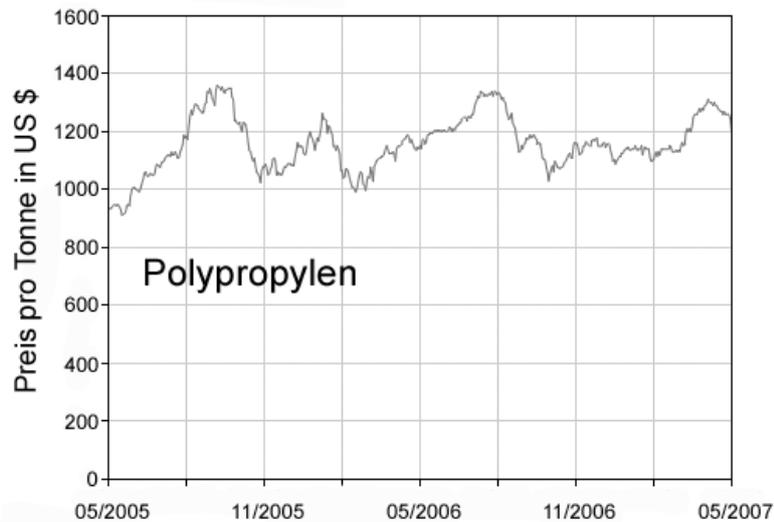
die Preisentwicklung des Nickels erheblichen Schwankungen unterlegen. Während 1999 für eine Tonne Nickel etwa 5000 US \$ bezahlt werden mussten, war es Mitte 2007 ungefähr das Zehnfache mit fast 55000 US \$. Die Vermutung liegt nahe, dass wirtschaftlicher Aufschwung mit einem drastischen Wiederanstieg der Metallpreise einhergehen wird.



**Bild 2.1:** Entwicklung der Preise für Kupfer und Nickel von 2000 bis 2009 [Lon09]

Einen Ausweg für die thermische Meerwasserentsalzung stellt der Einsatz kostengünstigerer und auf dem Weltmarkt verfügbarer Werkstoffe dar. Hier bieten sich aufgrund des wesentlich geringeren Preises Polymerwerkstoffe an, zumal diese deutlich korrosionsbeständiger als die derzeit eingesetzten hochwertigen Metalle sind. Durch die hohe chemische Beständigkeit von Polymeren auch gegenüber Säuren ist es möglich, Verdampfer aus Kunststoffen mit Hilfe von Säuren zu reinigen, ohne Korrosion zu verursachen. Kunststoffe sind außerdem sehr erosionsbeständig, sodass höhere Fluidgeschwindigkeiten möglich wären. Selbst im Falle von Erosion würden Kunststoffoberflächen aufgrund ihrer hohen Beständigkeit nicht durch Chemikalien oder Korrosion angegriffen, wie es bei Metallen geschehen würde. Bedingt durch ihre geringe Dichte sind Kunststoffrohre darüber hinaus um einen Faktor von etwa neun leichter als vergleichbare Metallrohre, was zu verringerten Transport- und Investitionskosten führen würde, da beispielsweise auch die Rohrböden dünner ausgeführt werden könnten. Zudem lassen sich die Fertigungskosten aufgrund der besseren Verarbeitbarkeit von Kunststoffen deutlich reduzieren. Im Hinblick auf die Ökobilanz des Gesamtprozesses ist überdies nennenswert, dass für die Herstellung einer Masseneinheit Kunststoff zweimal weniger Energie benötigt wird als für eine Masseneinheit gängiger Metallsorten, wie Edelstahl oder Aluminium [Des99].

In Bild 2.2 ist der Polypropylenpreis von 2005 bis 2007 dargestellt. Er schwankte in diesem Zeitraum stets um 1200 US \$ und ist damit circa 6,5-mal niedriger als der Kupferpreis im Jahr 2007. In Verbindung mit einer 9-mal geringeren Dichte ergeben sich unter der Voraussetzung ähnlicher Heizflächengeometrien erhebliche Kostenvorteile.



**Bild 2.2:** Preisentwicklung von Polypropylen von 2005 bis 2007 [Lon07]

Als Nachteil des Einsatzes von Polymerwerkstoffen für Wärmeübertragungsflächen ist vorrangig die im Vergleich zu Metallen deutlich geringere Wärmeleitfähigkeit zu nennen. Die Wärmeleitfähigkeit gängiger Polymerwerkstoffe liegt zwischen 0,1 und 0,45 W/(m K), während sich die Wärmeleitfähigkeit in der thermischen Meerwasserentsalzung gebräuchlicher metallischer Werkstoffe im Bereich zwischen 12 und 112 W/(m K) bewegt. Die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen ist daher das zentrale Problem für einen möglichen Einsatz in Verdampfern zur Meerwasserentsalzung und erfordert innovative Lösungsansätze. Um den Wärmeleitungswiderstand so gering wie möglich zu halten, können zwei Ansätze verfolgt werden: Erstens ist eine deutliche Wandstärkenreduzierung und zweitens ist eine Steigerung der thermischen Leitfähigkeit der Kunststoffe durch die Zugabe hochleitfähiger nanoskaliger Füllstoffe denkbar.

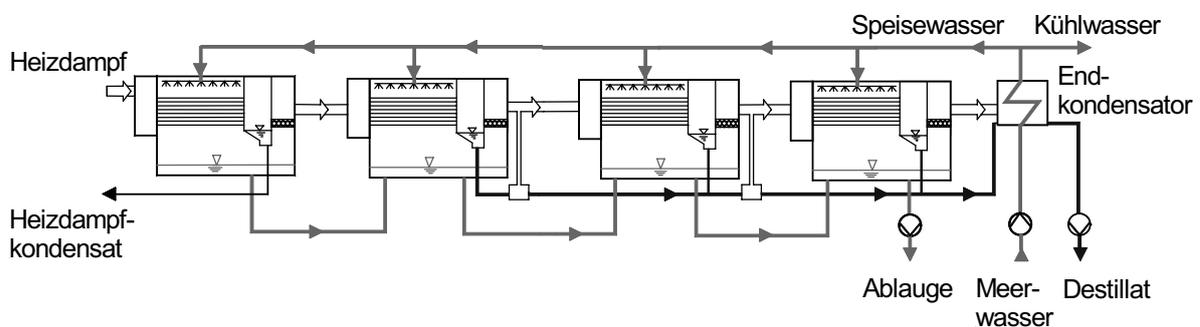
Die größere Wärmedehnung der Polymere, die etwa 10-mal höher ist als bei Metallen [VDI06], und die geringere mechanische Festigkeit stellen besondere konstruktive Anforderungen an die Gestaltung der Apparate. Des Weiteren sollte die Alterung einiger Kunststoffe im Falle der Anwendung bei höheren Temperaturen nicht außer Acht gelassen werden. Ein zweiseitiges Charakteristikum von Kunststoffen im Hinblick auf den Einsatz in Rieselfilmverdampfern sind die antiadhäsiven Oberflächen, die eine schlechte Benetzbarkeit zur Folge haben. Während dies auf der Kondensationsseite förderlich sein kann, da dort anstelle der bei Metallen auftretenden Filmkondensation Tropfenkondensation stattfinden könnte, die sich durch deutlich größere Wärmeübergangskoeffizienten auszeichnet, kann es auf der Verdampfungsseite hinderlich sein, da es dem Erreichen einer sicheren Berieselung im Weg stehen könnte. Ein weiterer Vorteil der sehr glatten Kunststoff-Oberflächen besteht darin, dass organische und mineralische Ablagerungen nur in geringem Ausmaß an ihnen haften, was eine im Vergleich zu metallischen Oberflächen deutlich abgeschwächte Belagbildungsproblematik bedeutet. Darüber hinaus sind glatte Oberflächen, falls es zu Verkrustungen kommt, leichter zu reinigen [Ban92].

## 2.2 Ausgangssituation und Stand der Forschung

Um die Anforderungen an die Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffe ermitteln zu können, ist eine genaue Kenntnis des Standes der Technik von MED- und MVC-Anlagen erforderlich. Außerdem erscheint es zweckdienlich, Erfahrungen mit Kunststoff-Wärmeübertragern sowie mit Kunststoffen im Bereich der großtechnischen Meerwasserentsalzung zu berücksichtigen.

### 2.2.1 Entwicklungsstand von MED-Anlagen zur Meerwasserentsalzung

Industrielle MED-Anlagen bestehen aus mehreren Verdampferstufen (Effekte), die zumeist in Form von Horizontalrohr-Rieselfilmverdampfern ausgeführt werden. MED-Anlagen existieren in einer Vielzahl verschiedener Schaltungsvarianten. Die einfachste dieser Varianten, eine MED-Anlage mit Parallelspeisung, ist in Bild 2.3 dargestellt.



**Bild 2.3:** MED-Anlage mit Parallelspeisung

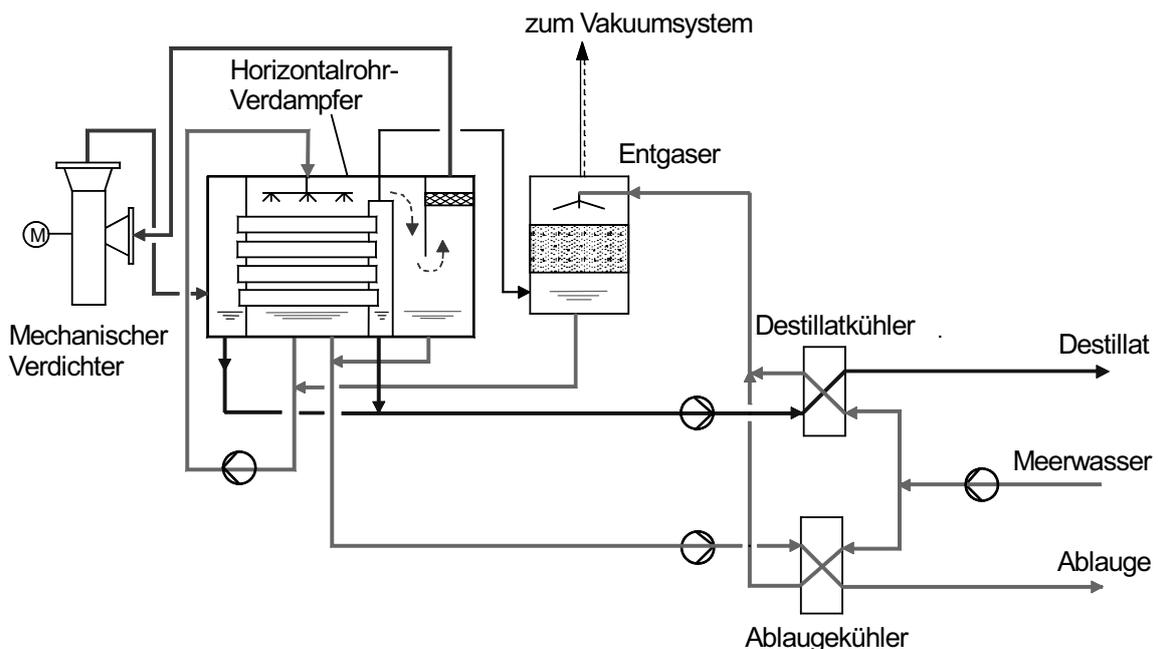
Nach der Vorbehandlung tritt das Meerwasser in den Endkondensator ein, wo es als Kühlmedium für den dort kondensierenden Wasserdampf genutzt und gleichzeitig vorgewärmt wird. Der Teil des Meerwassers, der als Kühlwasser gedient hat, wird zurück ins Meer geleitet. Der verbleibende Teil, das Speisewasser, wird parallel auf die einzelnen Verdampferstufen verteilt. Auf den Rohrrinnenseiten der Verdampfer befindet sich kondensierender Wasserdampf, im Mantelraum wird das Meerwasser meist mit Sprühdüsen oder auch mit Lochblechen auf ein horizontales Rohrbündel verteilt und fließt an den Rohraußenseiten als dünner, geschlossener Rieselfilm hinab. Der ersten Stufe wird Heizdampf, der häufig einem Kraftwerksprozess entnommen wird, zugeführt, der auf den Rohrrinnenseiten kondensiert und somit durch die freiwerdende Kondensationsenthalpie für die Erwärmung des Meerwassers auf Siedetemperatur und die teilweise Verdampfung des Meerwassers sorgt. Das Heizdampfkondensat der ersten Stufe wird zurück zum Kraftwerk geleitet. Der entstandene Brüdendampf gelangt über einen Tropfenabscheider in die Rohre der zweiten Stufe, wo er als Heizdampf weitere Verwendung findet. Auf den oberen Rohrreihen wird das Meerwasser erwärmt, auf den unteren Rohrreihen entsteht Dampf, der wiederum als Heizdampf für die dritte Stufe dient. Dieser Prozess wiederholt sich für alle nachfolgenden Stufen. Der in der letzten Stufe erzeugte Dampf kondensiert schließlich im Endkondensator und wird zusammen mit dem Heizdampfkondensat aus den übrigen Stufen der Aufbereitung zum Trink- und Brauchwasser zugeführt. In den Verdampfersümpfen der einzelnen Stufen sammelt sich die aufkonzentrierte Sole, die in den Sumpf der jeweils folgenden Stufe geleitet wird. Dort entspannt sie auf den niedrigeren vorherrschenden Druck, wodurch eine

kleine Menge Dampf entsteht, die sich mit der durch die Verdampfung an den wärmeübertragenden Flächen produzierten Dampfmenge vermischt.

Bedingt durch die Verdampfungs- und Kondensationsprozesse stellt sich ein Temperatur- und Druckprofil ein mit der höchsten Temperatur und dem dazugehörigen Druck in der ersten Stufe und der niedrigsten Temperatur und dem dazugehörigen Druck in der letzten Verdampferstufe. Die niedrigste Prozesstemperatur wird von der Temperatur des Meerwassers bestimmt, während die Höchsttemperatur des Prozesses durch den primären Heizdampf, der der ersten Stufe zugeführt wird, festgelegt wird. Eine Solehöchsttemperatur von 70°C wird zurzeit nicht überschritten, um das Ausmaß der Belagbildung auf den Rohraußenflächen zu begrenzen. Die Anzahl der Stufen, die derzeit realisiert werden, liegt in den meisten Fällen zwischen 2 und 14. Temperaturdifferenzen zwischen den Stufen im Bereich von 2,5 bis 5°C sind üblich [Som01]. Typische Kapazitäten von MED-Anlagen liegen im Bereich zwischen 100 und 15.000 m<sup>3</sup> Frischwasser pro Tag.

Zur Wärmerückgewinnung und Steigerung der energetischen Effizienz wird häufig die thermische Brüdenverdichtung (TVC) eingesetzt. Ein Teil des in der letzten Stufe oder in einer mittleren Stufe erzeugten Dampfes wird in einem Dampfstrahlverdichter mittels Treibdampf auf ein höheres Druck- und Temperaturniveau gebracht und wieder als Heizdampf in der ersten Stufe verwendet. MED-TVC-Anlagen arbeiten mit Kapazitäten von bis zu 36.000 m<sup>3</sup> pro Tag.

Verdampferanlagen mit mechanischer Brüdenkompression (MVC-Anlagen) bestehen aus einer bis drei Stufen, wie in Bild 2.4 dargestellt. Der durch Verdampfung des Meerwassers erzeugte Brüden Dampf wird in einem mechanischen Verdichter komprimiert und dadurch auf ein höheres Temperaturniveau gebracht und kann als Heizdampf wieder in den Rohren kondensieren. Die Kapazität einer MVC-Anlage beträgt zwischen 10 und 3.000 m<sup>3</sup> pro Tag.



**Bild 2.4:** Fließbild einer MVC-Anlage

## 2.2.2 Metallische Wärmeübertragungsflächen in industriellen MED-Anlagen

Rohrmaterialien, die in Meerwasserentsalzungsanlagen als Heizflächen eingesetzt werden, müssen sich aufgrund der hohen Korrosivität des Meerwassers durch eine große Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Eine hohe Erosionskorrosionsbeständigkeit ist in Horizontalrohr-Verdampfern vor allem für die ersten Rohrreihen von immenser Bedeutung, da diese durch das mit Düsen als Berieselungseinrichtung versprühte Meerwasser erhöhten mechanischen Belastungen ausgesetzt sind. Um Erosionskorrosion zu vermeiden, wird für die ersten Rohrreihen auf das höherwertige und bezüglich Rohstoffpreis und Verarbeitungskosten teurere Titan zurückgegriffen. Dies ist an sich sehr unedel, überzieht sich jedoch spontan mit einer dichten, festhaftenden Oxidschicht, wodurch es auch gegenüber verschmutztem Meerwasser vollständig passiv wird und dadurch korrosionsbeständig ist. Die darunter liegenden Rohrreihen bestehen aus Kupfer-Nickel 90/10 (Werkstoffnummer 2.0872) oder Sondermessing (Werkstoffnummer 2.0460), das in der englischsprachigen Fachliteratur mit „aluminium brass“ bezeichnet wird [Wan05, Sha99]. In einigen Anlagen wird für die obersten Rohrreihen nicht Titan, sondern ein superferritischer Stahl verwendet. In einer MED-Anlage wurden alle Verdampferrohre aus dem superaustenitischen Edelstahl 1.4565 gefertigt [Wan08].

Sondermessing neigt zu einer als „Entzinkung“ bezeichneten selektiven Korrosion, die durch Beimengung geringer Arsen-Massenanteile verhindert werden kann. Außerdem ist es anfällig für Spannungsrisskorrosion, diese lässt sich jedoch beherrschen, wenn durch den Fertigungsprozess sichergestellt wird, dass im fertigen Rohr keine inneren Spannungen auftreten. Insgesamt ist die Korrosionsbeständigkeit von Sondermessing jedoch für den Kontakt mit sauberem Meerwasser ausreichend [Ric77]. Kupfer-Nickel-Legierungen neigen hingegen weder zur Entzinkung noch zur Spannungsrissbildung. Die Korrosionsbeständigkeit von Kupfer-Nickel-Legierungen beruht auf der Bildung einer Deckschicht aus Korrosionsprodukten auf der Oberfläche, die jedoch nur dann korrosionshemmend wirkt, wenn sie geschlossen und festhaftend ist [Ric77]. Wird diese Schutzschicht z.B. durch mechanische Einflüsse beschädigt, ist keine Korrosionsbeständigkeit mehr gegeben und es entsteht Erosionskorrosion.

In MED-Anlagen des israelischen Herstellers IDE Technologies wird das Speisewasser entgast und in Gegenstromschaltung geführt. Hier werden für die Rohre in den Verdampferstufen Aluminium-Legierungen mit einem Magnesium-Anteil von 2-3 % [Oph06] eingesetzt. Probleme beim Einsatz von Aluminiumrohren als Heizflächen in Horizontalrohr-Verdampfern treten vor allem aufgrund der Unbeständigkeit von Aluminium gegenüber Schwermetallverbindungen, insbesondere Kupfer und Eisen, Sulfiden sowie suspendiertem Kies und Sand auf. Diese müssen daher unter Verwendung spezieller Filter während der Vorbehandlung des Meerwassers abgetrennt werden. Vorteile von Aluminium-Legierungen gegenüber Kupfer-Nickel-Legierungen ergeben sich aus dem niedrigeren Preis [Mor93]. Um bimetallic Korrosionseffekten vorzubeugen, müssen die Aluminium-Rohre mit Gummimuffen in den Rohrböden aus Edelstahl befestigt werden.

In MED-Anlagen werden typischerweise Rohre mit Außendurchmessern zwischen 19 und 32 mm und Längen zwischen 5 und 8 m eingesetzt [Gla08, Vri01]. Zur mechanischen Stabilisierung werden stets nach rund 1 m Rohrlänge Stützplatten

installiert. Die Wandstärke der Rohre wird durch das verwendete Material und die jeweilige Korrosionsneigung bestimmt, da bei Werkstoffen mit geringerer Korrosionsbeständigkeit größere Wandstärken vorgesehen werden, um trotz des größeren Materialverlusts durch Korrosion eine in etwa gleich lange Lebensdauer der Rohre zu erzielen. Dadurch können Stillstandszeiten der Anlagen zu Wartungszwecken hinausgezögert werden. Die Wandstärken werden gemäß der Korrosionsraten stets so ausgelegt, dass eine Lebensdauer der Rohre zwischen 20 und 25 Jahren zu erwarten ist [Hor95]. So werden Rohre aus Kupfer-Nickel-Legierungen mit Wandstärken von 0,7 - 1 mm eingesetzt und solche aus Sondermessing mit 0,7 mm, während beim korrosionsbeständigeren Titan Wandstärken im Bereich von 0,4 bis 0,5 mm ausreichend sind [Som03, Gla08]. Superferritischer Edelstahl wird mit einer Wandstärke von 0,4 - 0,5 mm verwendet [Gla08, Ric07]. Der super-austenitische Edelstahl 1.4565 wurde in einer MED-Anlage mit einer Rohrwandstärke von 0,3 mm eingesetzt [Wan08].

**Tabelle 2.1:** Typische Daten von Heizflächenwerkstoffen in MED-, MED-TVC- und MVC-Anlagen

<b>Werkstoff</b>	<b>Wärmeleitfähigkeit bei 20°C in W/(m K)</b>	<b>Dichte bei 20°C in kg/m<sup>3</sup></b>	<b>Wandstärke in mm</b>
<b>Titan (3.7035)</b>	22,6 [Thy07]	4500 [Thy07]	0,4 - 0,5 [Gla08]
<b>Kupfer-Nickel 90/10 (2.0872)</b>	60,2 [VDI06]	8800 [VDI06]	0,7 - 1 [Gla08]
<b>Sondermessing (2.0460)</b>	112 [VDI06]	8350 [VDI06]	0,7 [Gla08]
<b>Aluminium-Magnesium- Legierung mit 2 – 3 % Mg</b>	140 [VDI06]	2660 [VDI06]	Keine Angabe
<b>Superaustenitischer Edelstahl (1.4565)</b>	12 [Kl05]	8000 [Kl05]	0,3 [Wan03]
<b>Superferritischer Edelstahl</b>	15,9 [Ply06]	7695 [Ply06]	0,4 - 0,5 [Gla08, Ric07]

Nach Angaben von Sommariva et al. [Som03] werden die Gesamtkosten von Verdampfern in Meerwasserentsalzungsanlagen zu 25 bis 35 % von den Materialkosten der heizflächenbildenden Rohre bestimmt. Hier zeigt sich bereits das enorme Einsparungspotential, das sich beim Einsatz der erheblich kostengünstigeren Polymerwerkstoffe ergäbe.

## 2.2.3 Kunststoff-Wärmeübertrager

### 2.2.3.1 Anwendungen ohne Phasenwechsel

Zurzeit werden aus Kunststoffen gefertigte Wärmeübertrager dann eingesetzt, wenn metallische Werkstoffe bei aggressiven Medien an ihre Grenzen geraten. Außerdem können sie aufgrund ihres im Vergleich zu klassischen metallischen

Wärmeübertragungsflächen deutlich geringeren Preises immer dann eingesetzt werden, wenn der Einfluss des Wärmeleitwiderstandes auf den Wärmedurchgangskoeffizienten vernachlässigbar ist, weil der thermische Gesamtwiderstand vom inneren oder äußeren Wärmewiderstand dominiert wird. Dies ist z.B. bei Gas-Gas-Wärmeübertragern oder bei Gas-Flüssig-Anwendungen mit niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten hochviskoser Medien der Fall. Zum Ausgleich der schlechten Wärmeleitfähigkeit wird neben der Reduzierung der Wandstärken mitunter auch auf Turbulatoren zur Verbesserung des Wärmeübergangs in Rohrbündelwärmeübertragern [Mor95] oder auf spezielle Kanalgeometrien im Fall von Plattenwärmeübertragern [Het94] zurückgegriffen.

Kunststoff-Wärmeübertrager finden Anwendung im Bereich der Galvanik und der chemischen Industrie sowie in Rauchgasentschwefelungsanlagen von Kraftwerken. Neben dem Haupteinsatzgebiet der Heiz- und Kühlanwendungen sind die Wärmeübertrager auch für Verdampfungs- und Kondensationsanwendungen geeignet. Typische Medien sind organische und anorganische Säuren, Laugen, Lösungsmittel sowie hochreine und starkverschmutzte Substanzen. Als Kunststoffe werden Polyethylen mit erhöhter Temperaturbeständigkeit (PE-RT), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA), Polypropylen (PP) und Polytetrafluorethylen (PTFE) eingesetzt. PVDF wird bei Temperaturen über 80 °C oder bei hochreinen Medien eingesetzt. In Rauchgasentschwefelungsanlagen wird vor allem wegen der hohen Temperaturen (> 200°C) auf PFA zurückgegriffen. Die Verwendung von PP und PTFE ist eher selten.

Um den im Vergleich zu metallischen Wärmeübertragern deutlich geringeren Wärmedurchgangskoeffizienten, der bei diesen Kunststoff-Wärmeübertragern in der Größenordnung von 250 bis 550 W/(m<sup>2</sup> K) liegt, auszugleichen, werden die Wärmeübertrager mit deutlich vergrößerten Wärmeübertragungsflächen ausgeführt [Sch02]. In Rohrbündelwärmeübertragern wird eine große Zahl kleinerer Rohre mit geringem Durchmesser eingesetzt. Diesbezüglich hat sich herausgestellt, dass bei Rohraußendurchmessern zwischen 2 und 8 mm ein optimales Verhältnis zwischen Innen- und Außendruckfestigkeit, Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeübertragungsfläche herrscht, wobei als Rohrwandstärke ein Zehntel des Außendurchmessers zugrunde gelegt wird [Sch02]. Die gängigsten Bauformen sind Rohrbündel-, Spiral- und Plattenwärmeübertrager sowie getauchte Wärmeübertrager ohne Gehäuse [Ban92, Cal06, Jia01].

Die Firma Calorplast Wärmetechnik GmbH in Krefeld, die auch im Projektbegleitenden Ausschuss vertreten ist, stellt Gas-Wasser-Wärmeübertrager her, die zum Beispiel zur Wärmerückgewinnung aus Abgasen eingesetzt werden. Dieses Wärmeübertragungssystem ist durch seinen modularen Aufbau gekennzeichnet und wird aus vorgefertigten Rohrsystemen montiert. Dabei werden 39 Rohre zu einem Mattenelement zusammengefasst und durch ein spezielles Spritzgussverfahren, das „Overmolding“, mit einem Rohrboden verbunden. Typischerweise werden drei bis fünf dieser Mattenelemente zu einem Modul zusammengefasst und mit einem Flüssigkeitssammler verschweißt, an dem Zulauf- und Ablaufstutzen befestigt werden können. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, mehrere Module über die Flüssigkeitssammler miteinander zu verbinden. Die maximale Länge eines einzelnen Rohres beträgt 1,4 m, wobei durch Verschweißen mehrerer Rohre eine Gesamtlänge von bis zu 3 m erreicht werden kann. Größere

Rohrlängen werden mit Blick auf die mechanische Stabilität nicht realisiert. Der Außendurchmesser der in den Gas-Wasser-Wärmeübertragern eingesetzten Rohre beträgt 6,4 mm bei einer Wandstärke von 0,6 mm. Um den Abstand zwischen den Matten eines Moduls zu regulieren, werden als „Spacer“ bezeichnete Abstandshalter eingesetzt, wobei sich der einzustellende Abstand nach dem Verschmutzungsgrad des Mediums richtet. Darüber hinaus sorgen die Abstandshalter, die stets nach 190 mm montiert werden, für eine mechanische Stabilisierung der Rohre. Um die thermische Fügbarkeit der verschiedenen Bauteile, mit Ausnahme des Mantels, zu gewährleisten, werden sie aus demselben Werkstoff hergestellt. Das Gehäuse ist aus 50 mm starken Hohlkammerplatten aus flammbeständigem PP oder PE ausgeführt und ist somit mit geltenden Feuerschutzverordnungen vereinbar.

Eine Modifikation des Gas-Wasser-Wärmeübertragers stellt der Bad-Wärmeübertrager dar. Dieser ist durch frei bewegliche Rohre gekennzeichnet, die das ungehinderte Passieren von Verschmutzungen und die Selbstreinigung von Belägen erlauben. Weitere Bauformen der von Calorplast hergestellten Wärmeübertrager sind der flexible Rohrbündelwärmeübertrager und der Rohrplatten-Wärmeübertrager [Sch07c, Cal04].

Polymeren Heizflächen werden im Vergleich zu metallischen Heizflächen geringere Belagbildungsprobleme zugeschrieben [Ban92, Kaz02]. Verglichen mit der Belagbildung auf metallischen wärmeübertragenden Flächen wurde die Belagbildung auf wärmeübertragenden Polymeroberflächen allerdings nur wenig untersucht. Erfahrungen und Informationen insbesondere zur Belagbildung auf wärmeübertragenden Polymeroberflächen in strömenden wässrigen Salzlösungen liegen nur beschränkt vor [Wag05].

Zarkadas und Sirkar [Zar04] stellen fest, dass neben der sehr geringen Wärmeleitfähigkeit ein weiterer Nachteil im Einsatz von Kunststoff-Wärmeübertragern darin besteht, dass es an umfangreichen Erfahrungen und systematischen Untersuchungen mit belastbaren Testdaten mangelt.

### **2.2.3.2 Kunststoff-Wärmeübertrager für Anwendungen mit Verdampfung**

Nur sehr wenige Veröffentlichungen beschäftigen sich mit dem Einsatz von Kunststoff-Wärmeübertragern zu Verdampfungszwecken. Von Bandelier et al. [Ban92] wird ein Fallfilmverdampfer beschrieben, dessen Wärmeübertragungsfläche von einem vertikalen Bündel dünner Polymerschläuche gebildet wird. Die Wandstärke beträgt etwa 50 µm. Die Flüssigkeit verdampft hierbei auf der Außenseite der Schläuche, während die Kondensation des Heizdampfes auf den Schlauchinnenseiten erfolgt. Somit herrscht im Schlauchinneren ein höherer Druck als im Mantelraum, wodurch ein Kollabieren des Schlauches verhindert werden kann. Scheffler [Sch03] und Jaakkola [Jaa96] beschreiben Verdampfer mit Wärmeübertragungsflächen aus Kunststoffen, worauf in Abschnitt 2.2.3.4 näher eingegangen werden soll.

### **2.2.3.3 Wärmeübertrager auf der Basis von Komposit- und Nanokomposit-Werkstoffen**

Wärmeübertrager aus Kompositwerkstoffen sind bis heute weitgehend unbekannt. In der einschlägigen Literatur finden sich nur sehr vereinzelt Beispiele für den Einsatz derartiger Materialien zur Fertigung von Wärmeübertragern. Mit Blick auf die

Anwendbarkeit in der Meerwasserentsalzung gibt es bislang noch keine Forschungsarbeiten zu diesem Thema. An dieser Stelle sollen einige grundverschiedene Konzepte zum Einsatz von Kompositmaterialien als Heizflächen in Wärmeübertragern vorgestellt werden.

Die britische Firma United Wire Group [Uni81] beschreibt einen Prototyp eines Kompositwerkstoffs. Dabei handelt es sich um ein gewebtes Drahtgitter, das in eine Kunststoff-Matrix eingebettet wird. Das metallische Gitter, das in Edelstahl oder Kupfer ausgeführt ist, sorgt für eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit und eine verbesserte mechanische Stabilität des Kunststoffes. Gleichzeitig ist es durch die Ummantelung mit einem polymeren Werkstoff vor Angriff durch chemische Einflüsse geschützt. Sowohl plattenförmige als auch rohrförmige Heizflächen sind nach Angaben der Autoren möglich. Als Beispiel werden dünnwandige Rohre ( $s = 0,375 \text{ mm}$ ) aus Polytetrafluorethylen mit einem Außendurchmesser von 25,4 mm und einer Länge von 1,5 m genannt. Die Wärmeleitfähigkeit des Kompositwerkstoffs wird ohne Verweis auf experimentelle Ergebnisse oder theoretische Überlegungen im Falle der Verwendung eines Kupfergitters zu  $170 \text{ W/(m K)}$  angenommen.

Luzzatto et al. [Luz97] beschreiben einen neuartigen Wärmeübertrager aus einem keramischen Kompositwerkstoff für Hochtemperatur-Anwendungen. Er soll als Gas-Gas-Wärmeübertrager zur Wärmerückgewinnung aus Abgasen mit großer Foulingneigung in chemisch aggressiver Umgebung eingesetzt werden. Der Apparat erlaubt Prozesstemperaturen bis zu  $1500^\circ\text{C}$  und ist in modularer Bauweise ausgeführt. Das Rohrbündel wird aus Doppelrohren gebildet, deren Wandstärken für das innere Rohr 2,5 mm und für das äußere Rohr 4,5 mm betragen. Als Matrixmaterial wird Siliziumcarbid eingesetzt, das mit Partikeln aus Aluminiumoxid gefüllt wird. Der Füllstoff dient hier jedoch nicht, wie im vorliegenden Projekt beabsichtigt, der Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit, sondern der mechanischen Stabilisierung. Über die Wärmeleitfähigkeit des Materials werden keine Angaben gemacht.

Kunugi et al. [Kun04] beschreiben ein Konzept, mit dem es gelingen soll, den Wärmeübergang zwischen Fluiden und metallischen Wärmeübertragungsflächen unter Verwendung eines Nanokomposites auf Basis eines metallischen Grundmaterials signifikant zu erhöhen. Um dies zu erreichen, werden metallische Oberflächen mit einer hochporösen Nanopartikel-Schicht versehen. Diese entsteht durch Ätzung des Substrats mit Säuren oder Basen, die Kupferoxid oder Aluminiumoxid in Form von Nanopartikeln enthalten. Die Autoren verzeichneten in einem Gleichstrom-Versuchswärmeübertrager bei Einsatz einer derart modifizierten Kupferplatte eine Steigerung der Wärmeübertragungsleistung um 200 % im Vergleich zur Vorhersage gängiger Korrelationen zur Berechnung des Wärmeübergangs. Polymer-Nanokomposite wurden ansonsten bislang noch nicht als Werkstoffe für Wärmeübertragungsflächen eingesetzt.

#### **2.2.3.4 Kunststoffe in der thermischen Meerwasserentsalzung**

Jaakkola [Jaa96] beschreibt den von der finnischen Firma Hadwaco patentierten Kunststoff-Wärmeübertrager Aquamax, der ursprünglich zur Wasseraufbereitung in der Papier- und Zellstoffindustrie entwickelt wurde und später auch für den Einsatz bei Verdampfungsanwendungen zur Meerwasserentsalzung vorgeschlagen wurde. Die Wärmeübertragungsfläche dieses Apparats wird aus dünnen Polymerfolien

gebildet, die zu Beuteln verschweißt sind. Im oberen Teil sind die Wärmeübertragungselemente über eine plattenförmige Einrichtung zur Flüssigkeitsverteilung miteinander verbunden und im unteren Teil durch einen Destillatauffänger. Dadurch entstehen vertikale „Fallfilmverdampferkassetten“, auf deren Innenseite der Heizdampf kondensiert und auf deren Außenseite die Sole als gleichmäßig verteilter dünner Film hinabströmt. Um trotz der geringen Wärmeleitfähigkeit des Heizflächenmaterials möglichst große Wärmedurchgangskoeffizienten zu erreichen, wird auch hier auf das Konzept der Wandstärkenreduzierung zurückgegriffen. Diese soll unter 0,1 mm liegen. Bei dieser Wandstärke wird der Wärmedurchgangskoeffizient zu  $1500 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  angegeben, während er bei typischen metallischen Werkstoffen, die nicht näher spezifiziert werden, etwa  $3750 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  betragen soll. Um die mechanische Belastung im für den Werkstoff tolerierbaren Bereich zu halten, soll der Apparat bei geringen Temperaturdifferenzen zwischen 2,3 und  $3^\circ\text{C}$  betrieben werden, was sich in ebenfalls geringen Druckdifferenzen niederschlägt. Eine Online-Recherche ergab, dass die Firma Hadwaco offenbar nicht mehr existiert und dass der beschriebene Apparat Aquamax nie im industriellen Maßstab in der Entsalzungsbranche eingesetzt wurde.

Scheffler [Sch03] und Leao [Lea03] beschreiben ein Konzept zur Anwendung von Polymerwerkstoffen als Heizflächenmaterial in Mehreffekt-Verdampfern mit mechanischer Brüdenkompression zur Meerwasserentsalzung. Der im Folgenden beschriebene Apparat wurde im Labormaßstab untersucht und ist noch weit von der Einsetzbarkeit in industriellen Entsalzungsanlagen entfernt.

Der Versuchsapparat ist als horizontaler Rieselfilmverdampfer ausgeführt. Als Werkstoffe wurden Polyethylen hoher Dichte und Polypropylen vorgeschlagen. Darüber hinaus hält Scheffler [Sch07b] den Werkstoff Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymer (E/TFE) für vielversprechend. Die wärmeübertragende Fläche wird von mehreren parallel angeordneten Wärmeübertragungselementen mit spezieller Geometrie gebildet. Um diese herzustellen, werden zwei dünne Polymerfolien übereinander gelegt, die durch bis zu 40 parallele Nähte von 1,1 m Länge miteinander verschweißt und anschließend hydraulisch aufgeweitet werden. Dadurch entsteht eine Vielzahl parallel zueinander angeordneter, zylinderförmiger Kammern, die entlang ihrer Scheitel miteinander verbunden sind. Diese Geometrie soll für mechanische Stabilität sorgen und durch die Wirkung von Kapillarkräften zum Erreichen einer vollständig benetzten Oberfläche beitragen. Der Durchmesser der zylinderförmigen Kammern, die den aus MED-Anlagen bekannten Horizontalrohren ähnlich sind, beträgt 18 mm. Zur Reduzierung des Wärmeleitungswiderstands sollen die Wärmeübertragungsflächen mit einer geringen Wandstärke von  $37 \mu\text{m}$  ausgeführt werden. Der Heizdampf kondensiert auf der Innenseite, während die Lösung auf der Außenseite als dünner Rieselfilm hinabströmt.

Der Apparat ist für den Betrieb unter Vakuumbedingungen im Temperaturbereich von  $50$  bis  $80^\circ\text{C}$  mit kleinen Temperaturdifferenzen ausgelegt. Probleme treten vor allem in Zusammenhang mit der schlechten Benetzbarkeit der Polymerwerkstoffe auf. Als Lösungsansatz wird eine nicht näher beschriebene spezielle Behandlung der Oberfläche vorgeschlagen. Darüber hinaus wurde eine geringere Neigung zur Belagbildung als bei Metallen verzeichnet, die auf den großen Unterschied zwischen

den Wärmeausdehnungskoeffizienten von Belag und Polymerwerkstoff sowie die antiadhäsiven Eigenschaften von Kunststoffoberflächen zurückgeführt wird. Daher werden als Ergebnis theoretischer Betrachtungen mit Wärmeübertragungselementen aus PE-HD und PP bei Wandstärken im Bereich von 20 bis 50  $\mu\text{m}$  zwischen 71 und 96 % des Wärmedurchgangskoeffizienten von Kupfer-Nickel-Rohren mit Wandstärken von 1 bis 1,2 mm prognostiziert.

In einer rein theoretischen Studie beschäftigten sich El-Dessouky und Ettouney [Des99] mit der Einsetzbarkeit von Kunststoff-Wärmeübertragern in einstufigen Meerwasserentsalzungsanlagen mit mechanischer Brüdenkompression. Sie stellen heraus, dass zwar ein größerer Heizflächenbedarf in Kauf genommen werden müsse, die spezifischen Kosten aber dennoch niedriger seien. Als wesentliche Vorteile nennen sie neben den geringeren Investitionskosten verminderte Neigung zur Belagbildung, geringere Korrosionsanfälligkeit und damit geringere Folgekosten für Wartungen oder Korrosionsinhibitoren sowie einfachere Verarbeitung und Installation. Abschließend geben die Autoren die Empfehlung an die Industrie, in Zukunft vermehrte Anstrengungen zu unternehmen, um Kunststoff-Wärmeübertrager als Komponenten von Entsalzungsanlagen zu etablieren.

Thermoplastische Materialien haben sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit außerdem in der Peripherie von industriellen thermischen Meerwasserentsalzungsanlagen bewährt. So finden sie beispielsweise Anwendung bei der Vorbehandlung des Meerwassers im Chlorungszubehör. Dort werden Dosierpumpen und -leitungen aus PVC eingesetzt [Mub05]. Darüber hinaus werden glasfaserverstärkte Kunststoffe als Rohrleitungsmaterialien für Meerwasser und Sole in MSF- und MED-Anlagen eingesetzt [Wad01]. Außerdem werden Polymerwerkstoffe vereinzelt für Sprühdüsen und Tropfenabscheider in MED-Anlagen verwendet [Gla08].

## **3 Forschungsziel, Lösungsweg und Ergebnisse**

### **3.1 Forschungsziel**

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, die Einsetzbarkeit von Wärmeübertragern mit Heizflächen aus Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen für MED- und MVC-Anlagen zur Meerwasserentsalzung zu evaluieren und zu bewerten sowie Konzepte für die Auslegung und apparative Gestaltung dieser neuartigen Wärmeübertrager zu entwickeln. Bei erfolversprechenden Ergebnissen sollen die Wärmeübertrager in einem Anschlussvorhaben optimiert werden, u.a. durch Anwendung von CFD-Werkzeugen.

Ein Nachteil aller Polymere ist ihre vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit, weshalb die Heizflächen zur Kompensation aus sehr dünnen Materialien gefertigt werden müssen oder die Polymere thermisch leitfähig gemacht werden müssen. Diese beiden Ansätze werden im Forschungsvorhaben systematisch und detailliert untersucht. Der Ersatz der metallischen Werkstoffe durch innovative Werkstoffe bedingt auch die Entwicklung neuer Wärmeübertragerformen oder zumindest die apparatetechnische Anpassung. Dazu werden zwei verschiedene Wärmeübertragerbauformen - Rohrbündel- und Plattenwärmeübertrager – erprobt und verglichen.

Die Forschungsergebnisse sind auch für zahlreiche andere Industriezweige in Deutschland, in denen Verdampfer geplant, ausgelegt, hergestellt und eingesetzt werden, von großem Nutzen, so z.B. für den Anlagenbau, die Lebensmittel- und Pharmaindustrie, die Energie- und Umweltverfahrenstechnik und die chemische Industrie.

### **3.2 Lösungsweg und Ergebnisse**

Das Vorgehen der drei Forschungsstellen und die erzielten Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt. Dabei werden die Arbeitspakete (AP) mit den Ergebnissen in der Reihenfolge beschrieben, wie sie im ursprünglichen Forschungsantrag aufgeführt wurden, um eine leichtere Vergleichbarkeit der angestrebten und der erreichten Ergebnisse zu ermöglichen.

#### **3.2.1 Wärmetechnische und fluiddynamische Untersuchungen an Rohrbündelwärmeübertragern**

Im Fachgebiet Technische Thermodynamik an der Universität Bremen wurde der Einsatz von rohrförmigen Heizflächen auf der Basis von Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen in Verdampfern untersucht. Eine im Fachgebiet vorhandene Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage im Technikummaßstab wurde dazu umgebaut und mit zusätzlicher Messtechnik ausgestattet. Die vom Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) entwickelten Polymer-Nanokomposite wurden hinsichtlich Fluidodynamik, Wärmeübertragung und Belagbildung untersucht. Die Erkenntnisse aus den

experimentellen Untersuchungen wurden auf die apparatetechnische Gestaltung und die Auslegung von Großanlagen angewendet.

### **3.2.1.1 Materialauswahl**

In Zusammenarbeit mit der TU Kaiserslautern und dem IFAM wurden Kunststoffe und ihre Eigenschaften detailliert recherchiert.

Zur Auswahl geeigneter Polymere wurden zunächst die Anforderungen festgelegt, die der Werkstoff zu erfüllen hat. Anschließend wurden einige polymere Werkstoffe anhand von Ausschlusskriterien und auf Basis bekannter Erfahrungen mit Kunststoff-Wärmeübertragern ausgewählt. Anregungen vom Projektbegleitenden Ausschuss wurden berücksichtigt. Die für die geplanten Anwendungen relevanten Eigenschaften der ausgewählten Kunststoffe werden im Folgenden beschrieben. Hinsichtlich potentieller Füllstoffe wurde zunächst eine grobe Vorauswahl getroffen, eine detaillierte Füllstoffauswahl wurde in Zusammenarbeit mit dem IFAM durchgeführt und findet sich in Abschnitt 3.2.3.1.

## **Auswahl des Polymerwerkstoffs**

### **Anforderungen an den Werkstoff**

An den auszuwählenden Kunststoff werden aufgrund des beabsichtigten Einsatzes in Verdampfern zur Meerwasserentsalzung die im Folgenden aufgeführten Anforderungen gestellt:

- hohe intrinsische Wärmeleitfähigkeit,
- Dauergebrauchstemperatur mindestens 80°C,
- geringe Wärmedehnung,
- hohe mechanische Festigkeit und Biegesteifigkeit,
- geringe Wasseraufnahme,
- Beständigkeit gegenüber heißem Wasser, wässrigen Salzlösungen und schwachen Laugen,
- geringe Wasserdampfdurchlässigkeit,
- geringe Alterung, insbesondere günstiges Zeitstandverhalten und
- physiologische Unbedenklichkeit.

Aufgrund der im Vergleich zu Metallen ohnehin geringen Wärmeleitfähigkeit von Kunststoffen sollte diese verhältnismäßig hoch sein. Gemäß den in industriellen MED-Anlagen vorherrschenden Maximaltemperaturen sollte die maximale Daueranwendungstemperatur mindestens 80°C betragen. Um Formänderungen so gering wie möglich zu halten, sollte der Wärmeausdehnungskoeffizient des ausgewählten Kunststoffs relativ klein sein. Da die thermische Längenausdehnung im Vergleich zu den gängigen metallischen Werkstoffen deutlich größer ist, werden ohnehin besondere Anforderungen an die Gestaltung der Befestigung gestellt. Während sich Kupfer-Nickel Rohre in der ersten Stufe bei der größten in typischen MED-Anlagen vorkommenden Rohrlänge von 8 m um etwa 8 mm in ihrer Länge ausdehnen, ist im Falle gängiger Kunststoffe unter gleichen Bedingungen mit einer Verlängerung zwischen 1,5 und 10 cm zu rechnen.

Eine hohe Biegesteifigkeit, die sich über den E-Modul bestimmen lässt, soll für die notwendige mechanische Festigkeit sorgen. Wegen der in MED-Anlagen

vorherrschenden Atmosphäre aus heißem Meerwasser und Wasserdampf muss der ausgewählte Kunststoff gegenüber heißem Wasser, wässrigen Salzlösungen oder schwachen Laugen, zu denen Meerwasser aufgrund seines pH-Werts von ca. 8 bei Umgebungsbedingungen gezählt wird, chemisch beständig sein.

Bei Einwirkung von Wasser oder feuchter Luft nehmen Kunststoff-Formteile Wasser auf. Die aufgenommene Wassermenge ist dabei stark von der Zusammensetzung und dem chemischen Aufbau der Kunststoffe abhängig. Während polare Kunststoffe wie Polyamide und Polyurethane viel Feuchte aufnehmen, ist die Wasseraufnahme von Polyethylenen, Polypropylenen und Fluorkunststoffen sehr gering. Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Formteils bestimmt die Wasseraufnahme ebenso maßgeblich wie die Oberflächenbeschaffenheit. So erfolgt die Wasseraufnahme bei dichten, durch Pressen oder Spritzgießen entstandenen Oberflächen wesentlich langsamer als bei gespanten Oberflächen. Außerdem steigt die Wasseraufnahme mit der Temperatur. Die Aufnahme von Wasser führt zu Eigenschaftsänderungen. Allgemein nehmen Festigkeitseigenschaften und Härte ab, während die Zähigkeit steigt. Darüber hinaus kommt es bedingt durch die Wasseraufnahme zur Quellung und damit zu Maßänderungen. Bedingt durch die Wasseraufnahme kann es zum Herauslösen von Bestandteilen aus dem Kunststoff kommen [Eye05]. Dies kann auch für eingebrachte Nanopartikel eine Gefahr darstellen.

Ein weiteres Problem für die vorliegende Anwendung stellt die Durchlässigkeit einiger Kunststoffe für Wasserdampf und eine daraus resultierende Vermischung von Heizdampf und Meerwasser dar. Die Permeation von fluiden Medien durch Kunststoffe ist eine Kombination aus Löslichkeits- und Diffusionsvorgängen, die häufig mit Permeationskoeffizienten beschrieben wird, die auf Fläche, Druck oder Dichte bezogen sind. Diese sollten so gering wie möglich sein, um einer Vermischung von Heizdampf und Meerwasser entgegenzuwirken [Hel01].

In Zusammenhang mit Polymerwerkstoffen wird unter Alterung die zeitliche Änderung der Eigenschaften und des Aussehens verstanden. Meist kommt es zu einer Verschlechterung der Materialkennwerte. Dies muss bei der Auswahl von Kunststoffen für Wärmeübertrager unbedingt berücksichtigt werden [Ban92]. Generell wird zwischen inneren und äußeren Alterungsursachen unterschieden. Im Hinblick auf den geplanten Einsatz als Wärmeübertragungsfläche in Meerwasserentsalzungsanlagen sind insbesondere die äußeren Alterungsursachen relevant. Dazu zählen die Energiezufuhr durch Wärme, Temperaturwechsel, chemische Einflüsse und mechanische Beanspruchung. Typische Alterungserscheinungen sind Rissbildung, Quellung, Verfärbungen und messbare Veränderungen der Materialeigenschaften. Thermische Alterung wird nicht nur durch konstant hohe Temperaturen, sondern vor allem auch durch Temperaturwechsel hervorgerufen. Während die Alterungserscheinungen bei konstanter Temperatur durch die mit steigender Temperatur wachsende Beweglichkeit der Atome dominiert werden, wodurch irreversible und reversible Veränderungen im Polymer entstehen können, werden durch Temperaturwechsel mechanische Spannungen in das Bauteil eingebracht. Diese erhöhen gerade bei Verbundwerkstoffen die Ermüdungsgefahr, da z.B. Delaminationen an den Grenzflächen auftreten können [Eye05]. In diesem Zusammenhang können auch bei den zu entwickelnden Polymer-Nanokomposit-

Werkstoffen Probleme auftreten. Ein weiterer zu berücksichtigender Alterungsmechanismus ist die Oxidation. Beim so genannten thermooxidativen Abbau sorgt die kombinierte Einwirkung von Wärme und Sauerstoff unter Entstehung von Primärradikalen für Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Polymers. Durch Erhöhung der Temperatur kommt es zumeist zur Reaktionsbeschleunigung. Außerdem können metallische Verunreinigungen oder Zusatzstoffe eine katalytische Beschleunigung des thermooxidativen Abbaus hervorrufen [Eye05]. In MED-Anlagen kann bedingt durch das Ausgasen physikalisch gelöster atmosphärischer Gase eine sauerstoffhaltige Umgebung vorliegen, da das Meerwasser üblicherweise vor dem Eintritt in die Verdampferstufen im Gegensatz zu MSF-Anlagen nicht entgast wird. Aufgrund der zu befürchtenden katalytischen Wirkung metallischer Füllstoffe haben keramische Füllstoffe diesbezüglich einen entscheidenden Vorteil.

Eine Erscheinungsform der Alterung ist demzufolge die Änderung respektive Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften mit zunehmender Betriebsdauer. Dieses wird auch unter dem Begriff Zeitstandfestigkeit zusammengefasst und kann nach ISO/TR 9080 (vormals DIN 8078) für Rohre quantifiziert werden [Deu95].

Derzeit werden thermische Meerwasserentsalzungsanlagen für eine Betriebszeit von 25 Jahren ausgelegt, diese sollte durch den Einsatz von Wärmeübertragungsflächen auf Polymerbasis nicht wesentlich reduziert werden.

### **Auswahl anhand einiger Ausschlusskriterien**

Zur Auswahl eines geeigneten Kunststoffes wurde eine Vielzahl verschiedenster Kunststoffe in einer Matrix zusammengestellt. Es wurden einige Ausschlusskriterien festgelegt, anhand derer bestimmte Kunststoffe als ungeeignet eingestuft wurden. Darüber hinaus fanden Polymerwerkstoffe Berücksichtigung, die in derzeit erhältlichen Kunststoff-Wärmeübertragern verwendet werden, auch wenn sie nicht alle Kriterien erfüllen bzw. aufgrund der aufgelisteten Eigenschaften weniger passend erscheinen.

Folgende Mindestanforderungen werden an den auszuwählenden Werkstoff gestellt:

- Wärmeleitfähigkeit mindestens  $0,2 \text{ W/(m K)}$ ,
- Dauergebrauchstemperatur mindestens  $80^\circ\text{C}$ ,
- Wasseraufnahme bei Wasserlagerung nicht größer als 1 %,
- uneingeschränkte Beständigkeit gegenüber schwachen Laugen, heißem Wasser und Salzlösungen,

In Tabelle 3.1 sind diverse Kunststoffe mit ihren für die Anwendung relevanten Eigenschaften zusammengestellt. Kunststoffe, die die Kriterien nicht erfüllen, sind in kursiver Schrift dargestellt. Die nicht erfüllten Kriterien sind hellgrau markiert. In die engere Wahl kommende Polymere sind in fetter Schrift eingetragen und dunkelgrau hinterlegt.

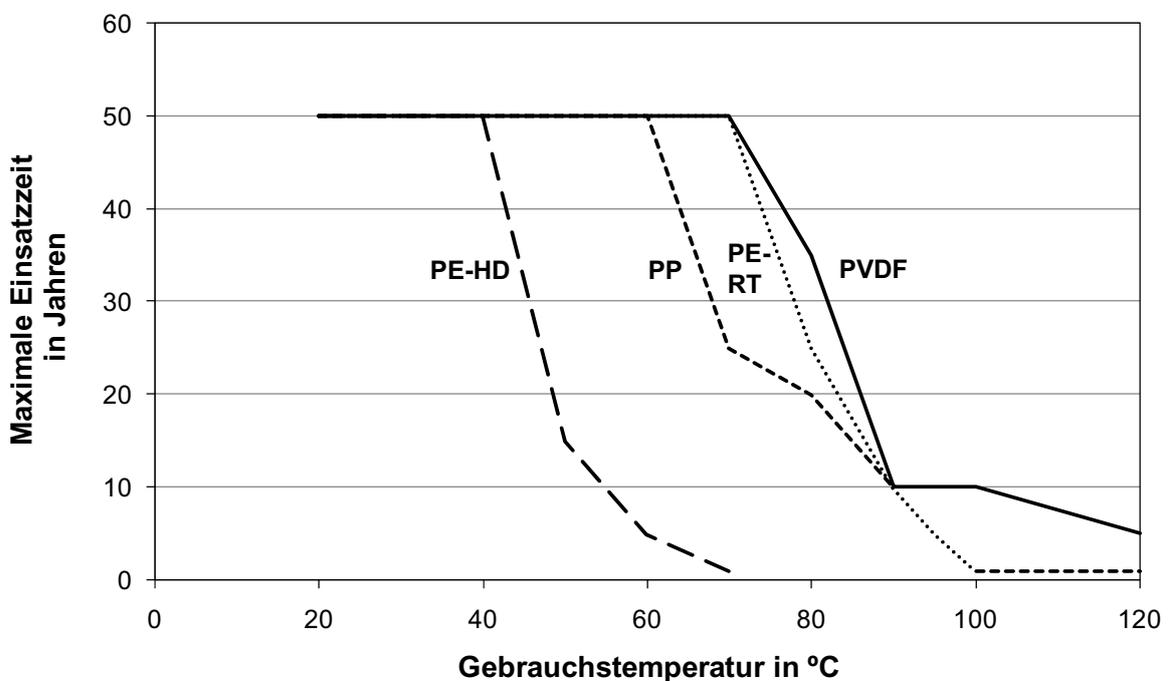
**Tabelle 3.1: Kunststoffe und ihre für die beabsichtigte Anwendung relevanten Eigenschaften [Ker03, Hel01, Eye05]**

Werkstoffnr.	Wärmeleitfähigkeit bei 20°C W/(m K)	Längenausdehnung 20...100°C 10 <sup>-3</sup> /K	max. Temperatur kurzzeitig °C	max. Temperatur dauernd °C	Wasseraufnahme bei Wasserlagerung %	Beständigkeit gegen schwache Laugen	Beständigkeit gegen heißes Wasser	Beständigkeit gegen Salzlösungen	Dichte bei 20°C kg/m <sup>3</sup>	E-Modul MPa
<b>Polyamide</b>										
1102	0,23	70	180	90	9,5	beständig	bedingt beständig	KA	1140	3000/1500
1142	0,23	70	200	100	8,5	beständig	bedingt beständig	KA	1140	3200/1600
1161	0,23	60	290	130	7	beständig	bedingt beständig	KA	1180	3200/3200
1176	0,23	150	150	170	1,5	beständig	bedingt beständig	KA	1010	1500/1100
<b>Polyacetale</b>										
1202	0,31	110	140	90	0,8	beständig	beständig	KA	1390	2700
1204	0,37	122	140	80	0,9	beständig	bedingt beständig	KA	1420	2300
1212	KA	140	140	80	KA	beständig	bedingt beständig	KA	1340	2300
<b>Polyester</b>										
1301	0,24	70	180	100	0,5	bedingt beständig	unbeständig	KA	1400	2800
1311	0,27	130-160	150	120	0,5	bedingt beständig	unbeständig	KA	1300	2600
<b>Polyethylene</b>										
1401	0,42	200	120	80	<0,1	beständig	beständig	beständig	930	720
1403	0,41	130-160	100	80	<0,1	beständig	beständig	beständig	943	750
1411	0,42	120-150	100	90	0,01	beständig	beständig	beständig	963	1350
1412	0,3	230	100	70	<0,1	beständig	bedingt beständig	beständig	919	200
1451	0,35	190	100	90	0,01	beständig	beständig	beständig	941	645
1451	0,35	160	70	55	<0,1	beständig	bedingt beständig	beständig	931	65
<b>Polypropylene</b>										
1502	0,22	100-200	140	100	<0,1	beständig	beständig	wässrige Salzlösungen	903	1450
1503	0,22	100-200	120	90	<0,1	beständig	beständig	wässrige Salzlösungen	910	1350
<b>Fluorkunststoffe</b>										
1601	0,24	130-200	300	260	<0,1	beständig	beständig	beständig	2160	420
1611	0,22	130-200	280	260	<0,1	beständig	beständig	beständig	2150	690
1651	0,23	130-160	150	150	0,04	beständig	beständig	beständig	1780	2500
1701	0,25	40	220	150	0,03	beständig	beständig	beständig	1700	1100
<b>Teilkristalline Hochleistungskunststoffe</b>										
1701	0,25	47	300	250	<0,1	beständig	beständig	beständig	1320	3600
<b>AMORPHE THERMOPLASTE</b>										
<b>Styrolpolymere</b>										
2101	0,17	80	80	70	<0,1	beständig	bedingt beständig	KA	1050	3200
2105	0,17	100	90	70	<0,1	beständig	bedingt beständig	KA (unbeständiger als PS)	1050	2000
2110	0,17	80-100	100	80	1,6	beständig	beständig	KA (beständiger als PS)	1050	2400
2120	0,17	70	95	85	0,3	beständig	beständig	wässrige Salzlösungen	1080	3900
2131	0,17	80-110	100	90	1,65	beständig	beständig	wässrige Salzlösungen	1070	2600
<b>Polyester</b>										
2301	0,21	70	140	125	0,35	unbeständig	unbeständig	KA	1200	2400
<b>Schwefelpolymere</b>										
2401	0,24	56	180	175	0,62	beständig	beständig	KA	1240	2480
2441	0,17	55	220	180	2,1	beständig	beständig	KA	1370	2800
2461	KA	55	180	160	1,1	beständig	beständig	beständig	1290	2340
<b>Polyimide</b>										
2501	0,24	50	200	170	1,25	beständig	beständig	KA	1270	3200
<b>Diverse</b>										
2610	0,19	80	100	80	2	unbeständig	unbeständig	KA	1190	3200
2690	0,15	80	70	60	1,6	beständig	beständig	beständig	1380	3000
<b>DUROPLASTE</b>										
<b>Formmassen</b>										
2701	0,3	35	180	140	KA	beständig	bedingt beständig	KA	1380	9000
2721	0,45	40	160	135	KA	beständig	beständig	beständig	1650	10000
2862	0,25	120	180	120	KA	beständig	unbeständig	beständig	1140	1800

Nach Überprüfung dieser Ausschlusskriterien kommen grundsätzlich nur noch die folgenden Polymerwerkstoffe in Frage:

- Polyoxymethylen Copolymer (POM-C),
- Polyethylen ultrahochmolekular (PE-UHMW),
- Polyethylen hochmolekular (PE-HMW),
- Polyethylen hoher Dichte (PE-HD),
- Polyethylen erhöhter Temperaturbeständigkeit (PE-RT)
- Polypropylen Homopolymer (PP-H),
- Polypropylen Copolymer antistatisch (PP-C),
- Polytetrafluorethylen (PTFE),
- Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA),
- Polyvinylidenfluorid (PVDF),
- Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymer (E/TFE),
- Polyetheretherketon (PEEK),
- Polysulfon (PSU) und
- Melamin/Phenolharz MP 183 (MP 183).

Als Kriterium für die weitere Auswahl aus dieser Gruppe wurde eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit angesetzt. Hier weisen die vier Polyethylene verhältnismäßig hohe Werte (0,41 bzw. 0,42 W/(m K)) auf. Weil die maximale Dauergebrauchstemperatur von PE-HD mit 90°C um 10°C über denen des PE-HMW und des PE-UHMW liegt, erscheint dieses besser geeignet. PE-RT unterscheidet sich von PE-HD im Wesentlichen durch das Zeitstandverhalten (vgl. Bild 3.1).



**Bild 3.1:** Maximale Einsatzzeit verschiedener Kunststoffrohre als Funktion der Gebrauchstemperatur gemäß ISO/TR 9080

Demnach sinkt die Standzeit von Rohren aus PE-HD bereits bei einer Gebrauchstemperatur von 50 °C auf 15 Jahre, was das Material ungeeignet für den beabsichtigten Einsatz in MED-Anlagen macht. Beim PE-RT ist dagegen selbst bei 80 °C mit der angestrebten Einsatzdauer von 25 Jahren zu rechnen. Auch PP und PVDF haben mit einer Einsatzdauer von 20 bzw. 35 Jahren bei 80 °C ein günstiges Zeitstandverhalten.

Melamin/Phenolharz weist mit 0,45 W/(m K) die höchste Wärmeleitfähigkeit auf, zumal die übrigen Eigenschaften ebenfalls sehr vielversprechend sind. Wegen der im Vergleich zu Thermoplasten schlechteren und deutlich aufwendigeren Verarbeitbarkeit duroplastischer Werkstoffe soll dieser Kunststoff vorerst zurückgestellt werden, jedoch nicht völlig außer Acht gelassen werden. Auf Basis in der Literatur beschriebener Erfahrungen mit Kunststoff-Wärmeübertragern und Erfahrungsaustausch mit der Firma Calorplast Wärmetechnik GmbH aus dem Projektbegleitenden Ausschuss wurden zusätzlich PP-H und PVDF in die Auswahl aufgenommen. Außerdem zeichnen sich beide Kunststoffe durch ein günstiges Zeitstandverhalten aus (vgl. Bild 3.1). Aufgrund der positiven und langjährigen Erfahrungen der im Projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Babcock Borsig Service GmbH mit Wärmeübertragerrohren aus PFA wird dieses ebenfalls ausgewählt.

Da an den Werkstoff für die Polymerfolien aufgrund der sehr geringen angestrebten Wandstärken höhere mechanische Anforderungen gestellt werden, ist für diesen speziellen Anwendungsfall der Hochleistungskunststoff Polyetheretherketon in die engere Wahl aufzunehmen, da dieses sich durch eine vergleichsweise hohe mechanische Festigkeit auszeichnet. Eine genauere Beschreibung der Eigenschaften dieses Materials erfolgt in Abschnitt 3.2.2.3.

### **Eigenschaften der ausgewählten Kunststoffe**

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der ausgewählten Kunststoffe, die in den nachfolgenden Abschnitten näher beschrieben werden.

**Tabelle 3.2:** Eigenschaften der ausgewählten Kunststoffe

<b>Werkstoff</b>	<b>Polyethylen erhöhter Temperatur- beständigkeit (PE-RT)</b>	<b>Polypropylen Homopolymer (PP-H)</b>	<b>Perfluor- alkoxy Copolymer (PFA)</b>	<b>Polyvinyl- idenfluorid (PVDF)</b>
<b>Wärmeleitfähigkeit bei 20°C in W/(m K)</b>	0,42	0,22	0,22	0,25
<b>Längenausdehnung 20-100°C in 10<sup>-6</sup>/K</b>	190	100-200	130-200	130-160
<b>max. Dauergebrauchs- temperatur in °C</b>	90	100	260	150
<b>E-Modul in MPa</b>	645	1450	690	2500
<b>Wasseraufnahme bei Wasserlagerung in %</b>	0,01	< 0,1	< 0,1	0,04
<b>Dichte bei 20°C in kg/m<sup>3</sup></b>	941	903	2150	1780
<b>Beständigkeit gegen heißes Wasser</b>	beständig	beständig	beständig	Beständig
<b>Beständigkeit gegen Salzlösungen</b>	beständig	wässrige Salzlösungen	beständig	Beständig

Polyethylen

Polyethylen, welches zur Gruppe der Polyolefine zählt, ist in verschiedenen Modifikationen verfügbar, darunter auch das Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) und Polyethylen erhöhter Temperaturbeständigkeit (PE-RT). Zu den kennzeichnenden Eigenschaften der Polyethylene zählen eine im Vergleich zu anderen Kunststoffen niedrige Dichte sowie eine hohe Zähigkeit und Reißdehnung. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch eine hohe Beständigkeit gegen den Angriff durch Chemikalien aus. Aufgrund seiner vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten gilt Polyethylen als bedeutendster Standardkunststoff.

Die Wärmeleitfähigkeit von Polyethylen nimmt mit steigender Temperatur bis zum Kristallitschmelzpunkt ab. So beträgt sie im Fall von PE-HD bei 20°C 0,42 W/(m K) und bei 80°C nur noch 0,35 W/(m K) [Eye05]. Der Permeationskoeffizient von PE-HD beträgt für Folien von 100 µm 0,2 – 0,35 g/(m<sup>2</sup> d) [Hel01].

PE-HD gilt seit mehr als 30 Jahren als unumstrittener Werkstoff für Trinkwasser-Druckrohre und Abwasserrohre, während Rohre aus PE-RT vorrangig bei Fußbodenheizungen zum Einsatz kommen [Eye05].

Polypropylen-Homopolymer (PP-H)

Polypropylen gehört wie Polyethylen zur Gruppe der Polyolefine und ist nach diesem als zweitwichtigster Standardkunststoff anzusehen. Wesentliche Vorteile für die beabsichtigte Anwendung gegenüber Polyethylen sind eine niedrigere Dichte und ein

höherer Schmelzbereich, was eine größere Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen zur Folge hat. Außerdem ist die Neigung von Polypropylen zur Spannungsrissbildung geringer. Nachteilig sind die geringere Oxidationsbeständigkeit und vor allem die nur etwa halb so große Wärmeleitfähigkeit von PP-H im Vergleich zu PE-HD. Die Wasserdampfdurchlässigkeit von PP-H ist mit 0,5 – 0,6 g/(m<sup>2</sup> d) etwa doppelt so hoch wie die von PE-HD.

Die Beständigkeit gegen den Angriff von Chemikalien ist bedingt durch die unpolare Natur von Polypropylen ungewöhnlich hoch. So ist es gegen Säuren (mit Ausnahme von oxidierenden), Laugen und polare Lösungsmittel wie Alkohole, Ester und Ketone beständig.

Der günstige Preis in Kombination mit den vielen positiven Eigenschaften verschafft Polypropylen einen weiten Einsatzbereich von Verpackungen bis zu Anwendungen in Automobilen [Eye05].

#### Perfluoralkoxy Copolymer (PFA)

Beim PFA handelt es sich um eine Weiterentwicklung des weit verbreiteten Sinterwerkstoffs Polytetrafluorethylen (PTFE). Im Gegensatz zu PTFE ist PFA jedoch thermoplastisch, beispielsweise durch Spritzgießen und Schweißen, verarbeitbar. Wegen seiner großen chemischen Beständigkeit und hohen Einsatztemperaturen von bis zu 260 °C kommt PFA als Heizfläche in Kunststoffwärmeübertragern bei der Rauchgasentschwefelung im Kraftwerksbetrieb zum Einsatz. Die im Projektbegleitenden Ausschuss vertretene Firma Babcock Borsig Service GmbH berichtet über äußerst positive Erfahrungen mit dem Zeitstandverhalten des Materials in dieser Anwendung, so sind Kunststoffwärmeübertrager aus PFA seit mehr als 20 Jahren im Einsatz [Bro09].

Nachteilig sind das ausgeprägt antiadhäsive Verhalten, die vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit und die relativ hohen Kosten.

#### Polyvinylidenfluorid (PVDF)

Polyvinylidenfluorid zeichnet sich im Vergleich zu anderen Kunststoffen durch hohe mechanische Festigkeit sowie große Steifigkeit und Zähigkeit aus. Die Temperaturbeständigkeit ist vergleichsweise hoch. Die chemische Beständigkeit erstreckt sich über einen weiten Bereich - die einzigen Ausnahmen bilden starke polare organische Verbindungen wie Ketone und Ester. Die Durchlässigkeit für Wasserdampf beträgt bei Folien mit einer Dicke von 90 µm 2,4 g/(m<sup>2</sup> d). Ein Nachteil des PVDF ist die hohe Dichte, die etwa doppelt so hoch ist wie die der Polyolefine Polyethylen und Polypropylen [Eye05]. In Kombination mit einem etwa 10-mal höheren Preis pro Masseneinheit ergibt sich daraus unter Voraussetzung gleicher Geometrie eine Verzwanzigfachung des Preises für die Wärmeübertragungsfläche. PVDF wird insbesondere im industriellen Rohrleitungsbau eingesetzt.

### **Auswahl der Füllstoffe**

An die auszuwählenden Füllstoffe werden für den Einsatz als Bestandteil der Heizflächen in Meerwasserentsalzungsanlagen die folgenden Anforderungen gestellt:

- sehr hohe intrinsische Wärmeleitfähigkeit,

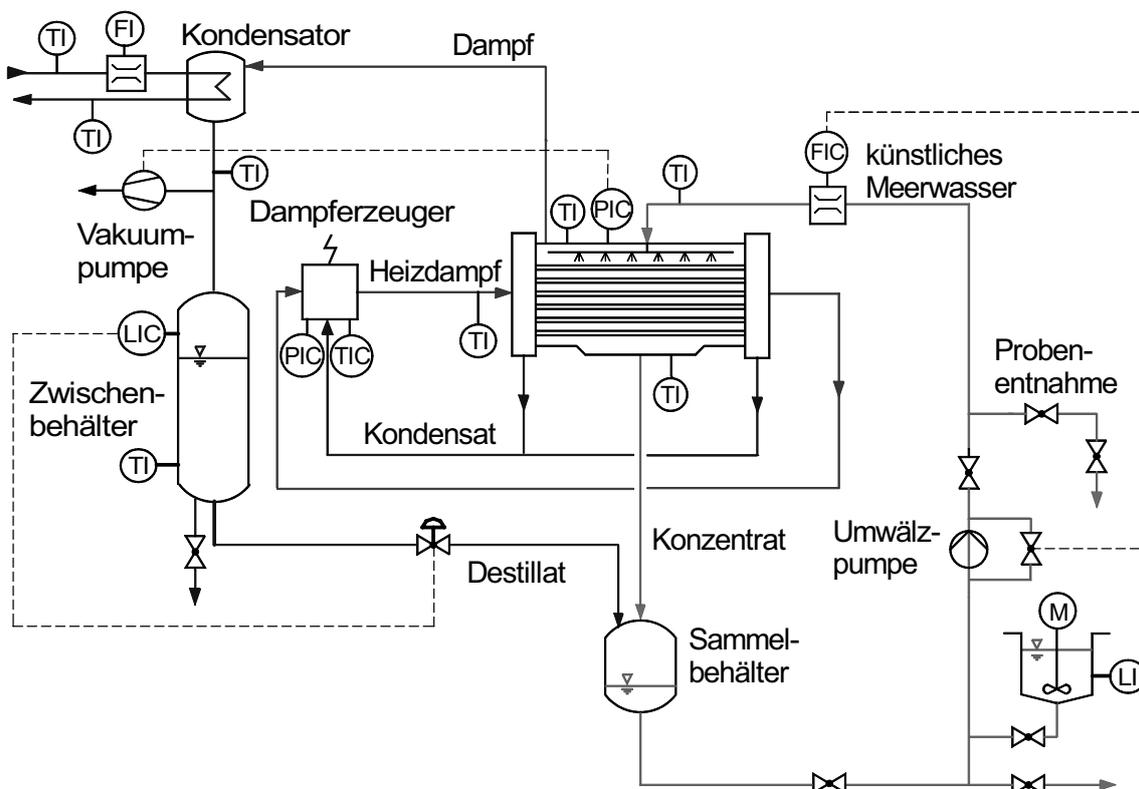
- Verträglichkeit mit der Polymermatrix,
- gute Dispergierbarkeit in der Polymermatrix,
- hohe Vernetzbarkeit mit der Polymermatrix,
- Korrosionsbeständigkeit,
- (kommerzielle) Verfügbarkeit sowie
- angemessene Kosten.

Insbesondere bezüglich der in der Anforderungsliste genannten Kriterien, die im Zusammenhang mit Wechselwirkungen zwischen Polymermatrix und Füllstoff stehen, sind in der Literatur kaum Angaben zu finden. Erkenntnisse wurden durch experimentelle Untersuchungen des IFAM gewonnen. Als wichtigstes Auswahlkriterium ist eine hohe intrinsische Wärmeleitfähigkeit anzusehen. Ein detaillierter Überblick über die Füllstoffe wird in Abschnitt 3.2.3.1 gegeben.

### 3.2.1.2 Experimentelle Untersuchung der Wärmeübertragung (AP 1.1)

Zur experimentellen Untersuchung der Wärmeübertragung wurde eine im Fachgebiet Technische Thermodynamik vorhandene Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage im Technikumsmaßstab eingesetzt.

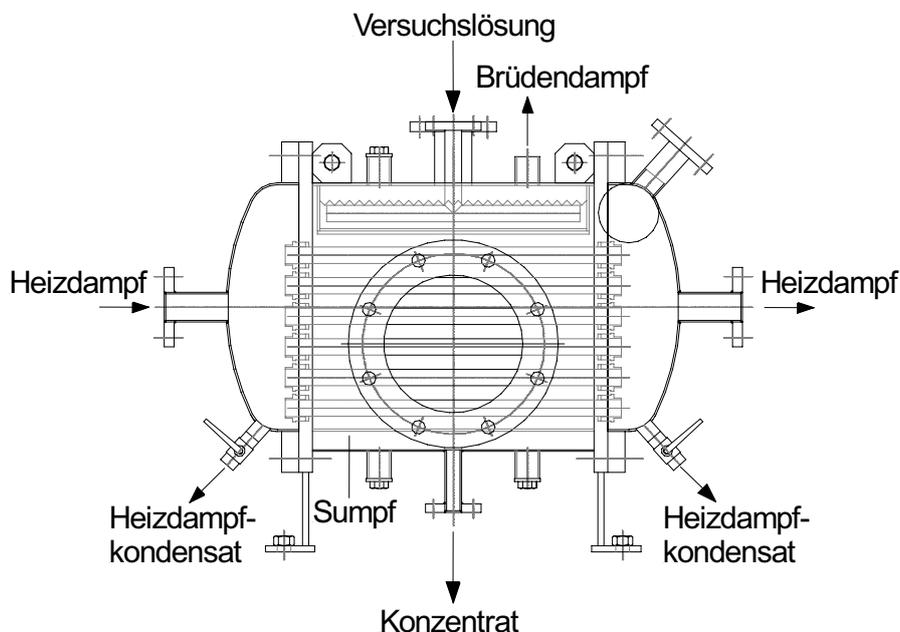
Bild 3.2 zeigt das Fließbild der aus Lösungskreislauf, Heizdampfkreislauf und Kühlkreislauf bestehenden Technikumsanlage.



**Bild 3.2:** Fließbild der Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage im Technikumsmaßstab

Die Lösung wird vor Beginn eines Versuchs unter Verwendung einer Umwälzpumpe aus dem Vorlagebehälter über den Horizontalrohr-Verdampfer in einen Sammelbehälter befördert. Anschließend wird der Lösungskreislauf über ein Ventil geschlossen; somit ist der Vorlagebehälter vom Lösungskreislauf getrennt.

Bild 3.3 zeigt den für die experimentellen Untersuchungen wichtigsten Bestandteil der Anlage, den Horizontalrohr-Verdampfer. Die sechs auswechselbaren Rohre sind in einer Rohrreihe senkrecht untereinander angeordnet und vakuumdicht in den Rohrböden verschraubt. Die eingespannte Länge der Rohre beträgt 500 mm; davon bilden 453 mm die effektiv berieselte Rohrlänge. Als Außendurchmesser  $d_a$  für die Rohre wurden in Anlehnung an die Abmessungen in industriellen MED-Anlagen 25 mm gewählt. Der vertikale Abstand  $s_v$  zwischen den Rohrmittelachsen beträgt jeweils 49,765 mm. In typischen Rohrbündelwärmeübertragern mit einer 30°-Rohrteilung beträgt der Abstand zwischen den Mittelachsen zweier vertikal untereinander angeordneter Rohre mit  $d_a = 25$  mm 56,3 mm [VDI06]. Die Rohrbündel der Horizontalrohr-Verdampfer in MED-Anlagen werden ähnlich ausgelegt.



**Bild 3.3:** Darstellung des Horizontalrohr-Verdampfers im Verdampfungsbetrieb

Über den oberen Stutzen tritt die Versuchslösung in den Mantelraum des Verdampfers ein, wobei ein Zakenwehr als Verteileinrichtung eingesetzt wird, um eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf das erste Rohr über die gesamte Rohrlänge zu gewährleisten. Von hier rieselt die Versuchslösung zunächst über die Scheitellinie des ersten Rohres und anschließend in einer Filmströmung über die darunter angeordneten Horizontalrohre. Am tiefsten Punkt des Sumpfes, der in Form einer Rinne ausgeführt ist, ist ein Ablaufstutzen installiert, über den die Versuchsflüssigkeit in den Sammelbehälter gelangt. Von dort wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Umwälzpumpe zurück in den Verdampferkopf gefördert. Durch zwei im Mantel vorgesehene Schaugläser ist es möglich, den Benetzungszustand der Rohre und die sich einstellende Strömungsform visuell zu erfassen.

Ein elektrischer Dampferzeuger stellt gesättigten Wasserdampf im Unterdruckbereich zur Verfügung, der in den sechs Rohren des Verdampfers kondensiert. Das Kondensat fließt zurück zum Dampferzeuger. Die frei werdende Kondensationsenthalpie wird genutzt, um die über die äußere Rohroberfläche rieselnde Versuchslösung auf Siedetemperatur zu erwärmen und dann teilweise zu verdampfen. Der entstehende Brüdendampf wird in einem Plattenkondensator kondensiert. Das Kondensat wird in den Sammelbehälter geleitet und mit der aufkonzentrierten Versuchslösung aus dem Verdampfer gemischt. Der Plattenkondensator wird mit Kühlwasser betrieben.

Zur experimentellen Untersuchung der Wärmeübertragung waren Umbaumaßnahmen an der Horizontalrohr-Verdampfer-Technikumsanlage erforderlich, da diese nicht über die zur Bilanzierung der übertragenen Wärmeströme erforderliche Messtechnik verfügte.

Zur Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten ist es erforderlich, den übertragenen Wärmestrom zu bestimmen. Dazu bietet es sich an, den Brüdendampfmassenstrom und/oder den Heizdampfmassenstrom zu erfassen. Große Herausforderungen bei der Auswahl der entsprechenden Messgeräte stellen die kleine zur Verfügung stehende Heizfläche und die daraus resultierenden kleinen Massenströme, der erforderliche Betrieb im Unterdruck und die notwendige Vermeidung hoher Druckverluste dar. Daher wurde ein System zur Kondensatmassenstrommessung in die Versuchsanlage integriert, das diese Anforderungen erfüllen kann und somit eine Quantifizierung des Destillatmassenstroms und damit die experimentelle Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten gestattet. Zur genauen Erfassung und zu einer reproduzierbaren Einstellung des Lösungsmassenstroms wurde die Technikumsanlage um eine geregelte Durchflussmessung erweitert.

### **Wärmedurchgang im Horizontalrohr-Verdampfer**

Im Folgenden werden zunächst grundlegende Gleichungen zur Berechnung des Wärmedurchgangs im Horizontalrohr-Verdampfer vorgestellt.

Für den übertragenen Wärmestrom gilt

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_m. \quad (3.1)$$

Darin ist  $\Delta T_m$  eine für den jeweiligen Fall geeignete mittlere Temperaturdifferenz. Bei gegebener Temperaturdifferenz ist demnach bei kleineren Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$  eine größere Wärmeübertragungsfläche  $A$  erforderlich, um denselben Wärmestrom zu übertragen.

Der auf die äußere Rohroberfläche bezogene Wärmedurchgangskoeffizient  $k_a$  kann allgemein über die Reihenschaltung der vorliegenden thermischen Einzelwiderstände berechnet werden:

$$\frac{1}{k_a} = \frac{d_a}{d_i \alpha_i} + \frac{d_a \ln \frac{d_a}{d_i}}{2 \lambda_R} + \frac{1}{\alpha_a} + R_f. \quad (3.2)$$

Über die Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_i$  und  $\alpha_a$  wird jeweils der konvektive Wärmeübergang vom inneren bzw. äußeren Fluid auf die Wand beschrieben. Mit  $d_i$  bzw.  $d_a$  werden Rohrrinnen- und -außendurchmesser gekennzeichnet, während  $\lambda_R$  die

Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials bezeichnet. Die Vergrößerung des thermischen Gesamtwiderstandes infolge von Belagbildung wird bei der Anlagenauslegung durch Addition des so genannten Foulingwiderstandes  $R_f$  zum Wärmedurchgangswiderstand berücksichtigt. Dies vergrößert die erforderliche wärmeübertragende Fläche. Für MED-Anlagen liegt der Foulingwiderstand  $R_f$  im Bereich zwischen 0,1 und 0,15 m<sup>2</sup> K/kW [Gre01].

Wärmeübergangskoeffizienten werden häufig über die Nußelt-Zahl berechnet:

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot \ell}{\lambda_L}. \quad (3.3)$$

Darin bezeichnet  $\ell$  die charakteristische Länge der Filmströmung, die mit der kinematischen Viskosität  $\nu$  und der Erdbeschleunigung  $g$  gebildet wird:

$$\ell = \sqrt[3]{\frac{\nu_L^2}{g}}. \quad (3.4)$$

Die Nußelt-Zahl kann je nach Anwendungsfall mit verschiedenen Korrelationen bestimmt werden, die die Nußelt-Zahl als Funktion der Reynolds-Zahl (laminare Strömung)

$$\text{Nu}_{\text{laminar}} = f(\text{Re}). \quad (3.5)$$

bzw. als Funktion der Reynolds- und der Prandtl-Zahl (turbulente Strömung)

$$\text{Nu}_{\text{turbulent}} = f(\text{Re}, \text{Pr}). \quad (3.6)$$

angeben.

Dabei ist die Reynolds-Zahl im vorliegenden Fall auf der Rohraußenseite durch die Film-Reynolds-Zahl

$$\text{Re}_F = \frac{\Gamma}{\eta_L} \quad (3.7)$$

gegeben. Darin kennzeichnet  $\Gamma$  die Berieselungsdichte

$$\Gamma = \frac{\dot{m}}{2 \cdot L}, \quad (3.8)$$

die als das Verhältnis des auf einer Rohrhälfte strömenden Massenstroms  $\dot{m}$  zur Rohrlänge  $L$  definiert ist, und  $\eta_L$  die dynamische Viskosität der strömenden Flüssigkeit. Auf der Rohrinneenseite ist hingegen die Reynolds-Zahl der Dampfphase zugrunde zu legen.

Die Prandtl-Zahl ist definiert als Verhältnis von kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit des strömenden Fluids:

$$\text{Pr} = \frac{\nu_L}{a_L}. \quad (3.9)$$

Unter Berücksichtigung der Definition der Temperaturleitfähigkeit,

$$a = \frac{\lambda_L}{\rho_L \cdot c_{p,L}}, \quad (3.10)$$

lässt sich die Prandtl-Zahl schreiben als

$$\text{Pr} = \frac{c_{p,L} \cdot \eta_L}{\lambda_L}. \quad (3.11)$$

Wärmeübergang auf der Rohrinneinnenseite

Der Wärmeübergang auf der Rohrinneinnenseite beruht bei Einsatz von metallischen Werkstoffen auf der Filmkondensation des Heizdampfes. Kennzeichnend für diese Kondensationsform ist, dass die an der Oberfläche des Kondensatfilms freiwerdende Kondensationsenthalpie durch den Film an die kältere Rohrwand transportiert werden muss. Die Strömungsverteilung der Dampf- und Flüssigphase ändert sich fortlaufend entlang der Kondensationsstrecke und bestimmt im Wesentlichen den Kondensationsvorgang und damit die Berechnung des Wärmeübergangs. Es können sich verschiedene Strömungsformen bei der Kondensation im horizontalen Rohr ergeben (z.B. Schichten-, Ring-, Schwall-, Kolbenblasen-, Tropfenströmung). Die Berechnung der Nußelt-Zahl erfolgte mit der im VDI-Wärmeatlas [VDI06] beschriebenen Methode.

Wärmeübergang auf der Rohraußenseite

Bei den für MED- und MVC-Anlagen typischen Prozessbedingungen verdampft der Rieselfilm auf den horizontalen Rohren an der Oberfläche. Die Filmströmung auf den Rohren ist bei den typischen Berieselungsdichten (0,03 – 0,07 kg/(s m)) im laminar-welligen Bereich. Zur Berechnung des Wärmeübergangs bei der Oberflächenverdampfung an waagrecht berieselten Rohren existieren verschiedene Korrelationen, die sich zum Teil stark unterscheiden [Arz84, Fuj98]. Ein Vergleich von Glade et al. [Gla06] verschiedener Korrelationen zeigt, dass eine von Fujita und Tsutsui [Fuj98] vorgeschlagene empirische Korrelation am ehesten geeignet erscheint, um den Wärmeübergangskoeffizienten bei der Oberflächenverdampfung laminar-welliger Strömung zu ermitteln. Daher wurde für die im Folgenden geschilderten Berechnungen des Wärmedurchgangs auf diesen Zusammenhang zurückgegriffen. Fujita und Tsutsui [Fuj98] fanden für die erste Rohrreihe kleinere Wärmeübergangskoeffizienten als für die darunter liegenden und führten dies auf eine ungleichmäßige Benetzung an den Rohren der ersten Reihe zurück. Die mittlere Nußelt-Zahl für die oberste Rohrreihe ergibt sich demnach zu

$$\overline{Nu} = \sqrt{(4 \cdot Re_F)^{-\frac{2}{3}} + 0,008 \cdot (4 \cdot Re_F)^{0,3} \cdot Pr^{0,25}} \quad (3.12)$$

und für die darunter liegenden Rohrreihen gilt

$$\overline{Nu} = \sqrt{(4 \cdot Re_F)^{-\frac{2}{3}} + 0,01 \cdot (4 \cdot Re_F)^{0,3} \cdot Pr^{0,25}} \quad (3.13)$$

für

$$2,5 \leq Re_F \leq 500. \quad (3.14)$$

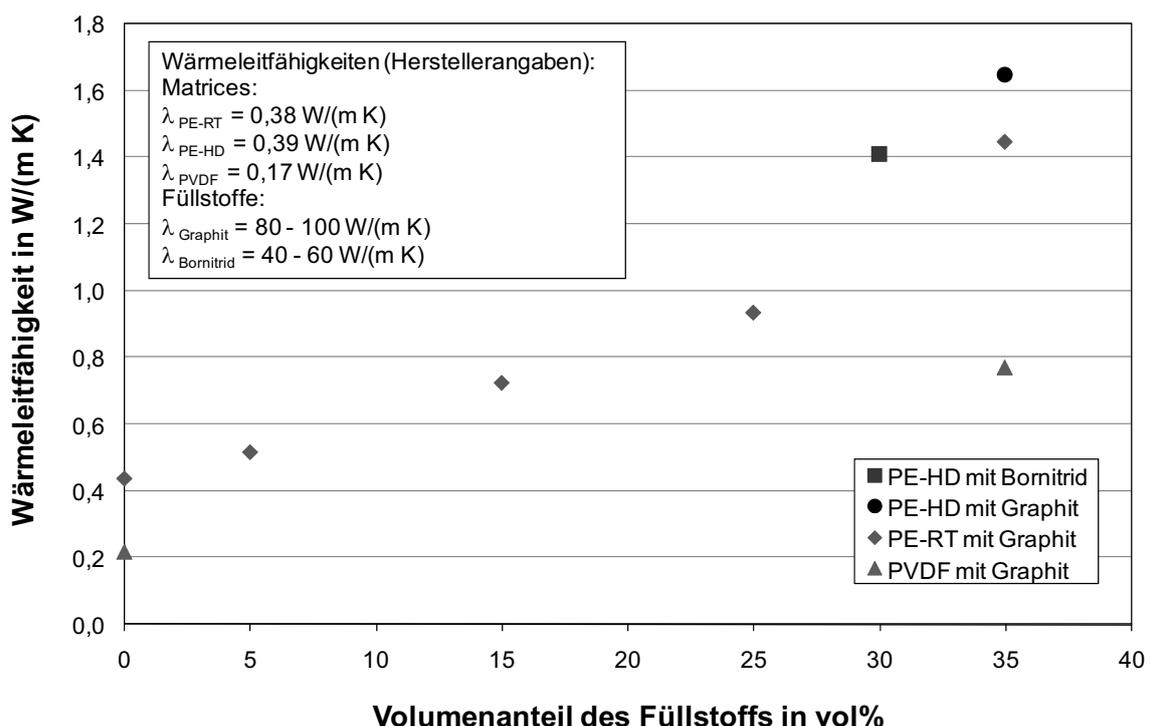
**Messung der Wärmeleitfähigkeit**

Da die experimentelle Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Kompositmaterialien besonders anspruchsvoll und entsprechend mit Unsicherheiten behaftet ist, wurden die Wärmeleitfähigkeiten der ungefüllten Polymere und der Komposite im Projekt mit zwei verschiedenen Messverfahren ermittelt: dem Photoflash-Verfahren (vgl. AP 3.2) und dem Transient-Hot-Bridge-Verfahren (THB). Während beim Photoflash-Verfahren die Wärmeleitfähigkeit nach zusätzlicher Messung von spezifischer Wärmekapazität und Dichte aus der Temperaturleitfähigkeit abgeleitet wird, ist die Wärmeleitfähigkeit die primäre Messgröße des THB-Verfahrens. Die Messungen mit

dem THB-Verfahren sollen an dieser Stelle vorgestellt werden. Beim THB-Verfahren handelt es sich um ein neuartiges instationäres Verfahren, das von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt entwickelt wurde [Ham06]. Dabei wird ein folienförmiger Sensor zwischen zwei quaderförmigen Probenhälften gleicher Geometrie (min. 50 x 30 x 10 mm) positioniert. Eine Messung an rohrförmigen Proben ist somit nicht möglich.

Auf dem Sensor sind Nickelstreifen in einer Brückenschaltung angeordnet. Durch Anlegen eines elektrischen Stroms ergibt sich ein zeitabhängiges Spannungssignal, aus dem Wärme- und Temperaturleitfähigkeit des umgebenden Stoffes bestimmt werden können. Der Messbereich erstreckt sich von 0,02 bis 100 W/(m K). Wesentliche Vorteile liegen im Vergleich zu stationären Verfahren in kleinen erforderlichen Probenvolumina und kurzen Messzeiten (1 bis 10 min).

In Bild 3.4 sind wesentliche Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessung nach dem THB-Verfahren für verschiedene Komposite als Funktion des Füllstoffgehalts dargestellt. Die Kompositproben wurden in der für das THB-Verfahren erforderlichen Geometrie vom IFAM im Labor hergestellt.



**Bild 3.4:** Wärmeleitfähigkeit verschiedener Komposite als Funktion des Volumenanteils des Füllstoffs gemessen mit dem THB-Verfahren bei Umgebungsbedingungen

Für die Werkstoffpaarung PE-RT/Graphit ist eine Messreihe mit systematischer Erhöhung des Füllstoffanteils dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit steigendem Füllstoffgehalt. Bei einem Füllstoffgehalt von 35 vol.% wurde für diese Materialkombination eine Wärmeleitfähigkeit von 1,45 W/(m K) gemessen. Dieses Material wurde zur erstmaligen Rohrabformung genutzt und trägt im Folgenden die Bezeichnung „Komposit I“. Eine höhere Wärmeleitfähigkeit konnte lediglich mit

35 vol% Graphit in PE-HD erzielt werden. Mit 30 vol% Bornitrid in PE-HD kann ebenfalls eine vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit erreicht werden. Jedoch wurde PE-HD als Matrixmaterial aufgrund seines unzureichenden Zeitstandverhaltens zurückgestellt.

Bei einem Füllstoffgehalt von 35 vol. % zeigt die Materialkombination PVDF-Bornitrid die bei weitem geringste Wärmeleitfähigkeit. Dies ist vermutlich auf die vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit des Matrixmaterials zurückzuführen, sodass PVDF als Matrixmaterial weniger geeignet erscheint.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde im Vergleich zum reinen Polymer somit nahezu vervierfacht und liegt damit deutlich über der ursprünglich im Forschungsantrag angestrebten Wärmeleitfähigkeit von mindestens 1 W/(m K). Der im Laufe des Projekts ermittelte Zielwert von 5 W/(m K) (siehe Abschnitt 3.2.1.5) wurde jedoch noch nicht erreicht. Weitere Anstrengungen zur Verbesserung der Dispergierung und Optimierung der Verarbeitungsparameter sind notwendig.

Die vom IFAM mit dem Photoflash-Verfahren an anderen Kompositproben ermittelten Wärmeleitfähigkeiten sind in Abschnitt 3.2.3 aufgeführt. Die Abweichungen zwischen den Wärmeleitfähigkeiten sind auf die verschiedenen Methoden zur Probenherstellung, die einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben, und auf die unterschiedlichen Messprinzipien zurückzuführen

### Experimentelle Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten

Die Wärmedurchgangskoeffizienten, die sich bei Einsatz der Komposite ergeben, wurden experimentell in der Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage ermittelt.

Die experimentelle Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten erfolgte unter Zuhilfenahme von Energie- und Massenbilanzen für die oben beschriebene Technikumsanlage. Dazu wurde der im Verdampferapparat ablaufende Gesamtprozess in zwei Teilprozesse unterteilt. So findet auf den oberen Rohren zunächst eine Vorwärmung der Lösung auf die jeweilige Sättigungstemperatur statt, bevor die Lösung auf den unteren Rohren teilweise verdampft. Der Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{Vorw}}$ , der bei der Vorwärmung der Lösung übertragen wird, ergibt sich zu

$$\dot{Q}_{\text{Vorw}} = \dot{m}_L \cdot c_{p,L} \cdot (T_{\text{Verd}} - T_L) = k_{\text{Vorw}} \cdot A_{\text{Vorw}} \cdot \frac{(T_{\text{HD}} - T_L) - (T_{\text{HD}} - T_{\text{Verd}})}{\ln \frac{(T_{\text{HD}} - T_L)}{(T_{\text{HD}} - T_{\text{Verd}})}}, \quad (3.15)$$

während für den bei der Verdampfung übertragenen Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{Verd}}$  gilt

$$\dot{Q}_{\text{Verd}} = \dot{m}_{\text{BD}} \cdot \Delta h_V(T_{\text{Verd}}) = k_{\text{Verd}} \cdot A_{\text{Verd}} \cdot (T_{\text{HD}} - T_{\text{Verd}}). \quad (3.16)$$

In der Technikumsanlage werden die Verdampfungstemperatur  $T_{\text{Verd}}$ , die Eintrittstemperatur der Lösung  $T_L$ , die Heizdampf Temperatur  $T_{\text{HD}}$  sowie der Massenstrom der Lösung  $\dot{m}_L$  gemessen. Die spezifische isobare Wärmekapazität der Lösung  $c_{p,L}$  und die Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_V$  sind als Stoffwerte zugänglich. Weiterhin ist die Gesamtfläche  $A_{\text{ges}}$  bekannt, die sich aus der Summation der Vorwärmfläche  $A_{\text{Vorw}}$  und der Verdampfungsfläche  $A_{\text{Verd}}$  ergibt:

$$A_{\text{ges}} = A_{\text{Vorw}} + A_{\text{Verd}} = 6 \cdot \pi \cdot d_a \cdot L = 0,21 \text{ m}^2. \quad (3.17)$$

Um den Wärmedurchgangskoeffizienten experimentell zu bestimmen, wird vereinfachend angenommen, dass der gemessene Kondensatmassenstrom dem erzeugten Brüdendampfmassenstrom entspricht:

$$\dot{m}_{\text{BD}} = \dot{m}_{\text{Kond}} \quad (3.18)$$

Außerdem wird die Annahme getroffen, dass der Wärmedurchgangskoeffizient der Vorwärmung gleich dem Wärmedurchgangskoeffizienten der Verdampfung ist:

$$k_{\text{Verd}} = k_{\text{Vorw}} \quad (3.19)$$

Die Zulässigkeit dieser Vereinfachung wurde durch theoretische Betrachtungen bestätigt. Bei Berechnung des mantelseitigen Wärmeübergangs nach Fujita und Tsutsui [Fuj98] für die Verdampfung und nach Mitrović [Mit90] für den einphasigen Wärmeübergang sowie Bestimmung des rohrseitigen Wärmeübergangs nach der im VDI-Wärmeatlas beschriebenen Methode [VDI06], ergeben sich im relevanten Rohr-Wärmeleitfähigkeitsbereich Unterschiede zwischen dem k-Wert der Verdampfung und der Vorwärmung von weniger als 5 %.

Bei der experimentellen Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten wurden neben Rohren aus zwei verschiedenen Kompositmaterialien, die vom IFAM hergestellt und bei der Firma Novoplast abgeformt wurden (siehe Abschnitt 3.2.3.3), Rohre aus Kupfer-Nickel 90/10 (Werkstoffnr. 2.0872) und ungefülltem PE-HD als Referenzen eingesetzt. Die Kompositmaterialien basieren auf PE-RT und haben die in Tabelle 3.3 dargestellte Zusammensetzung. Die angegebenen Wärmeleitfähigkeiten wurden mit dem Photoflash-Verfahren im IFAM an Ausschnitten aus den Rohrmaterialien gemessen.

**Tabelle 3.3:** Zusammensetzung der Kompositrohre mit dem Matrixwerkstoff PE-RT

	Füllstoffgehalt in vol%		Wärmeleitfähigkeit in W/(m K)
	Graphit	Ruß	
<b>Komposit I</b>	35	-	0,97
<b>Komposit II</b>	28	7	1,05

Tabelle 3.4 zeigt die Prozess- und Geometrieparameter, mit denen die Versuche durchgeführt wurden.

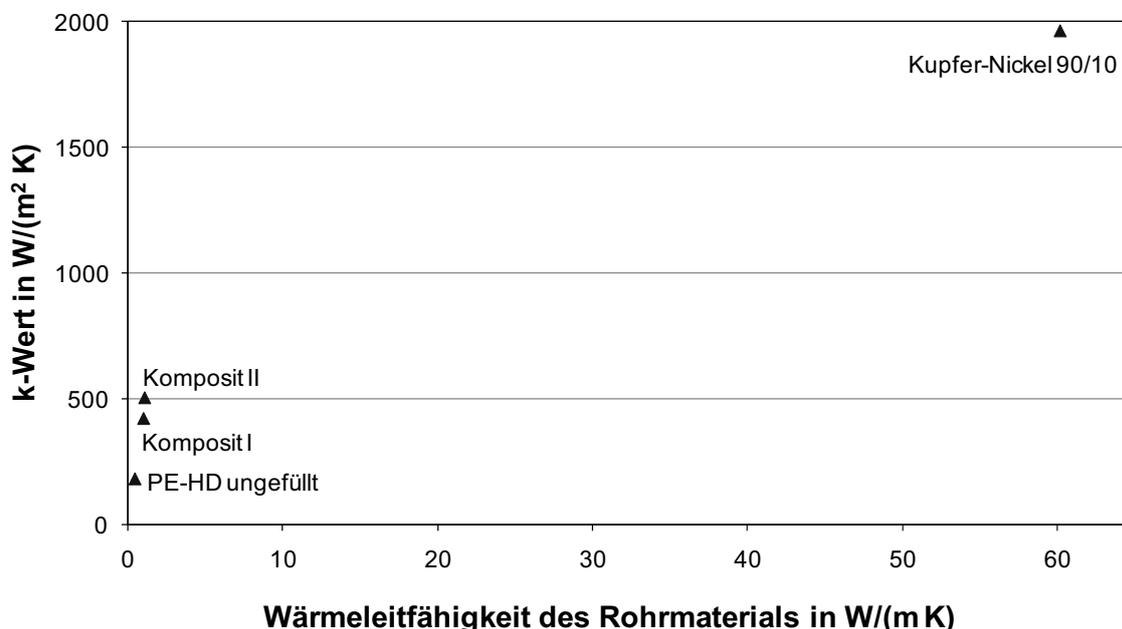
Für die Versuche zur Wärmeübertragung in der Technikumsanlage wurde als Versuchsflüssigkeit vollentsalztes Wasser verwendet, um den Einfluss der Belagbildung auf die Wärmeübertragung zunächst auszuschalten.

Es konnte nicht mit einer einheitlichen treibenden Temperaturdifferenz zwischen Kondensations- und Verdampfungsseite gearbeitet werden, da sich in Vorversuchen herausgestellt hat, dass die erzeugten Kondensatmassenströme im Falle der polymeren Rohrmaterialien bei zu kleinen treibenden Temperaturdifferenzen für eine hinreichend genaue Messung zu gering sind. Die Temperaturen haben außer einer geringeren Änderung der Stoffwerte keinen wesentlichen Einfluss auf den k-Wert, solange wie im vorliegenden Fall Oberflächenverdampfung vorliegt.

**Tabelle 3.4:** Prozess- und Geometriegrößen der Technikumsanlage

<b>Heizdampf Temperatur</b>	$t_{HD}$	°C	80	(Kupfer-Nickel)
			85	(Polymere)
<b>Verdampfungstemperatur</b>	$t_{Verd}$	°C	75	(Kupfer-Nickel)
			65	(Polymere)
<b>Berieselungsdichte</b>	$\Gamma$	kg/(m s)	0,055	
<b>Rohraußendurchmesser</b>	$d_a$	mm	25	
<b>Wandstärke</b>	$s$	mm	1	

Bild 3.5 zeigt die experimentell bestimmten Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials. Im Vergleich zum ungefüllten Polyethylen konnte durch den Einsatz der Kompositrohre eine signifikante Erhöhung des Wärmedurchgangskoeffizienten um den Faktor 2,8 auf Werte um 500 W/(m<sup>2</sup> K) erreicht werden. Die bei Einsatz der Kompositrohre gemessenen k-Werte liegen, wie aufgrund der nahezu identischen Wärmeleitfähigkeiten zu erwarten, in derselben Größenordnung. Der mit Rohren aus Kupfer-Nickel 90/10, das eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, erzielte k-Wert übersteigt die mit den Kompositrohren erzielten Werte etwa um das 4-fache.



**Bild 3.5:** Experimentell bestimmte Wärmedurchgangskoeffizienten als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Wärmeleitfähigkeiten der Kompositrohre noch nicht hoch genug sind, um mit den bei Verwendung von Kupfer-Nickel-Rohren erreichbaren Wärmedurchgangskoeffizienten zu konkurrieren. Die

deutliche Erhöhung der k-Werte gegenüber den ungefüllten Polymerrohren zeigt jedoch das enorme Potential der Kompositmaterialien und rechtfertigt zukünftig weiteren Forschungsaufwand zur Optimierung der Materialien.

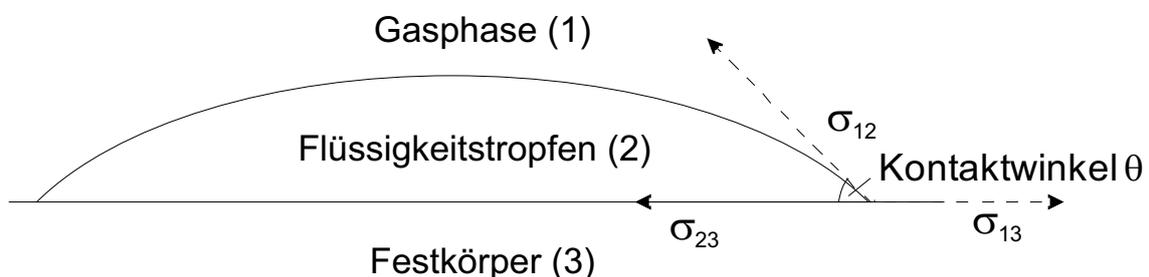
### 3.2.1.3 Experimentelle Untersuchung der Fluidodynamik (AP 1.2)

#### Grundlagen zu Benetzung und Fluidodynamik

Für das Verständnis der in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche zur Fluidodynamik ist es erforderlich, näher auf die theoretischen Hintergründe von Benetzung und Berieselung in Horizontalrohr-Rieselfilmverdampfern einzugehen.

#### Benetzung

Die Einteilung in Benetzung und Nichtbenetzung erfolgt anhand des Kontaktwinkels  $\theta$ , der häufig auch als Benetzungs- oder Randwinkel bezeichnet wird. Bild 3.6 zeigt einen Tropfen auf einer teilweise benetzten Unterlage mit dem zugehörigen Kontaktwinkel  $\theta$ . Die Ziffern 1 – 3 kennzeichnen die drei beteiligten Phasen: umgebende Gasphase (1), benetzende Flüssigkeit (2) und feste Oberfläche (3). Es wird von teilweiser Benetzung gesprochen, falls  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  ist. Im Falle von  $\theta \geq 90^\circ$  liegt keine Benetzung vor. Gilt  $\theta = 0^\circ$ , so darf von vollständiger Benetzung gesprochen werden, wobei häufig auch der Ausdruck „Spreitung“ verwendet wird. An der Benetzung sind stets drei verschiedene Phasen beteiligt: die benetzende Flüssigkeit, eine feste oder flüssige Oberfläche sowie eine umgebende Gasphase.



**Bild 3.6:** Tropfen auf horizontaler, benetzter Unterlage

Eine wichtige Stoffgröße zur Charakterisierung der Benetzbarkeit ist die Oberflächenspannung, da diese der Benetzung entgegenwirkt. Demzufolge hat eine hohe Oberflächenspannung eine schlechte Benetzung zur Folge. Da die Benetzung nicht nur von der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit abhängig ist, sondern auch von der umgebenden Gasphase, erscheint es zweckmäßig, anstelle der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, die Grenzflächenspannung  $\sigma_{12}$  einer Flüssigkeit gegenüber der umgebenden Gasphase zu verwenden.

Die Young'sche Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen den drei Grenzflächenspannungen und dem Benetzungswinkel her,

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cdot \cos \theta, \quad (3.20)$$

der nur im thermodynamischen Gleichgewicht gültig ist. Der linke Term der Gleichung,  $\sigma_{13} - \sigma_{23}$ , wird als Haftspannung bezeichnet. Der Kontaktwinkel  $\theta$  ist ein Maß für die Qualität der Benetzung: je größer der Ausdruck „ $\cos \theta$ “ ist, desto besser ist die Benetzung. Dies ist gleichbedeutend mit einer mit steigendem Kontaktwinkel

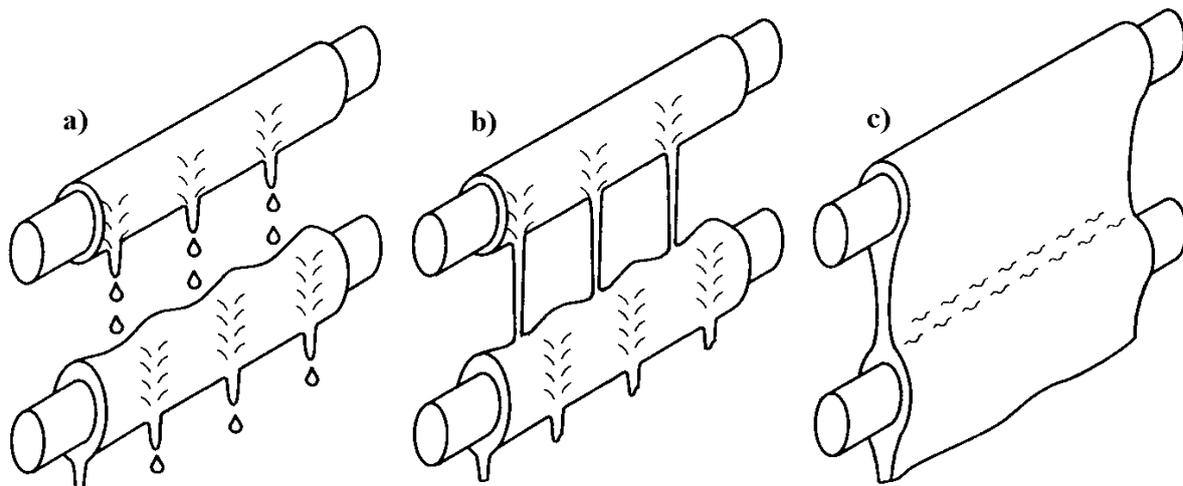
schlechter werdenden Benetzung. Unter der Voraussetzung, dass die Grenzflächenspannung  $\sigma_{23}$  zwischen der Flüssigkeit und der festen Oberfläche positiv ist, lässt sich nach Gleichung (3.20) der Spannung  $\sigma_{13}$  eine benetzungsfördernde und der Spannung  $\sigma_{23}$  eine benetzungshemmende Wirkung zuschreiben.

Wird eine konstante Haftspannung  $\sigma_{13} - \sigma_{23}$  angenommen, so ergibt sich für  $\cos \theta$  dann ein großer Wert und damit eine gute Benetzung, wenn die Oberflächenspannung  $\sigma_{12}$  klein ist. Da z.B. im Falle reiner Metalloberflächen die Grenzflächenspannung  $\sigma_{13}$  vergleichsweise groß ist und da die Spannungen  $\sigma_{23}$  und  $\sigma_{12}$  in Kombination mit Wasser keine zu großen Werte aufweisen, resultiert im Allgemeinen eine gute Benetzbarkeit metallischer Oberflächen mit Wasser. Bei Kunststoffen ist  $\sigma_{13}$  deutlich kleiner, woraus sich eine schlechtere Benetzbarkeit mit Wasser ergibt. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser besteht in der Zugabe von Zusatzstoffen wie z.B. Tensiden, die für eine Reduzierung der Grenzflächenspannung sorgen. Alternativen stellen Oberflächenmodifikationen dar, die zur Erhöhung von  $\sigma_{13}$  führen. Eine verbesserte Benetzbarkeit ergibt sich außerdem bei steigender Temperatur, da dies allgemein eine Reduzierung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zur Folge hat, woraus sich bei Konstanz von  $\sigma_{13}$  und  $\sigma_{23}$  größere Werte für den Term  $\cos \theta$  ergeben.

Grenzflächenphänomene wie Benetzung sind äußerst empfindlich gegenüber Verunreinigungen, Oxidation der Oberflächen und Oberflächenrauigkeit [Rei92].

### **Fluidynamik im Horizontalrohr-Verdampfer**

Mitrović [Mit90] unterscheidet drei Hauptströmungsformen, die sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Flüssigkeitsmassenstrom bei konstantem Rohrabstand und Rohrdurchmesser während des freien Falls einer Flüssigkeit zwischen zwei horizontal angeordneten Rohren ausbilden. Ist der Massenstrom klein, jedoch noch zur vollständigen Benetzung der Rohre ausreichend, so bilden sich an den Rohrunterseiten kurze Flüssigkeitsstrahlen aus, die, noch bevor sie auf das nächste Rohr treffen, in Tropfen zerfallen. Der Abstand zwischen den einzelnen Ablösepunkten der Flüssigkeit an den Rohrunterseiten ist dabei stets gleich groß. Diese Hauptströmungsform wird als Tropfenform bezeichnet. Bei Erhöhung des Massenstroms kommt es zur so genannten Strömung stabiler Flüssigkeitsstrahlen, bei denen kein Zerfall in Tropfen mehr zu beobachten ist. Die Abstände zwischen den Ablösestellen sind auch bei dieser Strömungsform konstant. Wird der Massenstrom weiter erhöht, so werden die Strahlen instabil und wandern ineinander, der Abstand zwischen den Ablösestellen wird kleiner bis sich schließlich ein Flüssigkeitsvorhang bildet. Die beschriebenen Strömungsformen sind in Bild 3.7 dargestellt.



**Bild 3.7:** Schematische Darstellung der Strömungsformen an berieselten, übereinander angeordneten Rohren: a) Tropfenform, b) stabile Flüssigkeitsstrahlen, c) Flüssigkeitsvorhang [Mit90]

Die vollständige Nutzung der wärmeübertragenden Fläche ist für einen effizienten und störungsfreien Betrieb von Horizontalrohr-Verdampfern unerlässlich. Dazu ist es erforderlich, dass die Rohre derart beriesel werden, dass die gesamte Rohroberfläche von einem dünnen geschlossenen Flüssigkeitsfilm benetzt wird [Mit90]. Trockene, nicht benetzte Stellen auf den Rohroberflächen sollten auch vermieden werden, da es dort zur Auskristallisation von Salzen mit inverser Löslichkeit und somit zur Bildung von Verkrustungen kommen kann [Geb90]. Es erscheint daher zweckmäßig, ein Optimum bezüglich der Benetzung zu finden, bei dem der Film nicht aufgerissen wird und gleichzeitig so dünn wie möglich ist, um möglichst hohe Wärmeübergangskoeffizienten zu erreichen.

Eine große Zahl verschiedener Parameter ist für das Erreichen eines optimalen Flüssigkeitsfilms von Bedeutung, wozu neben dem Rohrdurchmesser und dem Rohrabstand im Rohrbündel auch die Berieselungsdichte (Gleichung (3.8)) als wesentliche Einflussgröße zählt.

Beim Auftreffen auf ein trockenes Gebiet wird die Strömung umgelenkt und umfließt die trockenen Stellen. Damit auch diese trockenen Stellen benetzt werden, muss die Berieselungsdichte einen bestimmten Mindestwert aufweisen. Wird diese „minimale Berieselungsdichte“ unterschritten, so reißt der Film auf und es kommt zur Entstehung trockener Stellen.

Gebel [Geb90] unterscheidet in seiner Arbeit zwischen minimaler und sicherer Berieselungsdichte. Die minimale Berieselungsdichte ist nach seiner Definition dann gegeben, wenn die Horizontalrohre erstmals vollständig benetzt sind. Als untere Grenze für das Betreiben von Entsalzungsanlagen führt Gebel zusätzlich den Begriff „sichere Berieselung“ ein. Dieser Zustand zeichnet sich durch vollständige Benetzung ohne Auftreten von Flüssigkeitswülsten und regelmäßige Abstände zwischen den Flüssigkeitsstrahlen aus.

Nach Analyse theoretischer Ansätze für vertikal berieselte Flächen findet Gebel, dass die minimale Film-Reynolds-Zahl in fast allen Fällen als funktionaler Zusammenhang von Kapitza-Zahl,

$$Ka = \frac{g \cdot \eta^4}{\sigma^3 \cdot \rho}, \quad (3.21)$$

und Kontaktwinkel  $\theta$  in der Form

$$Re_{F,\min} = A \cdot (1 - \cos \theta)^q \cdot Ka^{\frac{1}{5}} \quad (3.22)$$

angegeben wird. Die darin enthaltenen Parameter  $A$  und  $q$  bestimmte er experimentell, wozu er Berieselungsversuche und Kontaktwinkelmessungen mit zwei verschiedenen Rohrwerkstoffen, Kupfer und Edelstahl (1.4401), in den Oberflächenqualitäten glatt und gesandstrahlt durchführte. Als Versuchslösung diente Wasser, das mit einer mittleren Temperatur von 21,5°C über eine einzelne Rohrreihe floss. Die minimale Film-Reynolds-Zahl ergab sich zu

$$Re_{F,\min} = 0,588 \cdot (1 - \cos \theta)^{1,095} \cdot Ka^{\frac{1}{5}}. \quad (3.23)$$

Zur Bestimmung der sicheren Berieselungsdichte und der dazu erforderlichen Beschreibung der Hydrodynamik zwischen den Rohren nutzte Gebel die Theorie der Taylor-Instabilitäten. Darüber hinaus führte Gebel Versuche ähnlich denen zur Bestimmung der minimalen Berieselungsdichte durch. Hierbei setzte er verschiedene Glycerin-Wasser-Gemische mit Glycerin-Massenanteilen zwischen 0,23 und 0,63 bei unterschiedlichen Temperaturen ein, wodurch die Kapitza-Zahl über vier Zehnerpotenzen variiert werden konnte. Aus den Messwerten ermittelte Gebel die Funktion

$$Re_{F,\text{sicher}} = 0,4041 \cdot Ka^{-0,1974}, \quad (3.24)$$

die gut mit den theoretischen Vorhersagen übereinstimmte.

So ergibt sich die sichere Berieselungsdichte durch Gleichsetzen der Gleichungen (3.7) und (3.24)

$$\Gamma_{\text{sicher}} = 0,4041 \cdot \eta \cdot \left( \frac{g \cdot \eta^4}{\sigma^3 \cdot \rho} \right)^{-0,1974}, \quad (3.25)$$

die neben der Erdbeschleunigung  $g$  nur von Stoffdaten der Lösung abhängig ist.

### **Experimentelle Untersuchungen zur Fluidodynamik**

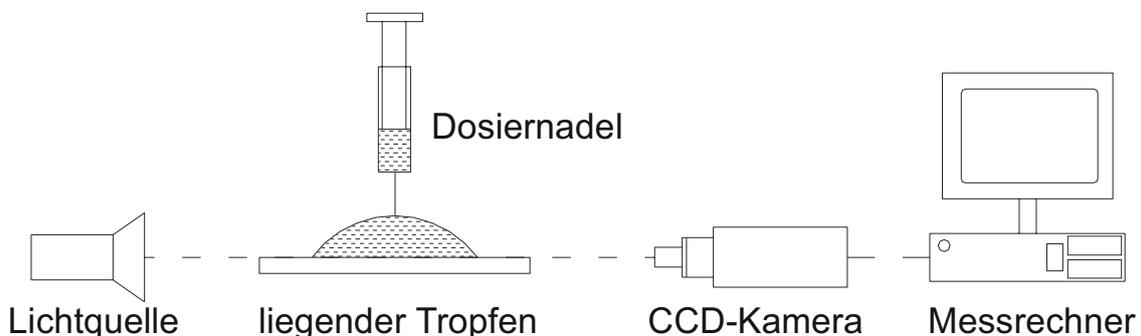
Zur Charakterisierung der Benetzbarkeit der Kunststoffoberflächen wurden Kontaktwinkelmessungen und Berieselungsversuche durchgeführt. Sowohl die Kontaktwinkelmessungen als auch die Berieselungsversuche wurden mit den zuvor ausgewählten Kunststoffen (vgl. Abschnitt 3.2.1.1) und einem in MED-Anlagen üblichen metallischen Werkstoff als Referenzmaterial durchgeführt. Aufgrund der guten Verfügbarkeit als Rohrmaterial wurden bei der experimentellen Untersuchung der Fluidodynamik unter atmosphärischen Bedingungen PE-HD (als Ersatz für PE-RT), PP-H und PVDF verwendet. Als metallischer Referenzwerkstoff diente Kupfer-Nickel 90/10. Die Kontaktwinkel wurden an rohrförmigen und ebenen Proben gemessen.

#### **Kontaktwinkelmessungen**

Die Kontaktwinkelmessung kann nach zwei grundsätzlichen Prinzipien erfolgen. Bei der statischen Methode wird der Tropfen vor der Messung erzeugt und weist während der Messung ein konstantes Volumen auf. Das zweite Verfahren bestimmt

den Kontaktwinkel am dynamischen Tropfen. Bei dieser Vorgehensweise wird der Tropfen während der Messung vergrößert oder verkleinert, wodurch es zu einer permanenten Neubildung der Grenzfläche kommt. Erfolgt die Messung am wachsenden Tropfen, so wird vom Fortschrittwinkel gesprochen, erfolgt sie am kleiner werdenden Tropfen, so spricht man vom Rückzugswinkel [Krü94].

Die Kontaktwinkelmessungen wurden mit dem Kontaktwinkel-Messsystem G2 der Firma Krüss nach dem dynamischen Verfahren des fortschreitenden Kontaktwinkels im IFAM durchgeführt. In Bild 3.8 ist das Funktionsprinzip zur Kontaktwinkelmessung schematisch dargestellt. Das Kernstück des Messgeräts ist eine optische Bank mit einer Probenbühne, integrierter Beleuchtung und einer hochauflösenden CCD-Videokamera mit servogesteuerter Zoom-Optik. Über eine Spritzenadel als Tropfendosiereinheit wird ein definiertes Dosiervolumen der Testflüssigkeit auf das auf der Probenbühne befindliche Substrat gegeben. Das Probenvolumen wird mit einem konstanten Dosiervolumenstrom gefördert, wodurch der Tropfen während des Messvorgangs stetig anwächst. Die Probenbühne besteht aus einem prozessorgesteuerten Koordinatentisch, der sich in Tiefe und Breite um 10 cm verfahren lässt. Somit können für die einzelnen Messungen verschiedene Punkte auf der Probenoberfläche angefahren werden. Das Messgerät erfasst die Tropfenkontur über die CCD-Videokamera, deren Signale werden am Messrechner von einer Videokarte digitalisiert und anschließend von einer Bildverarbeitungssoftware ausgewertet. Dabei wird der Kontaktwinkel durch Anfitzen einer mathematischen Funktion an die Tropfenkontur bestimmt.



**Bild 3.8:** Versuchsaufbau zur Kontaktwinkelmessung [Bro04]

Alle Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen mit vollentsalztem Wasser als Testflüssigkeit durchgeführt. Das Dosiervolumen von  $6 \mu\text{l}$  wurde mit einem konstanten Volumenstrom von  $12 \mu\text{l}/\text{min}$  gefördert. Während des 30 s dauernden Messvorganges wurden vom Messgerät 25 Einzelwerte aufgenommen, deren Mittelwert mit Standardabweichung von der Software ausgegeben wurde. Jeder Einzelwert setzt sich dabei aus dem Mittel der Kontaktwinkel auf der linken und der rechten Seite des Tropfens zusammen. Je Probe wurden an drei verschiedenen Punkten der Oberfläche Kontaktwinkelmessungen vorgenommen.

Im ersten Schritt wurden die Kontaktwinkel zunächst an nicht gereinigten Oberflächen bestimmt, wobei dann im zweiten Schritt die Proben vor der Messung mit Isopropanol gereinigt und anschließend mit Druckluft getrocknet wurden.

Die Tropfenkontur wurde von der zum Messgerät gehörigen Software nach der Young-Laplace-Methode, die auch als „sessile-drop Methode“ bekannt ist, ermittelt. Hierbei handelt es sich um das aufwendigste, allerdings auch genaueste zur Verfügung stehende Verfahren zur Kontaktwinkelberechnung. Diese Methode berücksichtigt bei der Auswertung die gesamte Tropfenkontur. Die Konturanpassung berücksichtigt korrigierend, dass sich die Form des Tropfens nicht nur aus Grenzflächeneffekten ergibt, sondern auch, dass eine Verformung aufgrund des Eigengewichts des Tropfens erfolgt. Nach Anpassung einer mathematischen Funktion an die Tropfenkontur kann der Kontaktwinkel als Steigung der Tropfenkonturlinie im Kontaktpunkt aller drei beteiligten Phasen bestimmt werden.

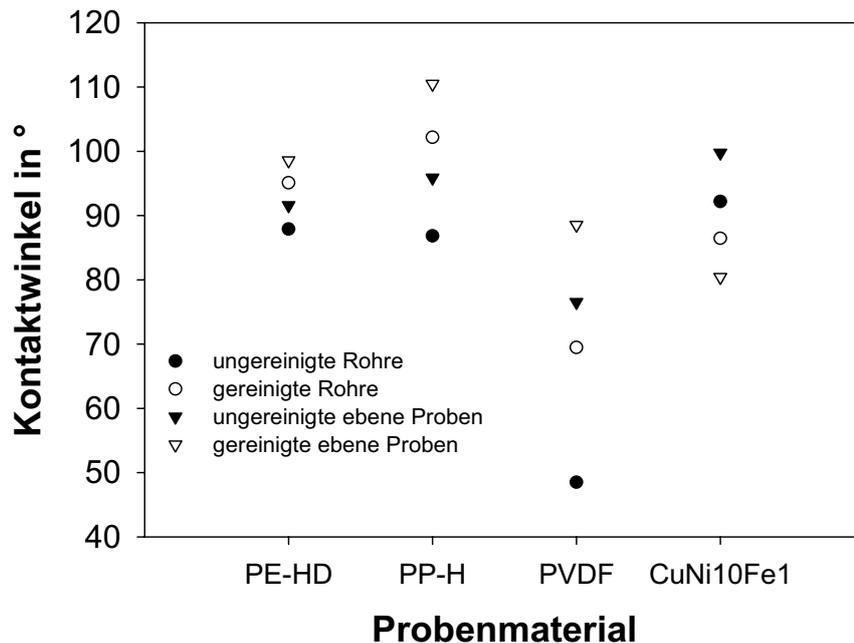
In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zusammengefasst. Dabei ist stets der Mittelwert der an den drei verschiedenen Positionen gemessenen Werte mit der zugehörigen Standardabweichung angegeben. Die Reinigung der Proben erfolgte mit Isopropanol.

**Tabelle 3.5:**Übersicht über die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen

Probe	Kontaktwinkel in °			
	eben		Rohrförmig	
	gereinigt	ungereinigt	gereinigt	Ungereinigt
PE-HD	98,6 ± 1,66	91,6 ± 3,11	95,1 ± 2,76	87,9 ± 5,22
PP-H	110,5 ± 1,70	95,9 ± 1,71	102,2 ± 2,88	86,8 ± 6,69
PVDF	88,5 ± 2,02	76,5 ± 3,08	69,5 ± 6,19	48,5 ± 3,84
CuNi10Fe1	80,4 ± 4,06	99,8 ± 6,00	86,5 ± 3,36	92,2 ± 4,10

Die überwiegend größeren Standardabweichungen bei den ungereinigten Substraten, wobei die Messung am ungereinigten PVDF-Rohr die einzige Ausnahme darstellt, können auf Verschmutzungen wie Ölsuren, Staub oder Fingerabdrücke zurückgeführt werden, was sich in inhomogenen Probenoberflächen niederschlägt und weniger genaue Messungen zur Folge hat. Daran lässt sich die Bedeutung sauberer Oberflächen für die Kontaktwinkelmessung ablesen. Da dieses Messverfahren sehr sensibel auf die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats reagiert, ist es besonders wichtig, dass die Substrate über möglichst ähnliche Oberflächenqualitäten verfügen, um die Messwerte im Sinne einer Bewertung der Benetzbarkeit vergleichen zu können.

In Bild 3.9 sind die Ergebnisse sämtlicher Kontaktwinkelmessungen mit ihren Mittelwerten dargestellt. Generell lässt sich feststellen, dass die an gereinigten Proben gemessenen Kontaktwinkel, mit Ausnahme der Kupfer-Nickel-Proben, stets größer sind als die an der zugehörigen ungereinigten Probe. Daher sollen im Folgenden nur noch die Ergebnisse an gereinigten Proben gleicher Geometrie miteinander verglichen werden.



**Bild 3.9:** Übersicht über die Ergebnisse aller Kontaktwinkelmessungen

PP-H weist mit einem Durchschnittswert von  $110,5^\circ$  insgesamt die höchsten Werte auf, gefolgt von PE-HD mit durchschnittlich  $98,6^\circ$  und PVDF mit einem Mittelwert von  $88,5^\circ$ . Die kleinsten Kontaktwinkel wurden am metallischen Referenzmaterial Kupfer-Nickel 90/10 gemessen. Qualitativ bedeutet dies, dass die drei Kunststoffe PE-HD, PP-H und PVDF schlechter benetzbar sind als Kupfer-Nickel 90/10. Unter den Kunststoffen weist PVDF die beste Benetzbarkeit auf und PP-H die schlechteste.

Die Kontaktwinkel, die an den rohrförmigen Kunststoffen gemessen wurden, sind in allen drei Fällen geringer als die an den zugehörigen ebenen Proben und weisen eine größere Streuung auf. Besonders ausgeprägt ist dies beim PVDF, für das ein um fast  $20^\circ$  kleinerer Kontaktwinkel zu verzeichnen ist. Die an der rohrförmigen Kupfer-Nickel-Probe gemessenen Kontaktwinkel sind als einzige größer als die im Fall der ebenen Probe und sind damit sogar größer als die an der PVDF-Probe bestimmten Werte. Dies würde bedeuten, dass ein Rohr aus PVDF sich besser benetzen ließe als eines aus Kupfer-Nickel 90/10. Die Rangfolge der Benetzbarkeit der Kunststoffe bleibt im Vergleich zu den oben genannten Ergebnissen unverändert. Die Unterschiede zwischen den Kontaktwinkelmessungen an den beiden verschiedenen Probengeometrien sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass das eingesetzte Messverfahren für die Kontaktwinkelmessung an ebenen und nicht an rohrförmigen Proben ausgelegt ist.

In der Literatur sind nur wenige Angaben über Kontaktwinkel verfügbar, da diese zumeist nur gemessen werden, um daraus Oberflächenenergien zu bestimmen. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Substrats wird der Kontaktwinkel verschiedener Testflüssigkeiten an diesem Substrat gemessen. Anschließend kann die Oberflächenenergie rechnerisch bestimmt werden. Diese Methode ist jedoch sehr fehlerbehaftet, so dass darauf im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird. Angaben über Oberflächenenergien verschiedenster metallischer und polymerer Substrate sind in der einschlägigen Literatur in großer Zahl zu finden. Da diese jedoch die

Kontaktwinkel von drei bis fünf Testflüssigkeiten beinhalten, kann hieraus nicht der Kontaktwinkel einer einzigen Flüssigkeit, in diesem Fall Wasser, errechnet werden.

In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse verschiedener Autoren von Kontaktwinkelmessungen mit Wassertropfen an verschiedenen Proben dargestellt. Eine Datenquelle, in der alle für diese Arbeit relevanten Substrate aufgeführt sind, konnte nicht gefunden werden.

**Tabelle 3.6:** Wasser-Kontaktwinkelmessungen verschiedener Autoren

Material	Kontaktwinkel in °	Messverfahren	Quelle
Edelstahl (1.4301)	94,5	dynamisch, fortschreitender Tropfen	[Bro04]
Edelstahl (1.4301)	65	dynamisch, fortschreitender Tropfen	[Haa02]
Edelstahl (1.4401)	≈ 92,5	Eintauchtiefe am horizontalen Rohr	[Geb90]
Kupfer	≈ 100	Eintauchtiefe am horizontalen Rohr	[Geb90]
Kupfer	102,5	dynamisch, fortschreitender Tropfen	[För01]
Polyethylen	91	dynamisch, fortschreitender Tropfen	[Šír05]
Polypropylen	97	dynamisch, fortschreitender Tropfen	[Šír05]
Polypropylen	108	keine Angabe	[Nic02]
Polyvinylidenfluorid	66	keine Angabe	[Nic02]

Die Kontaktwinkel an den Kunststoffen Polyethylen und Polypropylen liegen demnach in der Größenordnung der an den metallischen Werkstoffen Kupfer und Edelstahl festgestellten Kontaktwinkel. Dies stimmt insbesondere mit den im Rahmen dieser Arbeit an den gereinigten rohrförmigen Proben erzielten Ergebnissen überein. Nach der Theorie würde dies bedeuten, dass die Benetzbarkeit der Werkstoffe ähnlich ist. Allerdings werden in der einschlägigen Literatur auch eine gute Benetzbarkeit metallischer Oberflächen und antiadhäsive Eigenschaften von Kunststoffoberflächen beschrieben (z.B. [Rei94]). Aufgrund dieses Widerspruchs gilt es zu überdenken, inwieweit sich die Benetzbarkeit eines Substrats allein durch seinen Kontaktwinkel charakterisieren lässt.

Bezüglich des Kontaktwinkels an Polypropylen und Polyethylen stimmen die eigenen Messergebnisse insofern mit den Ergebnissen von Šíra et al. [Šír05] überein, als dass der Kontaktwinkel an Polypropylen höher ist als der an Polyethylen. In den absoluten Werten unterscheiden sich die Kontaktwinkel jedoch recht deutlich. Hier ist anzumerken, dass in der Veröffentlichung von Šíra et al. nicht angegeben wird, um welche Modifikationen der Polymere es sich handelt. Die große Empfindlichkeit der Kontaktwinkelmessung gegenüber geringsten Abweichungen in der Oberflächenbeschaffenheit kann die Ursache für die Unterschiede sein.

Die Angaben von Nicolaisen [Nic02] bestätigen das Ergebnis, dass der Kontaktwinkel an PVDF deutlich unter dem des Polypropylens liegt. Eine Vergleichbarkeit der Zahlenwerte ist nicht gegeben, da keine Angaben über Messverfahren und Beschaffenheit des Substrats vorliegen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen verschiedener Autoren nur eingeschränkt miteinander vergleichen lassen. Insbesondere am Beispiel des Edelstahl 1.4301 wird deutlich, wie stark sich die Werte verschiedener Autoren für dasselbe Material unterscheiden können. Hier beträgt die Differenz trotz Einsatz desselben Messverfahrens circa 30°. Es kann gefolgert werden, dass sich die Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen zwar qualitativ bewerten lassen, nicht aber quantitativ.

### **Berieselungsversuche in der Horizontalrohr-Verdampferanlage im Technikumsmaßstab**

Die Berieselungsversuche wurden an der in Abschnitt 3.2.1.2 beschriebenen Horizontalrohr-Verdampferanlage im Technikumsmaßstab durchgeführt, die in Bild 3.2 dargestellt ist.

Der Benetzungszustand der Rohre wurde beobachtet und mittels Fotoaufnahmen festgehalten. Als Versuchslösung wurde Leitungswasser verwendet, da bei der theoretischen Bestimmung der sicheren Berieselungsdichte nach Gebel [Geb90] (vgl. Gleichung (3.25)) festgestellt wurde, dass der Unterschied zwischen Meerwasser und reinem Wasser im für die Versuche relevanten Temperaturbereich bis etwa 30°C weniger als 1,5 % beträgt. Das verwendete Kontaktwinkelmessgerät erlaubt den Einsatz von Meerwasser als Versuchslösung nicht, sodass der Einsatz derselben Versuchslösung bei beiden experimentellen Methoden nur im Falle der Verwendung von Wasser möglich ist, wodurch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verbessert wird.

Da bei Temperaturen kleiner als 40°C die Wassertemperatur nicht auf einen konstanten Wert geregelt werden kann, ergaben sich Temperaturschwankungen im Bereich von 26 bis 30,4°C. Diese können zum einen durch schwankende Umgebungstemperaturen begründet werden und zum anderen durch von der Umwälzpumpe an das Wasser abgegebene Wärmeenergie, wodurch es mit wachsender Versuchsdauer zu einem Temperaturanstieg kam.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass sich, je nach dem ob die Berieselungsdichte von Null ausgehend schrittweise erhöht wird oder von einem hohen Wert ausgehend schrittweise verringert wird, unterschiedliche Benetzungszustände einstellen. Außerdem konnte beobachtet werden, dass der Dauer der Berieselung eine entscheidende Bedeutung für den Grad der Benetzung zukommt, d.h. dass mit der Versuchsdauer der Anteil der benetzten Rohroberfläche stieg. Aufgrund dessen wurde die folgende Vorgehensweise gewählt: Sofern nichts anderes vermerkt ist, wurde die Berieselungsdichte ausgehend vom trockenen Rohr schrittweise erhöht. Die maximale Schrittweite betrug 0,005 kg/(m s). Das Intervall zwischen der Veränderung der Berieselungsdichte und der Fotoaufnahme betrug stets 5 Minuten.

Da die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an ebenen gereinigten Proben am belastbarsten erscheinen, sollen diese herangezogen werden, um die minimale Film-

Reynolds-Zahl nach Gebel [Geb90] nach Gleichung (3.23) und damit die minimale Berieselungsdichte zu bestimmen. Es wurde nicht erwartet, dass sich die errechneten Werte in den im Folgenden beschriebenen Berieselungsversuchen exakt bestätigen. Sie sollen lediglich als Anhaltspunkte dienen.

**Tabelle 3.7:** Mit Gleichung (3.23) berechnete minimale Berieselungsdichten für Wasser bei 25°C

Material	$\theta$ in °	$\Gamma_{\min}$ in kg/(m s)
PE-HD	98,6	0,09
PP-H	110,5	0,11
PVDF	88,5	0,08
CuNi10Fe1	80,4	0,06

#### Kupfer-Nickel 90/10 als Referenzmaterial

In Bild 3.10 sind die Ergebnisse der Referenzversuche in der Horizontalrohr-Verdampferanlage mit Kupfer-Nickel-Rohren bei verschiedenen Berieselungsdichten dargestellt. Die Berieselungsdichte wurde ausgehend von trockenen Rohren schrittweise erhöht. Die linke Fotografie in Bild 3.10 zeigt die Berieselung der Rohre bei einer kleinen Berieselungsdichte von  $\Gamma = 0,031$  kg/(m s). Die Abstände zwischen den Ablösepunkten der Flüssigkeitsstrahlen sind unregelmäßig. Es existieren einige benetzte Bereiche und viele trockene Stellen. Die mittlere Fotografie zeigt den Benetzungszustand bei der Berieselungsdichte, bei der erstmals alle Rohre mit Ausnahme des obersten vollständig benetzt sind. Es kann demzufolge bei  $\Gamma = 0,054$  kg/(m s) von einer minimalen Berieselungsdichte für Kupfer-Nickel-Rohre gesprochen werden, da das oberste Rohr laut Definition von Gebel [Geb90] als Teil der Verteileinrichtung anzusehen ist. Dieser Wert stimmt im Rahmen der vorhandenen Unsicherheiten recht gut mit der theoretischen Vorhersage von  $\Gamma_{\min} = 0,06$  kg/(m s) nach Gleichung (3.23) (siehe Tabelle 3.7) überein.

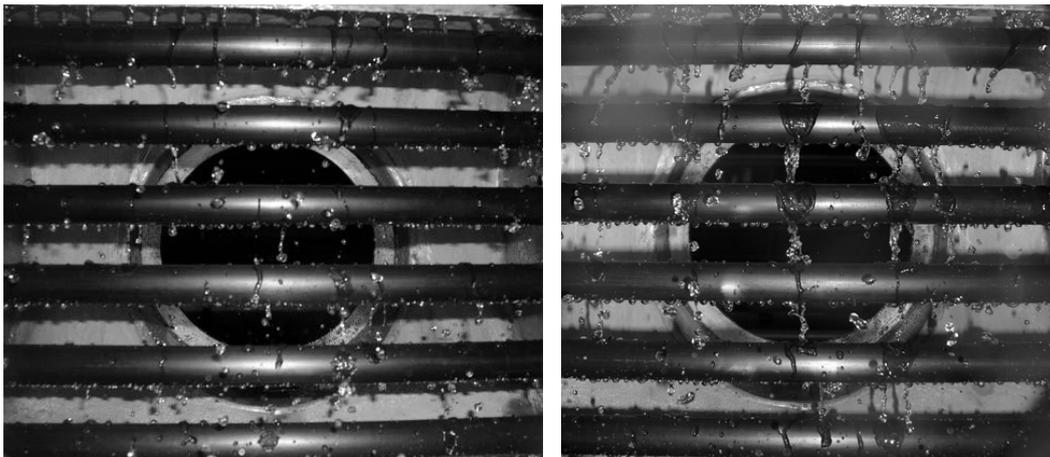


**Bild 3.10:** Kupfer-Nickel-Rohre bei  $\Gamma = 0,031$  kg/(m s) (links),  $\Gamma = 0,054$  kg/(m s) (Mitte),  $\Gamma = 0,074$  kg/(m s) (rechts) bei schrittweiser Erhöhung der Berieselungsdichte

Im rechten Bild ist die Rohrreihe bei einer Berieselungsdichte, die deutlich über der oben genannten minimalen Berieselungsdichte liegt, dargestellt. Der Abstand zwischen den Ablösepunkten der Flüssigkeitsstrahlen ist kleiner geworden und auch das oberste Rohr ist nun vollständig benetzt.

### Polyethylen hoher Dichte

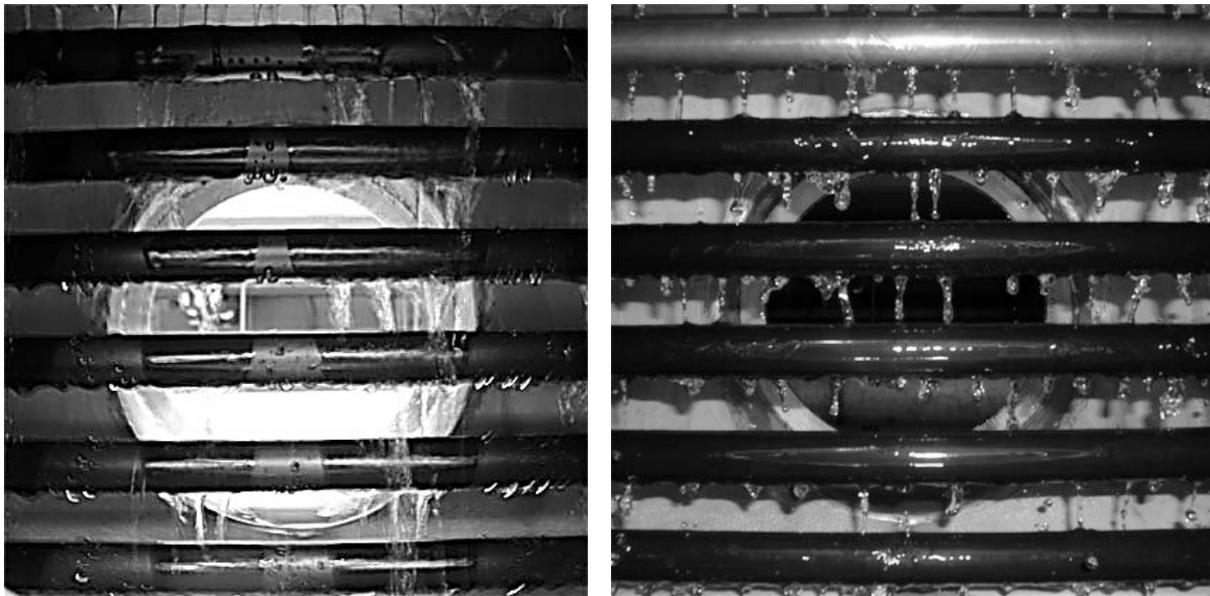
Bild 3.11 zeigt im linken Teil PE-HD-Rohre bei der experimentell bestimmten minimalen Berieselungsdichte  $\Gamma = 0,054 \text{ kg}/(\text{m s})$  für Kupfer-Nickel-Rohre und im rechten Teil bei der mit der verwendeten Anlage maximal erreichbaren Berieselungsdichte  $\Gamma = 0,121 \text{ kg}/(\text{m s})$ . Der Benetzungszustand ist in beiden Fällen durch eine Vielzahl hängender Einzeltropfen geprägt. Außerdem strömt ein Großteil der Flüssigkeit in Form von schmalen Rinnsalen an den Rohroberflächen hinab. Beide beobachteten Phänomene zeugen von einer schlechten Benetzbarkeit der Kunststoffoberfläche. Durch eine signifikante Erhöhung der Berieselungsdichte auf  $\Gamma = 0,121 \text{ kg}/(\text{m s})$ , die die in MED-Anlagen üblichen Werte im Bereich von  $0,03 - 0,07 \text{ kg}/(\text{m s})$  deutlich überschreitet, kann keine wesentliche Verbesserung des Benetzungszustands hervorgerufen werden. Es bilden sich lediglich einige kleinere benetzte Bereiche aus, die jedoch noch längst keine vollständige Benetzung der Rohroberflächen ergeben.



**Bild 3.11:** PE-HD-Rohre bei  $\Gamma = 0,054 \text{ kg}/(\text{m s})$  (links) und bei  $\Gamma = 0,121 \text{ kg}/(\text{m s})$  (rechts)

Der Benetzungszustand nach ca. 15-stündiger ununterbrochener Berieselung ist im linken Teil von Bild 3.12 zu sehen. Die Berieselungsdichte liegt in der Größenordnung der oben genannten minimalen Berieselungsdichte aus dem Referenzversuch mit Kupfer-Nickel-Rohren. Die benetzten Bereiche weisen nun einen größeren Anteil an der Rohroberfläche auf als die unbenetzten. Um zu überprüfen, ob sich mit der Zeit eine vollständige Benetzung einstellt, wurde die Berieselung der PE-HD-Rohre ohne Unterbrechung fortgesetzt. Nach weiteren 3,5 h (nicht im Bild) konnte keine sichtliche Verbesserung des Benetzungszustands verzeichnet werden. Es ist zu beobachten, dass der Anteil der benetzten Rohroberfläche beim ersten Rohr deutlich kleiner ist als bei den darunter liegenden Rohren. Diese Beobachtung bietet Anlass zu der Vermutung, dass die unvollständige Benetzung durch eine mangelhafte Flüssigkeitsverteilung verursacht wird. Aus diesem Grund wurde während des laufenden Betriebs das PE-HD-Rohr der obersten

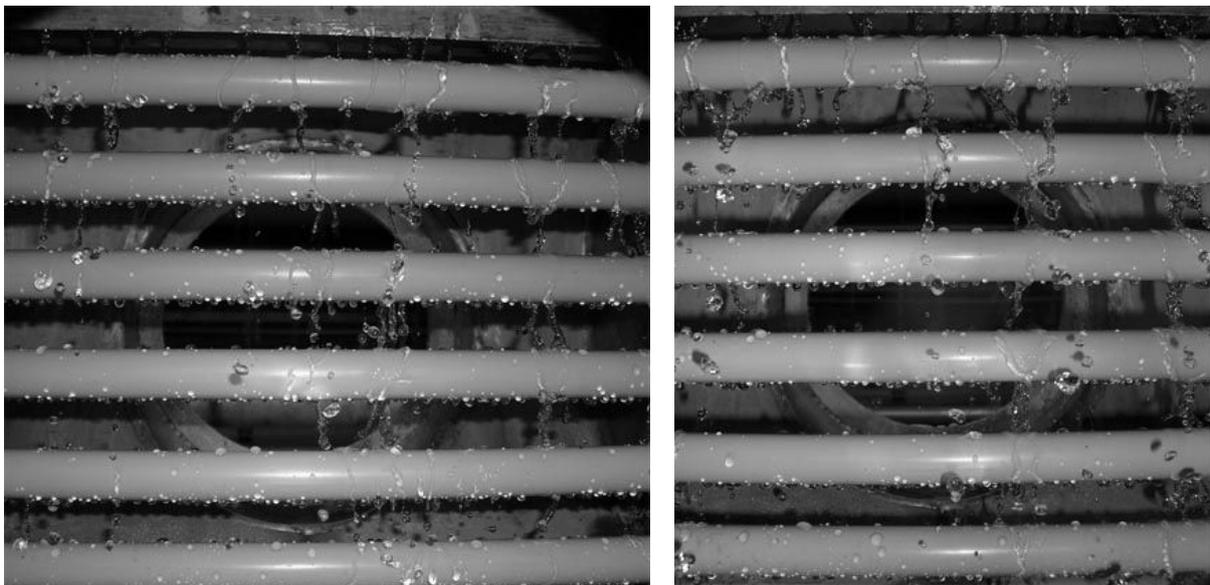
Position durch ein Kupfer-Nickel-Rohr ersetzt. Nach einer weiteren Berieselungsdauer von 3 h stellte sich die im rechten Teil von Bild 3.12 abgebildete vollständige Benetzung ein.



**Bild 3.12:** PE-HD-Rohre bei  $\Gamma = 0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$  nach 15 h (links), rechts mit Kupfer-Nickel-Rohr in oberster Position nach weiteren 6,5 h

#### Polypropylen-Homopolymer

Bild 3.13 zeigt den Benetzungszustand von PP-H-Rohren bei der experimentell bestimmten minimalen Berieselungsdichte (links im Bild) der Kupfer-Nickel-Rohre und bei der maximal erreichbaren Berieselungsdichte (rechts im Bild).

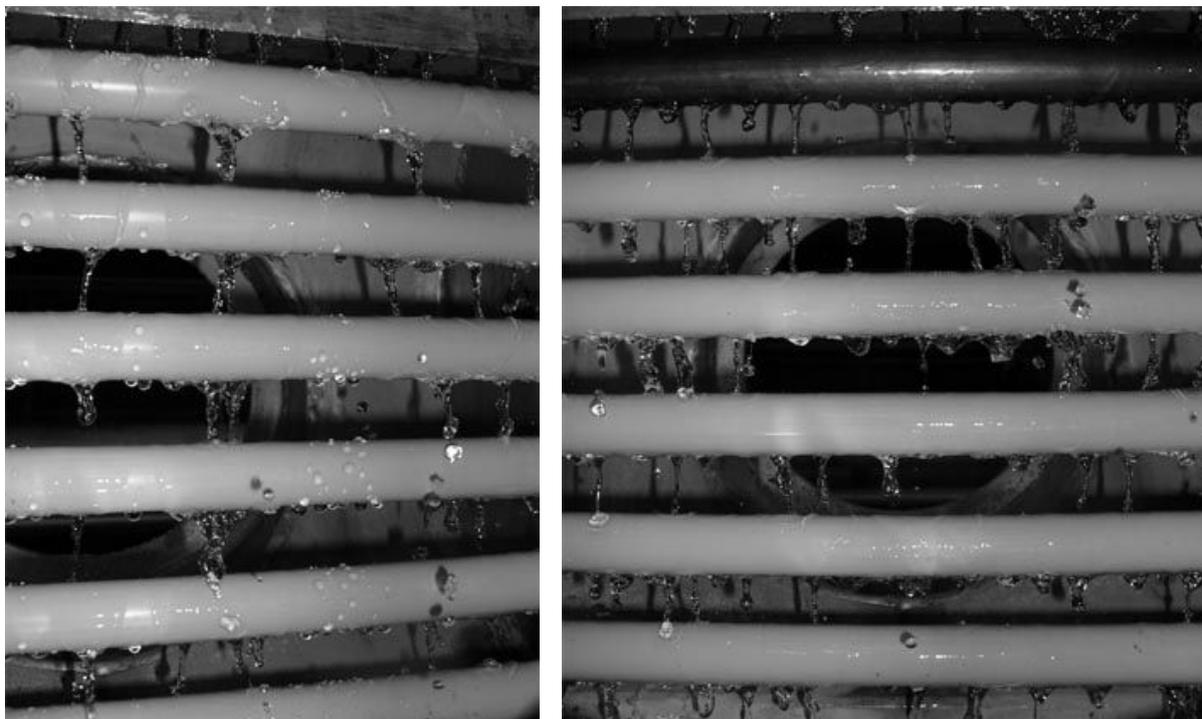


**Bild 3.13:** PP-H-Rohre bei  $\Gamma = 0,054 \text{ kg}/(\text{m s})$  (links) und bei  $\Gamma = 0,121 \text{ kg}/(\text{m s})$  (rechts)

Es lassen sich große Ähnlichkeiten mit dem Benetzungsverhalten der PE-HD-Rohre beobachten. So ist auch hier bei der kleineren Berieselungsdichte der Benetzungszustand durch eine große Anzahl hängender Tropfen und Flüssig-

keitsrinnsale geprägt. Ebenso kann allein durch Erhöhen der Berieselungsdichte keine vollständige Benetzung erreicht werden. Es sind nur vereinzelt sehr kleine benetzte Stellen zu erkennen.

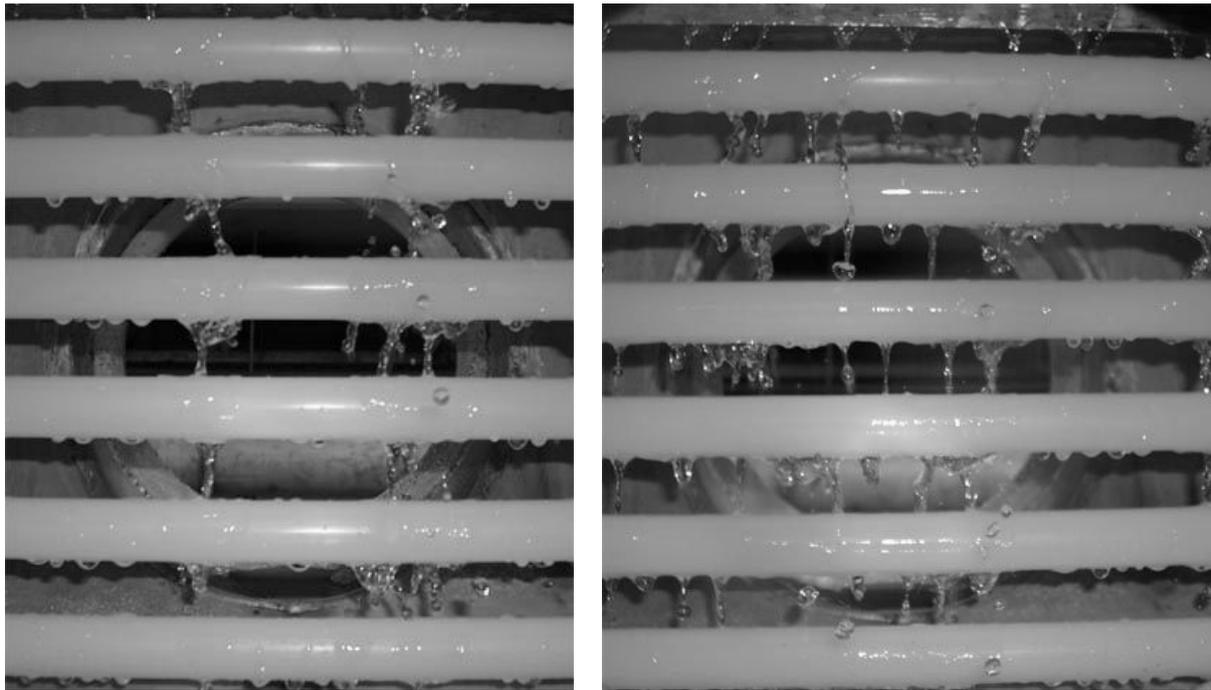
Nach einer Berieselungsdauer von 16 h ist es, wie im linken Teil von Bild 3.14 erkennbar, zu einer erheblichen Verbesserung des Benetzungszustandes gekommen. Da sich auch in diesem Fall nach einer zusätzlichen Berieselungsdauer von 3,5 h (nicht im Bild) keine weitere Vergrößerung des benetzten Anteils einstellte und das erste Rohr am schlechtesten benetzt war, wurde erneut im laufenden Anlagenbetrieb ein Kupfer-Nickel-Rohr in der ersten Position montiert. Nach circa 3 h waren alle sechs Rohre vollständig benetzt. Dies ist in der rechten Fotografie von Bild 3.14 abgebildet.



**Bild 3.14:** PP-H-Rohre bei  $\Gamma = 0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$  nach 16 h (links), rechts mit Kupfer-Nickel-Rohr in oberster Position nach weiteren 6,5 h

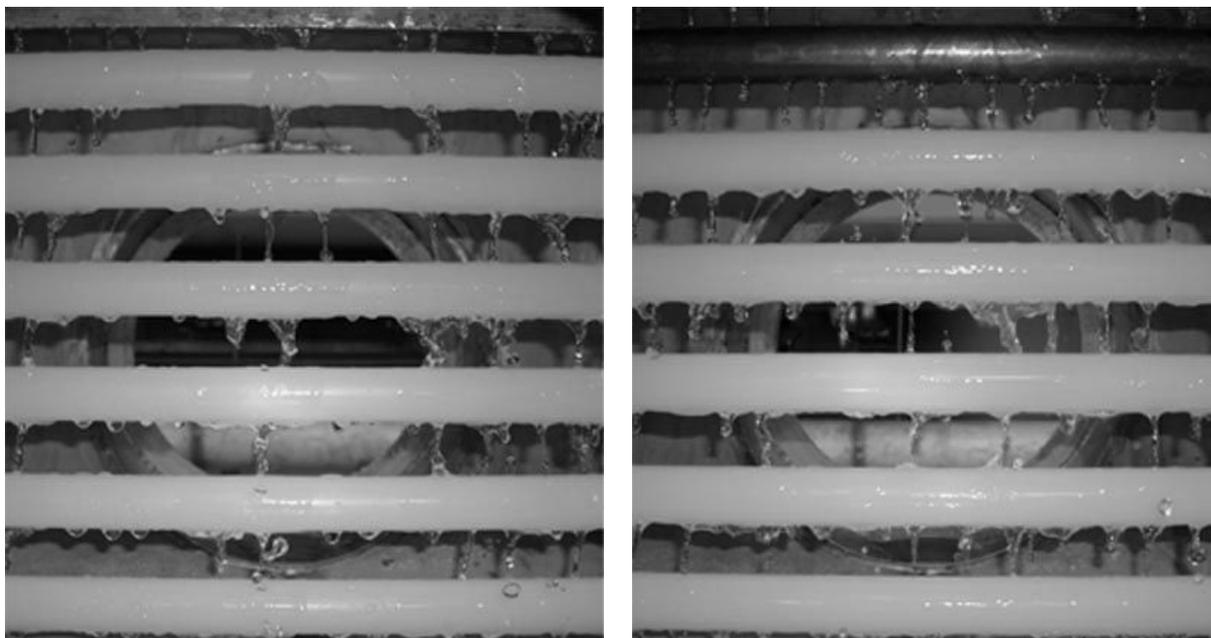
#### Polyvinylidenfluorid

Bild 3.15 zeigt Aufnahmen des Benetzungszustandes von PVDF-Rohren. Im linken Teil ist erneut der Benetzungszustand bei der experimentell bestimmten minimalen Berieselungsdichte der Kupfer-Nickel-Rohre dargestellt. PVDF lässt sich demnach deutlich besser benetzen als PP-H und PE-HD. Die Zahl der hängenden Tropfen ist vergleichsweise gering und im Gegensatz zu den beiden anderen Polymerwerkstoffen sind einzelne benetzte Zonen auszumachen. Durch Erhöhen der Berieselungsdichte konnte, wie in der rechten Aufnahme zu sehen, der Grad der Benetzung entscheidend verbessert werden. Allerdings konnte für Berieselungsdichten oberhalb von  $\Gamma = 0,083 \text{ kg}/(\text{m s})$  keine sichtbare Verbesserung mehr registriert werden. Auch bei Erhöhung auf die mit der Technikumsanlage maximal erreichbare Berieselungsdichte von  $\Gamma = 0,121 \text{ kg}/(\text{m s})$  verringerten sich Anzahl und Größe der trockenen Stellen nicht.



**Bild 3.15:** PVDF-Rohre bei  $\Gamma = 0,055 \text{ kg}/(\text{m s})$  (links) und bei  $\Gamma = 0,083 \text{ kg}/(\text{m s})$  (rechts)

Analog zur für PE-HD und PP-H beschriebenen Vorgehensweise wurden die PVDF-Rohre über einen längeren Zeitraum in der Größenordnung der minimalen Berieselungsdichte der Kupfer-Nickel-Rohre berieselt. Der Benetzungszustand nach 4 h ist im linken Teil von Bild 3.16 zu sehen.



**Bild 3.16:** PVDF-Rohre bei  $\Gamma = 0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$ , rechts mit Kupfer-Nickel-Rohr in oberster Position, jeweils nach circa 4 h

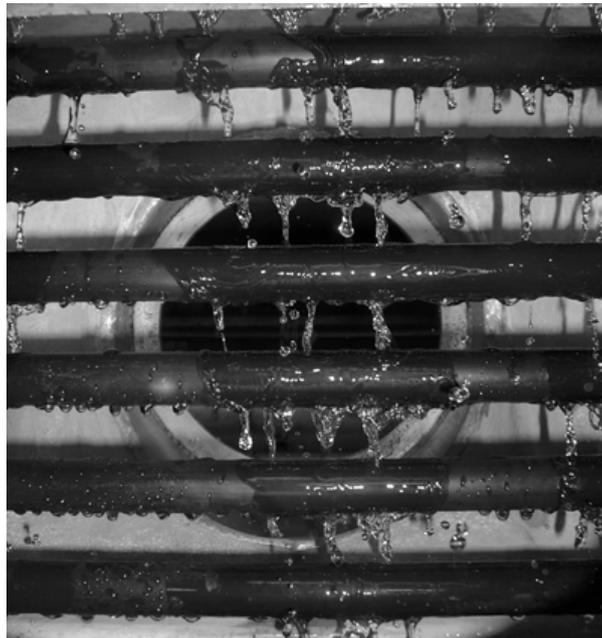
Dieser Benetzungsgrad unterschied sich nur unwesentlich von dem, der bereits nach 15 min zu beobachten war. Aufgrund dieser Beobachtung wurde die Langzeitberieselung bereits nach 4 h abgebrochen und das oberste PVDF-Rohr durch ein

Kupfer-Nickel-Rohr ersetzt. Unmittelbar nach der vollständigen Benetzung des Metallrohres stellte sich auch eine vollständige Benetzung der PVDF-Rohre ein.

#### Berieselung nach Lagerung in Wasser

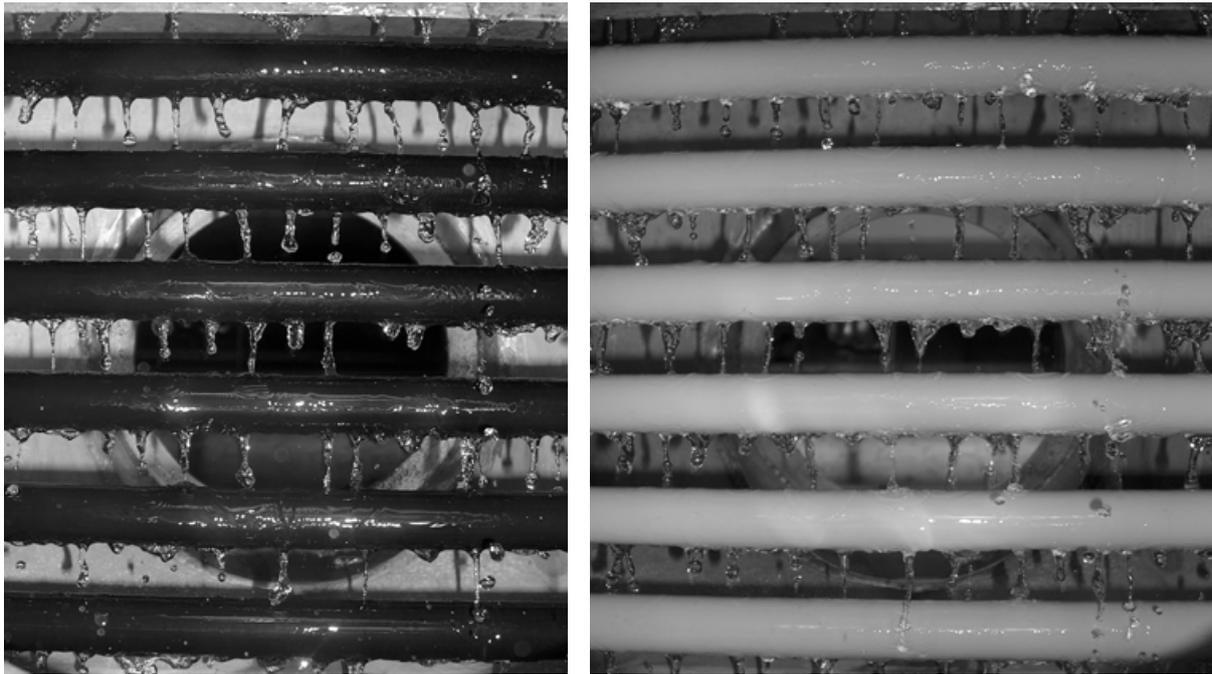
Die oben beschriebenen Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass sich die Benetzbarkeit der Kunststoffrohre insbesondere im Fall von PE-HD und PP-H mit steigender Versuchsdauer signifikant verbessert. Aufgrund dessen wurden die PE-HD- und PP-H-Rohre langfristig in vollentsalztem Wasser gelagert, um zu überprüfen, ob sich die Benetzbarkeit dadurch weiter verbessern lässt.

Zunächst wurden sechs PE-HD-Rohre über einen Zeitraum von 24 h in Leitungswasser gelagert. Die Rohre wurden bei laufender Berieselung in den Apparat eingebaut, um eine vorzeitige Trocknung zu verhindern. Der anschließend zu beobachtende Benetzungszustand ist in Bild 3.17 zu sehen. Die Berieselungsdichte betrug wie bei den Versuchen mit einem Kupfer-Nickel-Rohr in oberster Position  $0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$  und liegt damit in der Größenordnung der experimentell bestimmten minimalen Berieselungsdichte für Kupfer-Nickel-Rohre. Der Benetzungszustand ist im Vergleich zu dem in Bild 3.11 dargestellten Zustand ohne vorherige Lagerung in Wasser deutlich verbessert. In der Mitte der Rohre ist ein vergleichsweise breiter durchgehend benetzter Bereich zu beobachten. Allerdings ist auch eine Vielzahl einzelner Tropfen zu sehen, die von einer weiterhin schlechten Benetzbarkeit zeugen. Insgesamt ist die Benetzung als unvollständig zu bezeichnen.



**Bild 3.17:** PE-HD-Rohre nach 24-stündiger Lagerung in Wasser,  $\Gamma = 0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$

Dieses Versuchsergebnis wurde zum Anlass genommen, die Dauer der Lagerung in Wasser signifikant zu erhöhen. Sowohl die PP-H-Rohre als auch die PE-HD-Rohre wurden für 10 Tage in Leitungswasser gelagert. Der anschließende Einbau erfolgte erneut bei laufender Berieselung. Die Berieselungsdichte wurde nicht verändert und betrug weiterhin  $0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$ . Unmittelbar nach der Montage der sechs Rohre stellte sich bei beiden Materialien die in Bild 3.18 abgebildete vollständige Benetzung ein.



**Bild 3.18:** PE-HD- (links) und PP-H-Rohre (rechts) nach 10-tägiger Lagerung in Wasser,  $\Gamma = 0,057 \text{ kg}/(\text{m s})$

Dieser Benetzungszustand blieb über einen Zeitraum von 5 h unverändert erhalten. Anschließend wurden die Rohre 10 Tage bei Umgebungsbedingungen getrocknet. Nach Beendigung dieser Trocknungsphase wurden die Rohre erneut berieselt. Unmittelbar nach Wiederbeginn der Berieselung stellte sich bei beiden Materialien die oben abgebildete vollständige Benetzung wieder ein.

Dieser Effekt könnte darauf zurückzuführen sein, dass es nach der Lagerung der Kunststoffrohre in Wasser zu einer beschleunigten Wasseraufnahme kommt, die das signifikant verbesserte Benetzungsverhalten nach sich zieht. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass sich während der Lagerung in Wasser polare Gruppen der Polymerketten in Richtung Rohroberfläche und unpolare Gruppen ins Innere der Kunststoffrohre ausrichten. Weitergehende Untersuchungen zum besseren Verständnis der physikalisch-chemischen Grundlagen des Hydrophilierungsvorgangs konnten im Rahmen des Projekts nicht durchgeführt werden.

#### **Benetzungsverhalten unter MED-prozessnahen Bedingungen**

Im Anschluss an die oben beschriebenen Berieselungsversuche wurden weitere Berieselungsversuche mit Phasenwechsel durchgeführt. Dabei wurde untersucht, ob sich die Verdampfung nachteilig auf das Benetzungsverhalten auswirkt und inwieweit die entwickelten Maßnahmen zur erheblichen Verbesserung des Benetzungsverhaltens bei den Berieselungsversuchen ohne Phasenwechsel bei derartigen Versuchsbedingungen wirksam bleiben. Bei den Versuchen mit einem Metallrohr in oberster Position zur besseren Flüssigkeitsverteilung wurde das Metallrohr gegen das Eintreten von Heizdampf verschlossen, damit es nur der Flüssigkeitsverteilung und nicht der Wärmeübertragung diene. Es wurden dünnwandige PE-HD-Rohre und

Rohre aus den vom IFAM hergestellten Kompositmaterialien I und II verwendet. Die Wandstärke der Rohre betrug 1 mm.

Unter Verdampfungsbedingungen konnte keine Einschränkung der Anwendbarkeit der unter atmosphärischen Bedingungen entwickelten Methoden zur Sicherstellung einer vollständigen Benetzung der Kunststoffoberflächen festgestellt werden.

Abschließend wurden exemplarische Berieselungsversuche mit künstlichem Meerwasser durchgeführt. Dabei konnten hinsichtlich der Berieselung keine Unterschiede zu Untersuchungen mit reinem Wasser beobachtet werden.

### **Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und der Berieselungsversuche**

Die Kontaktwinkelmessungen haben sowohl an den ebenen als auch an den rohrförmigen Proben gezeigt, dass die Benetzbarkeit von PVDF deutlich besser ist als die von PE-HD, das sich wiederum besser benetzen lässt als das PP-H. Dieses Ergebnis konnte durch die Berieselungsversuche im Wesentlichen bestätigt werden. So ließen sich die PVDF-Rohre besser berieseln als die Rohre aus den beiden anderen Kunststoffen, zwischen denen kein nennenswerter Unterschied beobachtet werden konnte. Bei Montage eines Kupferrohrs in oberster Position stellte sich bei den PVDF-Rohren deutlich schneller eine vollständige Benetzung ein als bei den PE-HD- und den PP-H-Rohren.

Bezüglich des Referenzmaterials Kupfer-Nickel 90/10 stehen die mit den Kontaktwinkelmessungen und Berieselungsversuchen erzielten Ergebnisse zueinander im Widerspruch. Insbesondere anhand der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen an den rohrförmigen Proben wird dies offensichtlich. Die an den PVDF-Proben gemessenen Kontaktwinkel liegen hier mit fast 20° deutlich unter den Werten, die an dem metallischen Referenzwerkstoff gemessen wurden. Dies Ergebnis allein würde darauf hindeuten, dass PVDF sich wesentlich besser mit Wasser benetzen lässt als Kupfer-Nickel 90/10. Dies konnte durch die Berieselungsversuche nicht bestätigt werden. Die Kupfer-Nickel-Rohre ließen sich sehr gut benetzen, während die PVDF-Rohre typische Merkmale schlechter Benetzbarkeit wie hängende Einzeltropfen und Flüssigkeitsrinnsale zeigten, die auch im Fall von PE-HD und PP-H beobachtet wurden. An den ebenen Proben wurde für PVDF ein um etwa 8° größerer Kontaktwinkel gemessen als für Kupfer-Nickel 90/10. Dies stimmt zumindest tendenziell mit den Ergebnissen der Berieselungsversuche überein. Daraus kann geschlossen werden, dass die Kontaktwinkelmessung an rohrförmigen Proben weniger genau ist als die an den ebenen Proben. Diese Vermutung wird durch die größeren Standardabweichungen bei den rohrförmigen Proben unterstützt.

Insgesamt zeigen die Berieselungsversuche wesentlich größere Unterschiede im Benetzungsverhalten von Kupfer-Nickel 90/10 einerseits und den drei Kunststoffen andererseits als es die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen vermuten ließen. Die Ergebnisse der Berieselungsversuche mit den drei verschiedenen Kunststoffsorten bestätigen, dass durch den Einsatz eines Metallrohres in der ersten Position eine erheblich verbesserte Flüssigkeitsverteilung gewährleistet wird. In Kombination mit der Berieselung der Kunststoffoberflächen über einen längeren Zeitraum sorgt diese für eine vollständige Benetzung der Polymeroberflächen.

Darüber hinaus hat die 10-tägige Lagerung in Wasser zu einer vollständigen Hydrophilierung der ursprünglich unbenetzbaren PE-HD- und PP-H-Oberfläche geführt, die auch nach 10-tägiger Trocknungsphase erhalten blieb.

Es existieren trotz der schlechten Benetzbarkeit von Kunststoffoberflächen zwei verhältnismäßig einfache Methoden zur Realisierung einer vollständigen Benetzung. Eine Hydrophilierung der hydrophoben Kunststoffoberflächen durch kostenintensive Oberflächenmodifikationen, wie es von anderen Autoren propagiert wird (z.B. [Sch07]), ist demnach nicht erforderlich.

### **3.2.1.4 Belagbildung auf den neuen Werkstoffen (AP 1.3)**

Beim Betrieb thermischer Entsalzungsanlagen ist die Bildung von Belägen auf den wärmeübertragenden Fläche infolge der Auskristallisation anorganischer Salze mit inverser Löslichkeit, wie Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid und Calciumsulfat ein wesentliches Problem. Die Löslichkeit dieser Salze sinkt mit steigender Temperatur. Bedingt durch die Ablagerungen auf den wärmeübertragenden Flächen kommt es zu einer Reduktion des Wärmedurchgangskoeffizienten. Dadurch wird die Effektivität des Prozesses reduziert und bei Überschreiten einer gewissen Grenze sinkt die Destillatproduktion. Belagbildung verursacht hohe Betriebs-, Investitions- und Wartungskosten durch Überdimensionierung der Wärmeübertragungsflächen, Maßnahmen zur Belagsverhinderung und Reinigung sowie Produktionsausfälle während reinigungsbedingter Stillstandszeiten.

### **Versuchsdurchführung**

Die Experimente zur Untersuchung der Belagbildung auf den neuen Werkstoffen wurden in der bereits beschriebenen Horizontalrohr-Verdampferanlage im Technikummaßstab (vgl. Kapitel 3.2.1.2) durchgeführt. Es wurden Rohre aus drei polymeren Materialien (ungefülltes PE-HD, PE-RT gefüllt mit Graphit und PE-RT gefüllt mit Graphit und Ruß) sowie Kupfer-Nickel 90/10 als metallisches Referenzmaterial eingesetzt. Die Wandstärke betrug jeweils 1 mm.

Die Rauheit der verschiedenen eingesetzten Rohroberflächen kann die Belagbildung maßgeblich beeinflussen. Untersuchungen an Rohren aus demselben Werkstoff mit unterschiedlichen Rauheiten haben gezeigt, dass es mit wachsender Rauheit zu einer Verstärkung der Belagbildung kommt [Key94]. Die Ermittlung des Mittenrauwertes  $R_a$  erfolgte mit einem Oberflächenanalysegerät des Typs Perthometer PGK 120 der Firma Mahr GmbH.

Als Versuchslösung wurde künstliches Meerwasser eingesetzt, das bezüglich der Salze dieselbe Zusammensetzung wie natürliches Meerwasser hat. Das künstliche Meerwasser wurde nach einer Rezeptur von Kester et al. [Kes67] für Standard-  
Meerwasser hergestellt. Nach dem Ansetzen der Lösung wurde das künstliche Meerwasser belüftet. Diese Belüftung geschah mit dem Ziel, das Meerwasser mit den atmosphärischen Gasen ins Gleichgewicht zu bringen und das aus der Umwandlung von  $\text{HCO}_3^-$  zu  $\text{CO}_3^{2-}$  resultierende  $\text{CO}_2$  auszugasen. Der pH-Wert des frischen Meerwassers nach der Belüftung lag stets zwischen 8,1 und 8,2. Für jedes Experiment wurden 240 l des künstlichen Meerwassers hergestellt. Dieses Lösungsvolumen hat sich in früheren Arbeiten [Wil06] als günstig erwiesen. Die zur

Herstellung des künstlichen Meerwassers notwendigen Salze wurden als vorhabenbezogene Sachleistung von einem Unternehmen aus dem Projektbegleitenden Ausschuss zur Verfügung gestellt.

Für die Versuche wurde die in industriellen MED-Anlagen zurzeit maximale Verdampfungstemperatur von 70 °C gewählt. Es wurde eine große treibende Temperaturdifferenz von 15 °C, die deutlich über den typischen Temperaturdifferenzen in industriellen MED-Anlagen liegt, eingestellt, um eine Verdampfung des Meerwassers auf den Polymerrohren sicherzustellen. Künstliches Meerwasser mit einem hohen Salzgehalt von 65 g/kg, der dem Salzgehalt des in MED-Anlagen aufkonzentrierten Meerwassers entspricht, wurde verwendet. Die Prozessparameter sind in der nachfolgenden Tabelle 3.8 zusammengefasst.

**Tabelle 3.8:** Prozessbedingungen für die Belagbildungsversuche

<b>Heizdampf Temperatur</b>	$t_{HD}$	°C	85
<b>Verdampfungstemperatur</b>	$t_{Ver}$	°C	70
<b>Berieselungsdichte</b>	$\Gamma$	kg/(m s)	0.055
<b>Salzgehalt</b>	<b>S</b>	g/kg	65
<b>Versuchsdauer</b>	$\tau$	h	58

Nach Versuchsende wurden die Rohre ausgebaut und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) untersucht, um strukturelle, chemische und quantitative Informationen über den Belag zu gewinnen. Weiterhin wurde die makroskopische Erscheinungsform des Belags auf den Rohren durch Fotografien festgehalten.

#### **Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Durch REM in Kombination mit EDX können strukturelle und chemische Informationen über den Belag im mm- bis nm-Bereich gewonnen werden. So können anhand dieser Ergebnisse Aussagen über die Zusammensetzung, die Kristallgröße, die Kristallorientierung und die Kristallstruktur getroffen werden. Zur REM- und EDX-Untersuchung wurde jeweils das 5. Rohr von oben herangezogen.

Die REM und EDX-Untersuchungen wurden als Leistungen Dritter von der Stiftung Institut für Werkstofftechnik in Bremen durchgeführt. Die Durchführung der Untersuchungen vor Ort war erforderlich, da bedingt durch die geringe Anhaftung des Belags auf den polymeren Oberflächen kein Transport der Rohre auf dem Postweg möglich war.

#### **Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)**

Zur Quantifizierung der Hauptbestandteile der Beläge, Calcium- und Magnesium, waren atomabsorptionsspektrometrische Messungen notwendig. Das dazu

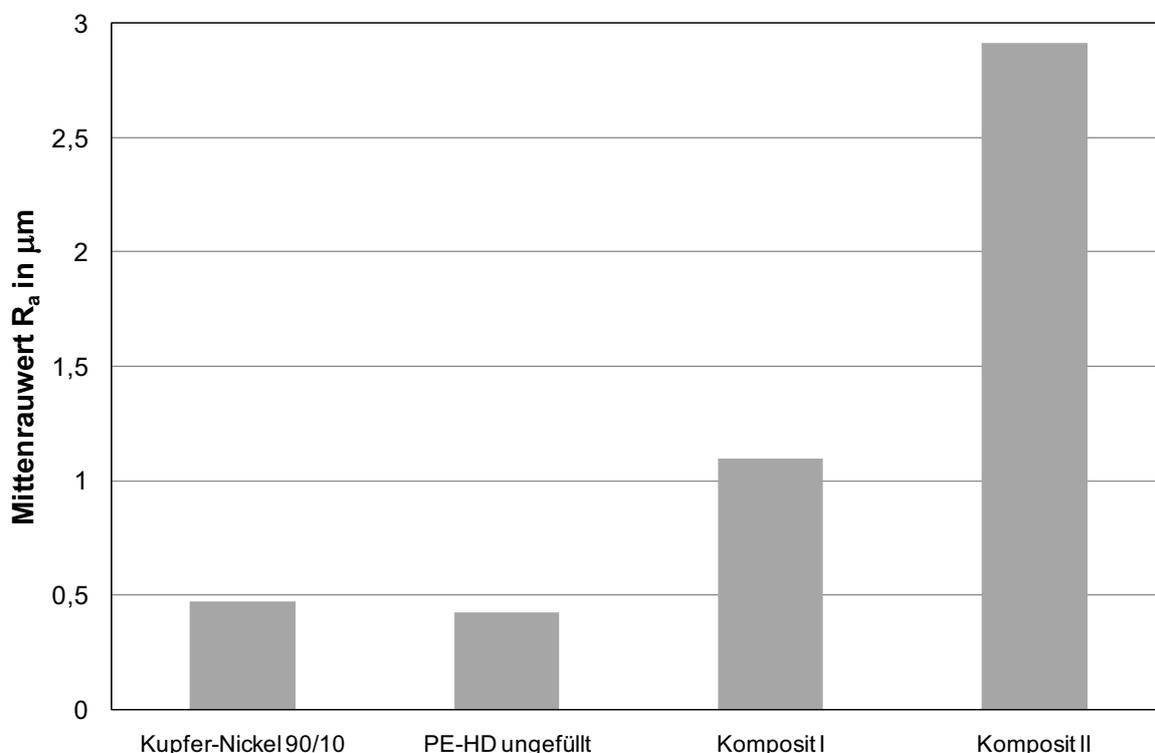
erforderliche Flammen-Atomabsorptionsspektrometer wurde für das Forschungsvorhaben nach VOL im Verfahren der beschränkten Ausschreibung beschafft. Bei dem Gerät handelt es sich um das Flammen-Kompaktspektrometer NOVA 330 BU der Firma Analytik Jena.

Das AAS-Verfahren gestattet es, Metallkonzentrationen in Lösungen zu quantifizieren. Daher ist es erforderlich, die Beläge vom Rohr abzulösen. Für die AAS-Untersuchungen wurde stets das 6. Rohr von oben verwendet. Zur Ablösung der Beläge wurde das Rohr in einem mit 10%-iger heißer Essigsäure gefüllten korrosionsfesten Messzylinder, der speziell für diesen Versuchszweck als vorhabenbezogene Aufwendung der Wirtschaft angefertigt wurde, für 1-2 h gelagert. Dazu wurden ca. 900 ml verdünnter Essigsäure benötigt. Anschließend wurde das Volumen mit vollentsalztem Wasser auf 1000 ml ergänzt.

## Versuchsergebnisse und Diskussion

### Rauheit der eingesetzten Rohre

In Bild 3.19 sind die Mittelwerte der Mittenrauwerte, die an über den Umfang und über die Länge der Rohre verteilten Messpunkten gemessen wurden, dargestellt. Demnach weisen die ungefüllten kommerziell verfügbaren PE-HD-Rohre den geringsten Mittenrauwert auf. Der Wert der Kupfer-Nickel-Rohre ist jedoch nur geringfügig höher. Deutlich größere Rauheiten weisen hingegen die im Rahmen des Vorhabens entwickelten Rohre aus den Kompositmaterialien auf. Die Ursachen dieser hohen Werte liegen vor allem in der noch nicht optimierten Rohrabformung der Komposite. Besonders ausgeprägt ist dies im Fall von Komposit II. Hier besteht weiterer Entwicklungsbedarf.



**Bild 3.19:** Mittenrauwerte der zur Untersuchung der Belagbildung eingesetzten Rohrmaterialien

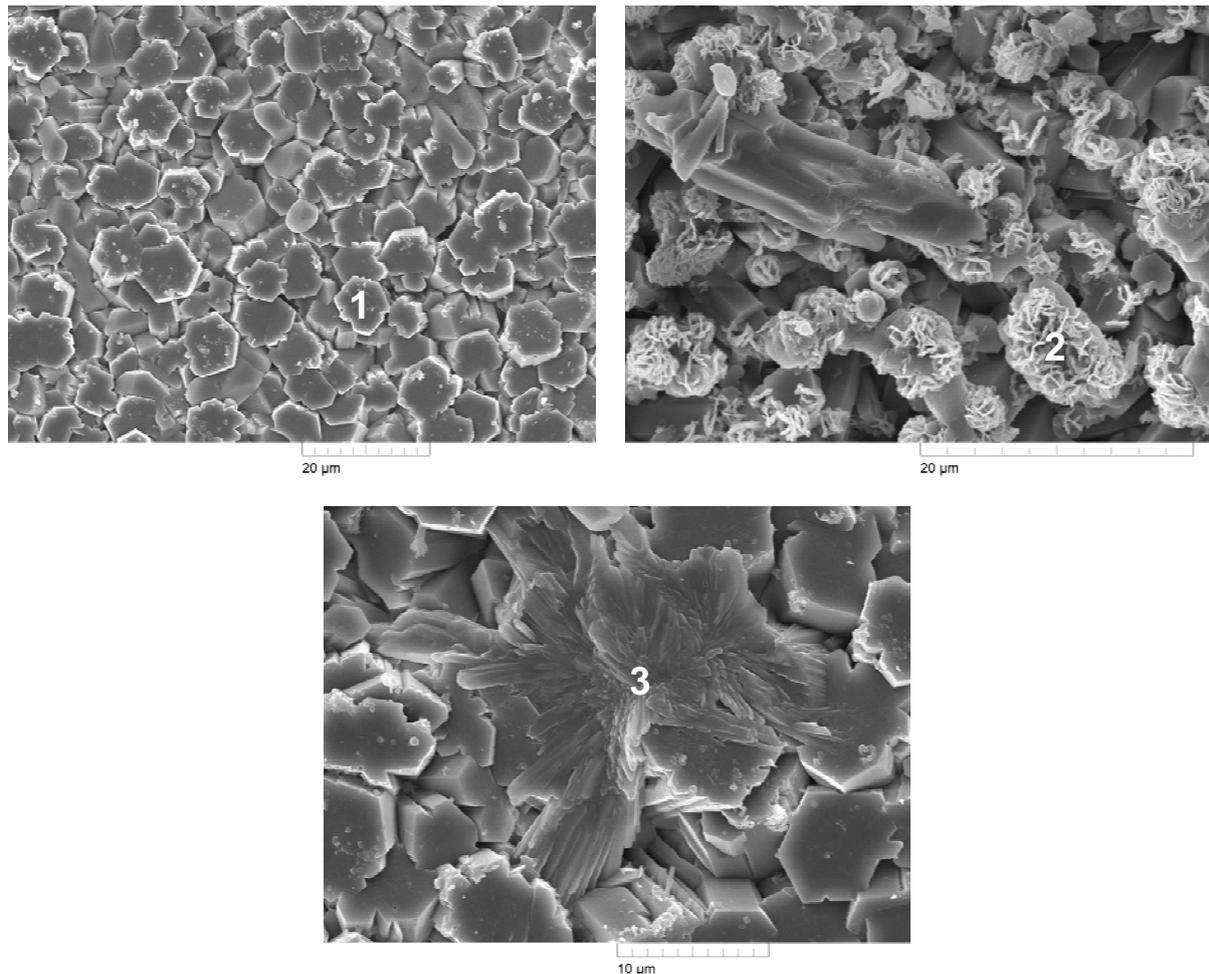
### **Kupfer-Nickel 90/10**

Bild 3.20 zeigt die Kupfer-Nickel-Rohre nach Ende des Versuchs zur Untersuchung der Belagbildung. Alle Rohre sind gleichmäßig und dicht mit einem stark anhaftenden Belag bedeckt.



**Bild 3.20:** Fotoaufnahme des Belags auf Rohren aus Kupfer-Nickel 90/10 nach einer Versuchsdauer von 58 h

REM-Aufnahmen des Belags auf der metallischen Oberfläche sind in Bild 3.21 zu sehen. Die Rohroberfläche ist dicht mit hexagonalen stäbchenförmigen Calciumcarbonat-Kristallen ( $\text{CaCO}_3$ ) in der Modifikation Aragonit belegt. Zwischen und auf diesen Aragonitkristallen wachsen sandrosenförmige Magnesiumhydroxid-Kristalle ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Diese Kristallmodifikation wird als Brucit bezeichnet. Die plättchenförmigen Kristalle sind wesentlich kleiner als die Aragonitkristalle. Vereinzelt konnten zudem Calciumsulfat-Kristalle ( $\text{CaSO}_4$ ) nachgewiesen werden.



**Bild 3.21:** REM-Aufnahmen des Belags auf den Kupfer-Nickel-Rohren nach einer Versuchsdauer von 58 h: 1-  $\text{CaCO}_3$ , 2-  $\text{Mg(OH)}_2$ , 3-  $\text{CaSO}_4$

### **Polyethylen hoher Dichte (ungefüllt)**

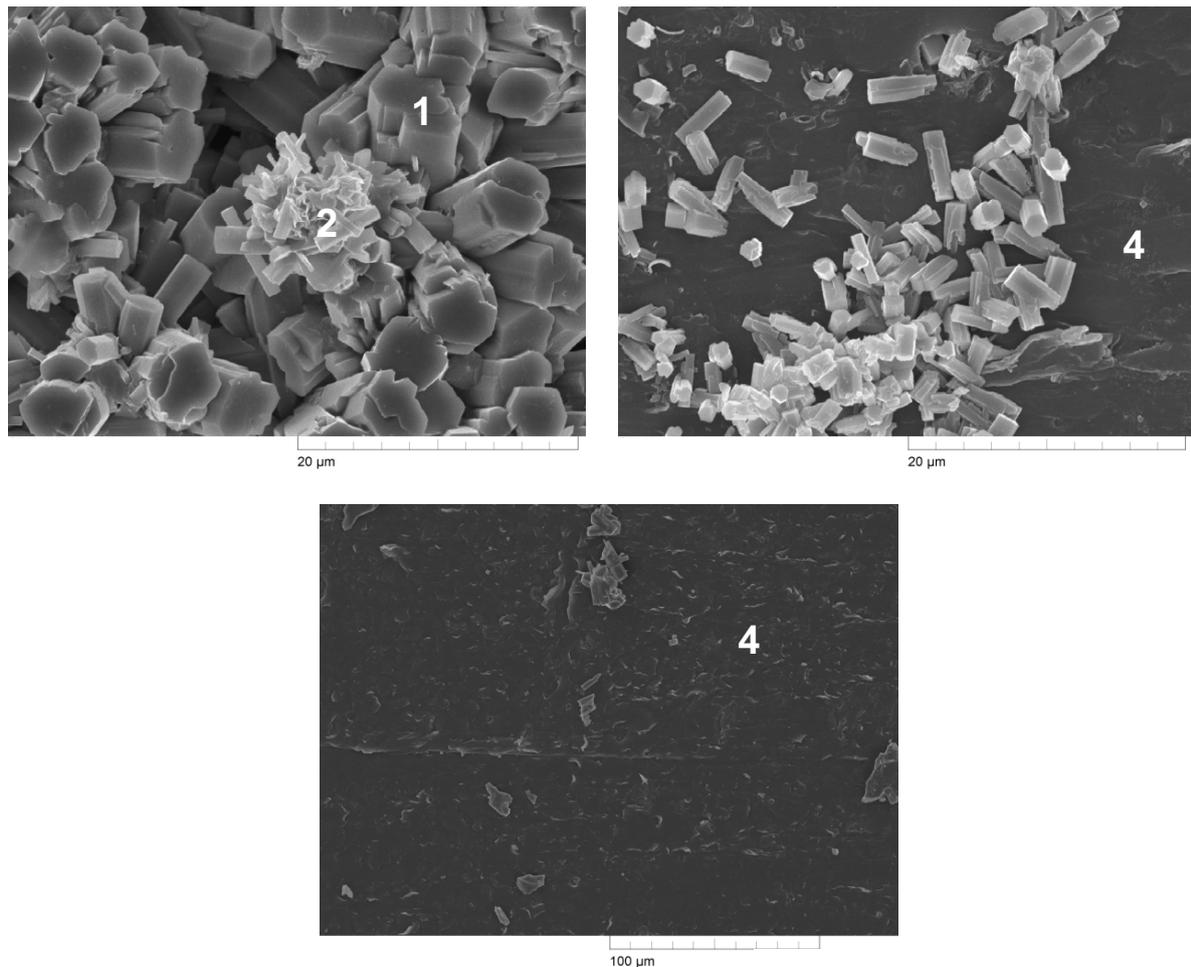
Allein die makroskopische Erscheinungsform des Belags auf den ungefüllten Kunststoffrohroberflächen (vgl. Bild 3.22) zeigt signifikante Unterschiede zum metallischen Referenzwerkstoff. So ist der Belag weniger dicht, brüchig und nur schwachhaftend. Die belegte Rohroberfläche kann demzufolge in drei Zonen aufgeteilt werden: stark belegte Bereiche, schwach belegte Bereiche und Stellen, an denen der Belag bereits abgeplatzt ist.

Die streifenförmige Belagbildung auf dem obersten Rohr wird durch die Flüssigkeitsstrahlen aus dem Überlauf des Zackenwehrs verursacht, die auf die Rohroberfläche auftreffen und dabei den Belag teilweise ablösen.



**Bild 3.22:** Fotoaufnahme des Belags auf Rohren aus ungefülltem PE-HD nach einer Versuchsdauer von 58 h

Die Verwendung der PE-HD-Rohre als Wärmeübertragungsfläche führte zu der in Bild 3.23 dargestellten Belagschicht. Zwischen der Zusammensetzung des Belages in den dicht belegten Bereichen und der Zusammensetzung des Belages auf dem metallischen Referenzwerkstoff (vgl. Bild 3.21) besteht eine große Ähnlichkeit. In beiden Fällen sind die Rohroberflächen dicht mit stäbchenförmigen Aragonitkristallen belegt. Dazwischen und darauf wachsen jeweils Brucitkristalle. In den schwach belegten Bereichen sind einige Zonen völlig unbelegt und werden lediglich von schwach mit Aragonitkristallen belegten Zonen unterbrochen. Auf den Rohren konnten keine Calciumsulfat-Kristalle nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf die schwächere Aufkonzentrierung des Meerwassers durch Verdampfung auf den Polymerrohren im Vergleich zu den Kupfer-Nickel-Rohren zurückzuführen.



**Bild 3.23:** REM-Aufnahmen des Belags auf den ungefüllten PE-HD-Rohren nach einer Versuchsdauer von 58 h: 1-  $\text{CaCO}_3$ , 2-  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 4- unbelegte Rohroberfläche

**PE-RT + 35 vol% Graphit (Komposit I)**

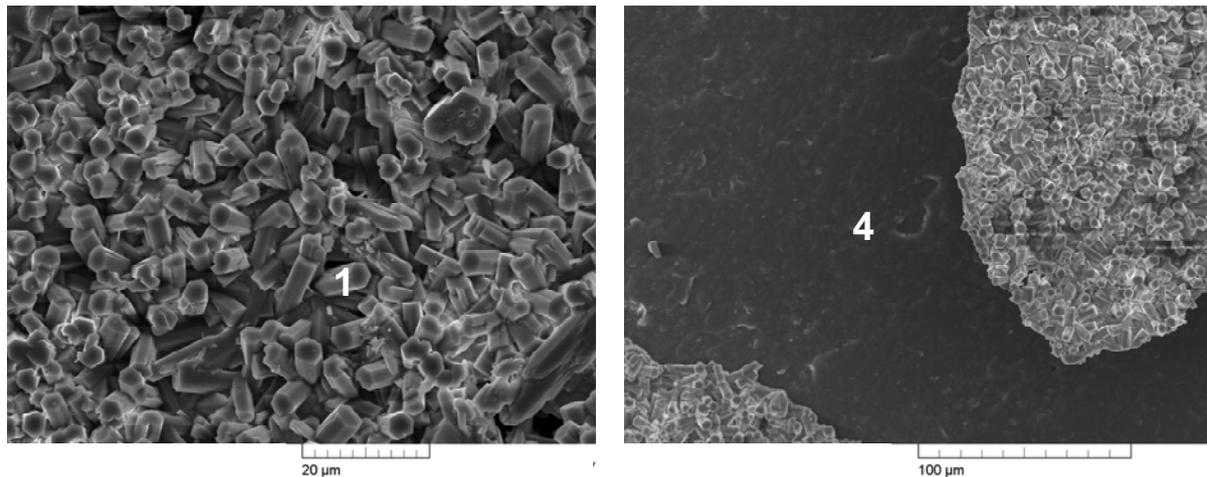
Bild 3.24 zeigt, dass der Belag auf den Verdampferrohren aus Komposit I in seiner makroskopischen Erscheinungsform wieder ungleichmäßig verteilt ist, jedoch nicht so ungleichmäßig wie im Fall der ungefüllten PE-HD-Rohre.



**Bild 3.24:** Fotoaufnahme des Belags auf Rohren aus Komposit I nach einer Versuchsdauer von 58 h

Der Belag ist brüchig und weist eine geringe Anhaftung aus. Jedoch sind auch diese beiden Phänomene im Vergleich zu den reinen Kunststoffrohren weniger ausgeprägt.

Die REM-Aufnahmen der Ablagerungen auf den Rohroberflächen aus Komposit I sind in Bild 3.25 zu sehen. Die Oberfläche ist teilweise von Aragonitkristallen bedeckt. Bereiche, auf denen keine  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle vorhanden sind, sind völlig frei von Verkrustungen. Auf diesem Kompositmaterial konnten weder Magnesiumhydroxid noch Calciumsulfat nachgewiesen werden.

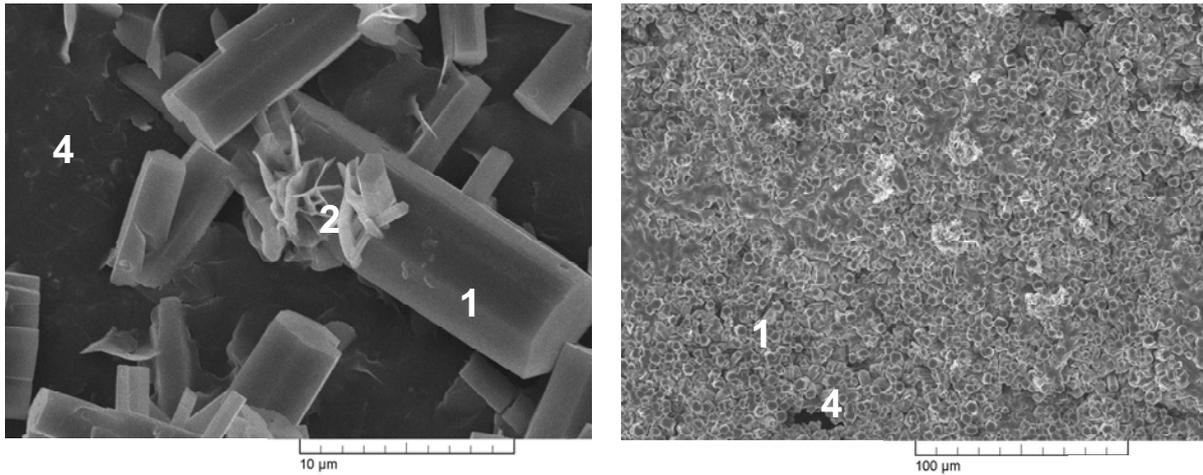


**Bild 3.25:** REM-Aufnahmen des Belags auf den Rohren aus Komposit I nach einer Versuchsdauer von 58 h: 1-  $\text{CaCO}_3$ , 4- unbelagte Rohroberfläche

#### **PE-RT + 28 vol% Graphit + 7 vol% Ruß (Komposit II)**

Die makroskopische Erscheinungsform der Beläge auf den Rohren aus Komposit II zeigt keine nennenswerten Unterschiede im Vergleich zu den Rohren aus Komposit I. Daher wird an dieser Stelle auf eine weitere fotografische Darstellung verzichtet.

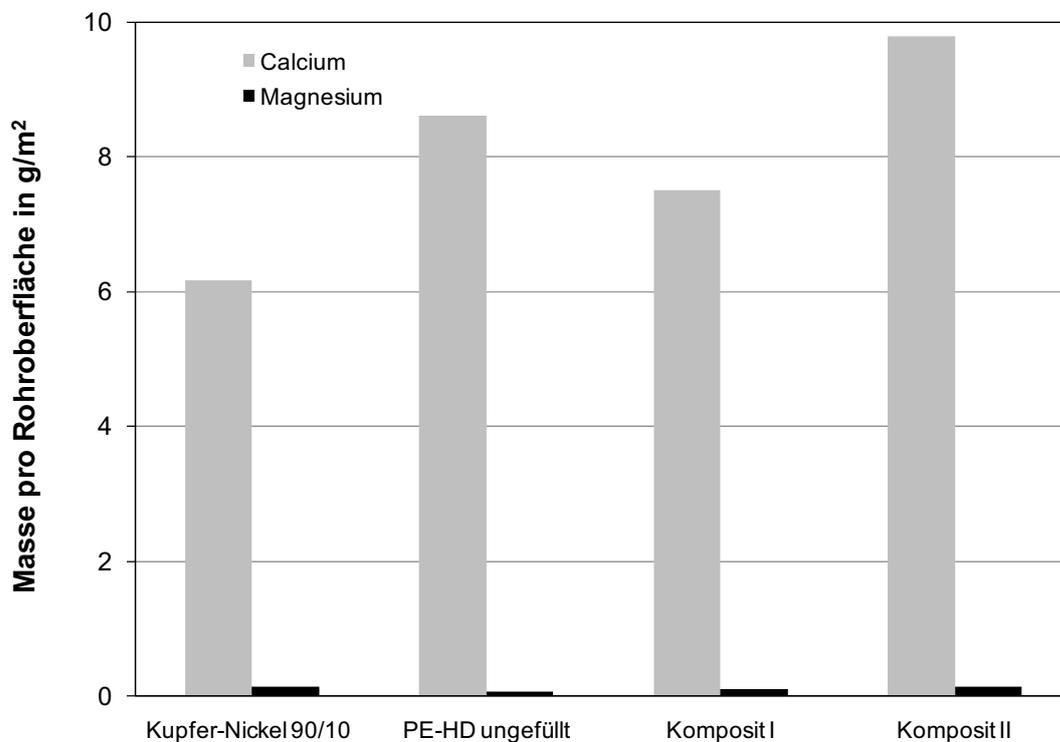
Auf der REM-Aufnahme des schwach belegten Bereichs (vgl. Bild 3.26, links) ist die unbelagte Rohroberfläche mit einzelnen Aragonit- und Brucitkristallen zu sehen. Der stark belegte Bereich ist dicht von Aragonitkristallen bedeckt. Vereinzelt ist auch hier die unbelagte Rohroberfläche zu erkennen.



**Bild 3.26:** REM-Aufnahmen des Belags auf den Rohren aus Komposit II nach einer Versuchsdauer von 58 h: 1-  $\text{CaCO}_3$ , 2-  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 4- unbelegte Rohroberfläche

**Calcium- und Magnesiumgehalt der Beläge**

Bild 3.27 zeigt die Ergebnisse der atomabsorptionsspektrometrischen Untersuchungen der auf den unterschiedlichen Rohrwerkstoffen abgelagerten Beläge bezüglich des darin enthaltenen Calciums und Magnesiums.



**Bild 3.27:** Calcium- und Magnesiumgehalte der Beläge auf den verschiedenen Rohrmaterialien

Bei allen verwendeten Rohrmaterialien ist die Calciummasse pro Einheit Rohroberfläche wesentlich - mindestens um das 50-fache - höher als die Magnesiummasse pro Rohroberfläche.

Wenngleich sowohl die Ca-Gehalte als auch die Mg-Gehalte bei den vier verwendeten Rohrmaterialien in derselben Größenordnung liegen, deuten die optischen Befunde (Abplatzen von Belägen) und die REM-Aufnahmen doch daraufhin, dass unter praktischen Randbedingungen auf polymeren Oberflächen deutlich geringere Beläge zu erwarten sind.

So kommt insbesondere bei schwachhaftenden Belägen der Betriebsdauer eine entscheidende Bedeutung zu. Die Netto-Belagbildungsrate wird als Differenz von Ablagerungsrate und Abtragsrate beschrieben. Dabei wird zwischen vier zeitlichen Verläufen des Foulingwiderstandes unterschieden [Mül00]:

- *Lineare Zunahme*  
Die Differenz zwischen Ablagerungsrate und Abtragsrate bleibt konstant. Dies liegt vor, wenn die Ablagerung so fest an der Heizfläche haftet, dass die Abtragsrate vernachlässigt werden kann.
- *Abnehmendes Foulingverhalten*  
Dieses liegt vor, wenn die Differenz zwischen Ablagerungsrate und Abtragsrate stetig abnimmt, jedoch erst nach unendlicher Zeit zu null wird. In der Praxis tritt dies auf, wenn die Abtragsrate vernachlässigt werden kann und die Auswirkung der Ablagerung den Ablagerungsvorgang schwächt.
- *Asymptotisches Verhalten*  
Bei diesem zeitlichen Verlauf sinkt die Differenz zwischen Ablagerungsrate und Abtragsrate stetig und wird nach endlicher Zeit zu null. Asymptotisches Verhalten wird beobachtet, wenn die Ablagerung nicht zu stabil ist.
- *Sägezahnverhalten*  
Dieses Verhalten tritt auf, wenn sich die Ablagerung bei Erreichen einer kritischen Schichtdicke oder nach Ablauf einer kritischen Verweilzeit an der Wärmeübertragungsfläche wieder ablöst und mit der Kernströmung weggetragen wird.

Die abplatzenden Beläge auf den polymeren Oberflächen deuten darauf hin, dass hier der zeitliche Verlauf des Foulingwiderstandes dem Sägezahnverhalten folgt, während Kristallisationsfouling auf metallischen Werkstoffen je nach Stoffsystem und Prozessbedingungen häufig dem linearen oder asymptotischen Foulingverhalten zugeordnet werden kann [Müll00]. Für die Quantität der Ca- und Mg-haltigen Beläge nach einer Versuchsdauer von 58 h bedeutet dies, dass die Ablagerungsmenge auf den Kupfer-Nickel-Rohren noch weiter ansteigen kann, während die Beläge auf den polymeren Oberflächen ihre kritische Schichtdicke bald erreichen und von der Strömung abgetragen werden. Diese Vermutung wird durch die Untersuchungsergebnisse der TU Kaiserslautern unterstützt (siehe Abschnitt 3.2.2.5).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Beläge auf metallischen und polymeren Rohroberflächen in ihrer Struktur und Zusammensetzung ähnlich sind, auf

den polymeren Oberflächen jedoch eine geringere Anhaftung, eine ungleichmäßigere Verteilung und eine ausgeprägte Brüchigkeit der Ablagerungen zu verzeichnen ist. Ursachen für diese Phänomene könnten in der großen Wärmedehnung und der Flexibilität der Polymere liegen. Es besteht Anlass zu der Vermutung, dass sich mit steigender Betriebsdauer deutliche Vorteile auf Seiten der Polymere ergeben werden. Daher sollte der Einfluss der Versuchsdauer auf die Quantität der Ca- und Mg-haltigen Beläge in Anschlussvorhaben unbedingt weitergehend untersucht werden.

### **3.2.1.5 Auslegung und apparative Gestaltung von Großanlagen (AP 1.4)**

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden die zuvor gewonnenen Erkenntnisse auf die apparatetechnische Gestaltung und die Auslegung von Großanlagen angewendet.

#### **Theoretische Betrachtung der veränderten Wärmeübertragung im Horizontalrohr-Verdampfer**

Um einen sinnvollen unteren Zielwert für die Wärmeleitfähigkeitserhöhung durch nanoskalige Füllstoffe zu ermitteln, wurde zunächst eine theoretische Betrachtung der durch den Einsatz von Heizflächen geringerer Wärmeleitfähigkeit veränderten Wärmeübertragung im Horizontalrohr-Verdampfer durchgeführt.

#### **Vergleich der Wärmedurchgangskoeffizienten bei metallischen und polymeren Wärmeübertragungsflächen**

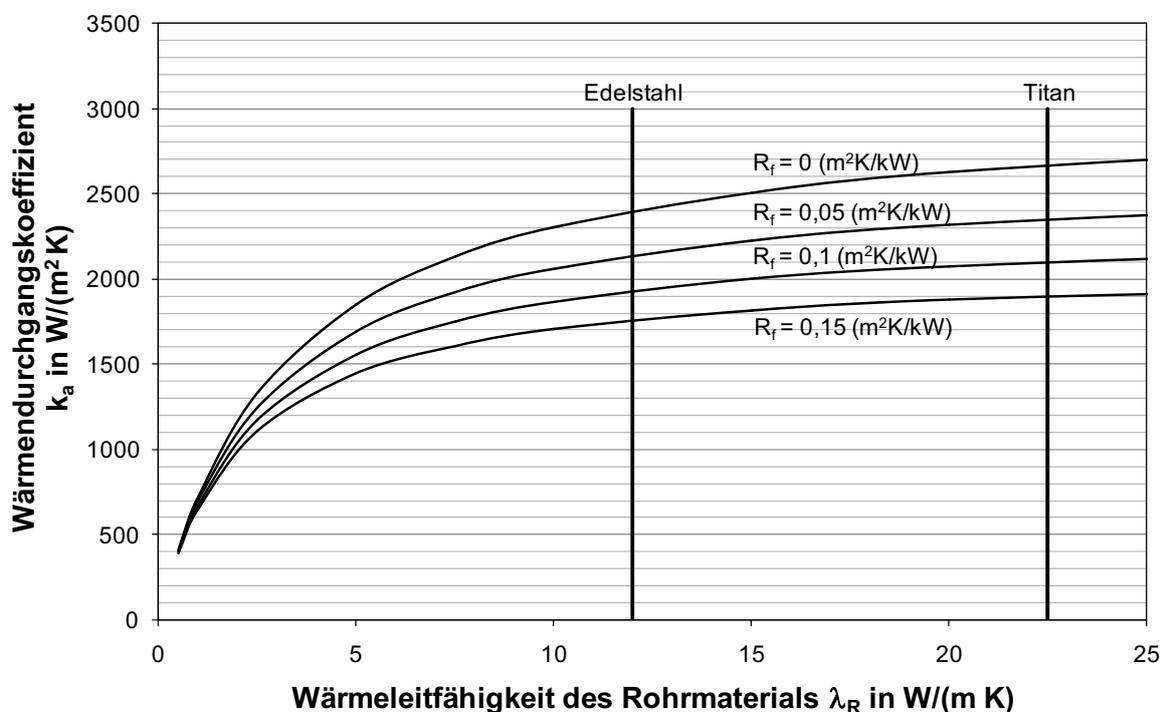
Um den Einfluss der reduzierten Wärmeleitfähigkeit bei Einsatz von Verdampferrohren auf Polymerbasis auf den Wärmedurchgangskoeffizienten von MED-Anlagen abschätzen zu können, wurden die in der ersten Stufe einer MED-Anlage auftretenden Wärmewiderstände mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.1.2 aufgeführten Gleichungen als Funktionen der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials berechnet. Die Berechnungen erfolgten unter der vereinfachenden Annahme, dass durch die in Abschnitt 3.2.1.3 beschriebenen Maßnahmen eine vollständige Benetzung und Berieselungsdichten wie bei metallischen Heizflächen möglich sind und dass im Rohr reine Filmkondensation und keine Tropfenkondensation auftritt. Die Vorwärmung des Meerwassers auf Siedetemperatur wurde hier zunächst nicht berücksichtigt. Typische Prozessparameter und Geometriedaten von MED-Anlagen wurden als Eingangsgrößen verwendet. Diese sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst und wurden für die Berechnungen, sofern nichts anderes vermerkt ist, als Referenzzustand festgelegt. Bedingt durch die Vorgabe von Dampfeintritts- und Austrittsgeschwindigkeit ergeben sich für die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten des Rohrmaterials unterschiedliche Rohrlängen.

Für Polymerwerkstoffe wurde aufgrund der geringeren Anhaftung der Beläge ein Foulingwiderstand von  $0,05 \text{ (m}^2 \text{ K)/kW}$  im Referenzfall angenommen, der damit deutlich unter den für MED-Anlagen typischen Werten zwischen  $0,1$  und  $0,15 \text{ (m}^2 \text{ K)/kW}$  liegt.

**Tabelle 3.9:** Eingangsgrößen für die Berechnung der Wärmedurchgangskoeffizienten

Heizdampf Temperatur	$t_{HD}$	°C	70
Verdampfungstemperatur	$t_{Ver}$	°C	64,4
Dampfeintrittsgeschwindigkeit	$w_D$	m/s	40
Dampfgeschwindigkeit am Rohrende	$w_{D,Ende}$	m/s	3
Dampfgehalt am Rohrende	$x_{Ende}$	%	6,6
Berieselungsdichte	$\Gamma$	kg/(m s)	0,06
Salzgehalt	$S$	g/kg	35
Foulingwiderstand	$R_f$	(m <sup>2</sup> K)/kW	0,05
Rohraußendurchmesser	$d_a$	mm	22
Wandstärke	$s$	mm	1

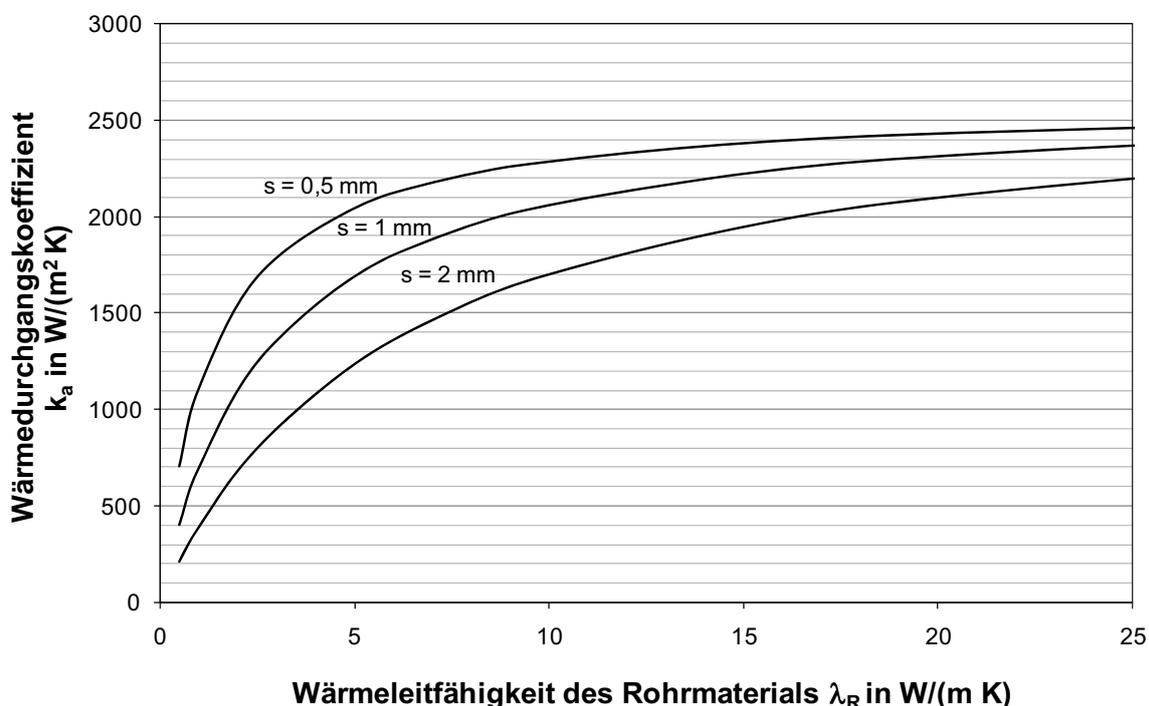
In Bild 3.28 ist der auf die Außenfläche bezogene Wärmedurchgangskoeffizient als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials für unterschiedliche Foulingwiderstände dargestellt. Die Kurvenverläufe sind stark degressiv und mit steigendem Foulingwiderstand kommt es allgemein zu einer Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizienten.

**Bild 3.28:** Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten im Horizontalrohr-Verdampfer von der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials für unterschiedliche Foulingwiderstände  $R_f$  im Referenzfall gemäß Tabelle 3.9

Wird aufgrund der erwarteten geringeren Anhaftung der Beläge für Polymer-Nanokomposite ein Foulingwiderstand von  $0,05 \text{ (m}^2 \text{ K)/kW}$  bei einer Wärmeleitfähigkeit von  $1 \text{ W/(m K)}$  angenommen, beträgt der Wärmedurchgangskoeffizient etwa  $700 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ . Bei einer Verzehnfachung der Wärmeleitfähigkeit auf  $10 \text{ W/(m K)}$  ist nur mit einer knappen Verdreifachung des Wärmedurchgangskoeffizienten auf etwa  $2100 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$  zu rechnen. Bei einer Verzwanzigfachung der thermischen Leitfähigkeit ist sogar nur von einer Erhöhung des k-Wertes um den Faktor 3,3 auszugehen.

Zum Vergleich sind die unter gleichen Prozessbedingungen mit Titan- und Edelstahlrohren erzielbaren Wärmedurchgangskoeffizienten in Bild 3.28 markiert. Für den Foulingwiderstand werden bei metallischen Wärmeübertragungsflächen erheblich größere Werte zwischen  $0,1 \text{ (m}^2 \text{ K)/kW}$  und  $0,15 \text{ (m}^2 \text{ K)/kW}$  angenommen. Unter der Annahme des Foulingwiderstandes von  $0,15 \text{ (m}^2 \text{ K)/kW}$  ergibt sich für Titanrohre ein k-Wert von etwa  $1800 \text{ W/(m}^2 \text{ K)}$ . Dies entspricht ungefähr dem Wärmedurchgangskoeffizienten, der mit Rohren aus Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen bei einer Wärmeleitfähigkeit von  $5,8 \text{ W/(m K)}$  unter der Voraussetzung eines um den Faktor 3 geringeren Foulingwiderstandes erreicht werden könnte.

Die Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten von der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials für verschiedene Wandstärken des Rohres ist in Bild 3.29 dargestellt. Hier ergeben sich wie oben stark degressive Kurvenverläufe.



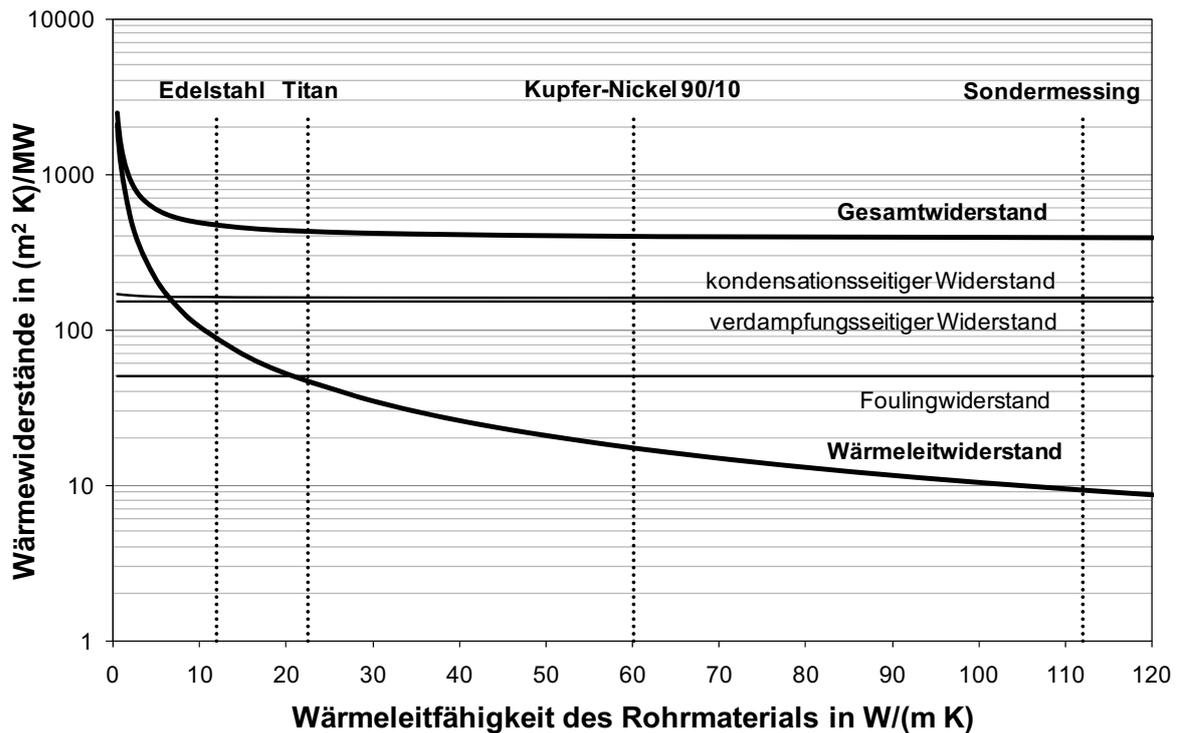
**Bild 3.29:** Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten im Horizontalrohr-Verdampfer von der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials für Wandstärken  $s$  im Referenzfall gemäß Tabelle 3.9

Darüber hinaus wird ersichtlich, dass der Wärmedurchgangskoeffizient durch die Rohrwandstärke wesentlich beeinflusst werden kann. Beispielsweise kann bei einer Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials von  $5 \text{ W}/(\text{m K})$  durch Halbierung der Wandstärke von 2 auf 1 mm eine Erhöhung des Wärmedurchgangskoeffizienten um circa 37 % erreicht werden. Bei weiterer Halbierung der Wandstärke auf 0,5 mm ist ebenfalls eine deutliche Erhöhung des k-Wertes zu verzeichnen, mit etwa 21 % ist diese jedoch weniger ausgeprägt.

Bild 3.30 zeigt die Zusammensetzung des bei der Verdampfung von Meerwasser im Horizontalrohr-Verdampfer auftretenden gesamten Wärmewiderstands als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials. Zum Vergleich sind die Wärmeleitfähigkeiten der in industriellen MED-Anlagen vorkommenden Werkstoffe Edelstahl, Titan, Kupfer-Nickel und Sondermessing markiert.

Während der Foulingwiderstand und der verdampfungsseitige Widerstand unabhängig von der Wärmeleitfähigkeit des Rohres sind, nehmen der kondensationsseitige Widerstand und der Wärmeleitungswiderstand und damit auch der Gesamtwiderstand mit steigender Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials ab. Beim kondensationsseitigen Widerstand ist dieser Effekt nur sehr schwach ausgeprägt.

Ab einer Wärmeleitfähigkeit von etwa  $7,5 \text{ W}/(\text{m K})$  ist der kondensationsseitige Widerstand größer als der durch Wärmeleitung und dominiert zusammen mit dem verdampfungsseitigen Widerstand den thermischen Gesamtwiderstand. Für sehr kleine Wärmeleitfähigkeiten unter  $5 \text{ W}/(\text{m K})$  ist der Gesamtwiderstand stark von der Wärmeleitfähigkeit abhängig und sinkt deutlich mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit. Der mit einer Wärmeleitfähigkeit des Rohrs von  $120 \text{ W}/(\text{m K})$  erzielbare Wärmedurchgangskoeffizient ist nur um etwa 16 % größer als der mit einer Wärmeleitfähigkeit von  $15 \text{ W}/(\text{m K})$ . Im Vergleich zu einer Wärmeleitfähigkeit von  $5 \text{ W}/(\text{m K})$  sind es gut 50 %. Wesentlich deutlicher fallen die Unterschiede bei Wärmeleitfähigkeiten im Bereich von  $1 \text{ W}/(\text{m K})$  aus; hier ist der Gesamtwiderstand circa 3,7-mal so hoch wie der bei  $120 \text{ W}/(\text{m K})$  und der zugehörige Wärmedurchgangskoeffizient beträgt in diesem Fall nur etwa  $700 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ . Wird die Wärmeleitfähigkeit von ungefülltem Polyethylen erhöhter Temperaturbeständigkeit, die bei Raumtemperatur  $0,42 \text{ W}/(\text{m K})$  beträgt, zugrunde gelegt, so ist der thermische Widerstand 7,5-mal höher, was gleichbedeutend mit einem k-Wert um  $350 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  ist. Im Vergleich dazu liegt der Wärmedurchgangskoeffizient bei Verwendung des in MED-Anlagen gängigsten Rohrwerkstoffs Kupfer-Nickel 90/10 und unter der Voraussetzung eines Foulingwiderstandes von  $0,15 (\text{m}^2 \text{ K})/\text{kW}$  bei etwa  $2000 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ .



**Bild 3.30:** Zusammensetzung des thermischen Gesamtwiderstandes im Horizontalrohr-Verdampfer als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials im Referenzfall gemäß Tabelle 3.9

Aus den obigen Betrachtungen erscheint für die anzustrebende Wärmeleitfähigkeit des Kompositmaterials zunächst ein unterer Zielwert von  $5 W/(m K)$  sinnvoll. Es ist zu beachten, dass die anzustrebende Wärmeleitfähigkeit des Komposits auch stark von den Kosten der Wärmeübertragungsfläche und des entsprechenden Verdampfermantels abhängt, d.h. bei niedrigen Kosten auch geringer sein kann und somit hier nicht abschließend festgelegt werden kann.

**Anwendung der Untersuchungsergebnisse auf die Auslegung von Großanlagen**

Die Effizienz von MED-Anlagen lässt sich unter anderem durch die Leistungsziffer Performance Ratio (PR) beschreiben. Dabei wird unter Multiplikation des erzeugten Destillatmassenstroms mit der Verdampfungsenthalpie  $r = 2326 kJ/kg$  der für die Destillaterzeugung benötigte Wärmestrom ins Verhältnis zum aufgewendeten Wärmestrom  $\dot{Q}_{HD}$  gesetzt, der vom kondensierenden Heizdampf in der ersten Verdampferstufe übertragen wird:

$$PR = \frac{\dot{m}_{Dest} \cdot 2326 \frac{kJ}{kg}}{\dot{Q}_{HD}} \tag{3.26}$$

Nach Gregorzewski [Gre95] kann die Leistungsziffer PR für MED-Anlagen ohne Brüdenverdichtung mit

$$PR \approx N^{0,9} \tag{3.27}$$

abgeschätzt werden, wobei die Anzahl der Stufen mit N bezeichnet wird. Die Leistungsziffer PR liegt somit für MED-Anlagen mit 4 bis 14 Stufen zwischen 3,5 und 11.

Unter der Annahme ungefähr gleicher Destillatproduktion in jeder Stufe und gleicher Fläche einer Stufe und des Endkondensators,

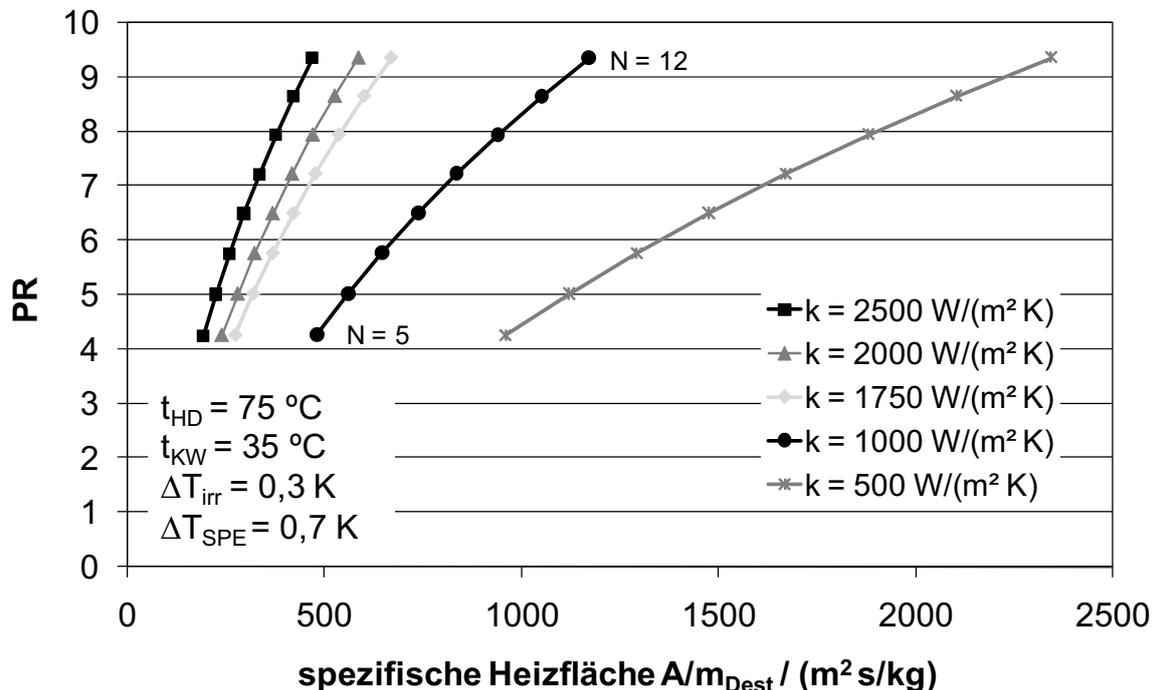
$$k \cdot A_{\text{ges}} = (N + 1) \cdot k \cdot A_{\text{Stufe}}, \quad (3.28)$$

ergibt sich der folgende vereinfachte Zusammenhang für den erzeugten Destillatmassenstrom:

$$\dot{m}_{\text{Dest}} = \frac{((T_{\text{HD}} - T_{\text{KW}}) - N \cdot (\Delta T_{\text{SPE}} + \Delta T_{\text{irr}})) \cdot N \cdot k \cdot A_{\text{ges}}}{(N + 1)^2 \cdot \Delta h_{\text{V}}}. \quad (3.29)$$

Darin wird durch  $\Delta T_{\text{SPE}}$  und  $\Delta T_{\text{irr}}$  die Reduzierung der treibenden Temperaturdifferenz durch Siedepunktserhöhung und Irreversibilitäten berücksichtigt.

Bild 3.31 zeigt den Performance Ratio als Funktion des spezifischen Heizflächenbedarfs bei Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen 500 W/(m<sup>2</sup> K) und 2500 W/(m<sup>2</sup> K) für typische Parameter des MED-Prozesses und Stufenanzahlen N zwischen 5 und 12. Die Leistungsziffer PR steigt demnach für alle Wärmedurchgangskoeffizienten mit wachsender Stufenzahl, gleichzeitig wächst der spezifische Heizflächenbedarf.



**Bild 3.31:** Zusammenhang zwischen der Leistungsziffer PR, dem spezifischen Heizflächenbedarf und dem Wärmedurchgangskoeffizienten

Dabei entspricht 500 W/(m<sup>2</sup> K) in etwa dem Wärmedurchgangskoeffizienten, der mit den Rohren aus den vom IFAM entwickelten Kompositmaterialien gemessen wurde, während bei Verwendung der Kupfer-Nickel-Rohre in der Technikumsanlage ein k-Wert von ca. 2000 W/(m<sup>2</sup> K) experimentell bestimmt wurde. Der Vergleich des

zugehörigen spezifischen Heizflächenbedarfs und der Leistungsziffern zeigt, dass der spezifische Heizflächenbedarf zum Erreichen derselben Leistungsziffer bei Verwendung der Kompositrohre für alle dargestellten Stufenzahlen auf rund das Vierfache steigt.

Bei Zugrundelegung des unteren Zielwerts von  $5 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  ergibt sich aus theoretischen Betrachtungen für die in Tabelle 3.9 zusammengefassten Parameter ein Wärmedurchgangskoeffizient von  $1710 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ , während unter Annahme desselben reduzierten Foulingwiderstandes  $R_f = 0,05 \text{ (m}^2 \text{ K/kW)}$  mit Kupfer-Nickel-Rohren  $2560 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$  erreicht würden. Dies würde lediglich einen um das 1,5-fache höheren Flächenbedarf bedeuten. Wird für die Kupfer-Nickel-Rohre ein Foulingwiderstand im gängigen Bereich angenommen, z.B.  $R_f = 0,15 \text{ (m}^2 \text{ K/kW)}$ , wäre nur noch eine Flächenvergrößerung um 19 % erforderlich.

Die zusätzlich erforderliche Wärmeübertragungsfläche verlangt eine Anpassung der Rohrbündeldimensionen. Die Horizontalrohr-Verdampfer in MED-Anlagen werden üblicherweise als Rechteckrohrbündel mit versetzter Anordnung der Rohre ausgeführt. Die Dimensionen eines Rechteckbündels lassen sich durch die Anzahl parallel berieselter Rohre  $n_H$ , die Anzahl vertikaler Rohrreihen  $n_V$ , die Rohrlänge  $L$  und durch die Anordnung der Rohre zueinander eindeutig beschreiben [Gre95].

Die erforderliche Wärmeübertragungsfläche  $A_{\text{Stufe}}$  einer Verdampferstufe beträgt

$$A_{\text{Stufe}} = n_H \cdot n_V \cdot L \cdot \pi \cdot d_a = \frac{\dot{m}_{\text{Dest}} \cdot \Delta h_V}{N \cdot k_a \cdot \Delta T_{\text{Stufe}}} \quad (3.30)$$

Der Strömungsquerschnitt für den zu kondensierenden Dampf ergibt sich zu

$$n_H \cdot n_V \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_i^2 = \frac{\dot{m}_D \cdot (1 - x_{\text{Ende}})}{N \cdot w_D \cdot \rho_D} \quad (3.31)$$

und die Gesamtlänge parallel berieselter Rohre beträgt

$$n_H \cdot L = \frac{1}{N} \cdot \frac{\dot{m}_F - \dot{m}_{\text{Dest}}}{2 \cdot \Gamma_{\text{unten}}} \quad (3.32)$$

Darin bezeichnet  $\dot{m}_F$  den Speisewassermassenstrom und  $\Gamma_{\text{unten}}$  die Berieselungsdichte auf den untersten Rohren.

Mit den Gleichungen (3.30) und (3.31) ergibt sich die Länge des Rohrbündels zu

$$L = \frac{\dot{m}_{\text{Dest}} \cdot \Delta h_V \cdot w_D \cdot \rho_D \cdot d_i^2}{4 \cdot \dot{m}_D \cdot k_a \cdot \Delta T_{\text{Stufe}} \cdot d_a \cdot (1 - x_{\text{Ende}})} \quad (3.33)$$

Aus den Gleichungen (3.32) und (3.33) folgt die Anzahl paralleler Rohre zu

$$n_H = \frac{1}{N} \cdot \frac{2 \cdot \left( \frac{\dot{m}_F}{\dot{m}_{\text{Dest}}} - 1 \right) \cdot \dot{m}_D \cdot k_a \cdot \Delta T_{\text{Stufe}} \cdot d_a \cdot (1 - x_{\text{Ende}})}{\Delta h_V \cdot w_D \cdot \rho_D \cdot d_i^2 \cdot \Gamma_{\text{unten}}} \quad (3.34)$$

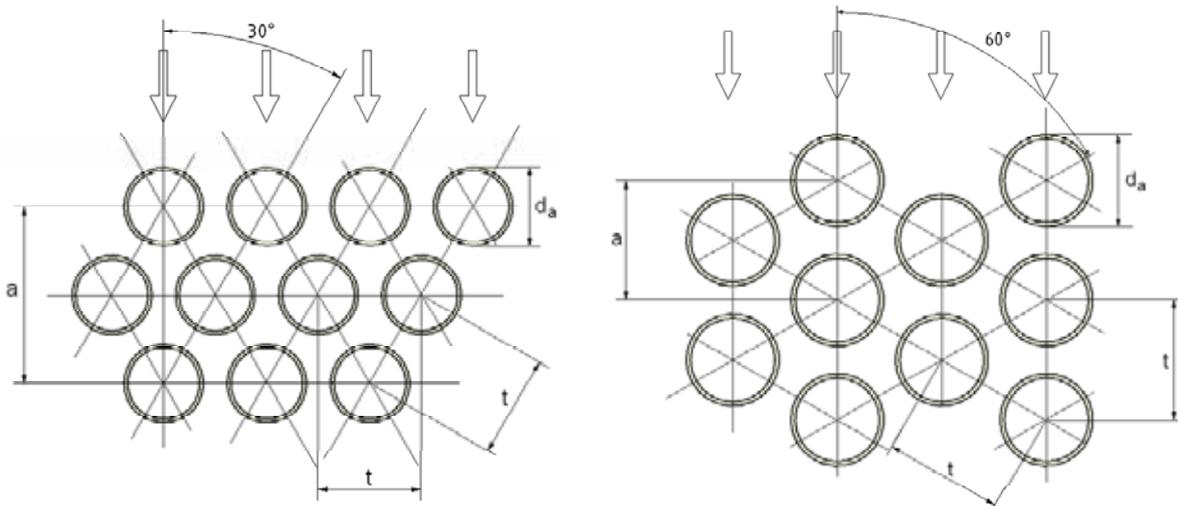
Die Gleichungen (3.31) und (3.34) liefern die Anzahl der vertikalen Rohrreihen:

$$n_V = \frac{2 \cdot \Delta h_V \cdot \Gamma_{\text{unten}}}{\pi \cdot \left( \frac{\dot{m}_F}{\dot{m}_{\text{Dest}}} - 1 \right) \cdot k_a \cdot \Delta T_{\text{Stufe}} \cdot d_a} \quad (3.35)$$

Die aus der Anzahl der Rohrreihen in horizontaler und vertikaler Richtung folgende Breite  $B$  und Höhe  $H$  des Rohrbündels richtet sich nach der verwendeten

Rohrteilung. Die Rohrbündel von MED-Anlagen werden typischerweise mit 30°- oder 60°-Dreiecksteilung ausgeführt (vgl. Bild 3.32). Für die Teilung  $t$  gilt dabei gewöhnlich

$$t = 1,3 - 1,5 \cdot d_a \quad (3.36)$$



**Bild 3.32:** 30°-Dreiecksteilung (links) und 60°-Dreiecksteilung (rechts)

Tabelle 3.10 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Abhängigkeiten zwischen verschiedenen Auslegungsgrößen von MED-Anlagen und der Rohrbündelgeometrie. Die Abhängigkeiten gelten unter der Voraussetzung, dass nur eine Größe variiert wird.

**Tabelle 3.10:** Proportionalitäten zwischen Auslegungsgrößen und Rohrbündelgeometrie für MED-Anlagen mit Parallelspeisung [nach Gre95]

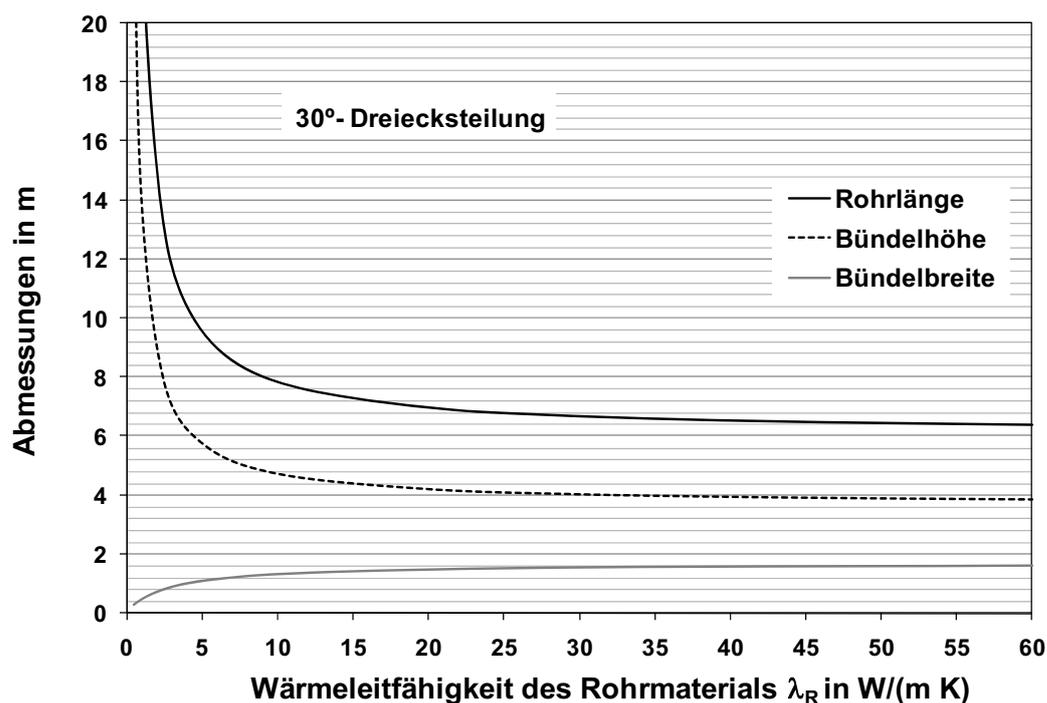
	$\dot{m}_{Dest}$	$\frac{\dot{m}_F}{\dot{m}_{Dest}}$	$N$	$\Delta T_{Stufe}$	$\Gamma$	$w_{Dampf}$	$d$
<b>H</b>	-	$\left(\frac{\dot{m}_F}{\dot{m}_{Dest}} - 1\right)^{-1}$	-	$\Delta T_{Stufe}^{-1}$	$\Gamma$	-	$d^{-1}$
<b>L</b>	-	-	-	$\Delta T_{Stufe}^{-1}$	-	$w_{Dampf}$	$d$
<b>B</b>	$\dot{m}_{Dest}$	$\left(\frac{\dot{m}_F}{\dot{m}_{Dest}} - 1\right)$	$N^{-1}$	$\Delta T_{Stufe}$	$\Gamma^{-1}$	$w_{Dampf}^{-1}$	$d^{-1}$
<b><math>n_{Rohre}</math></b>	$\dot{m}_{Dest}$	-	$N^{-1}$	-	-	$w_{Dampf}^{-1}$	$d^{-2}$

Im Folgenden wird dargestellt, wie sich eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit der Verdampferrohre auf die Rohrbündelgeometrie auswirkt. Den Simulationen wurden die Prozess- und Geometrieparameter aus Tabelle 3.9 zugrunde gelegt. Für die

Berechnungen wurde die Teilung  $t = 1,4 \cdot d_a$  angenommen. Außerdem erfolgten die Simulationen unter der Voraussetzung, dass mit allen Rohr-Wärmeleitfähigkeiten der gleiche Destillatmassenstrom produziert wird.

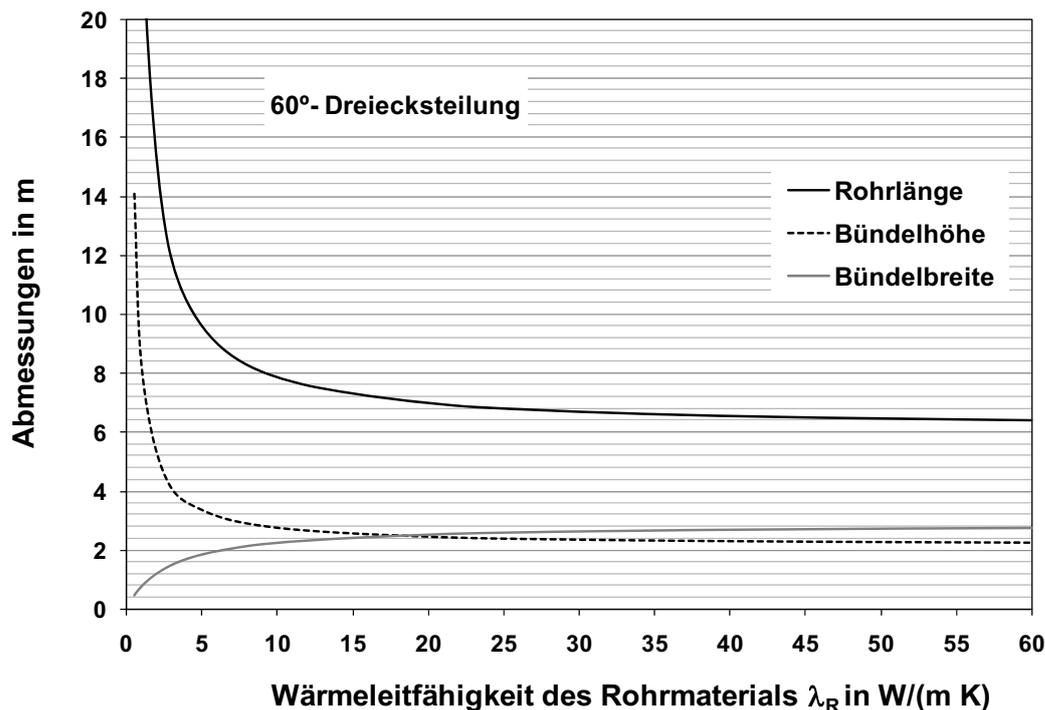
Die Bündelhöhe  $H$ , die Bündelbreite  $B$  und die Rohrlänge  $L$  sind in den Bildern 3.33 und 3.34 als Funktionen der Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials aufgetragen. Dabei ergibt sich der in Bild 3.33 dargestellte Verlauf für 30°-Dreiecksteilungen und der Verlauf in Bild 3.34 für 60°-Dreiecksteilungen. Die Veränderung der Rohrlänge ist für beide Anordnungen gleich. Bei kleinen Wärmeleitfähigkeiten sind wesentlich größere Rohrlängen erforderlich als bei großen Wärmeleitfähigkeiten. So ergibt sich bei 1 W/(m K) eine Rohrlänge von ca. 23,4 m, während es bei 5 W/(m K) etwa 9,6 m und bei 60 W/(m K) nur noch 6,4 m sind. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass bei geringeren Wärmeleitfähigkeiten eine größere Kondensationsstrecke erforderlich ist, um den Dampf auf den Rohrrinnenseiten zu kondensieren.

Im Hinblick auf Höhe und Breite unterscheiden sich die beiden Teilungsvarianten. Während Höhe und Breite bei der 60°-Dreiecksteilung für Wärmeleitfähigkeiten metallischer Werkstoffe (ab 10 W/(m K)) in derselben Größenordnung liegen, unterscheiden sich diese Dimensionen bei der 30°-Dreiecksteilung in diesem Bereich der Wärmeleitfähigkeit erheblich. So übersteigt hier die Bündelhöhe die Bündelbreite um mehr als das Doppelte.



**Bild 3.33:** Abmessungen eines Rechteckbündels einer MED-Stufe mit 30°-Dreiecksteilung für die in Tabelle 3.9 aufgeführten Prozessparameter

Bei der derzeitigen Wärmeleitfähigkeit der Komposite von circa 1 W/(m K) stehen Länge, Höhe und Breite im Falle der 30°-Teilung etwa im Verhältnis 50:30:1 und im Falle der 60°-Teilung im Verhältnis 30:10:1. Beim unteren Zielwert von 5 W/(m K) liegt das Verhältnis für die 30°-Teilung bei 9:5:1 und für die 60°-Teilung bei 5:2:1. Bei der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer-Nickel 90/10 ergibt sich für die 30°-Teilung ein Verhältnis von etwa 4:2:1 und für die 60°-Teilung von etwa 2:1:1.



**Bild 3.34:** Abmessungen eines Rechteckbündels einer MED-Stufe mit 60°-Dreiecksteilung für die in Tabelle 3.9 aufgeführten Prozessparameter

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Rohrbündel mit sinkender Wärmeleitfähigkeit der Verdampferrohre länger werden. Außerdem steigt gleichzeitig die Höhe der Rohrbündel, während die Breite abnimmt. Somit ergeben sich lange und schmale Rohrbündel.

Eine weitere veränderbare Abmessung ist der Rohrdurchmesser. Dieser beeinflusst im Wesentlichen die Druckverluste im Rohr sowie die Abmessungen von Rohrbündel und Mantelraum. Im Projektverlauf wurden ausschließlich Rohrdurchmesser im MED-typischen Bereich (19 -32 mm, vgl. Abschnitt 2.2.2) untersucht.

Für metallische Werkstoffe gilt es als günstig, lange und schmale Rohrbündel anzustreben, da Rohrböden und die zugehörigen Bohrungen mit hohen Investitionskosten verbunden sind. Darüber hinaus ergeben sich kleinere Dimensionen für den Mantelraum, was wiederum geringere Wandstärken, weniger Versteifungen und eine höhere Beulsteifigkeit des Mantels nach sich zieht. Außerdem steigen mit wachsender Anzahl der parallel berieselten Rohrreihen, d.h. zunehmender Breite des Rohrbündels, die durch den im Mantelraum strömenden Dampf bedingten Druckverluste.

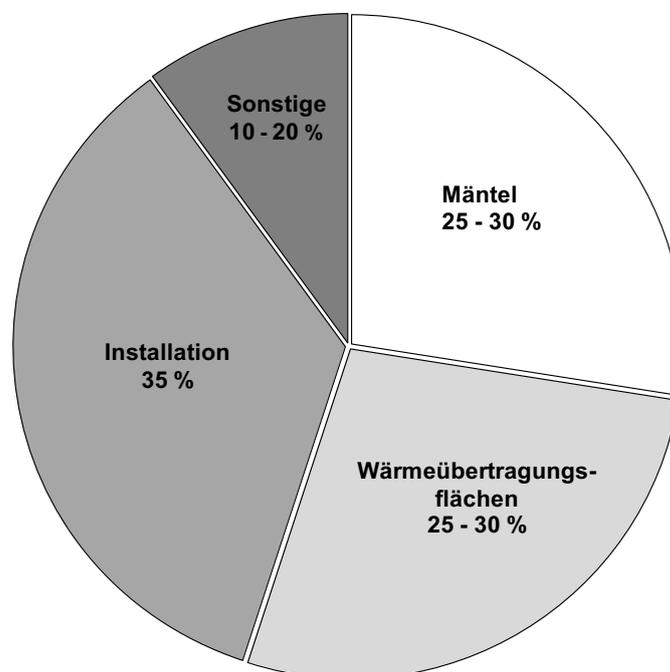
Lange Rohre sind jedoch gerade bei Einsatz polymerer Materialien wegen der geringen mechanischen Festigkeit problematisch. Ein Durchbiegen der Rohre muss durch konstruktive Maßnahmen unbedingt vermieden werden. Andernfalls kommt es an der tiefsten Stelle zur Ansammlung von Kondensat und dadurch bedingt zu einer massiven Verschlechterung des Wärmeübergangs. Daher muss die Anzahl der Stützplatten, die bei metallischen Verdampferrohren typischerweise stets nach 0,6 - 1 m eingesetzt werden, deutlich erhöht werden.

Darüber hinaus kann die Befestigung der Rohre in den Rohrböden nicht von MED-Stufen mit metallischen Heizflächen übernommen werden, bei denen die Rohre üblicherweise eingewalzt oder verschweißt werden. Aufgrund der Längendehnung müssen die polymerbasierten Rohre mit Gummimuffen oder Hülsen in den Rohrböden befestigt werden. Gummimuffen und Hülsen werden auch bei Metallrohren schon erfolgreich in der Praxis eingesetzt, was durch Vertreter des Projektbegleitenden Ausschusses [Gre09, Wan09] durch Beispiele bestätigt wurde. Bei den Kunststoff-Wärmeübertragern der Firma Calorplast, die ebenfalls im Projektbegleitenden Ausschuss vertreten ist, werden die Rohre und Rohrböden aus demselben Material gefertigt und miteinander verschweißt [Cal04]. Diese Befestigungsweise empfiehlt sich wegen der großen Rohrlängen jedoch nicht für MED-Anlagen.

### 3.2.1.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (AP 1.5)

In diesem Abschnitt wird die von der Universität Bremen in Zusammenarbeit mit dem IFAM durchgeführte abschätzende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung zu den rohrförmigen Wärmeübertragungsflächen aus Kompositmaterialien beschrieben. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zum Platten-Fallfilmverdampfer mit dünnen Polymerfolien sind in Abschnitt 3.2.2.6 zu finden.

Die Kosten für die Wärmeübertragungsflächen haben einen großen Anteil an den Investitionskosten von MED-Anlagen (vgl. Bild 3.35).



**Bild 3.35:** Aufteilung der Investitionskosten thermischer Entsalzungsanlagen (nach [Sch07a])

Zu den Wärmeübertragungsflächen von MED-Anlagen zählen neben den Flächen in Verdampferstufen auch diejenigen in Vorwärmern und im Endkondensator. Weiterhin sind die Mäntel zu berücksichtigen, die auch von der Größe des Rohrbündels

abhängen. In den Installationskosten sind die Kosten für die Errichtung der Entsalzungsstufen und der Rohrleitungen sowie für die Installation der Elektrik und der Mess- und Regelungstechnik enthalten. Die in Bild 3.35 dargestellten sonstigen Kosten beinhalten die Kosten für die Meerwasserfassung und sonstige Infrastruktur [Sch07a]

Bei Annahme einer Compoundierung im industriellen Umfang wird eine deutliche Verringerung der Materialkosten für die Komposite, insbesondere für die Füllstoffe, erwartet und dementsprechend wurden Preisinformationen zu Abnahmemengen der Ausgangsstoffe im Tonnenmaßstab eingeholt. Die entsprechenden Daten und die resultierenden Materialkosten für die beiden verschiedenen Kompositmaterialien sind in Tabelle 3.11 zusammengestellt.

**Tabelle 3.11:** Abschätzung der Materialkosten für die Komposite I und II

Werkstoff	Preis * [€/kg]	Dichte ** [kg/m <sup>3</sup> ]	Anteil am Komposit [wt %]	
			I	II
PE-RT	1,45	0,941	50,9	49,8
Graphit	32,50	1,65	49,1	38,7
Ruß	1,91	1,8	0	11,5
Kompositpreis [€/kg]			16,70	13,52

\*Händlerinformationen, \*\* Herstellerangaben

Eine erste Betrachtung der Herstellungs- und Verarbeitungskosten wurde mit Hilfe der im Projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Firma Babcock Borsig Service GmbH durchgeführt (vgl. Tabelle 3.12).

**Tabelle 3.12:** Übersicht über verschiedene Rohrpreise

Material	Preis [€/kg Rohr]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Wandstärke [mm]	Außendurchmesser [mm]	Preis [€/m Rohr]
Titan Grade 2	24 [Beh09]	4500	0,5	25	4,1
Kupfer-Nickel 90/10	10 [Beh09]	8800	0,7	25	4,70
Aluminium brass	5 [Beh09]	8350	0,7	25	2,2
Edelstahl 1.4565	7,5 [Beh09]	8000	0,3	25	1,40
PE-RT + 35 vol% Graphit	71,6 [Bro09]	1275	1	25	6,9

Demnach liegen die Kosten pro Wärmeübertragungsfläche aus dem Komposit aus PE-RT und 35 vol% Graphit in einer ähnlichen Größenordnung wie für die am häufigsten eingesetzten Verdampferrohre aus Titan und Kupfer-Nickel 90/10. Durch weitere Optimierung der Kompositzusammensetzung und der Fertigungsprozesse könnten die Kosten für die Kompositrohre erheblich gesenkt werden.

Bei den aktuellen Preisen für die Metallrohre gilt es zu beachten, dass die Metallpreise auf dem Weltmarkt bedingt durch die Wirtschafts- und Finanzkrise derzeit wieder auf einem niedrigen Niveau sind. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese bei wirtschaftlichem Aufschwung wieder deutlich ansteigen. So ergeben sich beim Vergleich mit dem Preis für Titan-Rohre aus dem Jahr 2006 von etwa 50 €/kg [Gre06] selbst für die noch nicht weiter optimierten Kompositrohre aus PE-RT mit 35 vol% Graphit geringere Kosten pro Wärmeübertragungsfläche. Zu Zeiten stark ansteigender Materialpreise und langer Lieferzeiten werden häufig Preisgleitklauseln vereinbart, sodass die zu zahlenden Rohrpreise bei Lieferung ungewiss sind. Im Jahr 2006 wurde beispielsweise die Angebotskalkulation für Entsalzungsanlagen auf der Basis von 100 Euro/kg für Titanrohe (vgl. Tabelle 3.12) durchgeführt [Gre06].

Zusammenfassend lässt sich prognostizieren, dass die Kosten pro m<sup>2</sup> Wärmeübertragungsfläche aus Kompositmaterial nach Optimierung der Komposite und der Verarbeitung und bei Wiederanstieg der Metallpreise deutlich unter die Kosten für die metallischen Wärmeübertragungsflächen fallen werden. Eine abschließende wirtschaftliche Beurteilung kann, insbesondere nach Diskussion mit dem Projektbegleitenden Ausschuss, erst erfolgen, wenn die für die Rohrherstellung benötigten Prozessparameter klarer eingegrenzt werden können. Hierzu sind weitere Musterabformungen und Optimierungen von Nöten, welche im Rahmen eines zu beantragenden Anschlussprojektes durchgeführt werden sollen.

### **3.2.2 Wärmetechnische und fluiddynamische Untersuchungen an Plattenwärmeübertragern**

Am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der TU Kaiserslautern wurde ein neuartiger Platten-Fallfilmverdampfer mit dünnen Polymerfolien entwickelt und in einer eigens aufgebauten Versuchsanlage wärmetechnisch untersucht. An weiteren Versuchsanlagen wurden die Fluiddynamik, das Zeitstandverhalten und die Belagbildung näher betrachtet. Weiterhin wurden CFD-Simulationen der Rieselfilmströmung unter Berücksichtigung der Wärmeübertragung durchgeführt. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse wurden für die apparative Gestaltung und Auslegung von Großanlagen genutzt. Abschätzende Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen wurden durchgeführt.

#### **3.2.2.1 Aufbau einer Versuchsanlage (AP 2.1)**

Ziel: Aufbau einer Versuchsanlage mit einem neuartigen Wärmeübertrager, der aus parallel angeordneten Polymerfolien besteht, die in einem Rahmen eingespannt sind und mit Spacern gestützt werden.

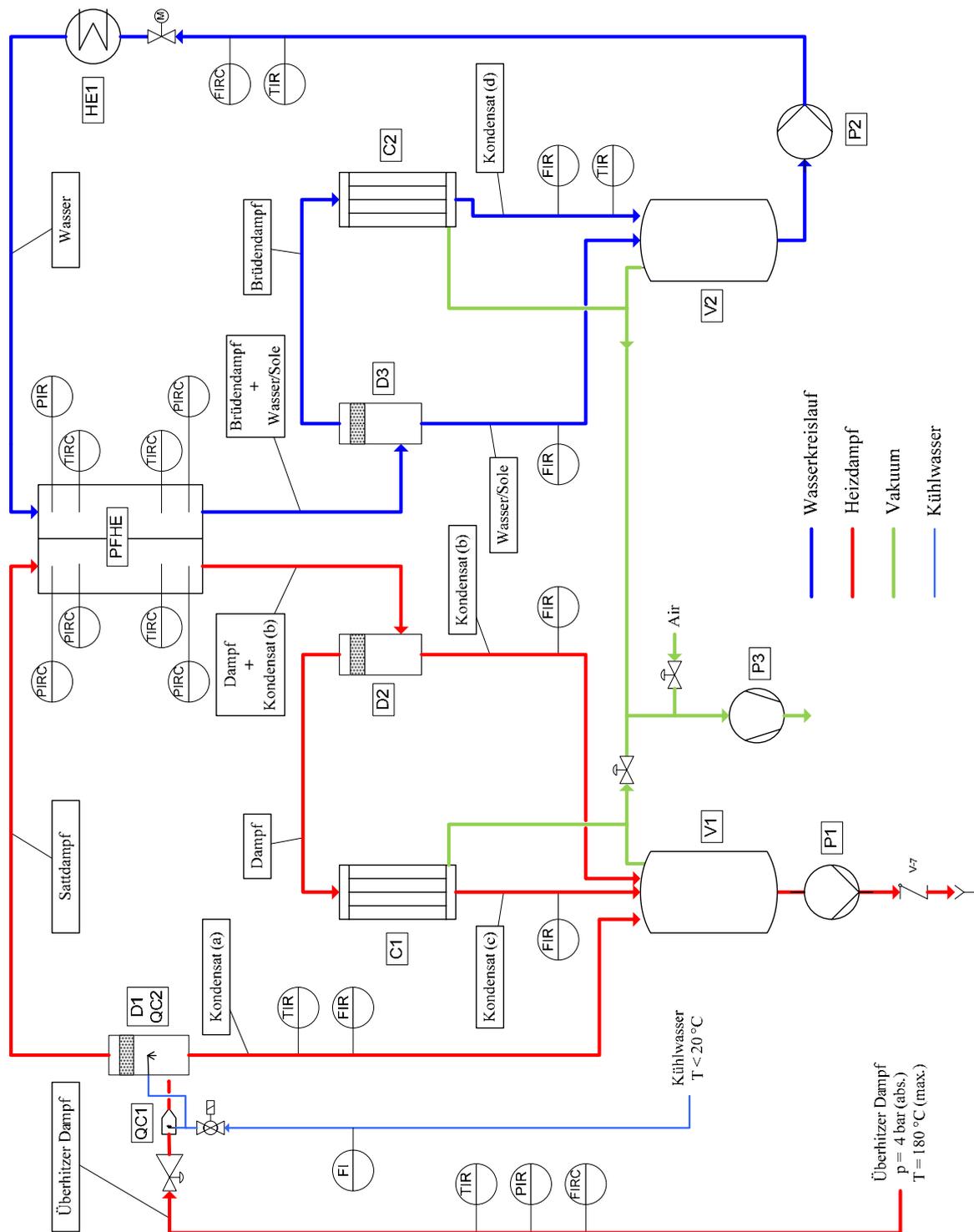
Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurde eine geeignete Versuchsanlage zur wärmetechnischen Untersuchung des neu entwickelten Platten-Fallfilmverdampfers geplant, ausgelegt, gebaut und in Betrieb genommen. Die Anlage ermöglicht eine vollständige Bilanzierung der Massen- und Energieströme.

Zudem wurde ein geeigneter Wärmeübertrager, der als Platten-Fallfilmverdampfer ausgeführt ist, konzipiert und gefertigt. Die Anlage und der Wärmeübertrager werden nachfolgend beschrieben.

### **Anlagenplanung**

#### **Anlagenkonzept Dampf**

Die zur Verdampfung notwendige Energie wird durch extern erzeugten Heizdampf bereit gestellt. Im Bild 3.36 ist ein vereinfachtes R+I-Fließschema dargestellt. Zunächst wird der überhitzte Heizdampf (rote Linie) entspannt und mit Kühlwasser gequenchet, so dass er am Wärmeübertragereintritt als Sattdampf vorliegt. Im Plattenwärmeübertrager (PFHE) kondensiert der Heizdampf und die dabei freiwerdende latente Wärme wird an das Meerwasser übertragen. Temperatur und Druck werden gemessen und die Daten werden gespeichert. Die Trennung von Kondensat und nicht kondensiertem Heizdampf („Überschussdampf“) erfolgt im Abscheider (D2) mit Hilfe eines Drahtgestrickflüssigkeitsabscheiders (Demister). Anschließend wird der den Abscheider verlassende „Überschussdampf“ im Rohrbündelkondensator (C1) kondensiert. Die Kondensatvolumenströme werden zum Zwecke der Bilanzierung mit Ultraschalldurchflussmessern erfasst. Das Kondensat selbst wird in einer Vorlage aufgefangen, aus dem es periodisch abgepumpt wird. Das Vakuum wird mit Hilfe einer Flüssigkeitsringvakuumpumpe erzeugt. Der Druck im System wird über ein Falschluffventil geregelt.



**Bild 3.36:** Fließschema der Platten-Fallfilmverdampferanlage mit Polymerfolien

### **Anlagenkonzept Meerwasser**

Das Meerwasser auf der Verdampferseite wird ausgehend vom Vorlagebehälter (V2) durch eine vertikale Kreiselpumpe (nachfolgend als Umwälzpumpe P2 bezeichnet) im Kreislauf gepumpt (Bild 3.36). Der volumetrische Zulauf zum Plattenwärmeübertrager wird mit einem magnetisch-induktiven Durchflussmesser gemessen und mit einem Proportionalventil über eine Drosselregelung geregelt. In einem Rohrbündelwärmeübertrager (HE1) kann der Meerwasser-Feedstrom mit Heißdampf als Wärmeträger bei Bedarf bis auf Siedetemperatur erhitzt werden. Im Plattenwärmeübertrager (PFHE) werden der Druck und die Temperatur des Meerwassers gemessen. Das nicht verdampfte Meerwasser und der Brühdampf gelangen anschließend in einen Drahtgestrickabscheider (D3) und werden dort getrennt. Nachgeschaltet ist ein magnetisch-induktiver Durchflussmesser, welcher den Volumenstrom des unverdampften Meerwassers misst, bevor es in den Vorlagebehälter (V2) gelangt. Der Brühdampf wird in einem Rohrbündelkondensator (C2) niedergeschlagen und der Kondensatvolumenstrom wird mit einem Ultraschalldurchflussmesser gemessen. Das Kondensat fließt über den Vorlagebehälter (V2) wieder zurück in den Meerwasserkreislauf. Wie bei dem Anlagenkonzept Dampf wird das Vakuum auch hier mit Hilfe einer Flüssigkeitsringvakuumpumpe erzeugt sowie der Druck im System über ein Falschluffventil geregelt.

### **Auslegung**

Die Festigkeitsberechnungen der Apparate erfolgten für Betriebsbedingungen bei 70 °C, der überwiegenden Versuchstemperatur, und einem Differenzdruck von 1 bar. Für die thermisch-verfahrenstechnische Auslegung zur Dimensionierung der Rohrleitungen, Ventile und Pumpen wurde die Software MathCAD eingesetzt (siehe auch Abschnitt 3.2.2.6). Der Auslegung liegen die in der Tabelle 3.13 aufgeführten Daten zugrunde.

Die Flüssigkeitsbelastung (Berieselungsdichte) einer Polymerfolie ergibt sich zu

$$\Gamma = \frac{\dot{m}}{b} \quad (3.37)$$

mit dem Flüssigkeitsmassenstrom  $\dot{m}$  auf der Folie und der Breite  $b$  der Folie.

Die Massen- und Volumenströme werden größer, je besser der Wärmedurchgang ist. Dies stellt für die verfahrenstechnische Auslegung den worst case dar. Aufgrund dessen wurde für die Auslegung die Wandstärke der Polymerfolie sehr dünn gewählt und eine (für Kunststoffe) gute Wärmeleitfähigkeit angenommen.

**Tabelle 3.13:** Auslegungsdaten

Länge der Wärmeübertragungsfläche eines Elements	$l = 1 \text{ m}$
Breite der Wärmeübertragungsfläche eines Elements	$b = 0,5 \text{ m}$
Anzahl der Wärmeübertragungsflächen	$n = 5$
Gesamtwärmeübertragungsfläche des Plattenwärmeübertragers	$A = 2,5 \text{ m}^2$
Dicke der Wärmeübertragungsfläche (Folie)	$s = 12 \text{ }\mu\text{m}$
Wärmeleitfähigkeit der Wärmeübertragungsfläche	$\lambda = 0,5 \text{ W/(m K)}$
Flüssigkeitsbelastung $\Gamma$	$\Gamma = 0,27 \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$
Temperatur Dampf	$\vartheta_{\text{HD}} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatur Meerwasser	$\vartheta_{\text{MW}} = 67 \text{ }^\circ\text{C}$
Druck Dampf	$p_{\text{V}} = 3,0 \cdot 10^4 \text{ Pa (abs.)}$
Druck Meerwasser	$p_{\text{MW}} = 2,6 \cdot 10^4 \text{ Pa (abs.)}$

Daraus ergeben sich unter Annahme der in Abschnitt 3.2.2.6 aufgeführten Vereinfachungen die in Tabelle 3.14 aufgeführten Prozessgrößen für die Auslegungsrechnung.

**Tabelle 3.14:** Ergebnisse Auslegungsrechnung (Auszug)

Wärmestrom	28,1 kW
Massenstrom Brüdendampf	43,4 kg/h
Massenanteil Brüdendampf (verdampftes Meerwasser)	1,8 %
Wärmeleitung ( $\lambda/s$ )	42,7 kW/(m <sup>2</sup> K)
Wärmeübergangskoeffizient Kondensation	10,3 kW/(m <sup>2</sup> K)
Wärmeübergangskoeffizient Verdampfung	6,9 kW/(m <sup>2</sup> K)
Wärmedurchgangskoeffizient	3,7 kW/(m <sup>2</sup> K)

Der Wärmedurchgangskoeffizient  $k$  wird bei ebenen Flächen mit Verdampfung und Kondensation wie folgt berechnet; Fouling wird vernachlässigt:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{C}}} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_{\text{E}}}} \quad (3.38)$$

Die Bestimmung der modifizierten Nußelt-Zahlen für Verdampfung  $Nu'_E$  und Kondensation  $Nu'_C$  erfolgte mit den folgenden Gleichungen [Bil81, Sch80, VDI91]:

$$Nu'_{E, \text{lam}} = 0,9 \cdot Re^{\frac{1}{3}}, \quad (3.39)$$

$$Nu'_{E, \text{turb}} = \left( 0,152 - \frac{0,778}{Pr + 5,47} \right) Re^{0,231}, \quad (3.40)$$

$$Nu'_E = \sqrt{Nu'_{E, \text{lam}}{}^2 + Nu'_{E, \text{turb}}{}^2}, \quad (3.41)$$

$$Nu'_C = 0,925 \cdot \left( \frac{1 - \frac{\rho_V}{\rho_L}}{Re} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.42)$$

Aufgrund der gewählten Foliendicke (12  $\mu\text{m}$ ) und der für Kunststoffe hohen Wärmeleitfähigkeit von 0,5 W/(m K) stellt die Wärmeleitung keinen nennenswerten Wärmetransportwiderstand dar. Dass der Wärmedurchgangskoeffizient recht hoch erscheint, ist auf die getroffenen Annahmen (siehe Kapitel 3.2.2.6) zurückzuführen. Mit Blick auf die thermisch-mechanische Auslegung ist dann gewährleistet, dass ein breites Spektrum an Betriebszuständen angefahren werden kann. Die Simulationsrechnungen im Abschnitt 3.2.2.6 wurden dagegen mit konservativeren Basisdaten durchgeführt. Die Messinstrumente und Anlagenkomponenten wurden basierend auf den Ergebnissen dieser Auslegungsrechnung ausgewählt. Um die Option offen zu halten, die Versuchsanlage künftig auch bei niedrigeren Temperaturen und Drücken und damit bei größeren Volumenströmen betreiben zu können, wurden die Abscheider und Rohrleitungen großzügig dimensioniert.

### **Anlagenkomponenten**

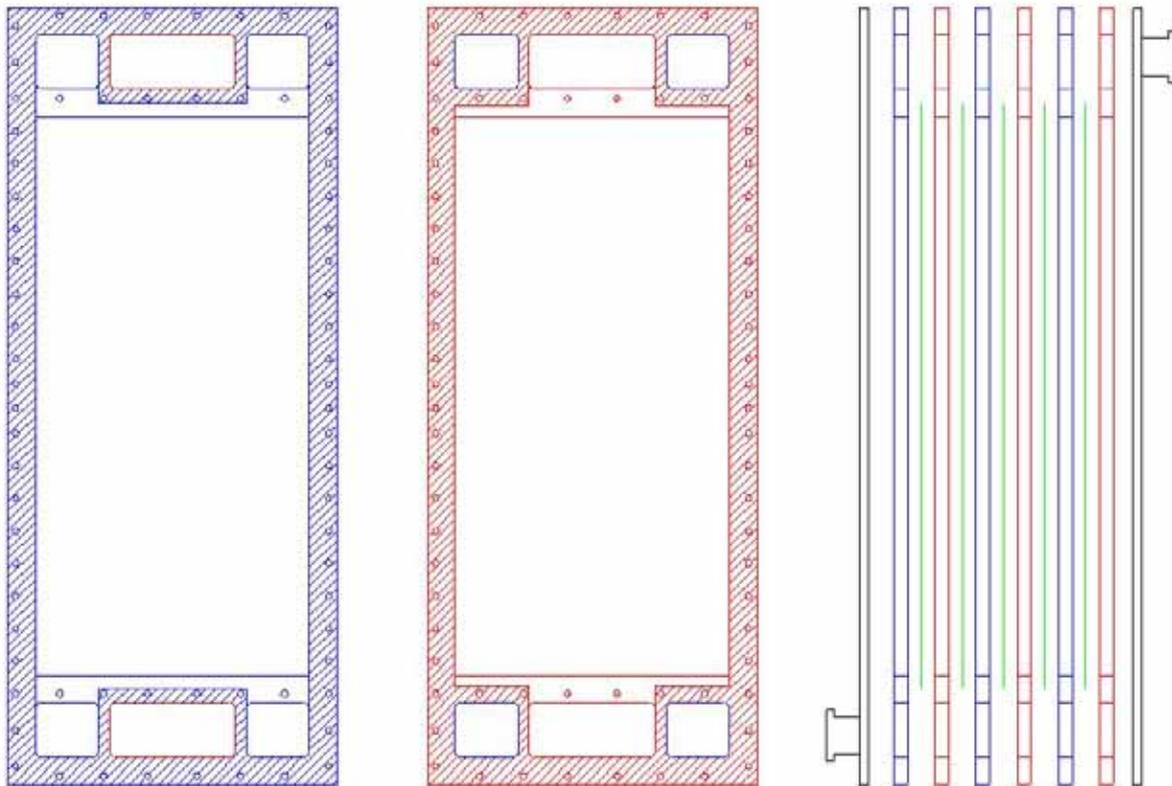
Die wesentlichen Anlagenkomponenten werden im Folgenden beschrieben. Rohrleitungen und Apparate bestehen überwiegend aus Edelstahl (1.4571 oder vergleichbare Güte). Der verwendete Edelstahl ist zwar nicht dauerhaft korrosionsbeständig gegenüber Meerwasser bei 70 °C, aber da es sich um eine Versuchsanlage mit begrenzter Lebensdauer handelt, wird dies akzeptiert. Zudem erfolgen die Untersuchungen zum Wärmetransport zunächst nur mit reinem Wasser und nicht mit synthetischem Meerwasser. Die Anlage lässt sich leicht reinigen, um so auch der Korrosion vorzubeugen. Ein weiterer Vorteil des verwendeten Edelstahls ist die große Erfahrung, die die Metallwerkstätten der TU Kaiserslautern bei der Verarbeitung von V4A-Stahl haben, sowie die geringeren Kosten im Vergleich zu höher vergüteten Stählen oder Werkstoffen.

### **Plattenwärmeübertrager**

Es wurde ein modular aufgebauter Plattenwärmeübertrager nach Art eines Fallfilmverdampfers entwickelt und gefertigt. In diesem Platten-Fallfilmverdampfer können vielfältige Betriebsbedingungen eingestellt sowie unterschiedliche Materialien und Kanalkonfigurationen getestet werden. Dazu zählen u.a. Folien und dünne Platten als Wärmeübertragungsflächen, Spacer, Flüssigkeitsverteiler oder Kunststoff-Gehäuseteile. Die Wärmeübertragungsfläche kann aufgrund der Modularität bedarfsgerecht angepasst werden. Bevorzugt soll aber über die Heizdampfmenge

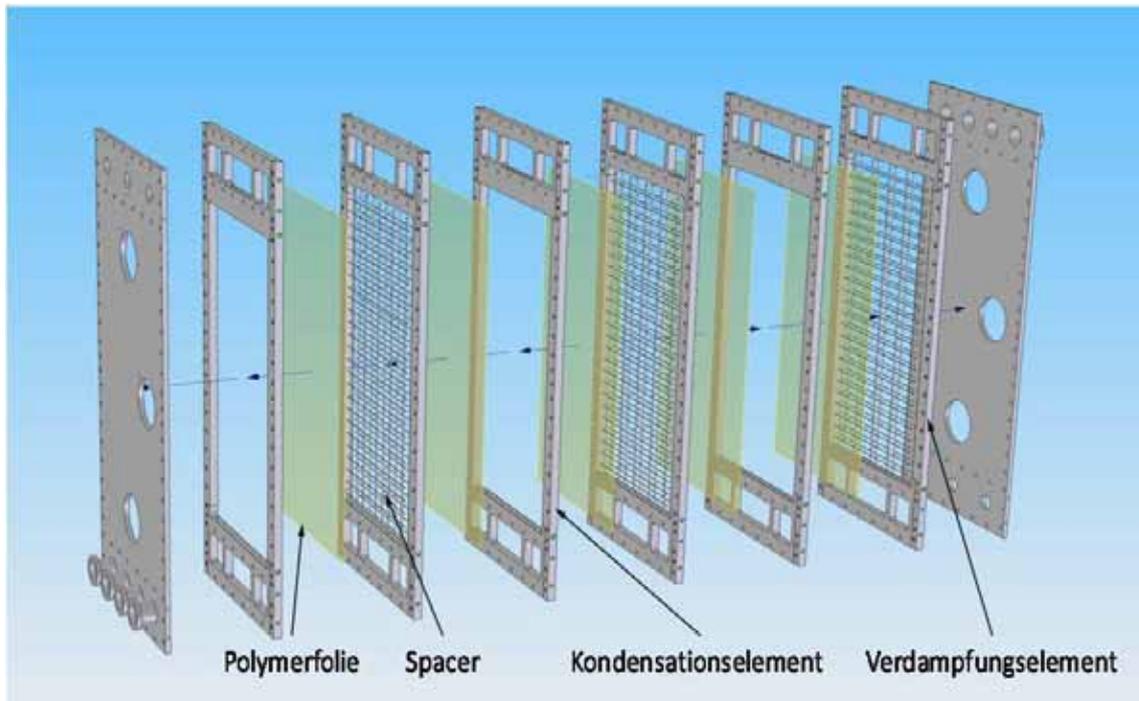
und die Flüssigkeitsbelastung Einfluss auf die Betriebsbedingungen genommen werden.

Der Plattenwärmeübertrager besteht aus zwei unterschiedlichen Elementtypen, über die jeweils Dampf oder Meerwasser in die Rechteckkanäle zwischen den Wärmeübertragungsflächen geleitet wird (siehe Bild 3.37).



**Bild 3.37:** Skizze Platten-Fallfilmverdampfer mit Polymerfolien

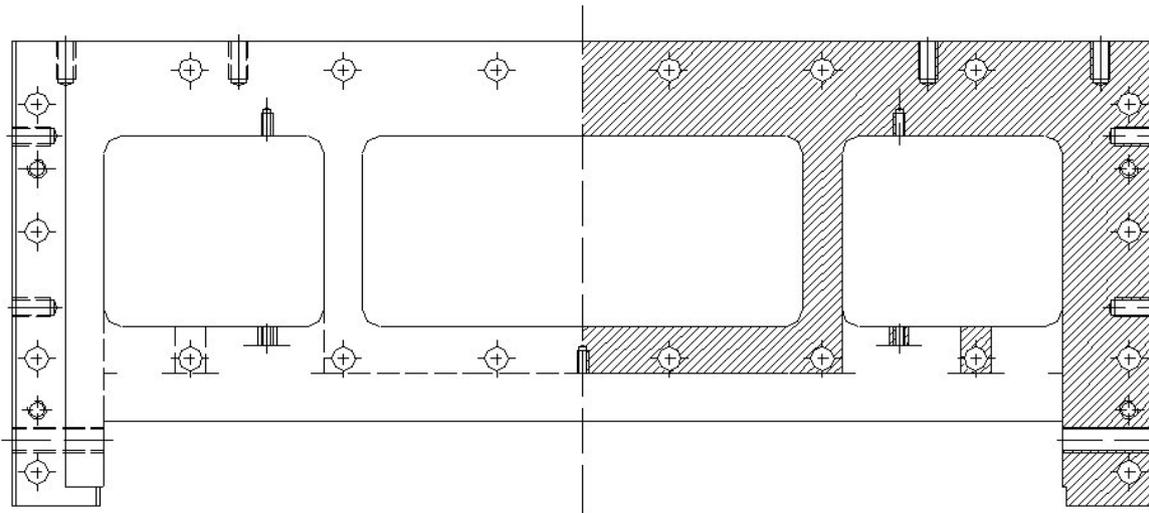
In Bild 3.37 sind die **Dampf-Kondensationselemente (rot)** und die **Meerwasser-Verdampfungselemente (blau)** im Querschnitt dargestellt. Die **Wärmeübertragungsflächen/Polymerfolien (grün)** werden zwischen den Flachdichtungen der entsprechenden Elemente eingespannt. Bild 3.38 und Bild 3.39 zeigen eine Explosionszeichnung und eine Fotografie des Wärmeübertragers. In Bild 3.40 ist die Konstruktionszeichnung des Kopf- bzw. Fußteils eines Meerwasser-elementes abgebildet.



**Bild 3.38:** Explosionszeichnung Platten-Fallfilmverdampfer mit Polymerfolien



**Bild 3.39:** Fotografie Platten-Fallfilmverdampfer mit Polymerfolien



**Bild 3.40:** Vereinfachte Konstruktionszeichnung Kopf-/Fußteil Meerwasserelement

Die gewählte Konstruktion des Versuchs-Platten-Fallfilmverdampfers resultiert vor allem aus der Notwendigkeit, verschiedene Vorrichtungen zur Flüssigkeitsverteilung und zur Stabilisierung der Wärmeübertragungsflächen einbauen und testen zu müssen. Nun führt dies zu einer verhältnismäßig großen Tiefe der Gehäuseelemente (ca. 27,5 mm) und einem Verhältnis von Wärmeübertragungsfläche zu Volumen (nur effektive Wärmeübertragungsfläche ohne Kopf- und Fußteile) von etwa  $29 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Da es sich jedoch um eine Versuchsanlage handelt, ist die beschriebene Variabilität und damit die Tiefe der Elemente zwingend für die Wärmeübertrageroptimierung erforderlich.

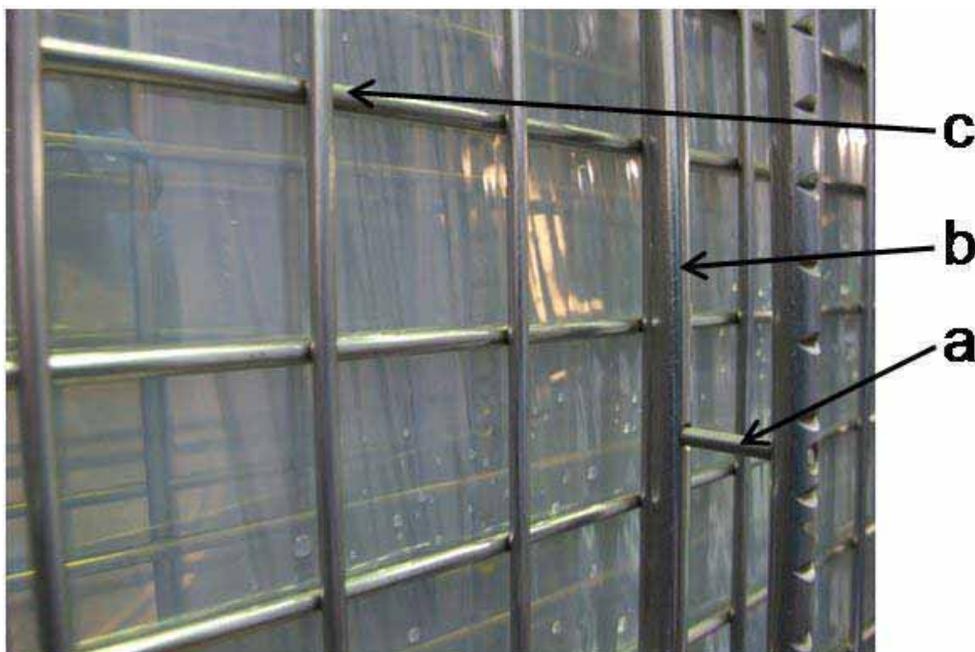
### **Spacer**

Die Geometrie der Strömungskanäle ist eng mit der Spaceranordnung verknüpft. Da sich beide gegenseitig bedingen, können sie nur zusammen betrachtet werden. Die Abmessungen des Strömungskanals bei der Versuchsanlage sind festgelegt, es bleibt also nur die Spaceranordnung als variable Größe erhalten. Die Spacer zur Stabilisierung der Folie sind in den Kanälen der Verdampfungselemente positioniert. Sie nehmen die aufgrund der Druckdifferenz zwischen der Kondensations- und der Verdampfungsseite auf die Folien wirkenden Kräfte auf. Die im Antrag dargestellte Ausführung des Spacers stellte zu hohe Anforderungen an eine Spritzgussform. Aus Kostengründen wurde deshalb die nachfolgend beschriebene Ausführung gewählt. Der Spacer besteht aus verstellbaren Metall-Gewindestangen ( $\varnothing 3 \text{ mm}$ ), welche die horizontalen Druckkräfte aufnehmen (Bild 3.41: a). Die Gewindestangen sind in Metallstangen ( $\varnothing 6 \text{ mm}$ ) eingeschraubt, die senkrecht (hochkant) in den Meerwasserelementen stehen (Bild 3.41: b).

Zunächst wurden CFK-Stäbe ( $\varnothing 2,5 \text{ mm}$ ) im Abstand von 40 mm quer zur Strömungsrichtung auf den senkrechten Metallstangen angebracht. Es stellte sich

jedoch heraus, dass die hohe Flächenpressung an den Auflagepunkten zum Bruch der Stäbe führt. Die Stäbe wurden deshalb durch ein quadratisches Punktschweißgitter aus Edelstahl (1.4301) mit einer Maschenweite von 30 mm und einem Stabdurchmesser von 3 mm ersetzt (Bild 3.41: c). Wie bereits erwähnt, genügt Edelstahl (1.4301) den experimentellen Anforderungen. Nur die horizontal verlaufenden Stäbe haben direkten Kontakt mit der Polymerfolie und dem Flüssigkeitsfilm und dienen auch als Flüssigkeitsredistributoren. Das verwendete Metallgitter kann durch ein Gitter aus anderen Werkstoffen oder anderer Geometrie ersetzt werden und der Abstand der parallelen senkrechten Metallstangen ist variierbar. Damit kann der Einfluss des Spacerdesigns auf den Wärmeübergang untersucht werden.

Die Spacer erfüllen somit mehrere Aufgaben. Neben der mechanischen Stabilisierung wirken die querliegenden Stäbe als Flüssigkeitsredistributoren, welche das Wasser gleichmäßig über die Folie verteilen [Kaf04] und somit auch den Fallfilm stabilisieren. Der Turbulenzgrad des Fallfilms wird dadurch größer, was wiederum den Wärmeübergang verbessert [Raa05].

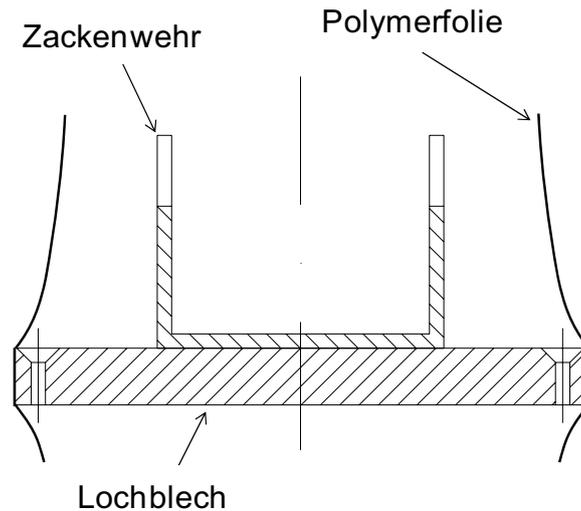


**Bild 3.41:** Verwendete Spacer (in der Versuchsanlage aus Edelstahl (1.4301))

### **Flüssigkeitsverteiler**

Bei der Fallfilmverdampfung ist ein stabiler Rieselfilm von grundlegender Bedeutung. Dies verlangt große Sorgfalt bei der Gestaltung der Flüssigkeitsaufgabe. Die zu gewährleistende, gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung wurde durch eine dreistufige Aufgabevorrichtung erreicht, bei welcher zuerst der gesamte Zufluss über Lochblenden gleichmäßig auf die Verdampfungselemente verteilt wird.

Weiter fließt das Wasser über ein Zackenwehr (Bild 3.42) durch Lochbleche auf die Wärmeübertragerfolien. Von hier aus etabliert sich ein Rieselfilm auf der Polymerfolienoberfläche. Die beschriebene Flüssigkeitsaufgabevorrichtung ist nur bei den Verdampfungselementen erforderlich.



**Bild 3.42:** Flüssigkeitsaufgabevorrichtung

**Messwerterfassung und -verarbeitung**

Die strömungs- und wärmetechnische Bilanzierung des Gesamtsystems erfolgt durch hoch auflösende Messgeräte, die außerdem den vorhandenen Betriebsbedingungen (Meerwasser, 70 °C, <30000 Pa (abs.)) widerstehen können. Die in Tab. 3.15 aufgeführten Geräte wurden verwendet.

**Tabelle 3.15:** Messinstrumente

Messgröße	Messprinzip	Messgerät
Druck	Silizium-diffusions-DMS	Omega Druckaufnehmer PXM209
Temperatur	Widerstandsthermometer	Omega Pt100, 4-Leiter, 1/10 DIN B oder 1/3 DIN B
Volumenstrom (Wasser)	magnetisch-induktiv	Krohne Optiflux 5300C
Volumenstrom Heißdampf	Wirbelfrequenz	Krohne Optiswirl 4070
Volumenstrom Kondensat	Ultraschall	Kobold DUB-1110

Außer den Pt100-Widerstandsthermometern verfügen alle aufgeführten Messinstrumente über einen Analogausgang mit einem 4-20 mA-Signal und können somit direkt an das Messwerterfassungssystem angeschlossen werden.

Zur Datenerfassung und Regelung der Versuchsanlage wurde das Programm LabVIEW Full Development System 8.6 zusammen mit mehreren FieldPoint-Modulen der Firma National Instruments eingesetzt.

**3.2.2.2 Untersuchungen zur Wärmeübertragung und Fluidodynamik (AP 2.1)**

Ziel: Untersuchungen zur Wärmeübertragung und Fluidodynamik an verschiedenen Geometrien der Strömungskanäle und Spaceranordnungen.

Test verschiedener Konzepte:

- a) Dünne Folien aus reinen Polymeren  
 b) Plattenstrukturen aus Polymer-Nanokompositen mit verschiedenen nanoskaligen metallischen oder keramischen Zusätzen mit Wandstärken von 100 µm oder höher.

### Folien aus reinen Polymeren

#### Werkstoffauswahl

Als Werkstoff für die Wärmeübertragungsflächen aus Polymerfolien wurde der Hochleistungskunststoff Polyetheretherketon (PEEK) ausgewählt. PE-HD ist zwar deutlich günstiger und es weist eine für Kunststoffe recht hohe Wärmeleitfähigkeit auf, es hat allerdings, im Vergleich zu PEEK, eine wesentlich geringere thermische und mechanische Belastbarkeit und ein schlechteres Zeitstandverhalten. Bei den durchgeführten Versuchen wurden ausschließlich PEEK-Folien (APTIV™ 1000, s= 25 µm, Victrex plc.) verwendet, da zunächst die Machbarkeit eines Platten-Fallfilmverdampfers mit Wärmeübertragungsflächen aus Polymerfolien belegt werden sollte. Zudem wurde PEEK zuvor bereits erfolgreich als Material für Wärmeübertragungsflächen bei Versuchswärmeübertragern eingesetzt [Bur01].

**Tabelle 3.16:** Polymere und deren Eigenschaften [Eye05, Wet07, Krü07]

	Polyethylen (hoher Dichte)	Polyetheretherketon
Abkürzung	PE-HD	PEEK
Wärmeleitfähigkeit in W/(m K)	≈ 0,43	≈ 0,25
Linearer Wärmeausdehnungs- koeffizient in 1/K	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$
Wasseraufnahme nach DIN 53495 (Sättigung im Wasser bei 23 °C) in %	0,01	0,1
E-Modul nach ISO 527 in MPa	900	3660
Dauergebrauchstemperatur (ohne mech. Belastung) in °C	90	260
Physiol. Unbedenklich (EEC 90/128, FDA)	Ja	Ja

Die geringe Wärmeleitfähigkeit des PEEK wird dadurch kompensiert, dass aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften sehr dünne Folien (25 µm) eingesetzt werden können. Die Eignung der verwendeten PEEK-Folien wird in Kapitel 3.2.2.3 detailliert beschrieben.

**Wärmeübertragung**

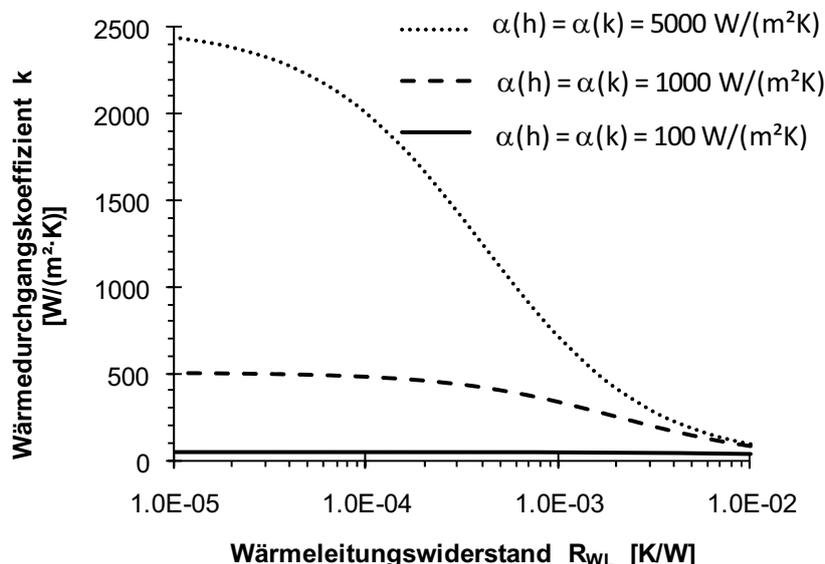
Die thermischen Widerstände für eine ebene Wand ohne Foulingwiderstand folgen aus Gleichung (3.43) (vgl. Kapitel 3.2.2.1) nach Division durch die Fläche A:

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha_k \cdot A} + \frac{s}{\lambda_{\text{Wand}} \cdot A} + \frac{1}{\alpha_h \cdot A} \quad (3.43)$$

Der Wärmeleitungswiderstand ist dabei

$$R_{\text{WL}} = \frac{s}{\lambda_{\text{Wand}} \cdot A} \quad (3.44)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k muss immer als Zusammenspiel der einzelnen Wärmetransportwiderstände gesehen werden. So wird er von den Widerständen für den konvektiven Wärmetransport dominiert, wenn die Wärmeübergangskoeffizienten klein sind (z. B. Gas-Gas Wärmeübertragung). Hier hat die Wärmeleitung kaum Einfluss auf den Wärmedurchgangskoeffizienten (siehe durchgezogene Linie in Bild 3.43). Treten Kondensation und Verdampfung beim Wärmeübergang gleichzeitig auf, wie z. B. bei der MED, sind die konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten jedoch meist sehr groß. In diesem Fall hat der Wärmeleitungswiderstand einen signifikanten Einfluss auf den Wärmedurchgangskoeffizienten (siehe gepunktete Linie in Bild 3.43). Nach Gleichung (3.43) entspricht der Wärmeleitungswiderstand eines 1,5 mm dicken Edelstahlblechs (1.4571) dem einer 25  $\mu\text{m}$  dünnen PEEK-Folie, falls eine gleich große Wärmeübertragungsfläche vorausgesetzt wird. Der Einsatz einer solch dünnen Wärmeübertragungsfolie erfordert unbedingt mechanische Untersuchungen zur Folienstabilität sowie den Einbau eines geeigneten Spacers zur Abstützung der Folie aufgrund der Druckdifferenz zwischen Kondensations- und Verdampfungsseite (siehe Kapitel 3.2.2.3).



**Bild 3.43:** Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten vom Wärmeleitungswiderstand bei einer Fläche von 1 m<sup>2</sup>

Mit dem Versuchswärmeübertrager wurden experimentelle Daten für die Bestimmung des mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten gewonnen, dessen Berechnung in der üblichen Weise mithilfe von Energiebilanzen erfolgte.

Auf der beheizten Seite des Wärmeübertragers müssen die Erwärmung und Verdampfung des Wassers berücksichtigt werden:

$$\dot{Q}_{MW,L} = \dot{m}_{MW,L} \cdot c_{p,MW,L} \cdot (T_{MW,L,aus} - T_{MW,L,ein}), \quad (3.45)$$

$$\dot{Q}_{MW,V} = \Delta h_v \cdot \dot{m}_{MW,V}. \quad (3.46)$$

Damit eventuell auftretende Verluste die Wärmebilanz nicht verfälschen, beziehen sich die nachfolgenden Berechnungen auf den vom Wasserkreislauf aufgenommenen Wärmestrom. Die unvollständige Benetzung der Folienoberfläche durch den Rieselfilm wird durch Einführung des Benetzungsgrades  $\omega$  berücksichtigt. Der bei der Kondensatunterkühlung auftretende Wärmestrom ist im Vergleich zum freigesetzten Kondensationswärmestrom sehr klein ( $< 1\%$ ) und wurde vernachlässigt. Wird der Rieselfilm beim Überströmen der Wärmeübertragungsfläche zunächst auf Siedetemperatur erhitzt und anschließend verdampft, so folgt für den mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten

$$k_m = \frac{\dot{Q}_{MW,L}}{A \cdot \Delta T_{m,\log}} + \frac{\dot{Q}_{MW,V}}{A \cdot \Delta T_m}. \quad (3.47)$$

Der modifizierte mittlere Wärmedurchgangskoeffizient  $k_{m,\omega}$ , der auf die experimentell ermittelte tatsächlich benetzte Fläche bezogen wird, ergibt sich zu

$$k_{m,\omega} = \frac{\dot{Q}_{MW,L}}{A \cdot \omega \cdot \Delta T_{m,\log}} + \frac{\dot{Q}_{MW,V}}{A \cdot \omega \cdot \Delta T_m}. \quad (3.48)$$

Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz für den Fall von kondensierendem Heizdampf und Erwärmung des Rieselfilms ergibt sich zu

$$\Delta T_{m,\log} = \frac{(T_{HD} - T_{MW,aus}) - (T_{HD} - T_{MW,ein})}{\ln\left(\frac{T_{HD} - T_{MW,aus}}{T_{HD} - T_{MW,ein}}\right)}. \quad (3.49)$$

Falls nur Kondensation und Verdampfung auftreten, muss die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz durch eine einfache Temperaturdifferenz ersetzt werden:

$$\Delta T_m = (T_{HD} - T_{MW}). \quad (3.50)$$

Der mittlere experimentelle Wärmedurchgangskoeffizient wurde bei verschiedenen Betriebsbedingungen ermittelt (siehe Tabelle 3.17). Da bei unbehandelten Folien die Benetzbarkeit mit Wasser sehr stark von der aufgeprägten Flüssigkeitsbelastung abhängt, musste das Benetzungsverhalten zuvor experimentell untersucht werden (siehe auch Kapitel 3.2.2.4). Aus den Versuchsergebnissen wurde eine Regressionsgerade für den Benetzungsgrad in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung berechnet (Bild 3.53). Allerdings spielt der Benetzungsgrad bei der Bestimmung des mittleren Wärmedurchgangskoeffizienten  $k_m$  keine Rolle, weil hier die komplette Wärmeübertragungsfläche als Bezugsfläche herangezogen wird. Anders sieht es bei dem modifizierten mittleren experimentellen Wärmedurchgangskoeffizienten  $k_{m,\omega}$  aus, denn dieser ist auf die tatsächlich benetzte Fläche bezogen und weist deshalb höhere Werte auf. Der für die Berechnungen von  $k_{m,\omega}$  jeweils verwendete gemittelte Benetzungsgrad ist in Tabelle 3.17 angegeben.

Die Wärmedurchgangskoeffizienten beim Erhitzen des Rieselfilms nehmen Werte von 309 und 445 W/(m<sup>2</sup>K) bzw. 1066 und 872 W/(m<sup>2</sup>K) an. Sie sind also deutlich kleiner als beim Verdampfen des Rieselfilms, wo Wärmedurchgangskoeffizienten von

1316 und 1555 W/(m<sup>2</sup>K) bzw. 3134 und 3308 W/(m<sup>2</sup>K) erreicht werden. Es ist zu erkennen, dass die Wärmedurchgangskoeffizienten in überwiegenden Fällen mit steigender Flüssigkeitsbelastung zunehmen. Die Abnahme des modifizierten Wärmedurchgangskoeffizienten bei zunehmender Flüssigkeitsbelastung (Experimente 1 und 2) ist damit zu begründen, dass der Benetzungsgrad einen wesentlichen Einfluss auf den modifizierten Wärmedurchgangskoeffizienten hat. Während die Flüssigkeitsbelastung nur um 44 % zunimmt, erhöht sich der Benetzungsgrad um 76 %. Dies führt dazu, dass der modifizierte Wärmedurchgangskoeffizient trotz steigender Flüssigkeitsbelastung aufgrund des zunehmenden Benetzungsgrades abnimmt. Auch beim Verdampfen des Rieselfilms sind deutlich höhere Wärmedurchgangskoeffizienten zu beobachten. Dies ist vermutlich auf eine Verbesserung des konvektiven Wärmeübergangs im Rieselfilm aufgrund erhöhter Turbulenz bzw. Verdampfung zurückzuführen. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass die Ergebnisse für die modifizierten Wärmedurchgangskoeffizienten möglicherweise zu hoch sind, denn der Benetzungsgrad der unbehandelten Folie wurde in Vorversuchen mit dem System PEEK/Wasser/Luft bei Raumtemperatur bestimmt (siehe Kapitel 3.2.2.4). Diese experimentellen Bedingungen entsprechen nicht den Betriebsbedingungen des Wärmeübertragers. Auch der unmodifizierte Wärmedurchgangskoeffizient weist realistische Werte auf, die mit den entsprechenden Literaturwerten von ca. 750 bis 1180 W/(m<sup>2</sup>·K) für ähnliche Platten-Fallfilmverdampfer mit metallischen Wärmeübertragungsflächen vergleichbar sind [Kaf04]. Die Leistungsfähigkeit des entwickelten, neuartigen Polymerfolien-Wärmeübertragers kann also durchaus mit der von metallischen Wärmeübertragern konkurrieren. Eine Optimierung des Versuchswärmeübertragers und damit einhergehend eine weitere Verbesserung der Wärmeübertragungsleistung soll in einem Anschlussvorhaben erfolgen.

**Tabelle 3.17:** Betriebsbedingungen und experimentelle Wärmedurchgangskoeffizienten

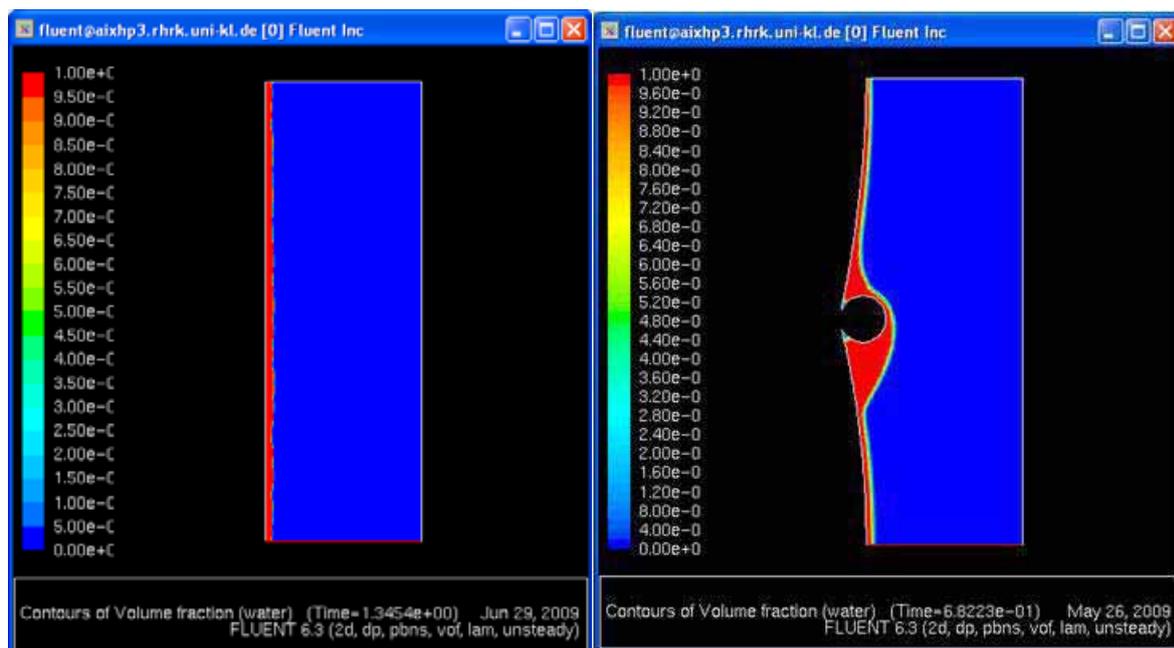
Experiment Nr.	1	2	3	4
Eintrittstemperatur Heizdampf $\vartheta_{HD,ein}$ [°C]	101	100	72	73
Druck Heizdampf $p_{HD}$ [kPa]	105	102	34	36
Eintrittstemperatur Wasser $\vartheta_{MW,ein}$ [°C]	51	85	66	67
Druck Wasser $p_{MW}$ [kPa]	99	98	30	31
Verdampfung	Nein	Nein	Ja	Ja
Flüssigkeitsbelastung $\Gamma$ [kg/(m·s)]	0.036	0.171	0.115	0.148
Mittlerer experimenteller Wärmedurchgangskoeffizient $k_m$ [W/m <sup>2</sup> ·K]	309	445	1316	1555
Gemittelter Benetzungsgrad $\omega$ [-]	0.29	0.51	0.42	0.47
Modifizierter mittlerer experimenteller Wärmedurchgangskoeffizient $k_{m,\omega}$ [W/m <sup>2</sup> ·K]	1066	872	3134	3308

### Fluidynamik

Die Benetzung der Polymerfolien wurde detailliert experimentell untersucht und wird im Kapitel 3.2.2.4 ausführlich behandelt.

Es wurden CFD-Simulationen der Rieselfilmströmung einschließlich Wärmeübertragung durchgeführt. Dabei wurde die Strömung über eine senkrechte ebene Platte mit der Strömung über die Polymerfolie und die Spacer verglichen. Die Form der ausgebeulten Folie wurde mit dem im Kapitel 3.2.2.3 verwendeten Modell berechnet. Das Strömungsprofil, der übertragene Wärmestrom und die Wärmeübergangskoeffizienten wurden mit Hilfe des Volume-of-Fluid-Ansatzes im CFD-Code Fluent berechnet. Dazu wurde zunächst ein zweidimensionales Modell erstellt. Die Rechnung wurde instationär und laminar durchgeführt. Es wurde eine Querschnittsfläche von 30 mm x 10 mm simuliert. Dies reicht aus, um die Unterschiede beim Wärmetransport zwischen den beiden Geometrien aufzuzeigen. Die Temperatur der Wärmeübertragungsfläche betrug konstant 305 K. Das Wasser tritt mit 300 K durch einen 300 µm breiten Spalt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/s ein.

Während die ebene Platte von einem dünnen Film überströmt wird, verursacht der Spacer ein Aufstauen des Flüssigkeitsfilms (Bild 3.44).



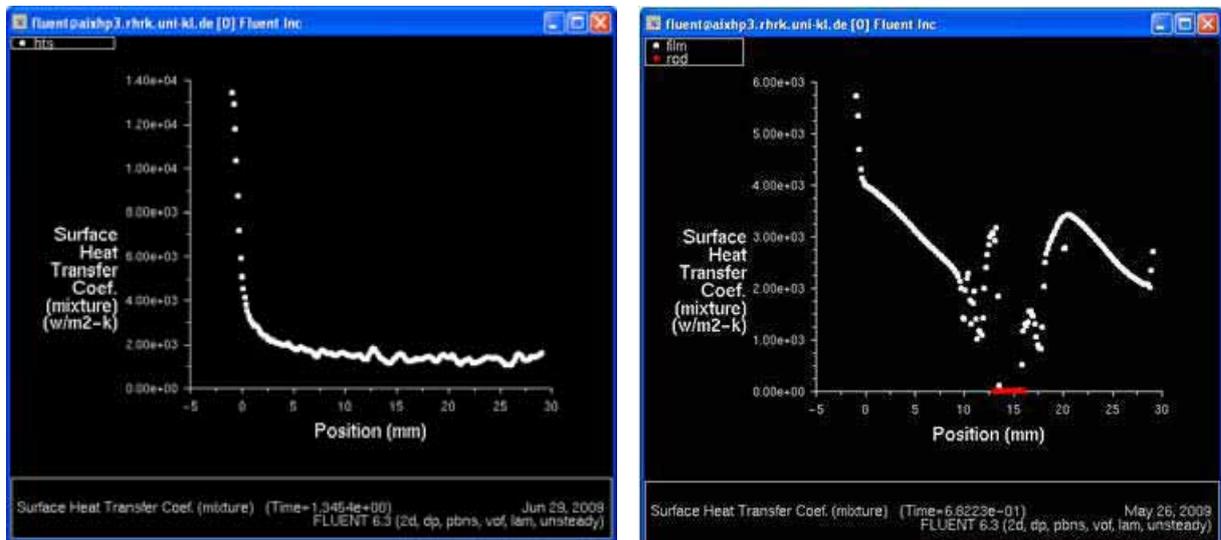
**Bild 3.44:** Volumenanteile des Wassers bei der Rieselfilmströmung über eine senkrechte ebene Platte (links) und über die Polymerfolien-Spacer-Geometrie (rechts)

Mit Spacern ist der mittlere konvektive Wärmeübergangskoeffizient deutlich größer als bei der ebenen Platte (Tabelle 3.18). Daraus resultiert auch ein höherer Wärmestrom. Die Spacer stabilisieren also nicht nur die Polymerfolie, auch der Wärmeübergang wird, im Vergleich zu einer ebenen Platte ohne Spacer, positiv beeinflusst. Dies ist auch in Bild 3.45 dargestellt. Der Wärmeübergangskoeffizient der Filmströmung am Eintritt ist in beiden Fällen (Platte und Folie/Spacer) ähnlich

hoch. Im Fall der ebenen Platte variiert der Wärmeübergangskoeffizient über der Plattenlänge aufgrund der instationären Strömung und der welligen Filmoberfläche leicht. Die Folie/Spacer-Geometrie weist einen deutlichen Anstieg des Wärmeübergangskoeffizienten im Bereich vor und nach dem Spacer auf. Daraus folgt, dass der Wärmeübergang durch Verwendung der Spacer wesentlich verbessert wird. Der hohe Wärmeübergangskoeffizient am Eintritt ist darauf zurückzuführen, dass das Strömungsprofil dort noch nicht hydrodynamisch voll ausgebildet ist.

**Tabelle 3.18:** Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeströme (CFD-Simulationen)

	Vertikale ebene Platte	Folie-Spacer-Geometrie
Mittlerer konvektiver Wärmeübergangskoeffizient [W/(m <sup>2</sup> K)]	1847	2618
Wärmestrom [W]	933	1276



**Bild 3.45:** Konvektiver Wärmeübergangskoeffizient bei der Rieselfilmströmung über eine senkrechte ebene Platte (links) und über die Polymerfolien-Spacer-Geometrie (rechts)

### Plattenstrukturen aus Polymer-Nanokompositen

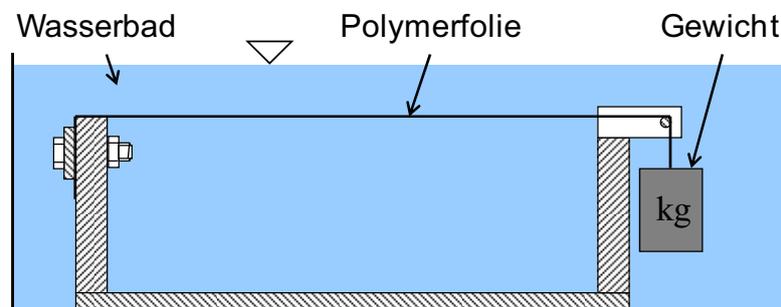
Ziel: Untersuchung von Plattenstrukturen aus Polymer-Nanokompositen mit verschiedenen nanoskaligen metallischen oder keramischen Zusätzen mit Wandstärken von 100 µm oder höher.

Zu diesem Aspekt konnten keine Experimente durchgeführt werden. Die Forschungen zur Herstellung der Polymer-Nanokomposite waren noch nicht so weit fortgeschritten, dass schon anwendbare Polymer-Nanokomposite als dünne Plattenstrukturen vorlagen.

### 3.2.2.3 Experimentelle Untersuchung der Zeitstandfestigkeit der eingesetzten Polymerfolien (AP 2.2)

Ziel: Untersuchungen zur zeitlichen Änderung der thermophysikalischen und mechanischen Stoffwerte der eingesetzten Polymerwerkstoffe unter den typischen Prozessbedingungen von MVC- und MED-Anlagen; Messung der Stoffwerte mit den einschlägigen Messverfahren, z.B. mechanische Eigenschaften über Zugversuche, Kristallinität mittels Röntgendiffraktometrie (WAXD), gravimetrische Bestimmung der Quellung (Wasseraufnahme in der Folie).

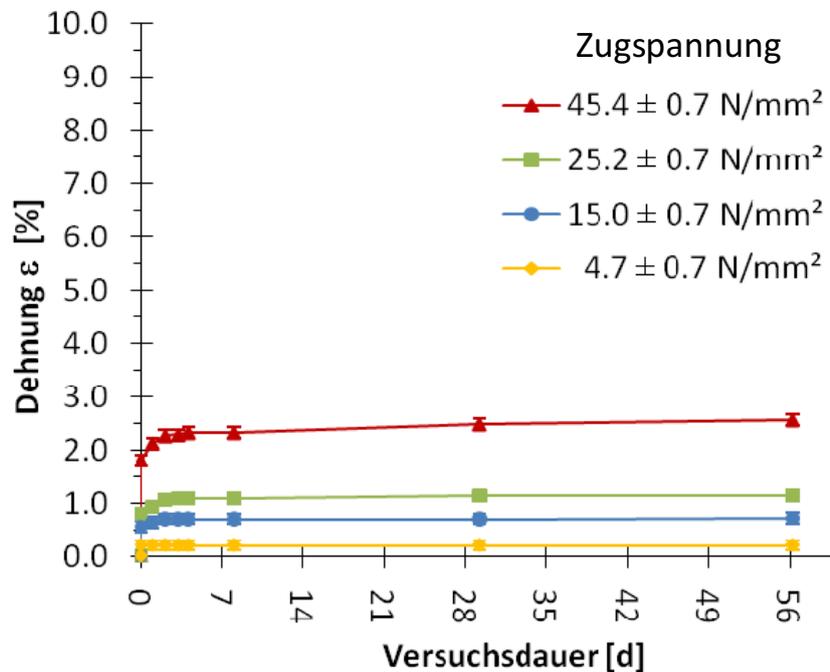
Die verfügbaren Literaturwerte der mechanischen Eigenschaften von PEEK sind nur für standardisierte Testbedingungen nach ISO 527 bekannt [Vic07]. Da sich die Betriebsbedingungen einer MED-Anlage deutlich von diesen Testbedingungen unterscheiden, wurden die mechanischen Eigenschaften der PEEK-Folie neu bestimmt. Dazu wurde eigens eine Versuchsapparatur (Bild 3.46) gebaut, mit der die Betriebsbedingungen bezüglich der Temperatur und Feuchtigkeit nachgestellt werden konnten. Diese Apparatur steht in einem temperierten Wasserbad. Für die Zeitstandfestigkeitsversuche wurde die PEEK-Folie in Streifen geschnitten. Ein Ende des Streifens wurde fest eingespannt, das andere Ende dagegen mit einem definierten Gewicht belastet. Dadurch lässt sich eine über die gesamte Versuchsdauer konstante Zugspannung in der Folie realisieren. Die Dehnung der zuvor an zwei Punkten markierten Folie kann dann zu verschiedenen Zeitpunkten mit einer Schieblehre gemessen werden.



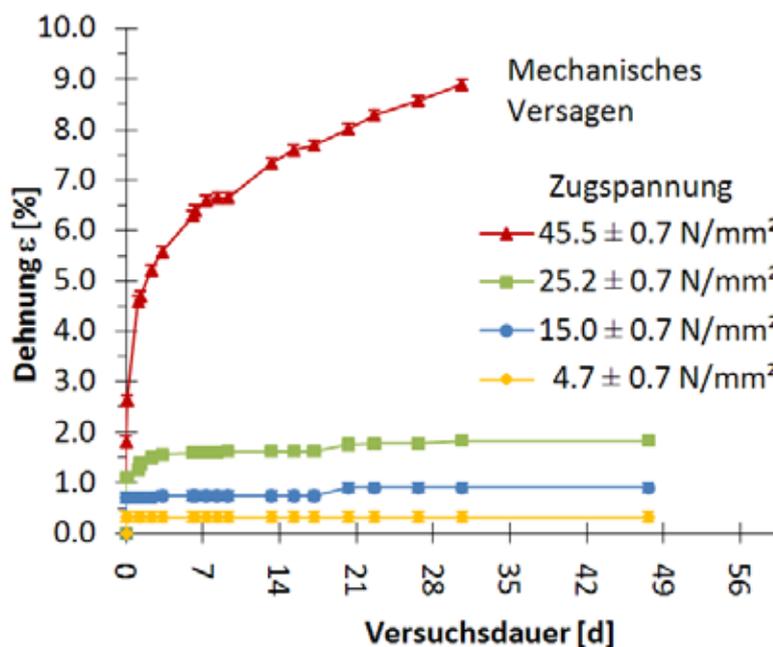
**Bild 3.46:** Versuchsapparatur zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der PEEK Folie

Das Zeitstandverhalten der 25 µm dünnen PEEK-Folien ist in Bild 3.47 und Bild 3.48 für verschiedene Zugspannungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das mechanische Verhalten signifikant verändert. Zugspannungen, die bei 30 °C eine reversible Dehnung hervorrufen, führen bei erhöhter Temperatur (70 °C) zum mechanischen Versagen der Folie. Der Einfluss der Temperatur und des Wassers muss also auf jeden Fall beachtet werden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass sich aufgrund der Dehnung der Folienquerschnitt verkleinert und somit die effektive Zugspannung mit zunehmender Dehnung ansteigt. Für den praktischen Einsatz ist wichtig, dass sich bei gegebener Zugspannung die Folie nur bis zu einem gewissen Grad dehnt und die Dehnung dann konstant bleibt, um ein Zunehmen der Zugspannung zu verhindern. Die Zugspannung darf also unter keinen Umständen so groß werden, dass eine kriechende Dehnung stattfindet, da dies zum mechanischen

Versagen der Folie führt. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde entschieden, dass die Zugspannung in der Folie einen Wert von 25 N/mm<sup>2</sup> nicht überschreiten darf.



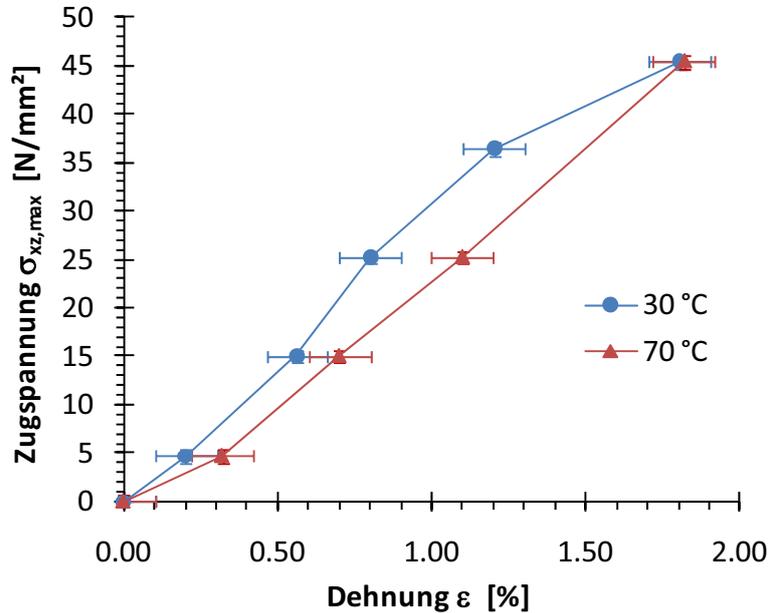
**Bild 3.47:** Dehnungsverhalten einer PEEK-Folie (25 µm) bei 30 °C in Wasser



**Bild 3.48:** Dehnungsverhalten einer PEEK-Folie (25 µm) bei 70 °C in Wasser

Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen wurde auch der E-Modul der PEEK-Folie unter Berücksichtigung der späteren Betriebsbedingungen bestimmt (Bild 3.49, Tabelle 3.19). Es ist deutlich zu erkennen, dass der E-Modul mit der

Temperatur abnimmt und folglich die Dehnung mit ansteigender Temperatur bei gleichbleibender mechanischer Belastung zunimmt. Diese starke Temperaturabhängigkeit des E-Moduls muss bei den weiteren mechanischen Untersuchungen beachtet werden.

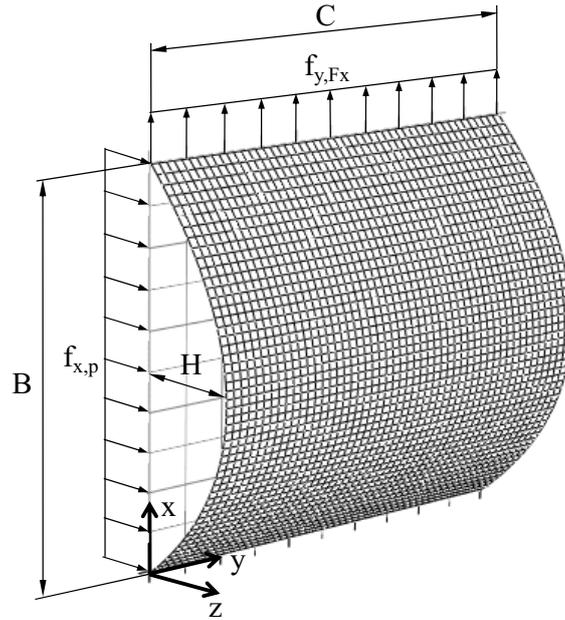


**Bild 3.49:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer PEEK-Folie (25  $\mu\text{m}$ ) bei 30 °C und 70 °C in Wasser

**Tabelle 3.19:** Elastizitätsmodul einer PEEK-Folie (25  $\mu\text{m}$ ) in Wasser

Temperatur [°C]	30 °C	70 °C
E-Modul [ $\text{N/mm}^2$ ]	$2797 \pm 181$	$1969 \pm 253$

Die Zugspannung in der Polymerfolie während des Betriebes wurde theoretisch mit Hilfe eines einfachen Modells untersucht (Bild 3.50).



**Bild 3.50:** Ausgebeultes Foliensegment zur Zugspannungsberechnung

Dazu wurde die Ausbeulung der Folie als Seilkurve unter einer konstanten Streckenlast beschrieben und die notwendigen Spannungs-, Dehnungs- und Geometrieberechnungen durchgeführt [Gro05, Gro07]:

$$z = -4 \cdot \frac{H}{B} \cdot \left( \frac{x^2}{B} - x \right), \quad (3.51)$$

$$f_{x,p} = \Delta p \cdot C, \quad (3.52)$$

$$f_{y,Fx} = \frac{f_{x,p} \cdot B^2}{8 \cdot H \cdot C}, \quad (3.53)$$

$$\sigma_{xz} = \frac{\sqrt{(f_{y,Fx})^2 + \left( \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right) \cdot f_{y,Fx} \right)^2}}{s_0}, \quad (3.54)$$

$$\varepsilon_m = \frac{\int_0^C \int_0^B \left( \frac{\sigma_{xz}}{E} + \alpha \cdot (T_{exp} - T_{ref}) \right) dx dy}{C \cdot B}, \quad (3.55)$$

$$b = B \cdot (1 + \varepsilon_m), \quad (3.56)$$

$$b = \int_0^B \sqrt{1 + \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)^2} dx. \quad (3.57)$$

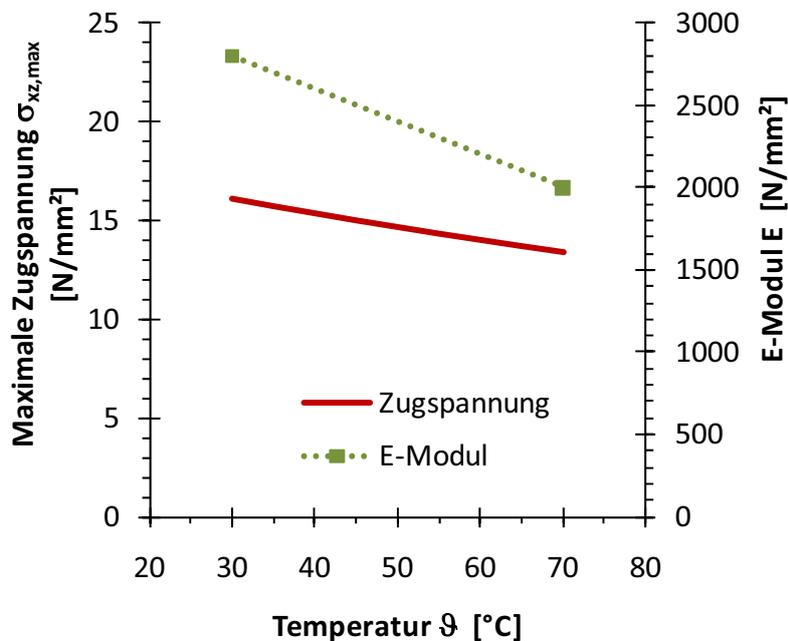
Die notwendigen mechanischen Eigenschaften für einen versagensfreien Betrieb wurden, wie oben beschrieben, experimentell bestimmt. Es wurde ein Referenzfall

ausgewählt, der den tatsächlichen Bedingungen des MED-Prozesses möglichst nahe kommt (Tabelle 3.20).

**Tabelle 3.20:** Referenzfall für die Spannungsberechnungen

Folienstärke $s$ [m]	$25 \cdot 10^{-6}$
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha$ [ $K^{-1}$ ] (ASTM D696)	$47 \cdot 10^{-6}$
Referenztemperatur für die Wärmedehnung $T_{ref}$ [K]	298
Druckdifferenz $\Delta p$ [Pa]	5000
Kantenlänge eines Foliensegments $B = C$ [m]	0,03

Für diesen Fall wurde dann die Zugspannung bei verschiedenen Temperaturen entsprechend den unterschiedlichen Stufen der MED-Anlage berechnet (Bild 3.51).



**Bild 3.51:** Zugspannung und E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur im Referenzfall

In Bild 3.51 ist zu erkennen, dass für den Referenzfall die zuvor definierte maximal zulässige Zugspannung von 25 N/mm<sup>2</sup> nicht überschritten wird. Ferner nimmt die Zugspannung in der Polymerfolie mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist zum einen auf die thermische Ausdehnung und zum anderen auf den geringeren E-Modul bei erhöhter Temperatur zurückzuführen. Beides führt zu größerer Dehnung und damit auch zu einer stärkeren Ausbeulung der Folie. Dabei ist zu beachten, dass sich die Zugspannung in der Folie umgekehrt proportional zur Höhe der Folienausbeulung verhält. Es konnte somit theoretisch nachgewiesen werden, dass die PEEK-Folie den auftretenden mechanischen Belastungen standhält. Dies wurde auch bei den Experimenten mit dem Versuchswärmeübertrager bestätigt. Obwohl zeitweise Differenzdrücke von weit über 10000 Pa und Temperaturen über 100 °C auftraten, wurde kein mechanisches Versagen der PEEK-Folie beobachtet.

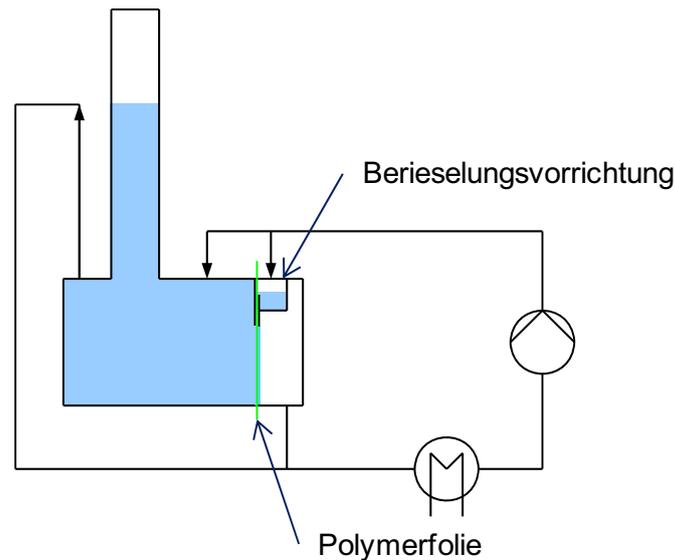
Da das Eigengewicht der Folie sehr gering ist, konnte keine gravimetrische Bestimmung der Quellung durchgeführt werden. Die Massenzunahme aufgrund der Wasseraufnahme war so gering, dass die Messunsicherheit der verwendeten Analysenwaage keine reproduzierbare Messung zuließ. Auch eine Bestimmung der Kristallinität steht noch aus, da zunächst die Arbeitskapazitäten primär für Experimente zur Klärung der Frage, ob die Folien den mechanischen Belastungen unter MED-Betriebsbedingungen standhalten, eingesetzt wurden.

#### **3.2.2.4 Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Flüssigkeitsverteilung und Benetzung (AP 2.3)**

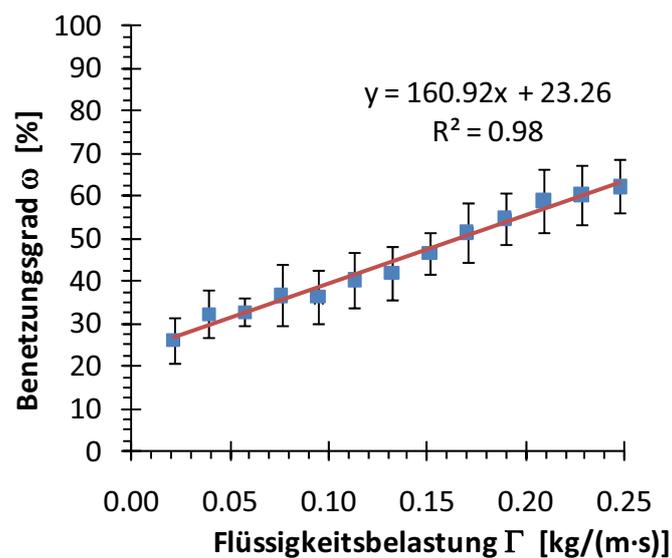
Ziel: Simulation der Flüssigkeitsverteilung mittels CFD-Methoden; experimentelle Verifikation; Untersuchung der Verformung der Polymerfolien aufgrund der Druckdifferenzen und der Flüssigkeitsverteilung; Untersuchungen zum Benetzungsverhalten; Messung der Grenzflächenspannung

Die durchgeführten CFD-Simulationen wurden bereits in Kapitel 3.2.2.2 im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Wärmeübertragung vorgestellt. Die Verformung der Polymerfolien aufgrund der Druckdifferenzen wurde in Kapitel 3.2.2.3 behandelt.

Aufgrund der hydrophoben Oberflächeneigenschaften von PEEK ist auf der Heißdampfseite Tropfenkondensation zu erwarten, bei welcher der Wärmeübergangskoeffizient bis zu einer Größenordnung höher sein kann als bei Filmkondensation [Die07]. Bei der Filmverdampfung ist dagegen sehr wichtig, dass möglichst die komplette Wärmeübertragungsfläche flüssigkeitsbedeckt ist. Bild 3.52 zeigt die eigens für die experimentellen Untersuchungen zur Benetzung aufgebaute Versuchsanordnung. In dieser Apparatur wird die Folie in einen Rahmen eingespannt. Anschließend wird über eine Flüssigkeitssäule ein Differenzdruck aufgebaut und die resultierende Kraft führt zur Ausbeulung der Folie. Über ein Lochblech wird die Flüssigkeit auf der Folie gleichmäßig verteilt und der Benetzungsgrad kann bei verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen foto-optisch bestimmt werden. Die Spacergeometrie ist in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben. Der in Bild 3.53 dargestellte Benetzungsgrad wurde bei Raumtemperatur und einer Druckdifferenz von ca. 6000 Pa mit dem System PEEK(s)/Wasser(l)/Luft(g) bei zunehmender und abnehmender Flüssigkeitsbelastung bestimmt und entsprechend gemittelt. Dies ist notwendig, da der Benetzungsgrad aufgrund der auftretenden Hysterese bei abnehmender und zunehmender Flüssigkeitsbelastung verschiedene Werte annimmt. Die Gleichung der Regressionsgeraden (Bild 3.53) wurde verwendet, um den Benetzungsgrad der unbehandelten PEEK-Folien zu bestimmen. Eine vollständige Benetzung der Wärmeübertragungsfläche ließ sich mit unbehandelten PEEK-Folien bei Flüssigkeitsbelastungen  $< 0,25 \text{ kg}/(\text{m s})$  nicht erreichen, wie in Bild 3.53 dargestellt.



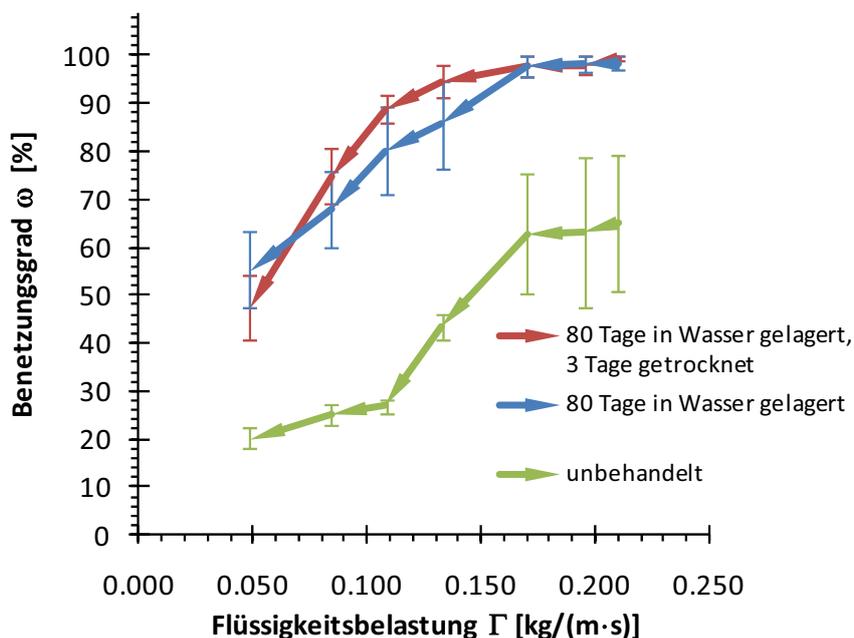
**Bild 3.52:** Apparatur zur Untersuchung der Benetzung von Polymerfolien



**Bild 3.53:** Benetzungsgrad unbehandelter PEEK-Folien

Es existieren zahlreiche Methoden zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften. Um PEEK-Folien hydrophiler zu machen, kann man beispielsweise eine Plasmabehandlung, Coronaentladung, Aufrauen, chemisches Ätzen etc. [Vic07] in Betracht ziehen. Mit der Hydrophilierung einher geht eine Reduzierung des Kontaktwinkels bzw. eine Erhöhung der freien Oberflächenenergie des Polymers. Die Resultate des Projektpartners an der Universität Bremen und die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zeigen jedoch, dass komplett auf eine aufwändige Oberflächenbehandlung verzichtet werden kann, da sich nämlich die Benetzungsfähigkeit der Polymeroberfläche verbessert und sogar eine vollständige Benetzung möglich ist, wenn die Polymerfolie über längere Zeit in Wasser gelagert wird. In Bild 3.54 ist beispielhaft der Vergleich vorbehandelter und unbehandelter PEEK-Folien bei abnehmender Flüssigkeitsbelastung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit konditionierten PEEK-Folien schon bei Flüssigkeitsbelastungen

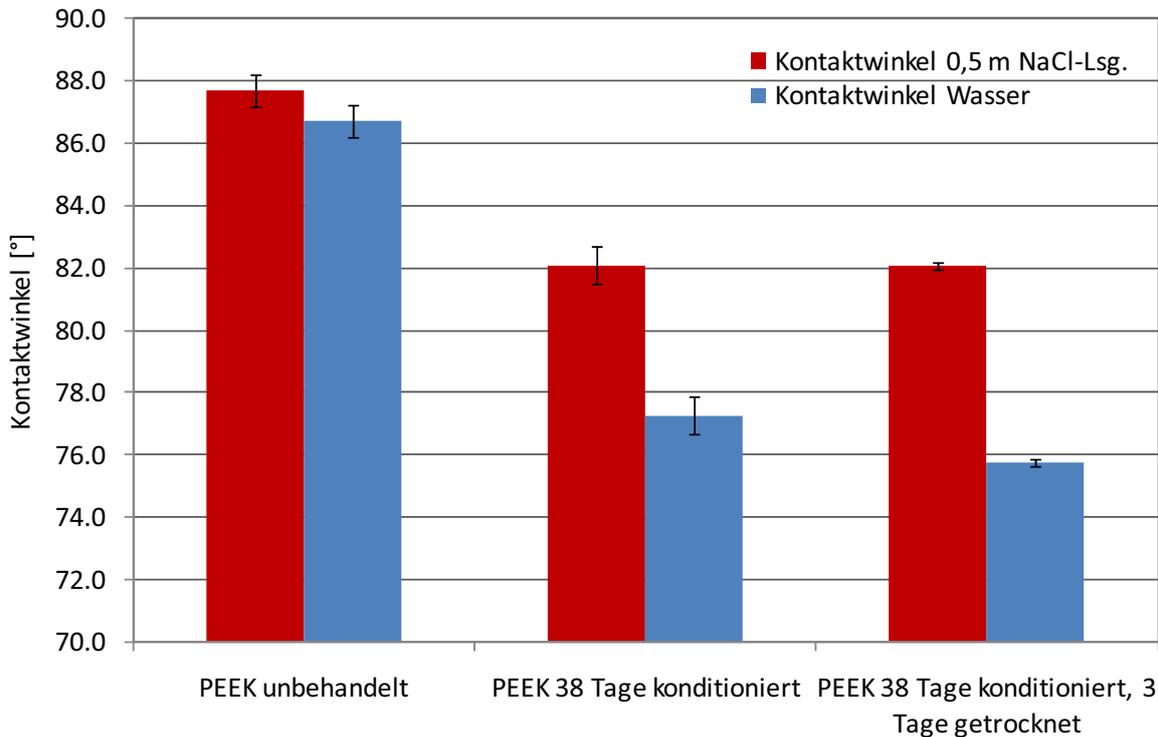
> 0,15 kg/(m s) eine vollständige Benetzung erreicht werden kann. Der Hydrophilierungseffekt ist stabil und ist auch nach Trocknung der Folie über 3 Tage bei 70 °C im Trockenschrank und Wiederholung des Experiments noch vorhanden. Eine Hydrophilierung der Oberfläche aufgrund eines Biofilms kann ausgeschlossen werden, da die eingelagerten Folien zu Beginn der Lagerungszeit autoklaviert wurden. Möglicherweise sorgt die (beschleunigte) Aufnahme von Wasser für die bessere Benetzbarkeit der Folie. Es könnte jedoch auch sein, dass sich während der Lagerung polare Gruppen der Polymerketten der Oberfläche und unpolare Gruppen dem Inneren der Polymerfolie zuwenden.



**Bild 3.54:** Benetzungsgrad vorbehandelter PEEK-Folien bei abnehmender Flüssigkeitsbelastung

Die Verbesserung der Benetzbarkeit durch Wasserlagerung der Folien konnte auch durch Kontaktwinkelmessungen mit dem System PEEK(s)/Wasser(l)/Luft(g) bei Raumtemperatur nachgewiesen werden (Bild 3.55). Der Kontaktwinkel  $\theta$  resultiert direkt aus den Grenzflächenspannungen des verwendeten Stoffsystems und wird umso kleiner, je besser die Benetzbarkeit der Oberfläche ist [Rei92]:

$$\sigma_{gs} - \sigma_{ls} = \sigma_{gl} \cdot \cos \theta. \quad (3.58)$$



**Bild 3.55:** Kontaktwinkel vorbehandelter PEEK-Folien

Die Konditionierung in Wasser bzw. in 0,5 molarer NaCl-Lösung führte in beiden Fällen zu einer signifikanten Reduzierung des Kontaktwinkels. Wie bereits erwähnt, persistierte dieser Effekt nachweisbar auch nach der Trocknung der Folien. Allerdings scheint die Abnahme des Kontaktwinkels in einer 0,5 molaren NaCl-Lösung geringer auszufallen als bei reinem Wasser.

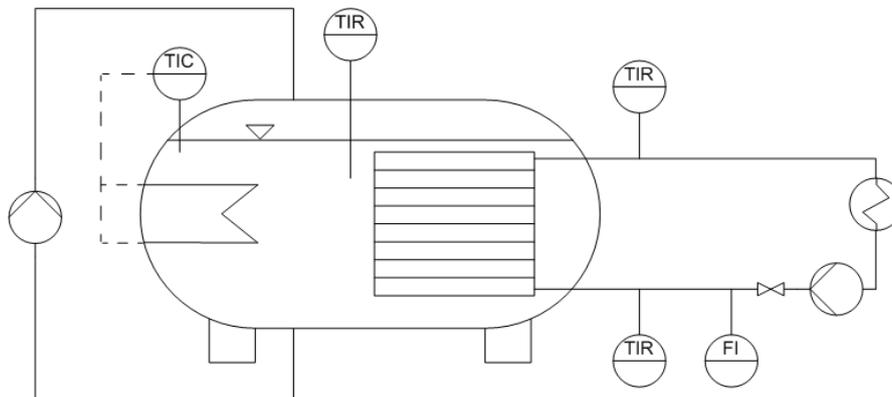
Es wurde eine günstige und effektive Methode gefunden, mit der sich die Benetzbarkeit deutlich und nachhaltig verbessern lässt. Damit kann die PEEK-Folie auch für die Anwendung im Rahmen der Fallfilmverdampfung genutzt werden. Die obigen Ergebnisse wurden allerdings nicht unter den Betriebsbedingungen einer industriellen MED-Anlage gewonnen. Dennoch lassen die ersten praktischen Versuche mit der Versuchsanlage den Schluss zu, dass die Benetzbarkeit gegenüber den Vorversuchen (Bild 3.53) beträchtlich besser zu sein scheint.

### 3.2.2.5 Experimentelle Untersuchungen zur Belagbildung auf den eingesetzten Polymerfolien (AP 2.4)

Ziel: Untersuchung des Belagbildungsverhaltens von verdampfendem Meerwasser auf flexiblen Polymerfolien; mikroskopische Analysen des Belages.

Zunächst wurden grundlegende Experimente zur Belagbildung auf PEEK-Folien und Edelstahl durchgeführt. Dazu wurde eine Versuchsanlage gebaut, bei der ein Wärmeübertrager in einem Wasserbad positioniert wurde (Bild 3.56). Als Wärmeübertragungsfläche wurde PEEK-Folie (25 µm) bzw. eine Edelstahlplatte (1.4571) eingesetzt. Als Versuchslösung diente eine übersättigte CaSO<sub>4</sub>-Lösung

(4,5 g/l), welche bei der Untersuchung von Kristallisationsfouling häufig als Testsystem verwendet wird [Ban93, Aug06]. Das Wasserbad mit der  $\text{CaSO}_4$ -Lösung wurde auf 40 °C temperiert. Als Heizmedium für den Wärmeübertrager diente Wasser mit einer Temperatur von 70 °C. Aufgrund der inversen Löslichkeit von  $\text{CaSO}_4$  kommt es an der Oberfläche der Wärmeübertragungsflächen zum Ausfällen des  $\text{CaSO}_4$  und es wird ein Belag gebildet.



**Bild 3.56:** Apparatur zur Durchführung von Scalingversuchen

In Bild 3.57 ist zu sehen, dass sich die PEEK-Folie und das Edelstahlblech bezüglich der Kinetik der Deckschichtbildung fast nicht unterscheiden, dagegen sehr hinsichtlich der Haftkräfte. Nach ca. 10 Stunden löst sich die Deckschicht von der flexiblen Polymerfolie teilweise von alleine ab. Wenn die Apparatur leicht bewegt wird und dadurch zusätzliche mechanische Energie eingetragen wird, kann der Belag fast vollständig von der Folie entfernt werden. Wird die Folie nach Versuchsende aus der Apparatur entnommen, haftet der Belag nicht mehr auf der Folienoberfläche, sondern fällt sofort von dieser ab. Die Flexibilität der Folie unterstützt auch die leichte Ablösbarkeit des Belages. Hingegen haftet bei der Edelstahloberfläche der Belag während des gesamten Versuchs und auch nach Versuchsende noch fest auf der Oberfläche. Die Adhäsionskräfte zwischen Belag und Oberfläche sind also offensichtlich auf der Polymerfolie deutlich geringer als auf Edelstahl. Daher bieten flexible PEEK-Folien bezüglich der Scalingproblematik deutliche Vorteile gegenüber festen metallischen Wärmeübertragungsflächen. Dies soll durch Versuche zur Belagbildung von verdampfendem Meerwasser auf flexiblen Polymerfolien (mit mikroskopischer Belaganalyse) in einem Anschlussvorhaben noch manifestiert werden.

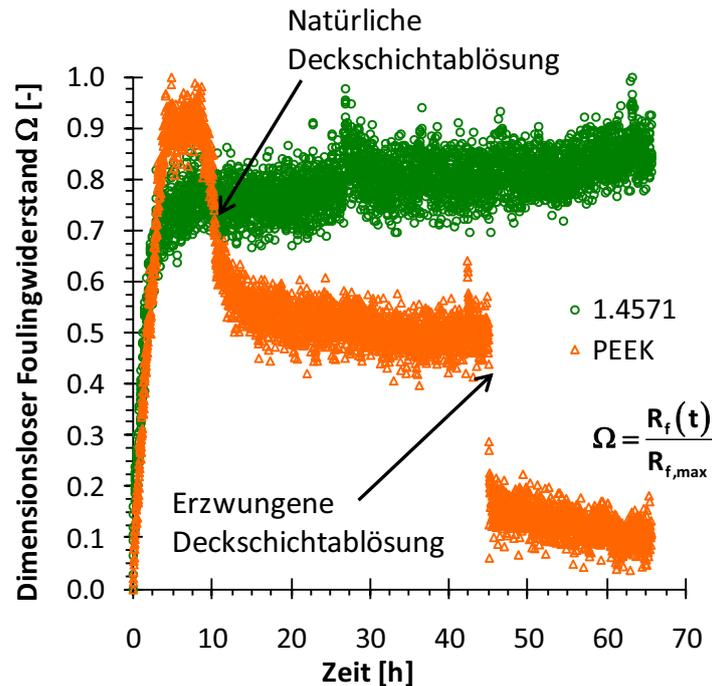


Bild 3.57: Scalingverhalten von PEEK-Folie und Edelstahl

### 3.2.2.6 Auslegung und apparative Gestaltung von Großanlagen (AP 2.5)

#### Apparative Gestaltung

Ziel: Optimierung der Kanalgeometrie, Modulgeometrie, Befestigung und Abdichtung der Folien in den Folienstapeln, Abstützung der Folien, Flüssigkeitsverteilung

Das Design der Kanal- und Modulgeometrie sowie der Foliensupport (Spacer) und die Flüssigkeitsverteilung wurden bereits im Abschnitt 3.2.2.1 beschrieben.

Die Folien werden durch die Flächenpressung der Flachdichtungen zwischen den einzelnen Elementen des Plattenwärmeübertragers gehalten und gegen beide benachbarten Plattenwärmeübertragererelemente abgedichtet. Das gewählte Design für die Spacer hat sich theoretisch und experimentell als geeignet erwiesen. Für spätere Anwendungen mit dauerhaftem Kontakt mit Meerwasser sollten die Spacer jedoch, um Korrosion zu vermeiden, nicht aus Edelstahl, sondern aus geeigneten Kunststoffen gefertigt werden. Kunststoffspacer mit der hier vorgestellten grundlegenden Spacergeometrie könnten dann als kostengünstige Spritzgussteile hergestellt werden. Auch die Modulgeometrie hat sich als zweckmäßig erwiesen. Um Druckverluste und ein Aufstauen der Sole beim Abfließen zu vermeiden, sollten jedoch am Abfluss größere Querschnitte vorgesehen werden. Dies könnte erreicht werden, indem Heizdampf und Wasser nicht im Gleichstrom, sondern im Kreuzstrom geführt werden. Dadurch würden die kompletten Querschnitte in den Elementen oben und unten für die Zu- bzw. Abführung des Meerwassers bzw. Brüdendampfes genutzt werden, während der Heizdampf und das Kondensat seitlich in die Elemente ein bzw. ausströmen. Auch die Wärmeübertragererelemente (Gehäuse) an sich könnten aus Kunststoff ausgeführt werden. Kafi et al. [Kaf04] haben bereits gezeigt,

dass Kunststoffelemente mit Dampf und Wasserführung im Kreuzstrom erfolgreich zur Meerwasserentsalzung genutzt wurden. Eine Kombination des von Kafi et al. [Kaf04] vorgeschlagenen Apparates (EasyMED) mit den hier untersuchten Polymerfolien als Wärmeübertragungsflächen, geeigneten Spacern und Flüssigkeitsverteilungsvorrichtungen könnte eine sinnvolle Lösung für MED-Anlagen aus Kunststoff darstellen. In Großmodulen könnten auch lange Folienbahnen, die von Element zu Element umgelenkt werden und die über einen Klippmechanismus befestigt werden, verwendet werden.

### **Auslegung von MED-Anlagen und MVC-Anlagen**

Ziel: Ermittlung der Leistungsdaten des neuartigen Wärmeübertragers, z. B. spezifische Heizfläche, spezifischer Energieverbrauch; Vergleich mit Wärmeübertragern aus metallischen Werkstoffen.

Basierend auf den in Kapitel 3.2.2.1 und 3.2.2.2 vorgestellten geometrischen Daten und Leistungsdaten kann ein Vergleich mit metallischen Wärmeübertragern und eine Kostenabschätzung durchgeführt werden. Die spezifische Heizfläche des Versuchswärmeübertragers ohne Berücksichtigung der Vorrichtungen für die Dampf- und Flüssigkeitszuführung beträgt etwa  $29 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Im Vergleich dazu besitzen z. B. industrielle Plattenwärmeübertrager aus Graphit eine spezifische Wärmeübertragungsfläche von ca.  $60 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , wobei der Druckverlust nicht bekannt ist und der Wärmeübertrager nicht als Verdampfer konzipiert ist [SGL05]. Da der spezifische Energieverbrauch bei MED-Anlagen stark vom Gesamtkonzept der Anlage und der Anzahl der Stufen abhängt, ist hier nur ein Vergleich der Wärmedurchgangskoeffizienten sinnvoll. Die gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten für den Platten-Fallfilmverdampfer betragen je nach Betriebsbedingungen ca. 1300 bis 3300  $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ . Für Fallfilmverdampfer mit senkrechten Rohren werden Wärmeübergangskoeffizienten von ca. 2000 bis 4000  $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  angegeben [Was85, Sch81]. Die in diesem Projekt bei Einsatz von Polymerfolien gemessenen Wärmedurchgangskoeffizienten sind somit in einem mit konventionellen Apparaten vergleichbaren Bereich.

Zur numerischen Simulation der Wärmedurchgangskoeffizienten bei Einsatz von Polymerfolien in Großanlagen mit der Software MathCAD wurde ein vereinfachtes Modell, das bereits für die Auslegungsrechnungen verwendet wurde, herangezogen. Aufgrund fehlender Korrelationsgleichungen für die Kondensation und die Verdampfung an Polymerfolien mit Spacern wurden die folgenden vereinfachenden Annahmen getroffen:

- Wärmeübergang ausschließlich durch Kondensation und Verdampfung
- Wärmeübergang an vertikaler ebener Platte (keine Berücksichtigung der Folienausbeulung und der Spacer)
- Vollständige Benetzung der Fläche auf der Kondensations- und der Verdampfungsseite
- Verdampfung: siedender Rieselfilm
- Kondensation: Filmkondensation durch ruhenden Sattedampf
- Keine Berücksichtigung der Siedepunkterhöhung

- Konstante Stoffwerte für Wasser bzw. Wasserdampf bei 70 °C
- Betrachtung von Wasserdampf als ideales Gas
- Konstante Betriebsbedingungen über der Plattenlänge
- Kein Fouling oder Scaling
- Stationäre Bedingungen
- Einstufige Anlage

Der Simulation liegen die in Tabelle 3.21 aufgelisteten Daten zugrunde.

**Tabelle 3.21:** Betriebsparameter und Anlagendaten für den Referenzfall

Länge der Wärmeübertragungsfläche eines Elements	$l = 1 \text{ m}$
Breite der Wärmeübertragungsfläche eines Elements	$b = 0,5 \text{ m}$
Anzahl der Wärmeübertragungsflächen	$n = 5$
Gesamt-Wärmeübertragungsfläche des Plattenwärmeübertragers	$A = 2,5 \text{ m}^2$
Dicke der Wärmeübertragungsfläche (Folie)	$s = 25 \text{ }\mu\text{m}$
Wärmeleitfähigkeit der Wärmeübertragungsfläche	$\lambda = 0,25 \text{ W/(m K)}$
Flüssigkeitsbelastung	$\Gamma = 0,148 \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$
Heizdampf Temperatur	$\vartheta_{\text{HD}} = 73 \text{ }^\circ\text{C}$
Meerwassertemperatur	$\vartheta_{\text{MW}} = 67 \text{ }^\circ\text{C}$
Druck Dampf	$p_{\text{HD}} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ Pa (abs.)}$
Druck Meerwasser	$p_{\text{MW}} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ Pa (abs.)}$

Die benötigten Reynolds- und die Nußelt-Zahlen wurden mit geeigneten Korrelationsgleichungen, die bereits in Abschnitt 3.2.2.1 vorgestellt wurden, bestimmt. Die Simulationsergebnisse werden in Tabelle 3.22 anhand eines Beispiels mit einem experimentellen Ergebnis (Tabelle 3.17, Experiment 4) verglichen.

**Tabelle 3.22:** Vergleich der Wärmedurchgangskoeffizienten

Mittlerer simulierter Wärmedurchgangskoeffizient $k_{\text{m,Sim}}$	2726 W/m <sup>2</sup> ·K
Mittlerer experimenteller Wärmedurchgangskoeffizient $k_{\text{m,Exp}}$	1555 W/m <sup>2</sup> ·K
Modifizierter mittlerer experimenteller Wärmedurchgangskoeffizient $k_{\text{m},\omega,\text{Exp}}$	3308 W/m <sup>2</sup> ·K

Aufgrund der unvollständigen Benetzung der Wärmeübertragungsfläche und der Korrektur mit dem Benetzungsgrad kann angenommen werden, dass der modifizierte mittlere experimentelle Wärmedurchgangskoeffizient die obere Grenze für den

tatsächlichen Wärmedurchgangskoeffizienten darstellt. Der unmodifizierte mittlere experimentelle Wärmedurchgangskoeffizient stellt hingegen den worst case dar. Der Wärmedurchgangskoeffizient aus der Simulation liegt zwischen dem unmodifizierten und dem modifizierten mittleren experimentellen Wärmedurchgangskoeffizienten. Das Simulationsergebnis erscheint vor diesem Hintergrund plausibel. Die Simulation kann somit den Wärmedurchgangskoeffizienten grob wiedergeben. Für erste Abschätzungen des Wärmedurchgangs in Großanlagen kann die Simulation daher zumindest einen Richtwert liefern.

Im Folgenden werden auch die Kosten für die Wärmeübertragungsfläche betrachtet. PEEK ist zwar ein sehr teurer Kunststoff (180 €/kg), aber durch den Einsatz von 25 µm dünnen Folien wird pro m<sup>2</sup> Wärmeübertragungsfläche nur eine Masse von 0,033 kg PEEK benötigt, was einem spezifischen Preis von 5,94 €/m<sup>2</sup> entspricht. Unter der Annahme, dass die gleichen Wärmedurchgangskoeffizienten vorhanden sind, ergeben sich somit die in Tabelle 3.23 dargestellten Kosten im Vergleich mit metallischen Werkstoffen.

**Tabelle 3.23:** Kosten für verschiedene Wärmeübertragungsflächen [Thy07, Gla08, VDI06, Vic08<sup>1</sup>, Cry09<sup>2</sup>, Ble09<sup>3</sup>]

Werkstoff	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Wandstärke [m]	Preis [€/kg]	Kosten [€/m <sup>2</sup> ]
PEEK	1320	0,000025	180,00 <sup>1</sup>	5,94
Titan	4500	0,000400	16,26 <sup>2</sup>	29,27
CuNi 90/10	8800	0,000700	6,15 <sup>2</sup>	37,88
Edelstahl 1.4571	8000	0,000700	6,50 <sup>3</sup>	36,40

Es wird deutlich, dass die Kosten für Wärmeübertragungsflächen aus PEEK deutlich geringer sind als für metallische Werkstoffe. Zu bedenken ist jedoch, dass auch für die Spacer in Tabelle 3.23 noch nicht berücksichtigte Kosten anfallen. Bei Fertigung der Spacer aus Kunststoff (z. B. Polypropylen) können diese bei entsprechend großen Stückzahlen als klein betrachtet werden, da sich die Investitionskosten in eine entsprechende Spritzgussform schnell amortisieren. Kann zusätzlich das Wärmeübertragergehäuse aus Kunststoff (z. B. Polypropylen) gefertigt werden, ist auch hier noch ein deutlicher Kostenvorteil gegenüber metallischen Werkstoffen zu erwarten. Dies trifft auch für eine interessante Gehäusealternative bei Großanlagen zu, nämlich evakuierbare Türme aus meerwasserbeständigem Beton, die anstelle von Stahlkonstruktionen die Wärmeübertragermodule beherbergen könnten [Dea95a, Dea95b].

### **3.2.3 Entwicklung von Polymer-Nanokompositen für den Einsatz in Verdampfern zur Meerwasserentsalzung**

Das Fraunhofer-IFAM untersuchte in diesem Forschungsvorhaben nanoskalige Funktionswerkstoffe als mögliche Füllmaterialien für Polymere mit dem Ziel, durch das Hinzusetzen der Füllstoffe die Wärmeleitfähigkeit der polymeren Werkstoffe zu erhöhen. Gleichzeitig sollte der darzustellende Lösungsweg auch wirtschaftlich in sinnvoller Weise umgesetzt werden können.

#### **3.2.3.1 Evaluierung möglicher nanoskaliger Füllstoffe und Polymermatrixes (AP 3.1)**

##### **Auswahl der Matrixwerkstoffe**

Die Auswahl der Matrixwerkstoffe wurde gemeinsam mit den Projektpartnern unter Berücksichtigung der Hinweise aus dem projektbegleitenden Ausschuss vorgenommen. Sie wird ausführlich in Abschnitt 3.2.1.1 beschrieben und soll hier deshalb nicht näher erläutert werden.

##### **Auswahl der Füllstoffe**

Aus verschiedenen Arbeiten zu Kompositen mit  $\mu$ -skaligem Füllstoff ist bereits bekannt, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Kompositwerkstoffes von den Wärmeleitfähigkeiten der Ausgangsstoffe, einer möglichst homogenen Verteilung des Füllstoffes, dessen Größe und Morphologie und dem Füllstoffanteil abhängt [Bat85, Lew70, Nan98, Nie73, Yin02]. Diese Parameter beeinflussen die Ausbildung des Füllstoffnetzwerkes in der Polymermatrix. Zu diesen allgemeinen Anforderungen kamen im hier vorliegenden Projekt die besonderen Bedingungen für die Verwendung der Komposite in Meerwasserentsalzungsanlagen.

Somit war neben einer möglichst hohen intrinsischen Wärmeleitfähigkeit der Füllstoffe eine gute Beständigkeit gegen heiße Salzlösungen notwendig. Zudem sollten die Materialien eine gute Dispergierbarkeit in die Polymermatrix aufweisen, ohne in chemische Wechselwirkung mit dem Polymer zu treten. Im Idealfall würden die Materialien aufgrund ihrer Struktur eine hohe Vernetzung gewährleisten und so einen möglichst geringen Füllgehalt begünstigen.

Der jeweilige Füllgehalt wirkt sich über die Dichte des Füllstoffes direkt auf die Kosten für das resultierende Komposit aus, so dass die Dichten der Materialien bei der Auswahl ebenfalls Berücksichtigung fanden. Aus wirtschaftlicher Sicht wurden weiterhin die Verfügbarkeit der Füllstoffe und deren Preise betrachtet, wobei diese maßgeblich durch die hohen Anforderungen an die strukturelle Qualität der nanoskaligen Füllstoffe beeinflusst werden. Diese Qualität setzt sich aus einer gleichmäßigen Partikelform und vor allem einer möglichst engen Partikelgrößenverteilung des Materials zusammen.

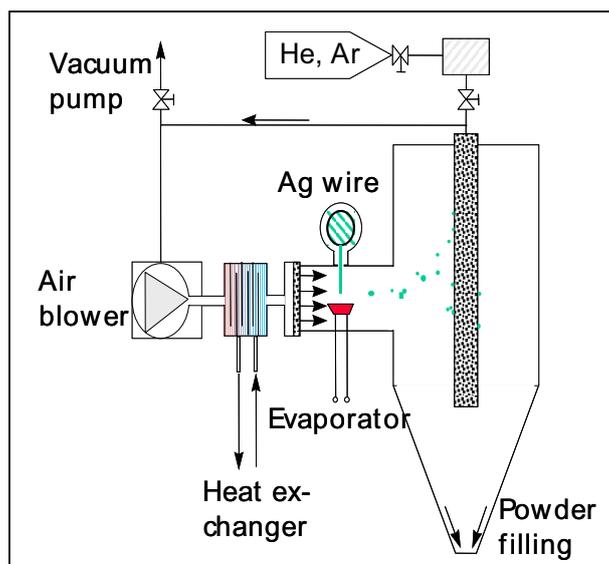
Es wurden metallische, keramische und kohlenstoffbasierte Füllstoffe betrachtet und die Daten in Tabelle 3.24 zusammengestellt.

**Tabelle 3.24:** Übersicht über die betrachteten möglichen Füllstoffmaterialien [ <sup>1</sup>Czi00, <sup>2</sup>Mat09, <sup>3</sup>Mus01, <sup>4</sup>Hen09a, <sup>5</sup>Gal09, <sup>6</sup>Hol95, <sup>7</sup>Mü08, <sup>8</sup>Goo09, <sup>9</sup>VWR09, <sup>10</sup>Wie09]

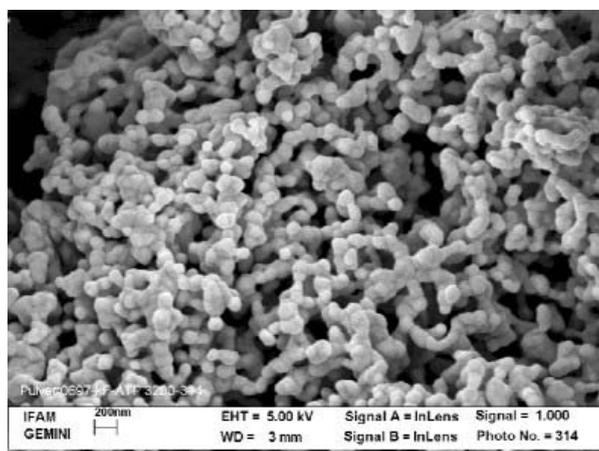
	Wärmeleitfähigkeit bei 20°C [W/(m K)] <sup>1</sup>	Beständigkeit gegen Salzlösungen <sup>6</sup>	Elektrische Leitfähigkeit [S/cm] <sup>6</sup>	Struktur <sup>6</sup>	Atomradien/Ionenradien [Å] <sup>6</sup>	Bindungstyp (ggf. MO-Theorie) <sup>6</sup>	Dichte bei 20°C [kg/dm <sup>3</sup> ] <sup>1</sup>	Kosten (abhängig vom Partikeldurchmesser) [€/g] <sup>8</sup>
<b>Metalle</b>								
<b>Aluminium</b>	231	Wasserstoffbildung	Leiter (3,767*10 <sup>5</sup> )	Kubisch Flächenzentriert	1,4	Metallisch	2,7	0,52 (15µm)
<b>Kupfer</b>	395	Patinabildung	Leiter (5,959*10 <sup>5</sup> )	Kubisch Flächenzentriert	1,278	Metallisch	8,9	1,96 (5µm)
<b>Silber</b>	429	Silbersalzbildung	Leiter (6,305*10 <sup>5</sup> )	Kubisch Flächenzentriert	1,445	Metallisch	10,5 <sup>2</sup>	10,45 (2µm)
<b>Gold</b>	312	beständig	Leiter (4,517*10 <sup>5</sup> )	Kubisch Flächenzentriert	1,442	Metallisch	19,3	132,0 (<2µm)
<b>Metalllegierungen</b>								
<b>Aluminiumlegierungen</b>	121...237	Nicht beständig	Leiter	-	-	Metallisch	2,6-2,9	~3,00(150µm)
<b>Kupferlegierungen</b> <sup>10</sup>			Leiter	-	-	Metallisch		
Kupfersorten	340...394	Nicht beständig					8,9	k.A.
Hochleistungslegierungen	280...350	Beständiger als reines Kupfer					8,8-8,9	k.A.
Messinge	55...160	Beständiger als reines Kupfer					8,3-8,7	0,75 (75µm)
<b>Reinstoffe</b>								
<b>Graphit</b>	400 xy	Beständig <sup>7</sup>	Leiter (7,27*10 <sup>2</sup> )	Hexagonale Schichtung	0,77	Kovalent (sp <sup>2</sup> , π)	1,8	0,17 (<8µm) <sup>7</sup>
<b>Synthetischer Diamant</b>	2000	Beständig <sup>5</sup>	Nichtleiter	Kubisch Flächenzentriert	0,77	Kovalent (sp <sup>3</sup> )	3,5	k.A.
<b>Keramiken</b>								
<b>Aluminiumnitrid</b>	180-190	Beständig <sup>3</sup>	Nichtleiter	Wurtzit, hexagonal	0,68 / 1,32	Kovalent-ionisch	3,3 <sup>3</sup>	1,34 (50µm)
<b>Berylliumoxid (T+)</b>	200...250 <sup>3</sup>	k.A.	Nichtleiter		0,41 / 1,26	Kovalent-ionisch	3,0	3,39 (k.A.) <sup>9</sup>
<b>Bornitrid (hexagonal)</b>	400 xy <sup>4</sup>	Beständig <sup>4</sup>	Nichtleiter	Graphitähnliche Schichtung	0,25 / 1,32	Kovalent-ionisch	2,2 <sup>4</sup>	0,12 (700nm) <sup>4</sup>
<b>Bornitrid (kubisch)</b>	~2000 <sup>5</sup>	Beständig <sup>4</sup>	Nichtleiter	Zinkblende Struktur (kubisch Flächenzentriert)	0,25 / 1,32	Kovalent-ionisch	3,45 <sup>6</sup>	2,92 (200nm) <sup>5</sup>
<b>Siliciumcarbid</b>	50...170 <sup>3</sup>	Beständig	Halbleiter	Diamantähnliche Packung	0,54 / 0,29	Kovalent-ionisch	3,2	0,79 (0,1-1µm)

Es ist bekannt, dass die Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegen Salzlösungen schlechter ist als z.B. die keramischer Materialien, da Metalle leicht zu elektrochemischer Korrosion neigen. Dem stehen positiv die hohe thermische Leitfähigkeit und eine gute Verfügbarkeit verschiedenster Metallpulver entgegen, sowie eine Einbettung der Füllstoffpartikel in die Polymermatrix durch das Kompoundieren, was als Schutz gegen Korrosion an der Metalloberfläche fungieren kann.

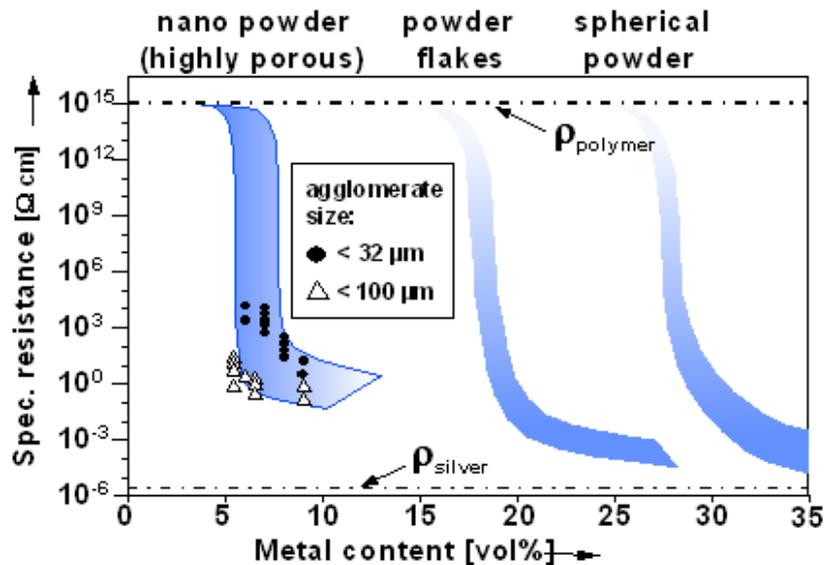
Gold wurde aus wirtschaftlichen Aspekten als Füllstoffmaterial ausgeschlossen, wohingegen Silber trotz der höheren Kosten und der höheren Dichte im Vergleich zu Kupfer und Aluminium weiter berücksichtigt wurde, da am Fraunhofer-IFAM bereits Erfahrungen mit Silber als nanoskaligem Füllstoff für Polymere bestanden [Gün99]. Es wurde unter anderem bereits erfolgreich gezeigt, dass mit hochporösem nanoskaligem, mittels Inert-Gas-Verdampfung hergestelltem Silberpulver (Dichte  $\sim 0,6 \text{ g/cm}^3$ ) bereits mit einem niedrigeren Füllstoffgehalt als bei der Verwendung von  $\mu$ -skaligem Pulver ein Netzwerk ausgebildet und der elektrische Widerstand des Matrixpolymers gesenkt werden kann (Bilder 3.58 bis 3.59).



**Bild 3.58:** Schema des Inert-Gas-Verdampfungs-Prozesses



**Bild 3.59:** Hochporöse Struktur des mittels IGV hergestellten Silberpulvers



**Bild 3.60:** Ausbildung eines leitenden Netzwerkes in Abhängigkeit von der Teilchenmorphologie [Gün99]

Zur Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit ist diese Netzwerkbildung unabdingbar, da ein Elektronentransport stattfinden muss und dafür Materialkontakt notwendig ist.

In Vorversuchen am IFAM konnte ebenfalls eine Wärmeleitfähigkeitserhöhung bei geringem Füllstoffanteil erreicht werden.

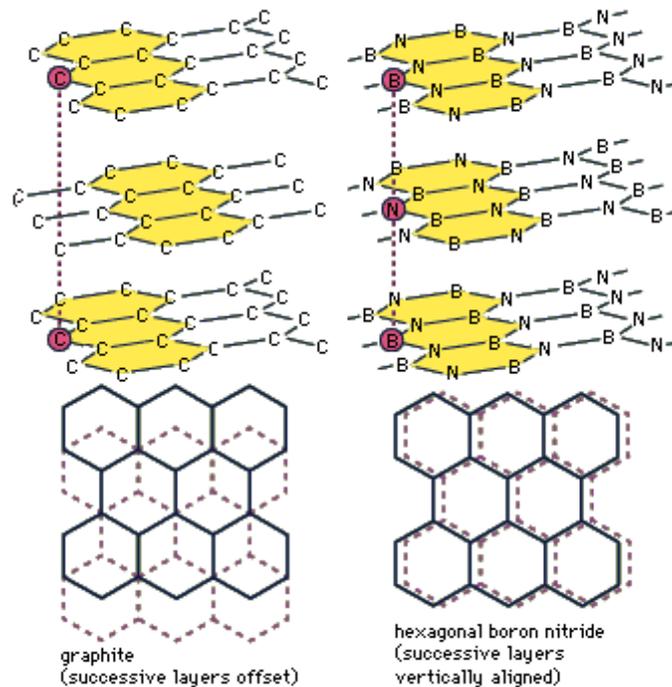
Die thermische Leitfähigkeit in elementaren Werkstoffen resultiert aus dem Zusammenspiel verschiedener Mechanismen, von denen hier die Leitung durch bewegliche Elektronen einerseits und durch Gitterschwingungen, so genannte Phononen, andererseits erwähnt werden sollen. Elektrisch leitfähige Materialien sind somit auch thermisch leitfähig, da ein Elektronenfluss im Material vorliegt. Zusätzlich zu dieser Wärmeleitung liegt auch ein Anteil der Wärmeleitung durch Gitterschwingungen vor, die jedoch in diesen Fällen vom Betrag her geringer ist. In elektrisch isolierenden Materialien erfolgt der Wärmetransport fast ausschließlich auf Basis der Gitterschwingungen (Phononen) und wird durch einen möglichst regelmäßigen und defektfreien Gitteraufbau begünstigt.

Somit wird deutlich, weshalb synthetischer Diamant und kubisches Bornitrid mit Werten um 2000 W/(m K) für die thermische Leitfähigkeit aus der Materialübersicht in Tabelle 3.24 hervorstechen. Die hohe Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien liegt in ihrer regelmäßigen Struktur begründet, die kubisch flächenzentriert aufgebaut ist. Diese stellt die dichtest mögliche Packung der Atome im Kristallgitter dar. Dabei ist die Struktur des Diamanten dichter gepackt als die Struktur des Bornitrids, denn Bornitrid besteht anders als Diamant (reiner Kohlenstoff - C) aus zwei Elementen (Bor - B, Stickstoff - N) mit unterschiedlichen Atomradien und kann somit besser durch die so genannte Zinkblende-Struktur beschrieben werden. Diese ist der Diamantstruktur ähnlich, berücksichtigt aber zusätzlich den Aufbau aus zwei verschiedenen Elementen und die somit unterschiedlichen Atomgeometrien und Bindungseigenschaften.

Diese kubisch flächenzentrierte Struktur liegt auch für die betrachteten Metalle vor, die deren hohe Duktilität bedingt und möglicherweise positive Auswirkungen auf das Bruchverhalten der entstehenden Komposite hat.

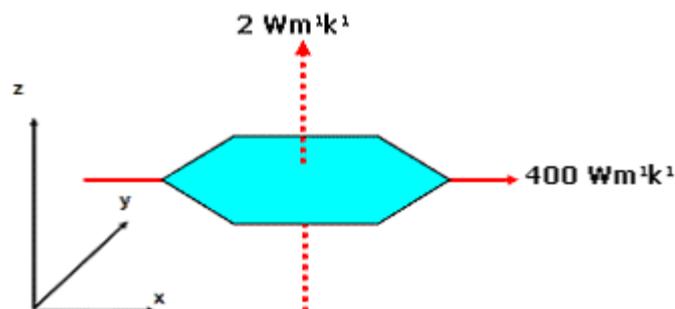
Der Diamant und das kubische Bornitrid hingegen zeichnen sich durch eine hohe Härte aus, hervorgerufen durch die starken kovalenten Bindungen in alle Raumrichtungen (Diamant ist  $sp^3$  hybridisiert), was eine gute Bearbeitbarkeit in den Prozessen erschwert. Des Weiteren sind beide Materialien teurer als alternative Keramiken.

Für beide Werkstoffe existiert jedoch eine strukturell ähnliche Verbindung in Form des hexagonal geschichteten Graphits ( $sp^2$  hybridisiert) und des hexagonalen Bornitrids (Bild 3.61).



**Bild 3.61:** Strukturvergleich – Graphit und Hexagonales Bornitrid [Hen09b]

Durch die strukturellen Änderungen sinken die intrinsischen Wärmeleitfähigkeiten beider Materialien auf  $\sim 400 \text{ W/(m K)}$  und breiten sich aufgrund der Schichtstruktur anisotrop aus (Bild 3.62).



**Bild 3.62:** Anisotrope Thermische Leitfähigkeit eines einzelnen Bornitridkristalls [Hen09a]

Dieser hexagonale Schichtaufbau bewirkt eine für eine hohe Vernetzbarkeit und eine gute Bearbeitbarkeit durch die auftretenden Scherungen im Compoundierprozess günstige Plättchenform der Werkstoffe. Beide Materialien werden aufgrund dieser Eigenschaften industriell als Schmiermittel eingesetzt. Daher wird erwartet, dass das  $\mu$ -skalige Pulver während der Verarbeitung zu Partikeln mit einigen Nanometern Größe aufgeschert werden kann und somit unter anderem die entstehenden Kosten für nanoskaliges Ausgangspulver gesenkt werden. Gegebenenfalls kann so auch die starke Viskositätserhöhung bei bereits niedrigen Füllstoffgehalten umgangen werden, die bei der Zugabe von nano-Pulvern zu Polymeren aufgrund der hohen Oberfläche auftritt.

### 3.2.3.2 Einarbeitung nanoskaliger Füllstoffe in Polymere (AP 3.2)

Aus der Materialauswahl unter 3.2.1.1 und 3.2.3.1 resultiert ein vorläufiges Materialspektrum, mit welchem die ersten allgemeinen Versuche zur Handhabung und Dispergierung der Materialien bearbeitet wurden.

**Tabelle 3.25:** Vorläufiges Materialspektrum und Bezugsquellen der Werkstoffe

<b>Werkstoff</b>	<b>Bezogen von</b>
Polyethylen hoher Dichte	RSH Polymere GmbH, Hamburg
Polypropylen Homopolymer	RSH Polymere GmbH, Hamburg
Bornitrid	Henze Boron Nitride Products GmbH, Kempten
Silber	Inertgasverdampfung IFAM, Bremen

### Versuche zur Verarbeitbarkeit der Werkstoffe im Labormaßstab

Da die polymeren Basismaterialien Polypropylen (PP) und Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) Thermoplaste sind und in Granulatform vorlagen, konnte eine Eindispergierung der Füllstoffe nur im geschmolzenen Zustand der Polymere erfolgen. Dazu wurden zunächst geringe Mengen (ca. 5 g) der Granulate in kleine Bechergläser gefüllt und bei Temperaturen von 155 °C bis 250 °C über verschiedene Zeiträume von 15 bis 60 min erwärmt. Basis des gewählten Temperaturbereiches war der jeweilige Literaturwert für den Erweichungsbereich der Polymere, der für PE-HD mit 130 bis 135 °C und für PP mit 160 bis 170 °C angegeben wird [Sae89]. Nach der Temperierung wurde optisch kontrolliert, inwieweit die Granulatkörner zusammengeschmolzen waren und wie gut sich die Masse im Becherglas mit Hilfe eines Spatels manuell verrühren bzw. kneten ließ. Anhand dieser Versuche wurde ein Zeitraum der Erwärmung von 30 min als ausreichend ermittelt und eine Temperatur von 200 °C als Optimum zwischen hochviskosem und flüssigem Polymergranulat ausgewählt. Bei allen bis dahin durchgeführten Versuchen war das PP gleichmäßiger und mit geringerem Kraftaufwand zu bearbeiten als das PE-HD. Auch bei höheren Temperaturen und längerer Erwärmung ließ sich das PE-HD nicht vergleichbar gut bearbeiten und auch die ursprüngliche Granulatstruktur war z. T. noch erkennbar.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, welchen Einfluss das gemeinsame Erwärmen der Matrices und der Füllstoffe auf die Dispergierbarkeit hat oder ob das Zufügen des Füllstoffes zum erwärmten Polymer günstiger für die Bearbeitung und Homogenisierung der Versuchsproben ist. Anhand dieser Versuche ergaben sich folgende Erkenntnisse:

- Bornitridpulver lässt sich bei gleichzeitiger Erwärmung mit PP gut manuell einkneten, dies kann bei Zugabe zum erwärmten Polymergranulat noch verbessert werden.
- Silberpulver verhält sich prinzipiell ähnlich bei der manuellen Einarbeitung in das PP, jedoch bilden sich aufgrund der erhöhten Temperatur des Polymers grobe Silberagglomerate, die im Homogenisierungsschritt nicht mehr zerkleinert werden können.
- Es war bei beiden manuell durchgeführten Versuchsreihen zunächst nicht möglich, das Bornitrid- oder Silberpulver homogen verteilt in das PE-HD zu dispergieren.
- Auffällig war die bereits deutlich zunehmende Sprödigkeit des PP mit zunehmender BN-Menge bis zu einem ungefähren Anteil von 5 Vol.%.

### **Kompositherstellung mittels Dreiwälzwerk**

Da das manuelle Einbringen der Füllstoffe in die Polymermatrices nur begrenzt erfolgreich war, wurden anschließend Versuche durchgeführt, bei denen die erwärmten und manuell vorgemischten Komposite auf einem temperierten Dreiwälzstuhl (Bild 3.63) maschinell weiter homogenisiert werden sollten. Die Temperierung der Walzkörper erfolgte mittels eines Wasserthermostats und war aus Gründen des Walzenaufbaus auf maximal 90 °C begrenzt. Es wurden Walzdurchgänge bei 60 °C und 90 °C durchgeführt. Die Polymere erkalteten jedoch bei beiden Versuchsreihen bereits nach einem Walzdurchgang, so dass eine effektive Homogenisierung auf diesem Weg nicht möglich war.



**Bild 3.63:** Dreiwälzwerk (im Bild ohne Thermostat)

### Kompositherstellung mittels Doppelschaufelknetter

Auf Grundlage der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe wurden dann Proben an einem temperierbaren Kunststoffknetter (Bilder 3.64 und 3.65) hergestellt. Aufgrund der beobachteten stark zunehmenden Versprödung des PP wurden Probenreihen zunächst nur von 2 bis max. 5 Vol.% angefertigt (Tabelle 3.26).

**Tabelle 3.26:** Angefertigte Probenreihen

Kompositzusammensetzung [Matrix:Füllstoff]	Volumenanteile Füllstoff [Vol. %]
PE-HD:BN	0 - 2,1 - 3,1 - 4,3
PP:BN	0 - 2,2 - 3,8 - 4,6
PE-HD:Ag	0 - 1,9 - 2,9 - 4,2
PP:Ag	0 - 2,1 - 3,2 - 4,6

Hierzu wurde zunächst jeweils das ursprüngliche Polymergranulat in geringen Mengen in den beheizten Knetkopf gegeben und dann eine definierte Menge des jeweiligen Füllstoffes hinzugefügt. Dies wurde iterativ wiederholt, bis sich die gewünschte Menge im Knetkopf befand, vollständig erwärmt war und homogenisiert werden konnte. Für das PP wurden eine Erweichungstemperatur von 195 °C und eine Knettemperatur von 185 °C gewählt. Das PE-HD wurde bei 185 °C erwärmt und ebenfalls homogenisiert. Die Knetdauer betrug jeweils 15 min. Es wurden Knetköpfe mit den Volumina 50 und 400 mL verwendet.



**Bild 3.64:** Knetter Gesamtansicht



**Bild 3.65:** Temperierbarer Knetkopf (400 mL)

Die so hergestellten Proben erschienen optisch bereits deutlich homogener als die zuvor manuell angefertigten Test-Komposite. An den Bornitrid-Kompositen war neben einer weißlichen Einfärbung (Bild 3.66) eine zunehmende Rauigkeit und Versprödung festzustellen.



**Bild 3.66:** PP:BN Komposite mit 4,6 – 3,8 – 2,2 – 0 Vol.% BN

An den mit Silber versetzten Proben waren mit steigendem Füllstoffgehalt deutliche Farbunterschiede erkennbar (Bild 3.67). Durch die hohe Temperatur am Mischkopf kam es zu einer starken Agglomeration des hochporösen Silberpulvers.



**Bild 3.67:** PE-HD:Ag Komposite mit 4,2 – 2,9 – 1,9 Vol.% Ag

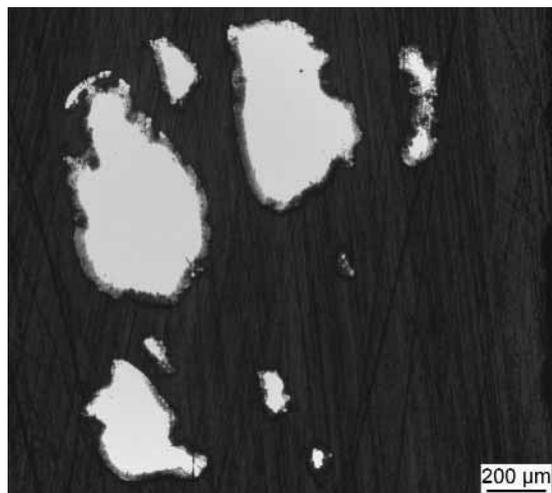
Um diesen Effekt zu verringern, wurde das Silberpulver vor der Compoundierung mittels eines Ultra Turrax in Ethanol eingebracht, anschließend als Suspension zu dem erwärmten Polymergranulat gegeben und dann untergemischt. Die Färbung dieser mit Silbersuspensionen versetzten Proben ist deutlich stärker und es sind mehr kleinere aber immer noch gut sichtbare Silberagglomerate erkennbar (Bild 3.68).



**Bild 3.68:** PE-HD:Ag Komposite aus Ethanol suspension mit 4,2 – 2,9 – 1,9 Vol.% Ag  
Vermutlich ist dieser Effekt auf die hohe Duktilität des Silbers zurückzuführen (siehe 3.2.3.1). Die hochporöse Struktur des IGV-Silberpulvers konnte zudem mit den hochviskosen Polymeren nicht ausreichend benetzt und gefüllt werden, so dass die erwartete feinverteilte Vernetzung des Silbers in den Polymeren nicht hergestellt werden konnte.

#### **Optische und strukturelle Probencharakterisierung**

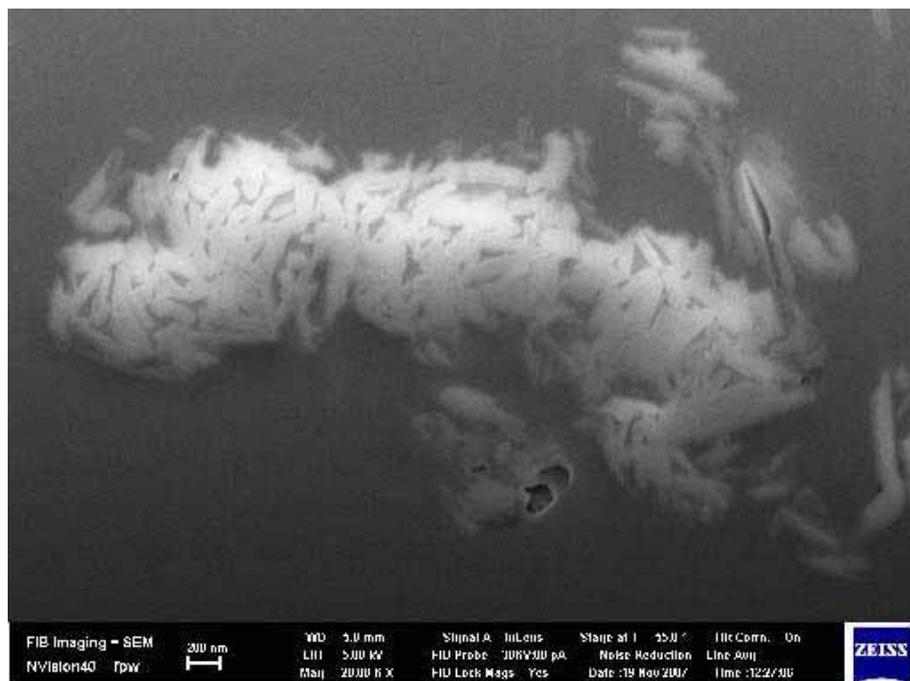
Um die Verteilung der Partikel und deren Größe im Komposit genauer betrachten zu können, waren Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop (REM) geplant. Aufgrund der starken Agglomeration der Silberpartikel wurden von den Silberkompositen jedoch zunächst makroskopische Lichtbildaufnahmen erstellt. Dazu mussten die Kompositproben eingebettet und geschliffen werden. Die so angefertigten Schiffe konnten an optischen Mikroskopen untersucht werden. In Bild 3.69 wird deutlich, dass sich die Silberpartikel zu groben Agglomeraten zusammengelagert haben und in der sie umgebenden Polymermatrix keine Partikel bis zu einem bei dieser Vergrößerung erkennbaren Durchmesser von ca. 15  $\mu\text{m}$  mehr vorhanden sind. Aufgrund der bräunlichen Verfärbung der Polymermatrix kann jedoch davon ausgegangen werden, dass zum Teil noch kleinere Partikel vorhanden sein müssen.



**Bild 3.69:** Silberagglomerate in einem PP:Ag Komposit

Die Bornitrid-Komposite konnten aufgrund der ähnlichen Ordnungszahlen der Hauptelemente Bor (5), Kohlenstoff (6) und Stickstoff (7) nicht am REM im IFAM

untersucht werden. Es war jedoch möglich, eine Testuntersuchung eines PP:BN Komposits an einem REM mit in situ Probenpräparation mittels eines feinfokussierten Ionenstrahls (FIB) an der Universität Oldenburg durchführen zu lassen, so dass erste Aufnahmen einen Eindruck über die Beschaffenheit und Verteilung des Bornitrids in der Polymermatrix lieferten (Bild 3.70). Da die Präparation der Probe an dem Gerät in situ mittels eines FIB erfolgte, konnten zum einen die Präparationsschwierigkeiten umgangen werden und zum anderen wurde ein etwas anderes Messprinzip genutzt, das den geringen Kontrast zwischen den Elementen erhöhte.



**Bild 3.70:** Aufnahme der FIB präparierten PP:BN Kompositprobe

Bild 3.70 zeigt, dass die Bornitridpartikel als Stäbchen oder Plättchen vorlagen. Die ursprünglich vom Hersteller angegebene durchschnittliche Partikelgröße von 700 nm war hauptsächlich in der Länge dieser Stäbchen gegeben, wie in Bild 3.70 zu sehen, oder wurde sogar geringfügig unterschritten. Die Verteilung der Partikel in der Polymermatrix war sehr ungleichmäßig und führte lokal zu großen, lockeren Zusammenlagerungen. Eine deutliche Aufscherung der Primärpartikel war nicht zu erkennen.

### Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten

Nach den optischen Untersuchungen und den geringen Volumenanteilen der Füllstoffe war zu erwarten, dass noch keine deutliche Änderung der Wärmeleitfähigkeiten der polymeren Matrices erzielt werden konnte. Um den Ablauf der Probenherstellung für die Temperaturleitfähigkeitsmessungen, die Messmethodik selbst und die Grenzen der Methode zu charakterisieren und zu etablieren, wurden dennoch alle Bornitridkomposite und die aus der Ethanol suspension hergestellten Silberkomposite im Hinblick auf ihre Wärmeleitfähigkeiten untersucht.

Vor den Messungen mussten die aus dem Mischvorgang erhaltenen, unregelmäßig geformten Kompositproben (Bild 3.71) in eine gleichmäßige rechteckige Geometrie gebracht werden.



**Bild 3.71:** Undefinierte Probenkörper direkt nach dem Compoundieren

Ziel war es, Quader mit einer ungefähren Kantenlänge von 13 mm x 13 mm, einer Dicke von 0,5-1,5 mm und möglichst planparallelen Flächen zu erhalten. Dazu wurden Proben der Versuchsmuster auf einer Teflonplatte in einem Umluftofen bei 190 °C erwärmt. Nach dem ersten Erweichen der Proben wurde eine zweite Teflonplatte auf die Oberfläche gelegt, mit Gewichten beschwert und die Versuchsproben für 30 min bei ebenfalls 190 °C erhitzt. Die resultierenden Probenstücke konnten auf die entsprechende Größe zugeschnitten werden, und letzte Unebenheiten wurden durch vorsichtiges Schleifen beseitigt.

Die so hergestellten Proben wurden an einem LFA 447 (Nanoflash) der Fa. Netzsch mittels Photoflash-Methode vermessen. Bei der Photoflash-Messung wird die Probe auf der Vorderseite durch einen kurzen Lichtblitz erwärmt. Um dann die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wärmeenergie in der Probe zu untersuchen, wird der Temperaturanstieg auf der Rückseite der Probe gemessen. Aus der zeitlichen Verzögerung des Temperaturanstieges schließt man auf die Temperaturleitfähigkeit. Um aus diesen Messwerten auf die Wärmeleitfähigkeiten der Komposite schließen zu können, mussten außerdem die Wärmekapazitäten mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt werden. Die DSC Messungen erfolgten an einem Diamond DSC der Fa. TA Perkin Elmer und beruhen auf dem Bestimmen der benötigten Heizleistung für das Erwärmen einer bestimmten Probenmenge mit einer definierten Temperaturrampe.

Die Dichten der Komposite wurden ebenfalls experimentell bestimmt anhand der Geometrie und der Masse der Probenkörper mittels einer Dichtewaage der Fa. Mettler Toledo (Typ XS603 Delta Range). Die Messungen erfolgten nach dem Auftriebsprinzip im Trägermedium Ethanol.

Mit diesen ermittelten Parametern konnten die resultierenden Wärmeleitfähigkeiten für die verschiedenen Kompositproben berechnet werden:

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho. \quad (3.59)$$

Die Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeiten der reinen Polymere konnten auf diese Weise reproduziert werden (PP: 0,22 W/(m K); PE-HD: 0,4 W/(m K) [Sae89]), wie aus Tabelle 3.27 hervorgeht.

**Tabelle 3.27:** Messwerte und errechnete Wärmeleitfähigkeiten der ersten Probenreihe bis ca. 5 Vol.%

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PP	1,060	0,144	1,69	0,90	0,22
PEHD	1,093	0,237	1,84	0,89	0,39
PP:BN 2,2 Vol.%	1,738	0,218	1,66	0,92	0,33
PP:BN 3,8 Vol.%	0,514	0,164	1,66	0,87	0,24
PP:BN 4,6 Vol.%	1,142	0,175	1,62	0,92	0,26
PE-HD:BN 2,1 Vol.%	1,399	0,199	1,81	[3]	
PE-HD:BN 3,1 Vol.%	1,499	0,231	1,79	0,92	0,38
PE-HD:BN 4,3 Vol.%	1,123	0,238	1,75	0,95	0,4
PP:Ag 2,1 Vol.%	0,961	0,177	1,46	1,01	0,26
PP:Ag 3,2 Vol.%	0,992	0,19	1,36	1,10	0,28
PP:Ag 4,6 Vol.%	1,260	0,213	1,19	1,27	0,32
PE-HD:Ag 1,9 Vol.%	1,890	0,267	1,63	1,01	0,44
PE-HD:Ag 2,9 Vol.%	1,696	0,281	1,5	1,09	0,46
PE-HD:Ag 4,2 Vol.%	1,748	0,316	1,2	1,44	0,55

[3] Probekörper ist für eine Dichtemessung zu unregelmäßig geformt

Aus Tabelle 3.27 kann eine Konstanz der Werte für die Bornitridkomposite abgelesen werden und ein jeweils geringer Anstieg der Wärmeleitfähigkeiten für die Silberkomposite mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Da mit dieser Messmethode ein Fehler von 10-20 % zu berücksichtigen ist, konnte ein deutlicher Trend anhand der hergestellten und untersuchten Kompositproben noch nicht verzeichnet werden.

### Erste Anpassung des Materialspektrums und der Prozesse

Aufgrund der starken Agglomeration des hochporösen Silberpulvers im Kompoundierprozess und die dadurch ungenügende Homogenisierung in der Polymermatrix wurde dieser Füllstoff zunächst nicht zur Anfertigung weiterer Proben verwendet.

Trotz der Versprödung des Polypropylens durch die erste Bornitridzugabe wurden Testkomposite mit einem Bornitridgehalt von bis zu 30 Vol% hergestellt, um einen deutlicheren Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit zu erzielen.

Die Herstellung der zweiten mit Bornitrid gefüllten Probenreihe erfolgte analog der ersten mittels Homogenisierung im beheizten Knetter. Die Messkörper für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden ebenfalls auf die schon beschriebene Art angefertigt und die einzelnen Messungen und die Auswertung erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie zuvor. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.28 zusammengefasst.

**Tabelle 3.28:** Messwerte und errechnete Wärmeleitfähigkeiten der zweiten Probenreihe bis 30 Vol. %

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PP	1,060	0,144	1,69	0,9	0,22
PP:BN 10 Vol. %	1,067	0,188	1,55	1,04	0,30
PP:BN 15 Vol. %	0,978	0,184	1,48	1,10	0,30
PP:BN 20 Vol. %	0,928	0,230	1,33	1,18	0,36
PP:BN 30 Vol. %	0,942	0,284	1,26	1,25	0,45
PE-HD	1,093	0,237	1,84	0,89	0,39
PE-HD:BN 10 Vol. %	1,000	0,250	1,59	1,10	0,44
PE-HD:BN 15 Vol. %	1,003	0,274	1,49	1,13	0,46
PE-HD:BN 20 Vol. %	0,970	0,339	1,41	1,23	0,59
PE-HD:BN 30 Vol. %	0,953	0,425	1,31	1,31	0,73

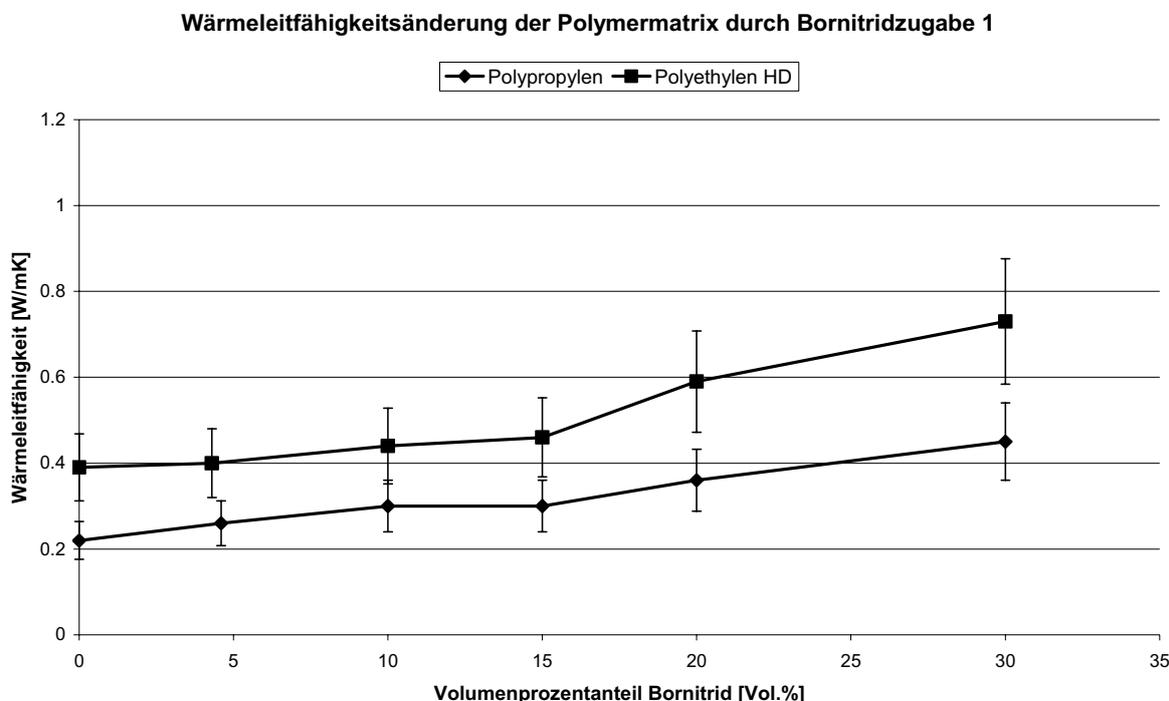
Anhand der resultierenden Werte für die Wärmeleitfähigkeiten war erkennbar, dass ein moderater Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Bornitridgehalt erreicht werden konnte. Die thermischen Leitfähigkeiten beider polymerer Basismaterialien wurden ungefähr verdoppelt.

In Bild 3.72 sind die Werte der beiden Bornitrid-Komposit Probenreihen zusammengefasst. Der angenommene Maximalfehler der Messmethode liegt bei etwa 20 % und wurde für die eingezeichneten Fehlerbalken in Bild 3.72 übernommen.

Für eine merkliche Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit muss eine Perkolation, also eine Netzwerkbildung der Partikel in der Matrix erreicht werden. Dafür gilt es, den minimal notwendigen Füllstoffgehalt zu ermitteln, bei dem die stärkste Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit auftritt. Die in Bild 3.72 dargestellten Abhängigkeiten der thermischen Leitfähigkeit vom Füllstoffgehalt verlaufen relativ flach, so dass vermutet wurde, dass der maximale Anstieg im noch höheren Füllstoffanteilbereich folgen wird. Zudem war anzunehmen, dass die Homogenisierung noch nicht

vollständig war, da die Prozesse erst getestet, aber noch nicht optimiert worden waren.

In den folgenden Versuchsreihen wurde der Füllstoffanteil weiter erhöht und die Prozessparameter angepasst.



**Bild 3.72:** Zusammengefasste Ergebnisse für die angefertigten Bornitrid-Komposite

### Zweite Anpassung des Materialspektrums und der Prozesse

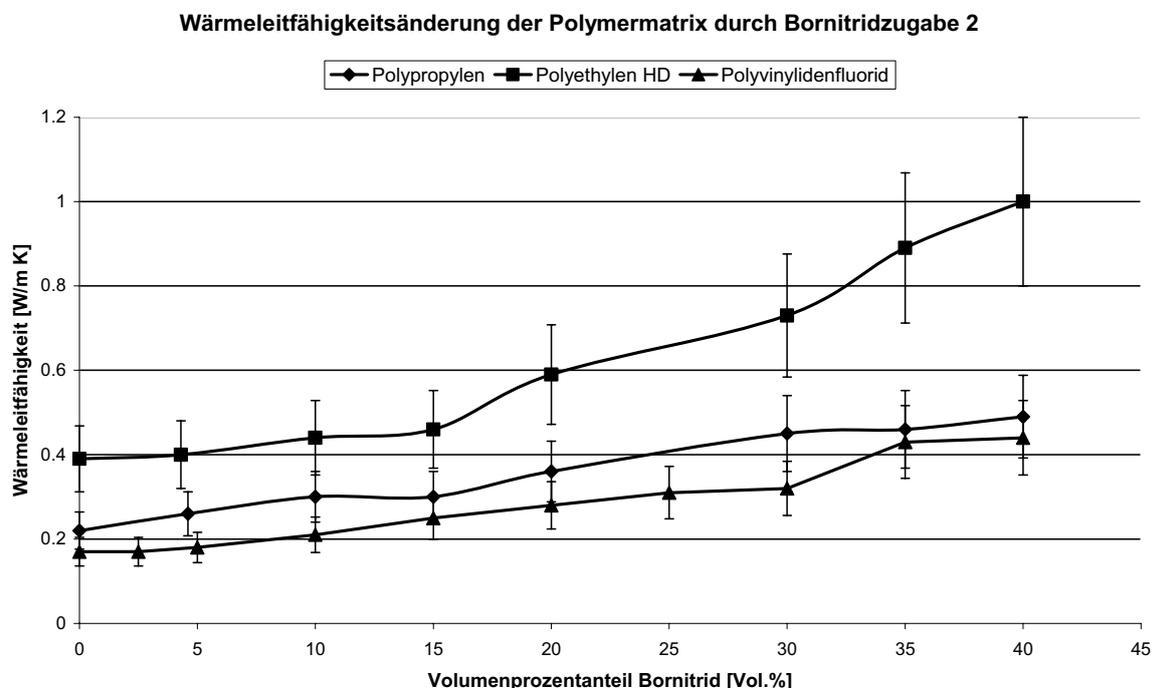
Auf Grundlage der erarbeiteten Prozessschritte und der erstellten Probenreihen konnte die Materialauswahl verfeinert werden. Als zusätzlicher Matrixwerkstoff wurde Polyvinylidenfluorid (PVDF) betrachtet, das als Reinstoff über bessere Benetzungseigenschaften, die für die geplante Anwendung der Komposite in Meerwasserentsalzungsanlagen wichtig sind, als PE-HD und PP verfügt, wie vom Projektpartner an der Universität Bremen gezeigt werden konnte.

Somit wurde anschließend an die bereits erstellten Probenreihen der Füllstoffgehalt zunächst auf 40Vol% erhöht und analog zu den PE-HD- und PP-Mustern eine Serie von Testkompositen mit PVDF als Matrix hergestellt.

Aus Bild 3.73 wird deutlich, dass eine weitere Erhöhung des Füllstoffanteils zu einer weiteren Zunahme der thermischen Leitfähigkeit der Komposite führt. Weiterhin fällt auf, dass PP und PVDF nur mäßig erhöhte Wärmeleitfähigkeiten zeigen und die deutlichste Steigerung im PE-HD erzielt werden konnte mit einem Maximalwert von 1 W/(m K) (Daten siehe Anhang Tabelle 11.1). Dieser Wert entspricht dem ursprünglich im Projektantrag genannten Zielwert.

Im Projektverlauf wurde von den Projektpartnern der Universität Bremen jedoch erarbeitet, dass dieser Zielwert zu gering für ein zu den Metallen konkurrenzfähiges Wärmeübertragermaterial ist. Als Zielwert wurden 5 W/(m K) festgelegt, die ein geeignetes Kompositmaterial aufweisen muss.

Da dieses Ziel mit den vorliegenden Materialien bis dahin nicht erreicht werden konnte, wurde Graphit als neuer vielversprechender Füllstoff in das Materialspektrum zur Verarbeitung aufgenommen (Tabelle 3.29). Wie unter 3.2.2.1 beschrieben, ähnelt Graphit strukturell dem hexagonalen Bornitrid.



**Bild 3.73:** Erweiterte Ergebnisse für Komposite mit dem Füllstoff Bornitrid

Des Weiteren wurde PP als Matrixwerkstoff zunächst zurückgestellt, da PVDF in den Benetzungstests an der Universität Bremen deutlich bessere Benetzungseigenschaften zeigte. Die erreichten Wärmeleitfähigkeitswerte der mit BN gefüllten Komposite aus PP und PVDF hatten sich zudem nur gering unterschieden, so dass es als nicht zweckmäßig erschien, beide Polymere weiter zu betrachten.

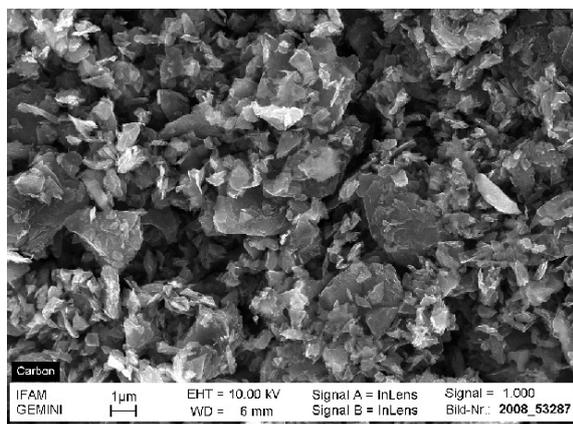
**Tabelle 3.29:** Überarbeitetes Materialspektrum und Bezugsquellen der Werkstoffe

Werkstoff	Bezogen von
Polyethylen hoher Dichte	RSH Polymere GmbH, Hamburg
Polyvinylidenfluorid	Convena GmbH, Hamburg
Bornitrid	Henze Boron Nitride Products GmbH, Kempten
Graphit	Müller und Rössner GmbH & Co KG, Troisdorf-Bergheim

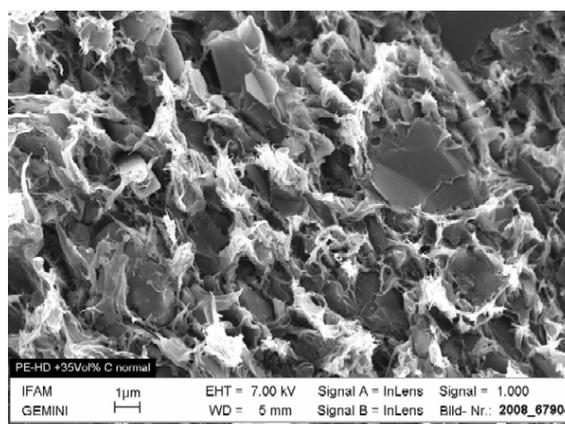
Die neuen Testkomposite wurden aus den Polymeren PE-HD und PVDF und dem Füllstoff Graphit analog zu den vorhergehenden Proben hergestellt und charakterisiert. Das verwendete Graphit-Pulver hatte laut Hersteller eine mittlere Partikelgröße von 8 µm. Um die durch die Compoundierung erwartete Aufscherung überprüfen zu können, wurde das Graphit-Pulver in seiner ursprünglichen

unverarbeiteten Form optisch charakterisiert. Die beschriebene Plättchenstruktur ist deutlich erkennbar ebenso wie eine breite Partikelgrößenverteilung. Das Material erscheint spröde.

Um die Graphitstruktur und -verteilung im Polymer nach der Verarbeitung charakterisieren zu können, wurden die Materialbrocken aus dem Mischprozess in flüssigen Stickstoff getaucht und gebrochen. Die so erzeugten Bruchflächen wurden mittels REM untersucht (Bild 3.75).



**Bild 3.74:** Unverarbeitetes Graphitpulver



**Bild 3.75:** PE-HD-Komposit (35 Vol% Graphit), Bruchprobe

Nach der Verarbeitung war das Graphit in die Polymermatrix eingebettet und homogen in der Probe verteilt, wie in Bild 3.75 ersichtlich. Ein erstes Netzwerk der Graphitteilchen in der Polymermatrix konnte erzeugt werden. Vereinzelt sind Unterbrechungen dieser Vernetzung durch duktil gebrochene Polymerbereiche erkennbar. Die Graphitprimärpartikel waren zum Teil noch erhalten, was auf eine ungenügende Scherung und somit Homogenisierung hindeutete, die in den folgenden Versuchen verbessert werden sollte.

Da ersichtlich wurde, dass die Homogenisierung noch nicht vollständig war, wurden zum Vergleich zu den Literaturwerten die tatsächlichen Schmelztemperaturen der vorliegenden Polymergranulate mittels Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) bestimmt (Tabelle 3.30), um ein unvollständiges Aufschmelzen der Polymergranulate als Ursache dafür auszuschließen.

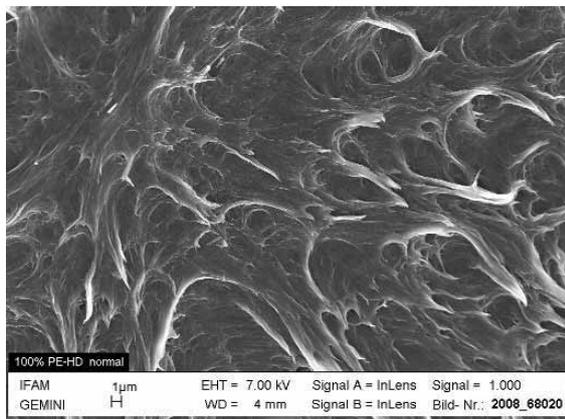
**Tabelle 3.30:** Vergleich der Schmelztemperaturen in Literatur und Praxis

Werkstoff	Literaturwert [°C]	Ermittelte Schmelztemperatur [°C]
Polyethylen hoher Dichte	130....135 <sup>1</sup>	135
Polivinylenfluorid	167 <sup>2</sup>	169

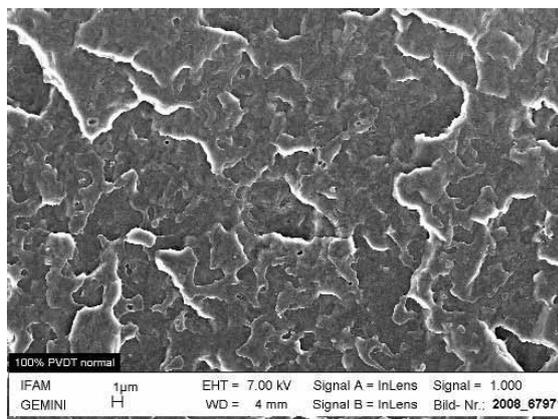
<sup>1</sup> [Sae89], <sup>2</sup> Herstellerangabe

Die Verarbeitungstemperaturen im Knetter lagen mit 185 °C bzw. 200 °C deutlich über den ermittelten Schmelztemperaturen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Kompoundierung der Polymere im geschmolzenen Zustand stattgefunden hat. Um das optisch zu überprüfen, wurden zusätzlich zu den

Kompositproben auch von den reinen Polymeren ohne weitere Verarbeitung nach dem Knetvorgang REM-Aufnahmen angefertigt (Bilder 3.76 und 3.77).



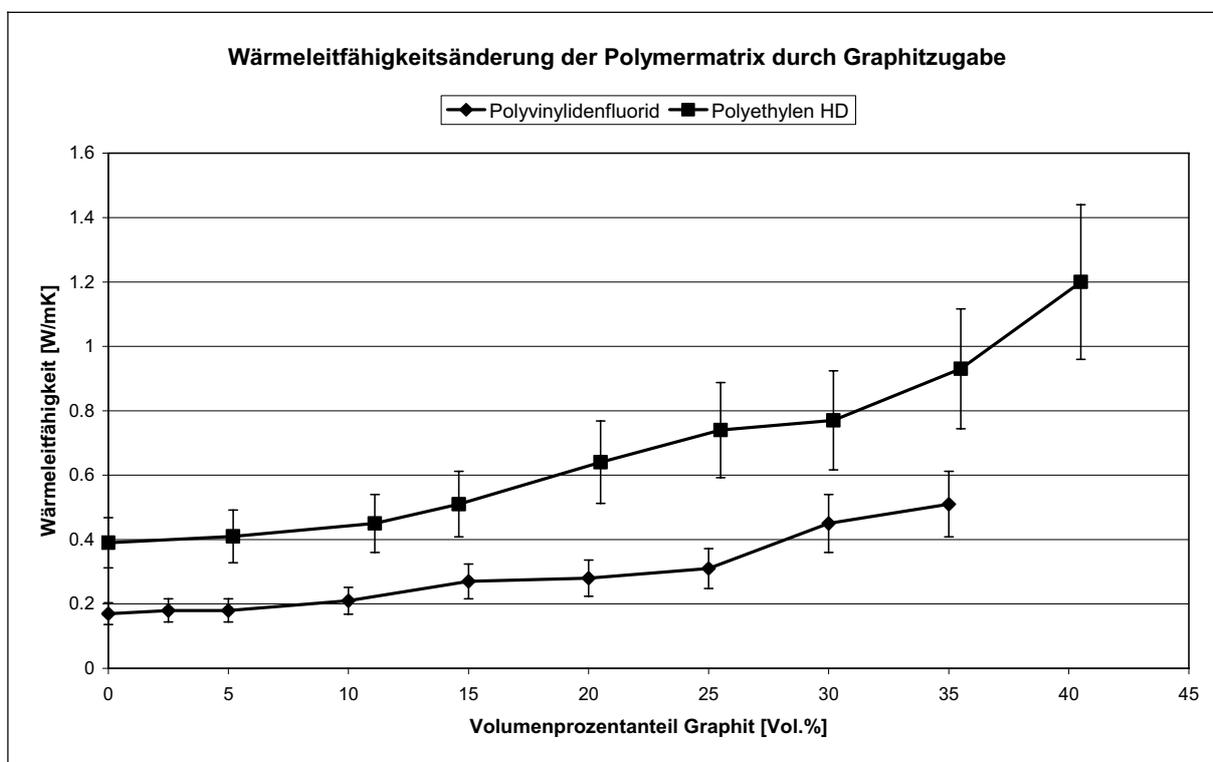
**Bild 3.76:** Reines PE-HD



**Bild 3.77:** Reines PVDF

Aufgrund fehlender Granulatstrukturen in den Bruchflächen der reinen Polymere konnte davon ausgegangen werden, dass sie im Knetvorgang vollständig aufgeschmolzen wurden.

Neben der Homogenität und Strukturierung der Graphit-Komposite wurden ebenfalls die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Proben bestimmt (Bild 3.78, Daten siehe Anhang Tabelle 11.2).



**Bild 3.78:** Ergebnisse für die hergestellten Graphit-Komposite

Es konnte trotz der in dieser Phase des Projektes noch nicht optimierten Prozesse zur Komposit- und Probekörperherstellung eine weitere Steigerung der Wärmeleitfähigkeit auf 1,2 W/(m K) erreicht werden. Dieser Wert wurde an einer

Probe aus PE-HD-Komposit mit 40,5 Vol% Graphit bestimmt. Mit PVDF konnte keine entsprechende Probe hergestellt werden, da das nötige Graphitvolumen nicht in die Polymermatrix eingearbeitet werden konnte. In beiden Materialien konnte eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit um Faktor drei erzielt werden, wobei alle hergestellten PVDF-Komposite eine deutlich niedrigere Wärmeleitfähigkeit aufwiesen als die PE-HD-Komposite, was eine Folge der niedrigeren intrinsischen thermischen Leitfähigkeit des PVDF-Materials ist.

Um die Komposite weiter zu homogenisieren und die Füllstoffpartikel weiter abzuscheren, wurde an der Kolben-Spritzgießmaschine „Haake Minijet“ die Verarbeitung mittels Spritzguss im Labormaßstab getestet (Bild 3.79). Beim Spritzguss wird geschmolzenes Material mit hohem Druck in eine temperierte Form gespritzt und der Probekörper anschließend aus der Form gelöst. Die dabei in das Material eingebrachten Scherungen sind höher und gerichteter als im Knetvorgang während der Kompoundierung, so dass eine verbesserte Homogenität der Proben, eine Verdichtung des Materials und eine Ausrichtung der Füllstoffpartikel erwartet wurden.



**Bild 3.79:** Spritzgießeinheit

Die Anzahl der einstellbaren Parameter und deren wählbarer Bereich sind im Gegensatz zu industriellen Spritzgussanlagen an der hier verwendeten Kolben-Spritzgussmaschine sehr begrenzt. Programmierbar sind lediglich die Temperatur des Materialzylinders bis 400°C, die Formtemperatur bis 250°C und der Einspritzdruck bis zu 1200 bar. Die materialabhängige Optimierung des Spritzgussprogramms ist somit stark eingeschränkt.

Für den Spritzguss der Kompositproben wurden je 5 mL der Materialien in Stücke von maximal 5 mm Durchmesser geschnitten und in den Zylinder gefüllt. Im Zylinder wurde das Material bei der vorgegebenen Temperatur für ungefähr 10 min erweicht, dann erfolgte der eigentliche Spritzguss und anschließend wurden die Probekörper manuell aus der Form gelöst (Bilder 3.80 und 3.81).



Bild 3.80: Formteil



Bild 3.81: Probekörper

Um die resultierenden Wärmeleitfähigkeiten dieser Proben bestimmen zu können, wurden die rechteckigen Enden der Probekörper abgetrennt und eventuell vorhandene Unebenheiten auf den Flächen abgeschliffen.

Für einen ersten Eindruck über den Effekt des Spritzgussvorgangs auf die Wärmeleitfähigkeit der Proben wurden die Materialien mit dem jeweils höchsten Füllstoffanteil verarbeitet und anschließend charakterisiert. Aus Tabelle 3.31 wird ersichtlich, dass wie erwartet in allen Kompositen eine weitere Steigerung der Wärmeleitfähigkeit durch die Verdichtung der Materialien erreicht werden konnte.

**Tabelle 3.31:** Vergleich der Materialwärmeleitfähigkeiten vor und nach Spritzguss

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Wärmeleitfähigkeit geknetet [W/(m K)]	Wärmeleitfähigkeit spritzgegossen [W/(m K)]	Erhöhung um Faktor
PP:BN 40 Vol.%	0,49	0,96	1,96
PVDF:BN 40 Vol.%	0,44	0,84	1,91
PVDF:Graphit 35 Vol.%	0,51	0,66	1,30
PE-HD:BN 35 Vol.%	0,89	1,50	1,70
PE-HD:Graphit 40 Vol.%	1,20	1,49	1,24

Die Bilder 3.82 und 3.83 verdeutlichen dies noch zusätzlich durch die erkennbare Verminderung der Luft einschüsse von der gekneteten zur spritzgegossenen Probe.

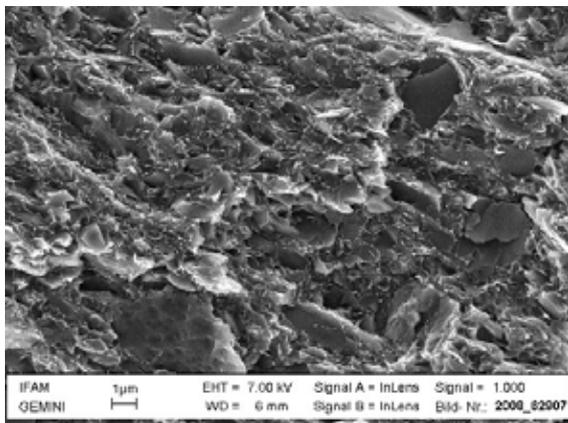


**Bild 3.82:** PVDF:Graphit 35 Vol.% nach dem Knetprozess

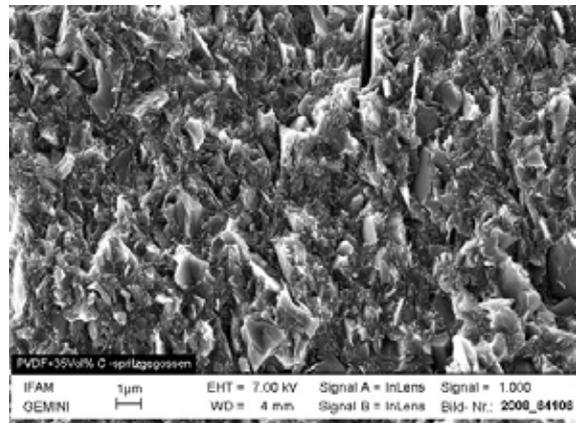


**Bild 3.83:** PVDF:Graphit 35 Vol.% nach Spritzguss

Nach dem Spritzguss sind die Graphitpartikel kleiner und zudem gleichmäßiger und gerichteter in der Polymermatrix verteilt (Bilder 3.82 und 3.83). Die Ausrichtung erfolgt allerdings senkrecht zur Ebene der Wärmeleitfähigkeitsbestimmung und auch der benötigten Wärmeübertragungsrichtung, zusätzlich verhält sich die Wärmeleitung im Graphit wie unter 3.2.3.1 erwähnt anisotrop und breitet sich bei der hier erzeugten Ausrichtung ebenfalls senkrecht zur Ebene der Messungen aus. Daher entsprechen die ermittelten Wärmeleitfähigkeiten wahrscheinlich nicht den maximal im Material vorherrschenden Leitfähigkeiten.



**Bild 3.84:** PVDF:Graphit 35 Vol.% nach dem Knetprozess



**Bild 3.85:** PVDF:Graphit 35 Vol.% Spritzgussverarbeitung

Das könnte eine Erklärung für die starke Differenz zu den in der Literatur gefundenen Ergebnissen sein. Chang-Ming Ye et al. [Ye06] veröffentlichten 2006 Ergebnisse über Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit an PE-HD-Graphit-Kompositen. Bei Füllstoffgehalten von 10 Vol% konnten für Graphitpartikel der Größenordnung 4 µm bereits Wärmeleitfähigkeiten von 0,85...0,90 W/(m K) gefunden werden (vgl.: 0,93 W/(m K) bei 35 Vol.% vor Spritzguss). Es wurden keine Angaben zur Ausrichtung der Partikel gemacht, da die Proben allerdings mittels eines Walzwerkes hergestellt und anschließend gepresst wurden, ist auch für diese Proben eine Vorzugsrichtung der Partikel anzunehmen. In welcher Ebene dazu die Messungen der Wärmeleitfähigkeit durchgeführt wurden und wie sich das im Zusammenspiel mit der anisotropen Wärmeleitung im Graphit auswirkt, war nicht vermerkt.

Des Weiteren wurde in dieser Veröffentlichung der Effekt der Primärpartikelgröße auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht und anhand erarbeiteter Ergebnisse angenommen, dass größere Partikel das Netzwerk zur Wärmeleitung mit weniger Kontaktpunkten und dadurch weniger Verlusten in der Übertragung der Phononen ausbilden und daher günstiger sind als kleinere Partikel. Das steht dem hier verfolgten Ansatz, basierend auf den unter 3.2.3.1 beschriebenen Resultaten von Günther [Gün99], den benötigten Füllstoffanteil durch die im Verhältnis größere Oberfläche kleiner Partikel zu senken, direkt entgegen. Da in der Veröffentlichung nicht erwähnt wurde, welche Partikelgrößen in den Kompositen nach der Herstellung tatsächlich vorlagen und ob optische Charakterisierungen dazu durchgeführt wurden, ist die veröffentlichte Schlussfolgerung kritisch zu betrachten. Die brüchigen Graphitpartikel wurden durch die auftretenden Scherungen im Walzprozess höchstwahrscheinlich ebenso verkleinert wie im hier verwendeten Knetvorgang, so dass die Korrelation der Primärpartikelgrößen mit den nach der Verarbeitung bestimmten Wärmeleitfähigkeiten fehlerbehaftet ist.

In der gesamtheitlichen Betrachtung der bis dahin in diesem Vorhaben hergestellten und spritzgegossenen Komposite fiel auf, dass die deutlichste weitere Wärmeleitfähigkeitserhöhung in den mit Bornitrid gefüllten Kompositen erreicht wurde. Während deren Verarbeitung wurde allerdings ebenso eine starke Versprödung und dadurch bedingte allgemein schlechte Verarbeitbarkeit bemerkt. Es war nicht möglich, das maximal mit Bornitrid gefüllte PE-HD-Komposit mittels Spritzguss zu verarbeiten, daher wurde das Material mit einem Füllstoffanteil von 35 Vol% abgeformt und die Wärmeleitfähigkeit ermittelt. Auch die hochgefüllten PE-HD-Graphit-Komposite zeigten erste Versprödungen, konnten aber noch verarbeitet werden. Aufgrund dieser Effekte wurde für die folgenden Versuche Graphit als Füllstoff bevorzugt und Bornitrid zurückgestellt.

Des Weiteren erfolgte auf Anraten des Projektbegleitenden Ausschusses ein Austausch des PE-HD Materials durch das ähnliche PE-RT (Polyethylen erhöhter Temperaturbeständigkeit), da dieses im Temperaturbereich von 40 - 80 °C ein deutlich besseres Zeitstandverhalten besitzt, was für die angedachte Verwendung der Kompositmaterialien wichtig ist.

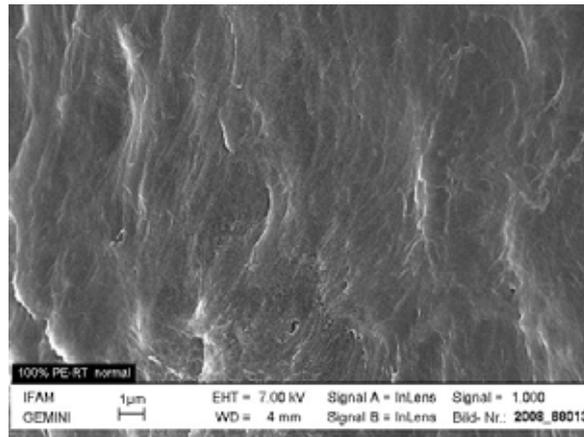
PVDF als polymere Matrix wurde aufgrund der nicht ausreichend hohen erzielten Leitfähigkeitswerte, trotz des guten Berieselungsverhaltens ausgeschlossen.

### **Dritte Anpassung des Materialspektrums und der Prozesse**

Die Materialauswahl war damit auf PE-RT als Polymer und Graphit als Füllstoff eingeschränkt worden.

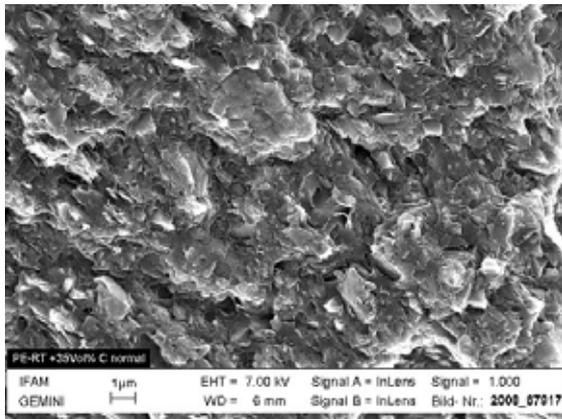
Analog zu den vorangegangenen Testreihen wurden Komposite aus PE-RT und Graphit hergestellt und charakterisiert. Als maximaler Füllstoffanteil wurde 35 Vol.% ausgewählt, da es bei der Herstellung der anderen Komposite mit 40 Vol.% Füllstoff teilweise Probleme bei der Herstellung und Verarbeitung gegeben hatte.

Der mittels DSC bestimmte Schmelzpunkt des verwendeten PE-RT Granulats liegt mit 137 °C knapp unter dem Literaturwert von 145 °C und wie schon bei PP und PE-HD deutlich unter der verwendeten Knettemperatur von 175 °C. Die optische Charakterisierung mittels REM zeigte ebenfalls eine vollständig zusammengeschmolzene Fläche ohne Granulatstrukturen (Bild 3.86).

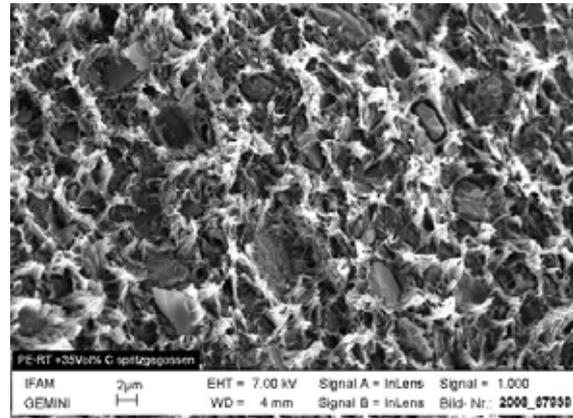


**Bild 3.86:** Reines PE-RT

Die Herstellung und Verarbeitung waren problemlos möglich und durch den Spritzgussprozess erfolgte auch in der PE-RT Matrix eine Verdichtung und Ausrichtung der Graphitpartikel (siehe Bilder 3.87 und 3.88, Maßstabsunterschied!). Ebenso war auch in PE-RT die Ausbildung eines Graphitnetzwerkes zu erkennen (dunklere, spröde gebrochene Bereiche), das teilweise noch von Polymermaterial unterbrochen wurde (helle, duktil gebrochene Bereiche).

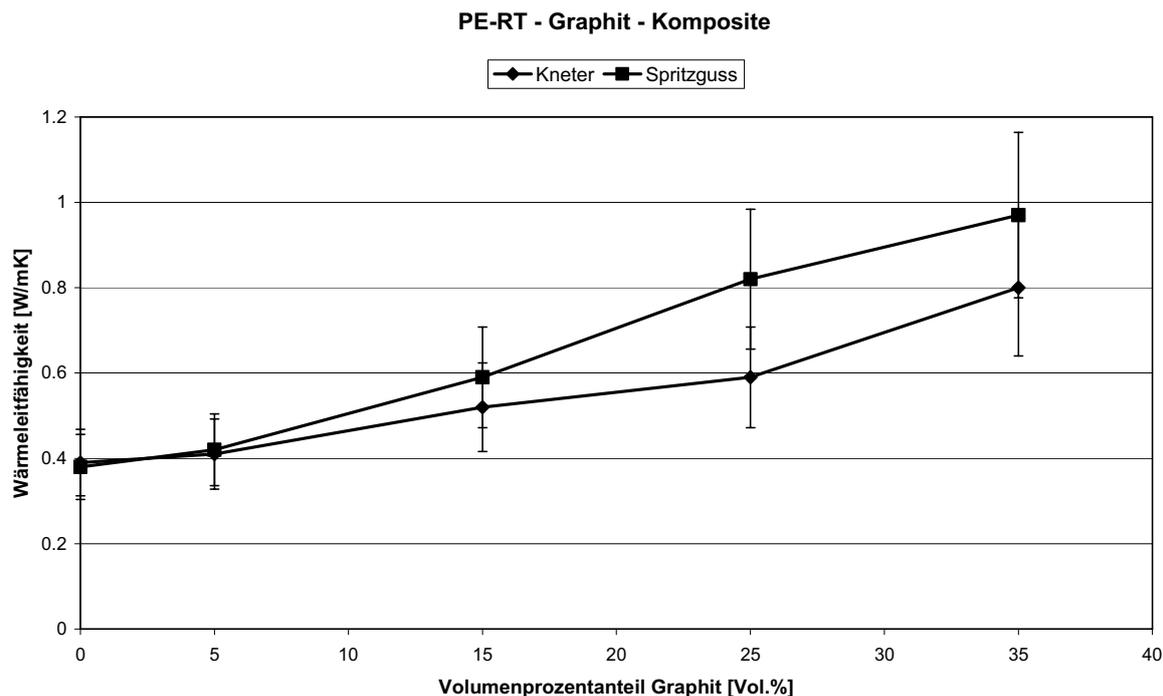


**Bild 3.87:** PE-RT: Graphit 35 Vol.%  
nach dem Knetprozess



**Bild 3.88:** PE-RT: Graphit 35 Vol.%  
Spritzgussverarbeitung

Die Wärmeleitfähigkeiten der spritzgegossenen Proben waren auch für diese Testreihe höher als die Proben direkt aus dem Knetvorgang (Bild 3.89, Daten siehe Anhang Tabelle 11.3). Doch der erreichte Maximalwert lag mit 0,97 W/(m K) unter dem bereits ermittelten höchsten Wert von 1,5 W/(m K) für die PE-HD-Komposite mit 35 Vol.% BN bzw. 40 Vol.% Graphit nach Spritzguss, trotz der gleichen Wärmeleitfähigkeiten der reinen Polymere von 0,4 W/(m K).



**Bild 3.89:** Verlauf der Wärmeleitfähigkeit der PE-RT-Graphit Komposite in Abhängigkeit von Füllstoffanteil und Verarbeitung

Im nächsten Schritt wurden für vergleichende Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit dem Transient-Hot-Bridge-Verfahren (siehe Abschnitt 3.2.1.2) an einem Messgerät der Projektpartner der Universität Bremen neue Probekörpergeometrien benötigt und abgeformt. Dazu wurde zunächst eine Aluminiumform mit den entsprechenden Abmessungen 60 x 30 x 10 mm sowie ein dazu passender Stempel angefertigt. In die Form wurde klein geschnittenes Kompositmaterial gefüllt und im Umluftofen aufgeschmolzen. Anschließend wurde das Material in der Form mit einer beheizten Presse bei ca. 6 kN mehrfach gepresst, in der Form abgekühlt und entnommen. Die Oberflächen wurden danach durch manuelles Schleifen begradigt, um einen optimalen Kontakt der Probe mit dem folienförmigen Sensor zu gewährleisten. Die Ergebnisse der an der Universität Bremen durchgeführten Wärmeleitfähigkeitsmessungen werden in Abschnitt 3.2.1.2 dargestellt und diskutiert.

**Herstellung eines Komposits zur Abformung einer Test-Wärmeübertragerfläche**  
Anhand der iterativ erarbeiteten Ergebnisse wurde das PE-RT-Graphit Material mit 35 Vol% Füllstoffanteil ausgewählt und in einem größeren Ansatz hergestellt, um dann abgeformt werden zu können. Die Herstellung erfolgte weiterhin mit einem beheizten Doppelschaufelknetter, dessen Volumen nun allerdings 5 L betrug (Bilder 3.90 und 3.91).



**Bild 3.90:** Kneteter Gesamtansicht



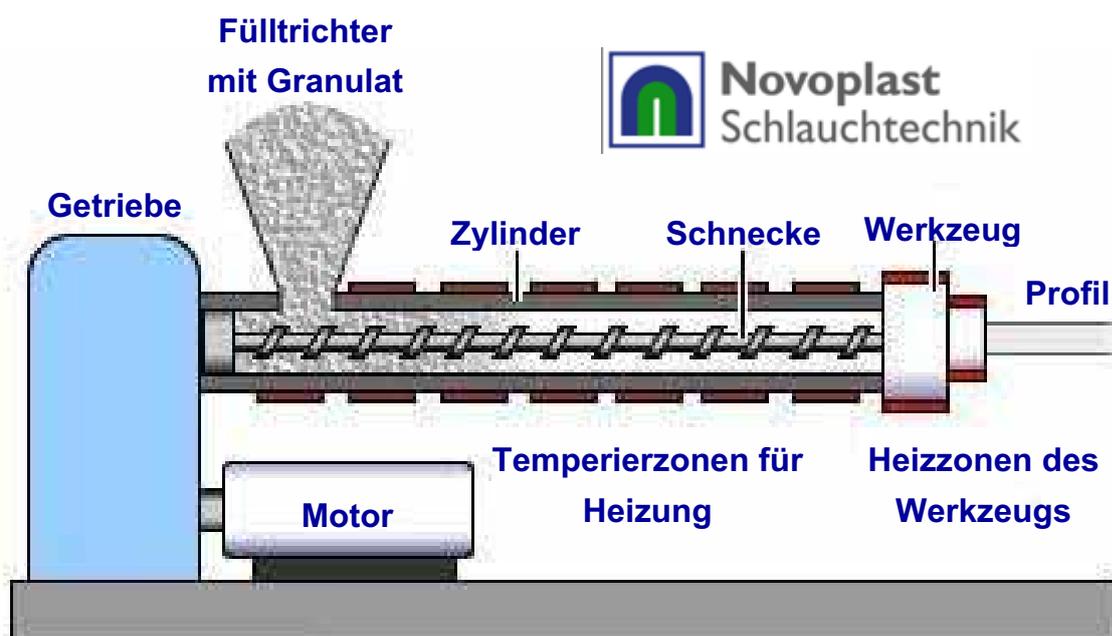
**Bild 3.91:** Doppelschaufelknetkopf (5 L)

Analog zu dem Vorgehen im kleineren Maßstab wurde erst Polymergranulat in den Knetraum gegeben, bei 205 °C aufgeschmolzen, dann Füllstoff zugefügt, dann wieder Polymer und so weiter, bis die gesamte Materialmenge im Knetkopf vorlag und homogenisiert werden konnte. Die Mischdauer nach Einfüllen der Gesamtmenge betrug nun pro Ansatz ca. 45 min. Anschließend wurde das Material im noch heißen Zustand entnommen.

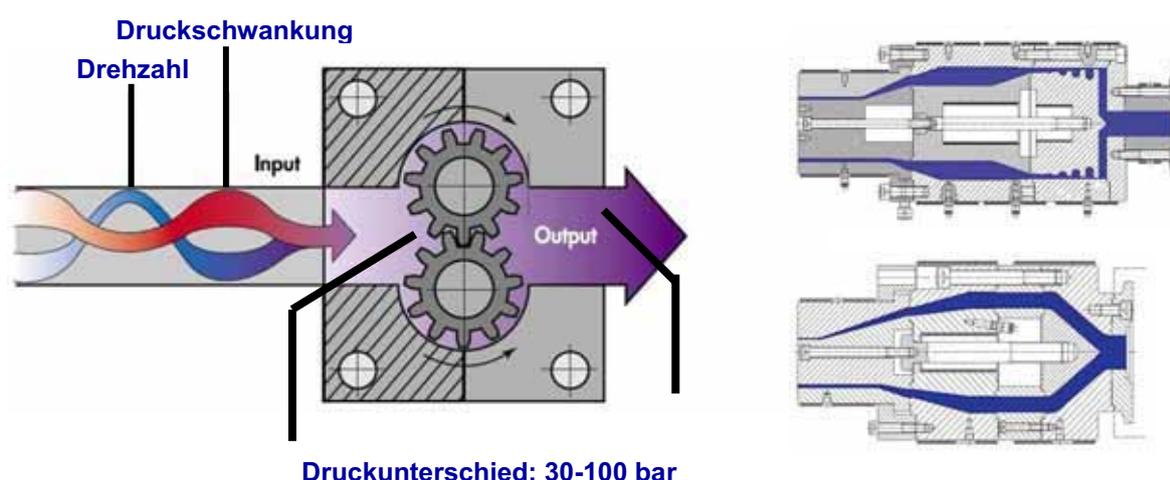
Für eine Abformung wurden insgesamt 30 kg Material benötigt, die in einzelnen Ansätzen hergestellt wurden. Das Material wurde nach der Herstellung auf seine Wärmeleitfähigkeit und Homogenität untersucht. Anschließend wurde die gesamte Menge Kompositmaterial der Firma Novoplast zugesandt, die das Material zunächst granuliert und anschließend daraus Rohre mit feststehender Geometrie für die Versuchsanlage der Projektpartner an der Universität Bremen abformte. Die Rohrabschnitte sollten je 550 mm Länge, 25 mm Außendurchmesser und 1 mm Wandstärke aufweisen.

### **3.2.3.3 Herstellung und Charakterisierung von Polymer-Nanokompositen für Wärmeübertrager (AP 3.3)**

Die Abformung der geforderten Wärmeübertragerflächen für die Versuchsanlage der Universität Bremen erfolgte bei der Fa. Novoplast mittels Extrusion auf einem Einschneckenextruder (Bilder 3.92 und 3.93).



**Bild 3.92:** Schematischer Aufbau eines Einschneckenextruders [Nov09]



**Bild 3.93:** Materialführung in das Werkzeug und beispielhafte Werkzeuge [Nov09]

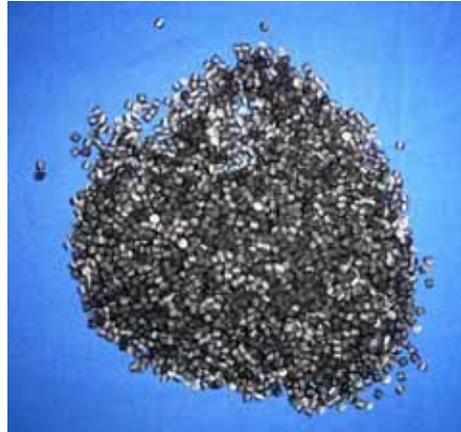
Die Verarbeitung verlief laut Novoplast problemlos und vergleichbar mit handelsüblichen Kunststoffmaterialien. Allerdings waren auch diese Abformungsprozesse ähnlich den Prozessen im Labormaßstab ohne Vorversuche nicht auf das bereitgestellte Material hin optimiert worden. Dazu hätte es einer deutlich größeren Menge Material bedurft, die unter den gegebenen Bedingungen nicht zeitnah genug hergestellt werden konnte. Zu den optimierbaren Prozessschritten zählt auch die Wegführung der Rohrstrukturen vom Werkzeug. Während dieses Prozessschrittes kam es zu einer leichten Deformation bzw. Abflachung der Rohre. Des Weiteren sind entlang der Rohre immer wieder ringförmige Einschnürungen zu erkennen, die aus Druckschwankungen im Prozess herrühren. Diese Defekte können sich nachteilig auf die Benetzung im Verdampfungsprozess auswirken.

Die Bilder 3.94 bis 3.96 zeigen die einzelnen Zwischenstufen des Materials vom Laborkneteter bis zur fertigen Rohrstruktur.

Aus den undefiniert geformten Materialbrocken wurde zunächst Granulat hergestellt, das anschließend gleichmäßig in den Extruder dosiert werden konnte.



**Bild 3.94:** Geknetetes Komposit



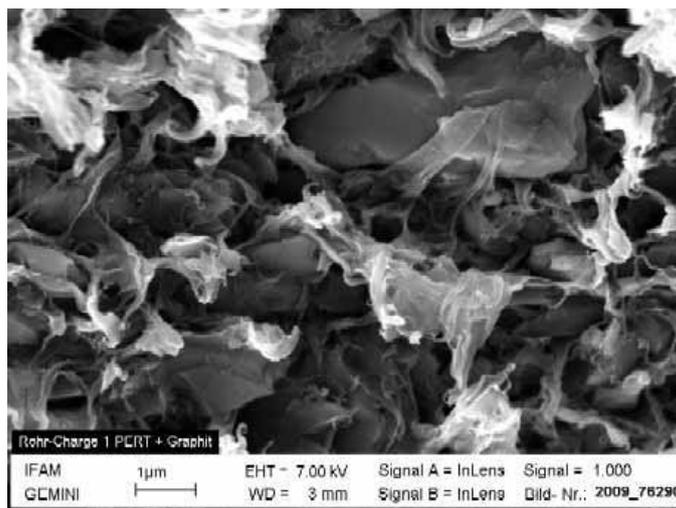
**Bild 3.95:** Granuliertes Komposit



**Bild 3.96:** Extrudiertes Rohr mit Einschnürungen

Die fertiggestellten Rohrabschnitte wurden anschließend am IFAM noch einmal charakterisiert, um den Einfluss des Verarbeitungsschrittes auf die Homogenität und Wärmeleitfähigkeit des Materials beurteilen zu können. Das Material sah gleichmäßig aus und wies keine deutlichen Lufteinschlüsse auf. Anders als erwartet kam es zu keiner weiteren Steigerung der Wärmeleitfähigkeit durch die Verarbeitung. Die Wärmeleitfähigkeit wurde an einem Rohrausschnitt zu  $0,97 \text{ W/(m K)}$  ermittelt, was exakt dem Wert des Testkomposits gleicher Zusammensetzung nach Spritzguss entspricht.

Die REM-Aufnahme in Bild 3.97 zeigt, dass die Graphitpartikel homogen in der Polymermatrix verteilt und ähnlich deutlich ausgerichtet sind wie nach der Verarbeitung mittels Spritzguss. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verarbeitung des Kompositmaterials mittels Extrusion im industriellen Maßstab zu den gleichen Resultaten führt wie die Verarbeitung mittels Spritzguss im Labormaßstab.



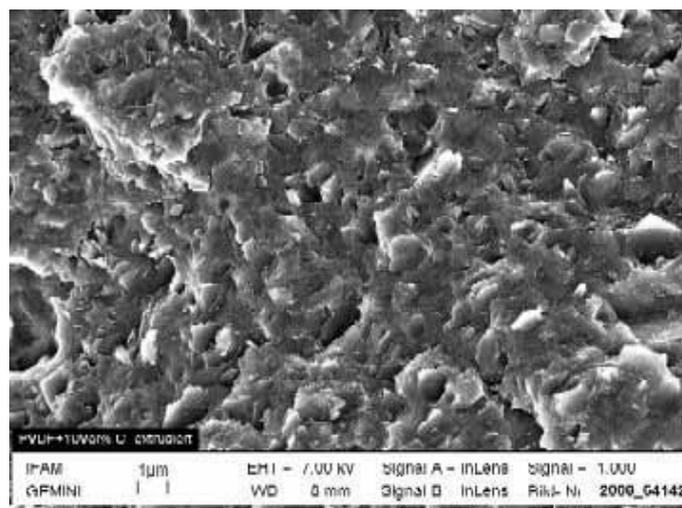
**Bild 3.97:** Bruchfläche einer Rohrprobe (PE-RT: Graphit mit 35 Vol%)

Diese Erkenntnis bot Potential zur weiteren Optimierung des Kompositherstellungsprozesses. Der bis dahin dreistufige Prozess aus Kompoundierung im Knetter, anschließender Granulierung und darauffolgender Formgebung durch Extrusion könnte nach Erarbeitung aller relevanten Parameter mit ähnlich guten Homogenitäts- und Leitfähigkeitsresultaten durch einen einstufigen Prozess in einem entsprechenden Extruder ersetzt werden. Das würde sich positiv auf die Herstellungsdauer und die dadurch verursachten Kosten niederschlagen. Um zum einen die Realisierbarkeit dieses Ansatzes zu überprüfen und zum anderen die Verarbeitung bei Novoplast mit Laborparametern vergleichen zu können, wurden mit am Fraunhofer-IFAM vorhandenen Extrusionsanlagen erste Tests durchgeführt. Gleichzeitig wurden auf Basis des vorhandenen fertigungstechnischen Wissens theoretische Überlegungen dazu angestellt.

Anhand dieser Überlegungen konnte die Verwendung eines Doppelschneckenextruders, an dem die zeitlich eingestellte Zudosierung des Füllstoffes durch eine Schüttelrinne realisiert ist, als sinnvollste Lösung herausgestellt werden.

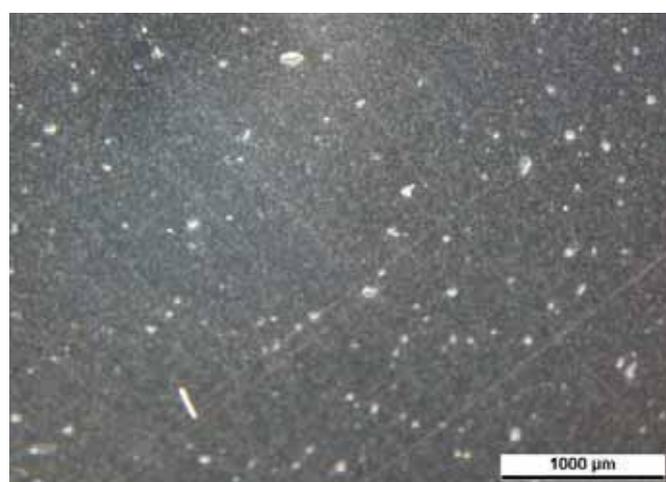
Da zum Zeitpunkt dieser Betrachtungen keine entsprechende Schüttelrinne zur Verfügung stand, wurden an einem Doppelschneckenextruder Tests mit von Füllstoff vorbenetztem Polymergranulat durchgeführt. Da das Schüttvolumen des Graphit-Pulvers sehr groß ist, konnte auf diese Weise lediglich ein Füllstoffanteil von maximal 10 Vol.% realisiert werden. Zur direkten Vergleichbarkeit dieser Probe mit den Materialproben nach Kompoundieren und nach Spritzguss wurde noch einmal auf PVDF als Matrixwerkstoff zurückgegriffen, da die Lufteinschlüsse nach den Prozessen an PVDF Proben untersucht worden waren.

In Bild 3.98 ist erkennbar, dass auch durch den Extrusionsvorgang eine Aufscherung und Verkleinerung der Graphitpartikel stattgefunden hat. Die Partikel sind gleichmäßig in der Polymermatrix verteilt. Aufgrund des niedrigen Füllstoffanteils hat sich allerdings noch kein Netzwerk ausgebildet.



**Bild 3.98:** PVDF-Graphit-Komposit (10 Vol.%) nach Extrusion

Bild 3.99 zeigt die Lufteinschlüsse im Kompositmaterial nach dem Extrusionsprozess. Im Vergleich zu der Verteilung der Lufteinschlüsse nach Kompoundieren im Kneiter und nach Spritzguss (siehe Bilder 3.82 und 3.83) wird deutlich, dass die Menge und Größe der Lufteinschlüsse zwischen denen der beiden anderen Prozesse liegt. Somit ist im Labormaßstab die Verdichtung nach Extrusion geringer als nach Spritzguss. Im industriellen Maßstab sind die Scherungen höher und mit einer auf den Werkstoff optimierten Anlagentechnik ist es möglich, das Material im Prozess gezielt zu entlüften, so dass Lufteinschlüsse verringert oder gar beseitigt werden können.



**Bild 3.99:** Lufteinschlüsse im PVDF-Graphit-Komposit (10 Vol.%) nach Extrusion

Um Aussagen über die Verarbeitbarkeit analog zu Novoplast treffen zu können, wurden reines PE-RT und Material der Rohrcharge (PE-RT mit 35 Vol.% Graphit) an einem Einschneckenextruder der Firma Brabender verarbeitet (Plastograph mit Extrusiograph). Aus beiden Materialien konnten gleichmäßige Stränge ohne offensichtliche Defekte oder Inhomogenitäten hergestellt werden. Das verarbeitete Komposit war zuvor am IFAM fertig kompoundiert und von der Firma Novoplast granuliert worden, um die Verarbeitungsschritte analog zum Rohransatz durchführen

zu können. Die Schmelzzone war auf 190 °C für das reine Polymer und 220 °C für das Kompositmaterial temperiert. Während der Abkühlphase verformten sich die Extrudatstränge. Die Proben aus beiden Materialien waren von Hand biegsam ohne zu zerbrechen, was auf eine gewisse Elastizität hinweist. Die Stränge hatten einen mittleren Durchmesser von 4 mm, waren also 4 mal so dick wie die abgeformten Rohrstrukturen. Die Verarbeitungsparameter machen deutlich, dass die Füllstoffzugabe die Verarbeitung erschwert hat (Tabelle 3.32).

**Tabelle 3.32:** Verarbeitungsparameter am Einschneckenextruder

Material	Maximaler Druck [bar]	Maximales Drehmoment [Nm]
Reines PE-RT	14	8,6
PE-RT:Graphit 35 Vol.%	51	11

Neben der Materialverarbeitung wurde auch die Kompositzusammensetzung weiter betrachtet und als zusätzlicher, dem Graphit ähnlicher Füllstoff Ruß hinzugenommen. Ruß ist ebenfalls nur aus Kohlenstoff zusammengesetzt, jedoch im Gegensatz zu Graphit amorph aufgebaut und liegt meist in Aggregaten aus den kugelförmigen Primärpartikeln vor. Die spezifische Oberfläche von Ruß ist im Vergleich zu anderen Werkstoffen sehr groß, wobei die Eigenschaften dieses Materials maßgeblich durch den Herstellungsprozess bestimmt werden und somit für beinahe jede Anwendung ein spezieller Ruß am Markt erhältlich ist. Um eine Aussage über einen gut geeigneten Ruß treffen zu können, wurde eine Auswahl verschiedener Rußtypen der Firma Evonik zusammengestellt. Eine Zusammenfassung der Materialdaten ist in Tabelle 3.33 zu finden.

**Tabelle 3.33:** Materialdaten der verwendeten Rußtypen

Bezeichnung [Evonik Handelsname]	Partikeldurchmesser [nm]	Spezifische BET Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Printex 90	15	296
Printex L gepert	23	150
Printex XE 2 B	30	1000
Aroperse 15	280	9
Flammruß 101 gepert	95	20

Mit diesen Rußen wurden verschiedene Test-Komposite hergestellt, zum einen aus PE-RT mit 20 Vol% des jeweiligen Rußes und zum anderen eine Mischung aus Graphit und Ruß zu verschiedenen Anteilen mit einem resultierenden Gesamtfüllstoffanteil von 35 Vol% in der PE-RT Matrix. Aus diesen Kompositen

wurden Probekörper mittels Spritzguss hergestellt und die resultierenden Wärmeleitfähigkeiten ermittelt (Tabellen 3.34 und 3.35).

**Tabelle 3.34:** Wärmeleitfähigkeiten der PE-RT-Ruß-Komposite

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PE-RT + 20 Vol.% Ruß (Printex 90)	1,978	0,280	1,50	1,09	0,46
PE-RT + 20 Vol.% Ruß (Arosperse 15)	1,991	0,312	1,50	1,11	0,52
PE-RT + 20 Vol.% Ruß (Flammruß 101)	1,957	0,346	1,50	1,10	0,57
PE-RT + 20 Vol.% Ruß (Printex L)	1,973	0,327	1,50	1,10	0,54
PE-RT + 20 Vol.% Ruß (Printex XE 2 B)	1,973	0,398	1,50	1,11	0,66

Die höchste Wärmeleitfähigkeit wird durch die Zugabe des Rußes Printex XE 2 B erzielt, was in der deutlich größeren Oberfläche dieses Rußes begründet sein kann. Allerdings ist genau das nachteilig für die Bearbeitung, denn durch die große Oberfläche kommt es zu einer starken Viskositätszunahme während der Kompoundierung und zu einer Versprödung des resultierenden Komposits. Das Material ist sehr bruchempfindlich.

Die Herstellung von Kompositen mit Ruß als alleinigem Füllstoff erscheint als wenig sinnvoll. Aufgrund der stark unterschiedlichen Morphologie der Teilchen wird jedoch bei der Kombination von Graphit und Ruß eine stärkere Vernetzung der Füllstoffpartikel untereinander angestrebt und somit auch eine weitere Steigerung der Wärmeleitfähigkeit erwartet.

Zunächst wurde untersucht, in welchem Verhältnis die Füllstoffe in die Polymermatrix eingebracht werden sollten. Anschließend wurden Testkomposite mit allen Rußen hergestellt.

Tabelle 3.35 stellt dar, dass ein Verhältnis von Ruß zu Graphit im Bereich von 1/6 bis 1/4 gute Ergebnisse liefert, die sich ab höheren Rußanteilen verschlechtern. Darauf folgend wurden Komposite der Zusammensetzung 7 Vol.% Ruß und 28 Vol.% Graphit hergestellt. Es erfolgte lediglich eine geringfügige weitere Steigerung der Wärmeleitfähigkeiten auf ca. 1 W/(m K). Der höchste Wert wurde wieder mit dem Ruß Printex XE 2 B erzielt, wobei auch dieses Komposit deutlich spröder und bruchempfindlicher war als die restlichen mit Ruß und Graphit gefüllten Komposite.

**Tabelle 3.35:** Wärmeleitfähigkeiten der PE-RT-Graphit-Ruß-Komposite

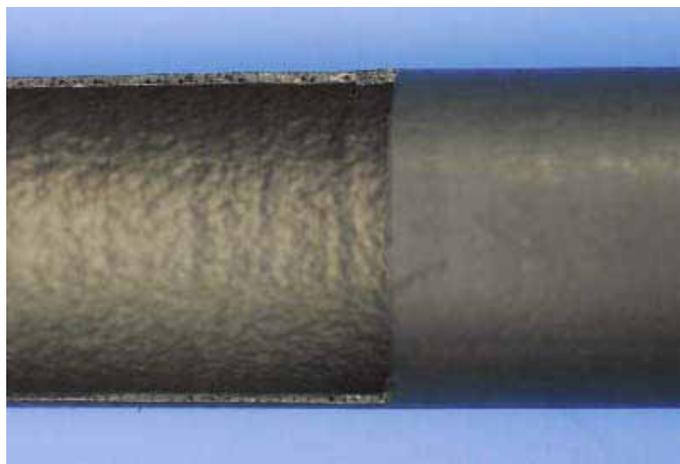
Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PE-RT + 30 Vol.% Graphit + 5 Vol.% Ruß (Printex 90)	1,950	0,549	1,36	1,27	0,95
PE-RT + 28 Vol.% Graphit + 7 Vol.% Ruß (Printex 90)	1,946	0,556	1,36	1,28	0,97
PE-RT + 25 Vol.% Graphit + 10 Vol.% Ruß (Printex 90)	1,970	0,495	1,36	1,27	0,85
PE-RT + 28 Vol.% Graphit + 7 Vol.% Ruß (Arosperse 15)	1,985	0,611	1,36	1,30	1,08
PE-RT + 28 Vol.% Graphit + 7 Vol.% Ruß (Flammruß 101)	1,979	0,591	1,36	1,29	1,03
PE-RT + 28 Vol.% Graphit + 7 Vol.% Ruß (Printex L)	1,953	0,592	1,36	1,29	1,04
PE-RT + 28 Vol.% Graphit + 7 Vol.% Ruß (Printex XE 2 B)	1,978	0,673	1,36	1,29	1,18

Für die Herstellung einer zweiten Rohrcharge wurde aufgrund seiner guten Bearbeitbarkeit während der Compoundierung der Flammruß 101 ausgewählt. Analog zur ersten Rohrcharge wurden ungefähr 30 kg Komposit auf PE-RT Basis mit 28 Vol.% Graphit und 7 Vol.% Flammruß 101 am Doppelschaufelknetter hergestellt und der Firma Novoplast zur Verfügung gestellt, die das Material granuliert und mit den gleichen Prozessparametern Rohre mit den vorgegebenen Maßen extrudierte.

Während der Verarbeitung bei Novoplast kam es bei dieser zweiten Materialcharge zu Problemen. Das Material neigte zur Gasbildung, so dass die Rohrstrukturen von kleinen Bläschen durchsetzt waren (Bilder 3.100 und 3.101).



**Bild 3.100:** Lufteinschlüsse in Rohrcharge 2, Längsschnitt, Detail



**Bild 3.101:** Lufteinschlüsse in Rohrcharge 2, Längsschnitt

Feuchtigkeit im Granulat als Ursache kann dabei ausgeschlossen werden, da das granuliert Material vor der Extrusion getrocknet wurde. Die einzig veränderte Größe war der beigemengte Ruß, der laut Datenblatt ab 250 °C zu thermischer Zersetzung neigt, bei der gasförmige Produkte entstehen (unter anderem Kohlenmonoxid und Kohlendioxid). Die im Prozess eingestellte Maximaltemperatur des Extruders betrug 240 °C, jedoch wurde die tatsächliche Temperatur im Material, die während des Prozesses ansteigt, nicht überprüft, so dass die 250 °C durchaus überschritten worden sein können. Es wird daher vermutet, dass die feinverteilten Bläschen in den Rohren von der beginnenden thermischen Zersetzung des Materials herrühren.

Ein Nebeneffekt dieses Verhaltens ist die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Rohr Innen- und Außenseiten, wie in Bild 3.102 dargestellt. Die Außenseiten sind glatt mit vereinzelt entlang des Rohres verlaufenden Rillen, die von der Wegführung der Rohre vom Werkzeug herrühren. Die Querrillen sind im Vergleich zur ersten Rohrcharge weniger ausgeprägt. Die Innenflächen der Rohre haben eine sehr ausgeprägte Topologie, die aus der Kombination der nicht optimierten Prozessparameter und der Bläschenbildung resultiert.



**Bild 3.102:** Innen- bzw. Außenfläche eines Rohres der Charge 2

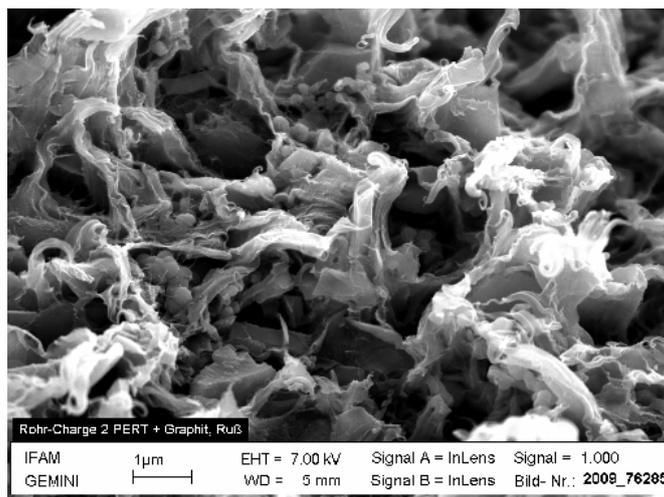
Um die Wärmeleitfähigkeiten der Rohrmaterialien zu bestimmen, wurde zunächst ein Rohrausschnitt untersucht, wobei es während der Messungen zu starken Schwankungen aufgrund der starken Lufteinschlüsse kam. Durch die Verarbeitung des von Novoplast bereitgestellten Granulatgemisches und eines zerkleinerten Rohstückes mittels Spritzguss konnten dichte Probekörper hergestellt werden, die ebenfalls auf ihre Wärmeleitfähigkeit hin untersucht wurden (Tabelle 3.36).

**Tabelle 3.36:** Wärmeleitfähigkeiten des Rohrmaterials Charge 2 nach Spritzguss

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PE-RT + 28 Vol.% Graphit + 7 Vol.% Ruß (Rohrcharge vor Novoplast)	1,987	0,594	1,36	1,28	1,03
Granulatgemisch Rohrcharge 2	1,981	0,571	1,36	1,29	1,00
Zuschnittmaterial aus Rohrcharge 2	1,974	0,598	1,36	1,29	1,05

Es ist kein deutlicher Unterschied zwischen den Wärmeleitfähigkeiten vor Extrusion bei Novoplast und danach zu erkennen, so dass der Anteil an zersetztem Ruß sehr gering gewesen sein muss. Auch die Verringerung des Rußanteils durch das versehentliche Mischen der beiden Rohrchargen scheint keinen deutlich negativen Einfluss zu haben.

In Bild 3.103 ist erkennbar, dass die Rußpartikel lediglich teilweise zu einer unterstützenden Vernetzung der Füllstoffpartikel untereinander beitragen und nicht homogen im Komposit verteilt sind. Effekte der Rußzersetzung im Material konnten optisch nicht bestimmt werden.



**Bild 3.103:** REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Rohres der Charge 2

Mit der Granulatmischung dieser zweiten Rohrcharge wurden ebenfalls erfolgreich Extrusionsversuche im Labormaßstab durchgeführt. Die Verarbeitungsparameter entsprachen denen des ersten Rohrmaterials ohne Rußanteil.

Um zu den experimentell erarbeiteten, beschreibenden Aussagen zur Verarbeitbarkeit der Kompositmaterialien auch genormte Vergleichswerte (lt. ISO 1133) heranziehen zu können, wurden von der im Projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Babcock Borsig Service GmbH an den von Novoplast bereitgestellten Polymergranulaten und dem reinen PE-RT Granulat Melt-Flow-Index-Messungen (MFI-Messungen) durchgeführt. Dabei wird Probenmaterial in einem MFI-Messgerät bei einer vorgegebenen Temperatur mit einer definierten Last beaufschlagt, über einen festgelegten Zeitraum die Menge des fließenden Materials gesammelt und so die Fließfähigkeit des Materials quantifiziert. Die genormten Versuchsbedingungen für PE sind 190 °C, 5 kg und 10 min. Für das reine Material wurde so ein MFI-Wert von 1,83 g/10min ermittelt, der ungefähr dem vom Hersteller angegebenen Wert entspricht (Herstellerdatenblatt: 1,85 g/10min). Unter den gleichen Norm-Bedingungen konnte für keines der beiden Kompositmaterialien ein MFI-Wert bestimmt werden, da es zu keinem Fließen des Materials kam. Dies deutet auf eine deutliche Abweichung von den Eigenschaften des reinen Polymers hin. Da die Verarbeitbarkeit der Kompositmaterialien experimentell bereits gezeigt werden konnte, ist davon auszugehen, dass ein MFI-Wert unter höheren Lasten bzw. bei insgesamt angepassten Versuchsparametern ermittelt werden könnte. Dass dieser Unterschied in der Fließfähigkeit nicht nur auf eine Änderung der Schmelztemperatur zurückzuführen ist, zeigen die Ergebnisse der Schmelzpunktbestimmungen in Tabelle 3.37, die ebenfalls von der Firma Babcock Borsig Service GmbH zur Verfügung gestellt wurden.

**Tabelle 3.37:** Schmelzpunkte des reinen Polymers und der zwei Rohrmaterialien

	Proben		
	PE-RT	Komposit 1 ohne Ruß	Komposit 2 mit Ruß
Schmelztemperatur [°C]	126,32	125,75	125,72

Die Schmelztemperaturen der Kompositmaterialien liegen nur geringfügig unter dem Wert für das reine Polymermaterial, so dass das Aufschmelzen der Proben unter den Testbedingungen gegeben war.

In diesem Projekt konnte somit ein möglicher Weg ausgehend von den reinen Materialien über die Compoundierung und Charakterisierung der polymerbasierten Komposite bis hin zu ersten Musterungsabformungen im industriellen Maßstab erarbeitet werden. Eine im Forschungsantrag angestrebte Wärmeleitfähigkeit des Komposits von mindestens 1 W/(m K) konnte erreicht werden.

## 4 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielsetzung des Forschungsantrags

Als Bestandteil des Antrags für das vorliegende Forschungsvorhaben wurde ein Zeit- und Arbeitsplan (vgl. Tabelle 4.1) erstellt, der die Zuordnung der Arbeitspakete zu den einzelnen Forschungsstellen umfasst.

**Tabelle 4.1:** Zeit- und Arbeitsplan aus dem Forschungsantrag

AP	Beschreibung	1. Jahr				2. Jahr			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV
<b>1</b>	<b>Untersuchungen an Rohrbündelwärmeübertragern TT, Universität Bremen</b>								
1.1	Umbau Technikumsanlage Wärmeübertragung	■							
1.2	Fluidodynamik		■	■	■	■	■		
1.3	Belagbildung				■	■	■	■	
1.4	Apparative Gestaltung, Auslegung				■	■	■	■	
1.5	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen							■	■
1.6	Bericht								■
<b>2</b>	<b>Untersuchungen an Plattenwärmeübertragern TVT, TU Kaiserslautern</b>								
2.1	Aufbau Versuchsanlage Wärmeübertragung, Fluidodynamik	■	■						
2.2	Langzeitverhalten	■	■	■	■	■	■	■	■
2.3	Flüssigkeitsverteilung, Benetzung		■	■	■	■			
2.4	Belagbildung				■	■	■	■	
2.5	Apparative Gestaltung, Auslegung						■	■	■
2.6	Bericht								■
<b>3</b>	<b>Nanoskalige Partikel in Polymer-Nanokompositen IFAM</b>								
3.1	Evaluierung nanoskaliger Füllstoffe und Polymermatrizen	■	■						
3.2	Einarbeitung nanoskaliger Füllstoffe in Polymere	■	■	■	■	■	■	■	
3.3	Herstellung und Charakterisierung von Polymer-Nanokompositen für Wärmeübertrager	■	■	■	■	■	■	■	■
3.4	Bericht								■

Während der Projektlaufzeit wurden die Arbeitspakete planmäßig wie folgt bearbeitet.

### **Technische Thermodynamik, Universität Bremen**

In Zusammenarbeit mit der TU Kaiserslautern und dem IFAM wurden Kunststoffe und ihre Eigenschaften detailliert recherchiert und übersichtlich zusammengestellt. Für den Einsatz von Rohren aus Polymer-Nanokompositen in MED- und MVC-Anlagen wurden die Anforderungen an den polymeren Matrix-Werkstoff ausgehend von den aktuellen Prozessbedingungen in den Anlagen erarbeitet. In Zusammenarbeit mit dem IFAM und unter Berücksichtigung der Hinweise aus dem Projektbegleitenden Ausschuss wurden PE-RT, PP-H, PVDF und PFA als geeignete Matrix-Werkstoffe ausgewählt.

Eine im Fachgebiet Technische Thermodynamik vorhandene Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage im Technikumsmaßstab wurde wie geplant für das Vorhaben umgebaut und die für einige der experimentellen Untersuchungen zur Wärmeübertragung und zur Fluidodynamik erforderliche, bewilligte Messtechnik wurde ergänzt. Während des Projektverlaufs stellte sich heraus, dass es für die anspruchsvollen Prozessbedingungen in der Versuchsanlage, z.B. geringe Massenströme, Betrieb im Vakuum, geringer zulässiger Druckverlust, sehr schwer ist, geeignete Massendurchflussmesser zu finden. Nach umfangreichen Marktrecherchen konnten geeignete Durchflussmesser gefunden werden, die dann allerdings erst später als geplant im Projektverlauf realisiert werden konnten, sodass einige Versuchsreihen zeitlich nach hinten verschoben wurden und andere vorgezogen wurden. Die Versuchsreihen konnten wie geplant während der Projektlaufzeit durchgeführt und ausgewertet werden.

Die Wärmeleitfähigkeiten der vom IFAM erarbeiteten Proben verschiedener Polymer-Füllstoff-Kombinationen wurden mit dem Transient-Hot-Bridge-Verfahren gemessen. Die im Forschungsantrag angestrebte Wärmeleitfähigkeit von über 1 W/(m K) wurde erreicht. In der modifizierten Technikumsanlage wurden die Wärmedurchgangskoeffizienten bei Einsatz von Rohren aus Kupfer-Nickel 90/10 als einem typischen metallischen Werkstoff, aus reinem Polyethylen und aus Kompositmaterialien, die vom IFAM erarbeitet wurden, experimentell ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Wärmedurchgangskoeffizienten bei Einsatz von Kompositen im Vergleich zum ungefüllten Kunststoff deutlich erhöht werden können, jedoch noch nicht hoch genug sind, um mit den bei Verwendung von Kupfer-Nickel-Rohren erreichbaren Wärmedurchgangskoeffizienten zu konkurrieren. Die deutliche Erhöhung der Wärmedurchgangskoeffizienten gegenüber den ungefüllten Polymerrohren zeigt jedoch das enorme Potential der Kompositmaterialien und rechtfertigt weiteren Forschungsaufwand zur Optimierung der Materialien.

Es wurden Berieselungsversuche in der Technikumsanlage und Kontaktwinkel-messungen zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens durchgeführt. Auch der Einfluss der Benetzung auf die Strömungsformen zwischen den Rohren wurde untersucht. Konzepte zur Schaffung einer vollständigen Benetzung wurden planmäßig entwickelt. Die zum Erreichen einer vollständigen Benetzung erforderliche Berieselungsdichte wurde ermittelt. Die experimentellen Untersuchungen zur Fluidodynamik haben gezeigt, dass die für den Betrieb industrieller MED-Anlagen erforderliche vollständige Benetzung der im unkonditionierten Zustand äußerst

schlecht benetzbaren polymeren Verdampferrohre mit verdampfendem Meerwasser durch vergleichsweise einfache und kostengünstige Maßnahmen erreichbar ist, nämlich durch mehrtägige Lagerung der Rohre in Wasser und durch Montage eines Metallrohres in oberster Position zur besseren Flüssigkeitsverteilung.

Wie geplant wurden Erfahrungen zur Belagbildung von Calciumcarbonat, Magnesiumhydroxid und Calciumsulfat auf den polymeren Werkstoffen gesammelt. Ein Flammen-Atomabsorptionsspektrometer zur Analyse der Beläge wurde planmäßig beschafft. Bei den Untersuchungen mit künstlichem Meerwasser ergaben sich auf den polymeren Rohren und den Kupfer-Nickel-Rohren hinsichtlich ihrer Struktur, ihrer chemischen Zusammensetzung und der abgelagerten Calcium- und Magnesiummassen sehr ähnliche Beläge. Gemeinsam mit der TU Kaiserslautern konnte jedoch gezeigt werden, dass die Beläge auf polymeren Oberflächen weniger stark anhaften als auf den metallischen Oberflächen, was deutliche Vorteile mitsichbringt. Um diesen Effekt quantifizieren zu können, sind weitere Untersuchungen mit erhöhter Versuchsdauer erforderlich.

Die aus den Experimenten gewonnenen Erkenntnisse wurden für Betrachtungen zur apparatetechnischen Gestaltung und Auslegung von Großanlagen genutzt. Zwar wurde das im Forschungsantrag formulierte Ziel, Wärmeleitfähigkeiten von mindestens  $1 \text{ W}/(\text{m K})$  zu erhalten, im Projekt erreicht, aber Simulationsrechnungen während des Projekts ergaben, dass  $1 \text{ W}/(\text{m K})$  noch nicht ausreichend und ein unterer Zielwert von  $5 \text{ W}/(\text{m K})$  anzustreben ist. Mit Blick auf die apparative Gestaltung der Verdampferanlagen zeigten die durchgeführten Prozesssimulationen, dass unter der Voraussetzung eines gegebenen Destillatmassenstroms die Rohrbündel mit sinkender Wärmeleitfähigkeit der Verdampferrohre länger werden. Außerdem steigt gleichzeitig die Höhe der Rohrbündel, während die Breite abnimmt. In enger Zusammenarbeit mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurden gemeinsam mit dem IFAM vergleichende Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen durchgeführt. Es lässt sich prognostizieren, dass die Kosten pro  $\text{m}^2$  Wärmeübertragungsfläche aus Kompositmaterial nach Optimierung der Komposite und der Verarbeitung und bei Wiederanstieg der Metallpreise deutlich unter die Kosten für die metallischen Wärmeübertragungsflächen fallen werden.

Der Einsatz des wissenschaftlichen Personals war für die umfangreichen Rechercharbeiten zur Materialauswahl, für den Umbau der Technikumsanlage und die detaillierte Planung und Auswahl der Analyse- und Messtechnik, für die zeitintensiven experimentellen Untersuchungen der Fluidynamik, Wärmeübertragung und Belagbildung und für die mit hohem Rechenaufwand verbundenen theoretischen Betrachtungen zur Wärmeübertragung und Apparateauslegung erforderlich. Die studentischen Hilfskräfte waren unterstützend bei den Rechercharbeiten, der Vorbereitung und Durchführung der Versuche und der Durchführung der Berechnungen tätig. Die Mittel für die Gerätebeschaffung wurden gemäß der Bewilligung verausgabt. An der Universität Bremen wurden die im Antrag vorgesehenen Arbeitspakete bearbeitet.

### **Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, TU Kaiserslautern**

Eine Versuchsanlage zur Untersuchung eines Platten-Fallfilmverdampfers wurde aufgebaut und in Betrieb genommen. Wie geplant wurde ein neuartiger Platten-

Fallfilmverdampfer mit Wärmeübertragungsflächen aus dünnen Polymerfolien entwickelt, gebaut und in die Versuchsanlage integriert. Es wurden praxisnahe Tests mit den Wärmeübertragungsflächen und den Abstandshaltern/Stabilisatoren (Spacer) durchgeführt. Messungen bei verschiedenen Betriebsbedingungen (Flüssigkeitsbelastung, Erwärmung, Verdampfung) wurden durchgeführt. In den Projektarbeiten ist es erfolgreich gelungen, Polymerfolien aus PEEK als Wärmeübertragungsflächen bei der Fallfilmverdampfung einzusetzen. Weiter wurden geeignete Spacer ausgewählt und eine Flüssigkeitsverteilungsvorrichtung für diesen speziellen Anwendungsfall entwickelt.

Wärmedurchgangskoeffizienten wurden experimentell bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem Versuchswärmeübertrager Wärmedurchgangskoeffizienten erreicht werden können, die mit denen metallischer Wärmeübertrager vergleichbar sind. CFD-Simulationen mit dem VOF-Modell unter Berücksichtigung des Wärmetransports konnten zeigen, dass der konvektive Wärmeübergang im Fallfilm durch die Spacer verbessert wird.

Mit einer zu diesem Zweck gebauten Apparatur wurden experimentelle Untersuchungen zum Zeitstandverhalten der Polymerfolien durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die PEEK-Folien den thermischen und mechanischen Belastungen über einen längeren Zeitraum standhalten und sich auch im Versuchsbetrieb bewähren.

Die Untersuchung der Fluidodynamik bei der Überströmung der Folien erforderte den Aufbau einer zusätzlichen Versuchsanlage. Als Ergebnis der Experimente wurde festgestellt, dass die Maßnahme der Lagerung der Folien in Wasser, die an der Universität Bremen für berieselte Rohre erprobt wurde, auch die Benetzbarkeit der Folien signifikant verbessern kann. Dies ist vor allem für eine effiziente Fallfilmverdampfung von äußerster Wichtigkeit.

Ein weiterer Versuchsstand diente der Untersuchung der Belagbildung auf den Polymerfolien unter Berücksichtigung der Folienbeulung. Die Ergebnisse zeigen, dass Wärmeübertragungsflächen aus Polymerfolien nur wenig anfällig für Scaling sind, was auch in den Versuchen an der Universität Bremen an polymeren Rohren gezeigt werden konnte. Der Belag haftet weniger fest als auf metallischen Oberflächen und lässt sich auch aufgrund der Flexibilität der Polymerfolien leichter entfernen.

Die aus den Experimenten gewonnenen Erkenntnisse zur Wärmeübertragung und Fluidodynamik wurden für Betrachtungen zur apparativen Gestaltung und Auslegung von Großanlagen genutzt. Das Design der Kanal- und Modulgeometrie sowie der Foliensupport (Spacer) und die Flüssigkeitsverteilung wurden untersucht. Die mit Simulationsrechnungen vorhergesagten Wärmedurchgangskoeffizienten für den neuartigen Platten-Fallfilmverdampfer stimmen mit den experimentell ermittelten Werten recht gut überein. Für erste Abschätzungen des Wärmedurchgangs in Großanlagen kann die Simulation daher einen Richtwert liefern.

Abschätzende Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen unter Berücksichtigung der Hinweise aus dem Projektbegleitenden Ausschuss ergaben, dass die Kosten für Wärmeübertragungsflächen aus PEEK deutlich geringer sind als für metallische Werkstoffe ohne Berücksichtigung der Spacer. Kann zusätzlich das Wärmeübertragergehäuse aus Kunststoff (z. B. Polypropylen) gefertigt werden, ist

auch hier noch ein deutlicher Kostenvorteil gegenüber metallischen Werkstoffen zu erwarten.

Der Einsatz des wissenschaftlichen Personals war für die Planung und den Aufbau der zahlreichen Versuchsapparaturen sowie die detaillierte Planung und Auswahl der Messtechnik, für die zeitintensiven experimentellen Untersuchungen der Wärmeübertragung, des Zeitstandverhaltens, der Fluidodynamik und der Belagbildung sowie für die aufwändigen CFD-Simulationen zur Rieselfilmströmung und Wärmeübertragung und zur Apparateauslegung erforderlich. Die studentischen Hilfskräfte waren unterstützend bei der Vorbereitung und Durchführung der Versuche und der Durchführung der Berechnungen tätig. Die Mittel für die Gerätebeschaffung wurden gemäß der Bewilligung verausgabt. An der TU Kaiserslautern wurden die Arbeiten nach Plan durchgeführt.

### **Fraunhofer-Gesellschaft IFAM**

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurden zunächst in Zusammenarbeit mit der Universität Bremen und der TU Kaiserslautern verschiedene polymere Werkstoffe und mögliche Füllstoffe recherchiert und anhand ihrer technischen Eigenschaften verglichen. Neben den materialspezifischen Anforderungen wurden auch wirtschaftliche Aspekte, wie die Materialverfügbarkeit und die Kosten, berücksichtigt. Die ausgewählten Materialien wurden in erste Test-Komposite überführt, um optimale Bedingungen für die Handhabung und das Dispergieren der Pulver in die Polymere im Labormaßstab zu bestimmen. Hierbei wurden die verschiedenen Prozessparameter im Hinblick auf eine möglichst homogene Einbringung der Füllstoffpartikel in die Matrixpolymere betrachtet.

Unter den so ermittelten experimentellen Randbedingungen wurden weitere Compoundierungen durchgeführt, diese stetig optimiert und so mehrere Testreihen von Komposit-Werkstoffproben hergestellt. Anschließend erfolgte jeweils die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten dieser Materialien und deren optische sowie elektronenmikroskopische strukturelle Charakterisierung. So konnten die erzielte Homogenität und die Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit ermittelt und die Prozessparameter iterativ optimiert werden. Anhand dieser Ergebnisse wurde das anfängliche Materialspektrum iterativ verändert, indem Materialien ausgeschlossen werden konnten und weitere evaluiert wurden. Damit einhergehend wurden die Herstellprozesse optimiert, an die jeweiligen Materialkombinationen angepasst, neue Verarbeitungsschritte hinzugefügt und jeweils durch begleitende Materialcharakterisierungen überprüft. Wie geplant wurden so im Projektverlauf die einzelnen Prozessschritte der Kompositherstellung und Charakterisierung erarbeitet und etabliert.

Aus den verschiedenen hergestellten Testgemischen wurden zwei Kompositmaterialien ausgewählt, die im industriellen Maßstab auf handelsüblichen Anlagen zu Muster-Wärmeübertragungsflächen in Rohrform verarbeitet wurden. Diese Rohrmuster wurden anschließend an der Universität Bremen hinsichtlich Fluidodynamik, Wärmeübertragung und Belagbildung in der Horizontalrohr-Rieselfilmverdampferanlage im Technikumsmaßstab untersucht.

Somit konnte in diesem Projekt ein möglicher Weg ausgehend von den reinen Ausgangsmaterialien über die Compoundierung und Charakterisierung der

polymerbasierten Komposite bis hin zu ersten Musterungsabformungen im industriellen Maßstab erarbeitet werden. Es konnte somit eine Perspektive zur Herstellung und Verarbeitung alternativer Werkstoffe für Wärmeübertragungsflächen in Verdampferanlagen aufgezeigt werden.

Der zeitliche Einsatz des Personals war durch den zeitlichen Aufwand der Materialrecherchen, der Herstellung und anschließenden Charakterisierung zahlreicher Proben mit verschiedenen Polymer-Füllstoff-Kombinationen und der iterativen Erarbeitung der einzelnen Prozessschritte der Kompositherstellung gerechtfertigt. Am IFAM wurden die Arbeiten nach Plan durchgeführt.

## 5 Ausblick

Zur Optimierung der Wärmeübertrager auf der Basis von Polymer- und Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen sind weitere Untersuchungen in einem Anschlussvorhaben erforderlich.

Um die Wärmeleitfähigkeit weiter zu erhöhen und die endgültige Kompositzusammensetzung ermitteln zu können, müssen die Homogenisierung und die Verarbeitungsparameter für industrielle Anlagen optimiert werden. Aufgrund der höheren eingebrachten Scherungen während der industriellen Verarbeitung werden eine weitere Steigerung der Wärmeleitfähigkeit sowie eine weitere Verbesserung der Homogenität erwartet. Somit besteht ein weiteres Potential für ein Absenken des Füllstoffanteils und eine damit einhergehende Verringerung der Materialkosten.

Des Weiteren sollten die Kompositmaterialien auch bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert und somit ihre Eignung für den Dauergebrauch untersucht werden.

Verbesserte Kompositmaterialien, die zuvor genauestens hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht und beschrieben wurden, müssen im Hinblick auf Fluidodynamik, Wärmeübertragung und Belagbildung in einer Versuchs-Verdampferanlage untersucht und erprobt werden. Die Erkenntnisse müssen in die weitere Optimierung der Kompositmaterialien einfließen. So muss eventuell auch das Benetzungsverhalten für einen optimalen Betrieb angepasst werden, was wiederum eine mögliche weitere Anpassung der Oberflächeneigenschaften und der Materialzusammensetzung zur Folge haben kann.

Im Vorhaben konnte gezeigt werden, dass sich dünne PEEK-Folien für den Einsatz in einem neuartigen Platten-Fallfilmverdampfer eignen. Die Testdatenbasis muss für weitere Polymerwerkstoffe erweitert werden. Es ist wesentlich, den Benetzungsgrad der Folienoberfläche auf 100 % zu steigern. Dazu sind weitere Versuche zur Beeinflussung der Benetzbarkeit und deren Zeitverhalten notwendig.

Die Spacer im verdampfungsseitigen Kanal stellen eine Strömungsstörung mit unterschiedlichen Folgen hinsichtlich Wärmeübergang und Belagbildung dar. Einerseits beobachtet man einen verbesserten Wärmeübergang, andererseits ist der Einfluss durch die Stellen, wo die Spacerstäbe flächig auf der Folie aufliegen, besonders auf die Belagbildung an diesen Stellen unbekannt und eher negativ einzuschätzen. Umfassende CFD-Simulationen zur Optimierung der konstruktiven Gestaltung und Ausrichtung der Spacer wären sinnvoll. Die Ergebnisse sollten experimentell verifiziert werden.

Die Beherrschung der Belagbildung während des Betriebs der Verdampferanlagen ist essentiell. Weitergehende Untersuchungen mit künstlichem Meerwasser und längeren Versuchszeiten sind erforderlich.

Diese zukünftigen Arbeiten würden insbesondere auch eine bessere Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von Großanlagen mit polymeren Wärmeübertragungsflächen ermöglichen.

## **6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Forschungsergebnisse, ihr innovativer Beitrag und industrielle Anwendungsmöglichkeiten**

Die Wärmeübertragungsflächen in industriellen Meerwasserentsalzungsanlagen werden bisher ausschließlich aus metallischen Werkstoffen ausgeführt. Polymere wurden als Werkstoffe für die Wärmeübertragungsflächen noch nie großtechnisch in der Meerwasserentsalzung eingesetzt. Die erzielten Forschungsergebnisse tragen somit entscheidend zur Weiterentwicklung und Praxiseinführung einer neuen Klasse von Werkstoffen für die Heizflächen in Meerwasserentsalzungsanlagen und auch zum Fortschritt in anderen deutschen Industriezweigen, in denen Verdampfer eingesetzt werden, bei.

Der Lösungsansatz, Polymere, die durch den gezielten Zusatz von nanoskaligen Füllstoffen leitfähig gemacht wurden, als Heizflächen in Entsalzungsanlagen einzusetzen, wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben und stellt somit einen innovativen Beitrag dar. Zudem erfordert der Einsatz neuer Werkstoffe innovative Konzepte für die Gestaltung der Wärmeübertrager, wie im Rahmen des Projekts insbesondere für Platten-Fallfilmverdampfer mit dünnen Polymerfolien, die versteift und auf Abstand gehalten werden müssen, gezeigt wurde.

Im Forschungsvorhaben wurden zwei innovative Lösungsansätze, die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit durch Hinzufügen hochleitfähiger Füllstoffe und die Verringerung der Wandstärke, verfolgt.

Ausgehend von den reinen Ausgangsmaterialien über die Compoundierung und Charakterisierung der polymerbasierten Komposite bis hin zu ersten Abformungen von Rohrmustern im industriellen Maßstab konnten die Verarbeitungs- und Charakterisierungsschritte erarbeitet werden. Durch geeignete Polymer-Füllstoff-Kombinationen und angepasste Compoundierungen konnten Polymer-Komposite mit Wärmeleitfähigkeiten über  $1 \text{ W}/(\text{m K})$  hergestellt und unter industriellen Prozessbedingungen zu Rohren verarbeitet werden. Es konnte gezeigt werden, dass durch einfache Maßnahmen eine vollständige Benetzung der Polymeroberflächen erreicht werden kann. Es wurden Grundlagen für den Einsatz der Komposite in Verdampferanlagen hinsichtlich Fluidodynamik, Wärmeübertragung und Belagbildung geschaffen, experimentelle Erfahrungen gesammelt und Testdaten geschaffen, die für gezielte Weiterentwicklungen erforderlich sind.

Es wurde ein neuartiger Platten-Fallfilmverdampfer mit Wärmeübertragungsflächen aus dünnen Polymerfolien entwickelt. Vorschläge zur konstruktiven Spacergestaltung und Flüssigkeitsverteilung im verdampfungsseitigen Kanal wurden erarbeitet. Die Benetzbarkeit der Polymeroberflächen wurde durch einfache Maßnahmen deutlich erhöht. Die Wärmedurchgangskoeffizienten liegen in vergleichbarer Größenordnung wie die von konventionellen metallischen Wärmeübertragern. Es konnte gezeigt werden, dass sich dünne Polymerfolien (20 – 50  $\mu\text{m}$ ) grundsätzlich für den Einsatz in Verdampferanlagen eignen. Der wissenschaftlich-technische Nutzen der erzielten Ergebnisse ist insgesamt somit sehr hoch.

Die Beteiligung der deutschen Industrie am internationalen Meerwasserentsalzungsmarkt beruht vorwiegend auf Beratungs- und Planungsarbeiten, Herstellung kleiner Anlagen, Zulieferung von Komponenten und Spezialchemikalien. Die deutsche Position am Weltmarkt ist als gut zu bewerten, das Potenzial der deutschen Industrie ist jedoch bei weitem nicht ausgeschöpft. Aufgrund des schnellen Wachstums des Entsalzungsmarktes und der hohen Bedeutung für die Trinkwasserversorgung der Zukunft, haben Neuentwicklungen, die eine Senkung der Investitionskosten und/oder eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Anlagen versprechen, einen beträchtlichen wirtschaftlichen Nutzen. Deutsche Unternehmen, die in die Lage versetzt werden, sich frühzeitig mit innovativen Lösungen zu engagieren, haben die Möglichkeit, einen technologischen Vorsprung gegenüber Mitbewerbern aus Europa und Fernost zu erlangen. Für Unternehmen, die bisher nicht auf dem Entsalzungsmarkt operiert haben, eröffnen sich neue Geschäftsfelder.

Für die in der Meerwasserentsalzung tätigen Unternehmen und die Zulieferindustrie stellen die extremen Preisschwankungen und langen Lieferzeiten der metallischen Werkstoffe ein erhebliches wirtschaftliches Risiko dar. Mit dem Einsatz von Polymerwerkstoffen als Alternative kann dieses Risiko gesenkt werden. Die Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen und Verbundwerkstoffen sowie die Herstellung von Wärmeübertragern sind Domänen von mittelständischen Unternehmen, die in die Lage versetzt werden, einen neuen Absatzmarkt zu erschließen und zu entwickeln.

Obgleich es Kunststoff-Wärmeübertrager gibt und die Herstellung von Nanomaterial bekannt ist, werden derzeit keine Polymer-Nanokomposit-Werkstoffe in der Meerwasserentsalzung oder in anderen Branchen eingesetzt, weil es keine optimierten Systemlösungen, keine belastbaren Grundlagen zur Auslegung und keine experimentellen Erfahrungen und Testdaten gibt.

Die im Vorhaben durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Modellierungen können viele kleine und mittlere Unternehmen aus Kosten- und Personalgründen kaum durchführen. Die im Projekt erzielten Ergebnisse geben kleineren und mittleren Unternehmen wichtige Informationen zur Materialwahl, Fluidodynamik, Wärmeübertragung, Belagbildung und apparativen Gestaltung von Großanlagen und können für zielgerichtete Weiterentwicklungen genutzt werden. Die im Projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Firmen haben die Potentiale der Forschungsergebnisse erkannt und befürworten eine Weiterführung der Untersuchungen in einem Anschlussvorhaben zur Optimierung der Wärmeübertrager auf Basis der Polymer- und Polymer-Nanokomposite.

Die erzielten Forschungsergebnisse, insbesondere die Bereitstellung von Konzepten zur Gestaltung und Berechnung von den neuartigen Kunststoff-Wärmeübertragern, versetzen die kleinen und mittleren Unternehmen in die Lage, die Eignung und den Nutzen des Einsatzes von Kunststoff-Wärmeübertragern zur Meerwasserentsalzung beurteilen und nach weiteren Optimierungen realisieren zu können.

Durch die Transfermaßnahmen während des Forschungsvorhabens wurden weitere Unternehmen auf die erzielten Ergebnisse aufmerksam. Es haben sich weitere industrielle Anwendungsmöglichkeiten für die Polymer- und Polymer-Komposit-Werkstoffe, beispielsweise als Wärmeübertragungsflächen zur Kondensation in Membrandestillationsanlagen und als Wärmeübertragungsflächen für Luft-Befeuchtungs- und -Entfeuchtungsprozesse zur Meerwasserentsalzung ergeben. Weitere kleine und mittlere Unternehmen haben ihr Interesse an einer Mitwirkung im Projektbegleitenden Ausschuss im Rahmen eines Anschlussvorhabens bereits bekundet.

Verdampferanlagen werden in vielen verschiedenen Industriezweigen eingesetzt, u.a. zur Herstellung von anorganischen Salzen, zur Aufbereitung von Abwasser, in der chemischen Industrie, in der Zellstoff- und Papierindustrie, in der Lebensmittelindustrie und in der Pharmaindustrie. Innovative Entwicklungen bieten somit ein enormes Marktpotenzial.

Mit der Entwicklung von Verdampferanlagen auf der Basis von Polymer-Nanokompositen eröffnen sich zusätzliche Geschäftsfelder für

- Planungs- und Ingenieurbüros, die die Planung und Projektierung von Verdampferanlagen mit Polymer-Nanokomposit-Werkstoffen übernehmen,
- Unternehmen, die basierend auf den Forschungsergebnissen vermarktungsfähige Verdampfer mit den neuen Materialien herstellen,
- kunststoffverarbeitende Unternehmen und
- Unternehmen, die Nanomaterialien herstellen.

Zusätzlich zum Anlagenbau, der bei der Antragsstellung als größtes Anwendungsfeld für die thermisch leitfähigen Kunststoffe eingestuft wurde, haben sich während der Projektlaufzeit weitere potentielle Absatzmärkte ergeben. So wurden bereits konkrete Anfragen aus den Bereichen Luft- und Raumfahrt, Automotive, aber auch aus der Elektroindustrie für den Einsatz in der Aufbau- und Verbindungstechnik gestellt.

## 7 Transfer der Forschungsergebnisse

### 7.1 Transfermaßnahmen

Folgende Aktivitäten zum Transfer der Projekthinhalte bzw. der Forschungsergebnisse in die Wirtschaft sind erfolgt:

- Es fanden in regelmäßigen Abständen vier Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses abwechselnd an den Forschungsstellen statt (04.06.2007 an der Universität Bremen, 15.01.2008 an der TU Kaiserslautern, 08.07.2008 am IFAM, 16.01.2009 an der Universität Bremen), auf denen die Lösungswege und die Ergebnisse präsentiert und diskutiert sowie die Arbeiten in den Laboren vorgestellt wurden. Die Belange der Praxis und zahlreiche Anregungen wurden von den teilnehmenden Unternehmen an die Forschungsstellen weitergegeben. Die Anregungen wurden von den Forschungsstellen aufgenommen und, soweit möglich, im weiteren Projektverlauf berücksichtigt.
- Außer zu den Unternehmen im Projektbegleitenden Ausschuss wurden weitere Kontakte zu interessierten kunststoffverarbeitenden Firmen, z.B. Novoplast, und zu Herstellern von Wärmeübertragerrohren, z.B. fischer Edelstahlrohre GmbH, aufgenommen, um das Projekt vorzustellen. Da eine der kontaktierten Firmen bereits mit Kombinationen von Polymeren und Metallen für Wärmeübertragerrohre ohne bisherige kommerzielle Umsetzung befasst ist, sind die erzielten Ergebnisse der fluiddynamischen und wärmetechnischen Untersuchungen von großem Nutzen.
- Das Fachgebiet Technische Thermodynamik ist eingebunden in die deutschen Netzwerke zur Meerwasserentsalzung "Deutsche MeerwasserEntsalzung e.V." (DME) und "Center for Desalination Research and Capacity Building e.V." (Ce-Des). Das Projekt wurde bereits in den Vorständen, in den Geschäftsstellen und im Wissenschaftlich-Technischen Ausschuss (von DME) vorgestellt, über die eine schnelle und weite Verbreitung der Forschungsergebnisse stattfindet.
- In Fachseminaren und Workshops, die von DME zu aktuellen Themen in der Meerwasserentsalzung in Deutschland veranstaltet wurden, sind Projekthinhalte an die deutsche Industrie verbreitet worden. So wurden in einem Vortrag im Rahmen des DME-Fachseminars "Materials and Corrosion in Desalination Plants", vom 14.-15.6.2007 in Krefeld die Ziele des Projekts und angestrebte Ergebnisse präsentiert. Auch auf den DME-Workshops "Thermal Desalination of Saline Waters" vom 21.-24.1.2008 in Duisburg und vom 19.-22.1.2009 in Essen wurden Projekthinhalte im Rahmen eines Vortrags vorgestellt.
- Das Fraunhofer-IFAM ist u.a. Mitglied im Kompetenznetzwerk "NanoMat" und in der "Fraunhofer-Allianz Nanotechnologie". Auch hierüber soll eine schnelle und weite Verbreitung der Forschungsergebnisse stattfinden.
- Im Rahmen des Fraunhofer-Innovationsclusters „Multifunktionelle Materialien und Technologien – MultiMaT“ werden F&E-Arbeiten in Kooperation mit einem breiten mittelständischen industriellen Netzwerk betrieben. Nanokomposite nehmen dabei eine zunehmend wichtige Rolle ein.
- Das Fraunhofer-IFAM hat die Ergebnisse zu thermisch leitfähigen Kompositen in zahlreiche Diskussionen mit Interessenten aus der Industrie eingebracht. Hierbei

wurde aktuell ein stark anwachsendes Interesse an thermisch und elektrisch leitfähigen Kompositen registriert. Anfragen konnten bereits aus dem Bereich Luft- und Raumfahrt, Automotive, aber auch aus der Elektroindustrie für den Einsatz in der Aufbau- und Verbindungstechnik erhalten werden. Die im Rahmen dieses Vorhabens erarbeiteten Ergebnisse wurden dabei mit großem Interesse von der Industrie aufgenommen und werden in aktuell laufenden Diskussionen bewertet.

- Darüber hinaus wurde die Thematik des Projekts in die akademische Lehre an der Universität Bremen, z.B. in die Vorlesung "Kalorische Apparate", und an der TU Kaiserslautern, z.B. in die Vorlesungen "Prozess- und Anlagenplanung" und "Thermische Verfahrenstechnik III (Computer Aided Engineering)", eingebunden.
- Projekthinhalte und Ergebnisse wurden in zahlreichen Vorträgen und Posterbeiträgen auf Konferenzen und Tagungen dem Fachpublikum vorgestellt, in Fachzeitschriften veröffentlicht und auf einem Messestand der breiten Öffentlichkeit präsentiert (siehe Zusammenstellung der Veröffentlichungen in Kapitel 7.2).
- Die Forschungsstellen haben das DECHEMA-Kolloquium „Innovationen in der Meerwasserentsalzung“ initiiert, das nach Beendigung des Projektes am 29. Oktober 2009 in Frankfurt a.M. stattfinden wird. Neben Vorträgen aus der Industrie werden die im Projekt erzielten Ergebnisse der breiten Öffentlichkeit, insbesondere potentiellen Nutzern, präsentiert. In einer Podiumsdiskussion werden Diskussionspartner aus Industrie und Wissenschaft noch offene Fragen und die Belange der Praxis aufgreifen.

## 7.2 Veröffentlichungen und Schutzrechte

Folgende Veröffentlichungen zum Forschungsvorhaben sind bereits erfolgt:

### Vorträge

- H. Glade (2007): "Materials in Plant Engineering and Construction: Status, Trends, and Alternative Materials", DME-Seminar "Materials and Corrosion in Desalination Plants", 14.-15. Juni 2007, Krefeld
- K. Boeck (2007): „Polymere Werkstoffe für die Verdampfertechnik: Aspekte der Wärmeübertragung und der Fluidynamik“, öffentliches Seminar Technische Thermodynamik an der Universität Bremen, 19. September 2007, Bremen
- H. Glade (2008): "Future Trends, Research and Development", DME-Workshop "Thermal Desalination of Saline Waters", 21.-24. Januar 2008, Duisburg
- H. Glade (2009): "Future Trends, Research and Development", DME-Workshop "Thermal Desalination of Saline Waters", 19.-22. Januar 2009, Essen
- K. Boeck, H. Glade, S. Will (2009): "Heizflächen aus Kompositwerkstoffen auf Polymerbasis in Verdampferanlagen zur Meerwasserentsalzung", Jahres-

treffen der ProcessNet-Fachausschüsse Mehrphasenströmungen und Wärme- und Stoffübertragung, 3.-5. März 2009, Bad Dürkheim

- K. Boeck, H. Glade, S. Will, J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart, V. Ruttkowski, V. Zöllmer (2009): "Development of Evaporators with Polymeric Heat Exchange Surfaces for Seawater Desalination", öffentliches Seminar Technische Thermodynamik an der Universität Bremen, 30. April 2009, Bremen
- K. Boeck, H. Glade, S. Will, J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart, V. Ruttkowski, V. Zöllmer (2009): "Development of Evaporators with Polymeric Heat Exchange Surfaces for Seawater Desalination - Part I: Polymer Nanocomposites ", ACHEMA Kongress, 11.-15 Mai 2009, Frankfurt am Main
- K. Boeck, H. Glade, S. Will, J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart, V. Ruttkowski, V. Zöllmer (2009): "Development of Evaporators with Polymeric Heat Exchange Surfaces for Seawater Desalination - Part II: Polymer Films", ACHEMA Kongress, 11.-15 Mai 2009, Frankfurt am Main
- K. Boeck, H. Glade, S. Will, V. Ruttkowski, V. Zöllmer, M. Busse (2009): "Development of Horizontal Tube Falling Film Evaporators with Polymeric Heat Exchange Surfaces", Conference and Exhibition on Desalination for the Environment - Clean Water and Energy, 17.-20. Mai, Baden-Baden
- J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart (2009): "Novel Polymer Film Heat Exchangers for Seawater Desalination", Conference and Exhibition on Desalination for the Environment - Clean Water and Energy, 17.-20. Mai 2009, Baden-Baden

### **Poster**

- K. Boeck, H. Glade, S. Will (2009): " Zum Einsatz von Polymerwerkstoffen in der thermischen Meerwasserentsalzung", "Thermodynamik-Kolloquium" und "Ingenieurdaten" der VDI-Gesellschaft Energietechnik, 24.-26. September 2008, Erlangen
- J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart (2008): "Polymerfolien-Wärmeübertrager für die Meerwasserentsalzung", ProcessNet-Jahrestagung 2008, 7.-9. Oktober 2008, Karlsruhe
- J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart (2009): "Polymerfolien als Wärmeübertragungsflächen in Meerwasserentsalzungsanlagen", Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Mehrphasenströmungen und Wärme- und Stoffübertragung, 3.-5. März 2009, Bad Dürkheim

### **Messestand**

- J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart (2009): „Polymer Film Heat Exchanger for Seawater Desalination“, ACHEMA Messe, F&T-Arena – Forum Forschung und Technologie, Halle 4.2, Stand D15-E17, 11.-15. Mai 2009, Frankfurt am Main

### **Veröffentlichungen in Zeitschriften**

- K. Boeck, H. Glade, S. Will, V. Ruttkowski, V. Zöllmer, M. Busse (2009): "Development of Horizontal Tube Falling Film Evaporators with Polymeric Heat Exchange Surfaces", Desalination and Water Treatment (2009), Beitrag angenommen
- J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart (2009): Novel Polymer Film Heat Exchangers for Seawater Desalination, Desalination and Water Treatment (2009), Beitrag angenommen

Darüber hinaus werden folgende Veröffentlichungen erfolgen:

- V. Ruttkowski, V. Zöllmer, M. Busse, K. Boeck, H. Glade, S. Will (2009): "Composite Materials and their Potential for Heat Exchangers in Desalination Plants", Vortrag, Euromat Symposium 2009, 7.-10. September 2009, Glasgow (UK)
- J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart (2009): "PEEK als Werkstoff für Wärmeübertragungsflächen bei der Meerwasserentsalzung", Poster, ProcessNet-Jahrestagung 2009, 8.-10. September 2009, Mannheim
- K. Boeck, H. Glade, S. Will, J.B.P. Christmann, L. Krätz, H.-J. Bart, V. Ruttkowski, V. Zöllmer (2009): "Entwicklung von Verdampfern mit polymeren Wärmeübertragungsflächen, Tandemvortrag, DECHEMA-Kolloquium "Innovationen in der Meerwasserentsalzung", 29. Oktober 2009, Frankfurt a.M.
- Messestand auf der Fachmesse für industrielle Wärmetauscher- und Wärmeträgertechnik WTT Expo, März 2010, Karlsruhe

Im Zusammenhang mit dem Forschungsvorhaben wurden bisher keine Schutzrechte angemeldet.

### **7.3 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft befindet sich in Anlage I des Schlussberichts.

## **8 Durchführende Forschungsstellen**

### Forschungsstelle 1

Universität Bremen

FB Produktionstechnik

Fachgebiet Technische Thermodynamik

Badgasteiner Straße 1

28359 Bremen

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Projektleiter: Dr.-Ing. Heike Glade

### Forschungsstelle 2

TU Kaiserslautern

FB Maschinenbau und Verfahrenstechnik

Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik

Gottlieb-Daimler-Straße

67663 Kaiserslautern

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart

Projektleiter: Dr.-Ing. Lorenz Krätz

### Forschungsstelle 3

Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM

Wiener Straße 1

28359 Bremen

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. Matthias Busse

Projektleiter: Dr. rer. nat. Volker Zöllmer

## **9 Danksagung**

Das Forschungsvorhaben 240 ZN der Forschungsvereinigung Verein zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesminister für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## 10 Literaturverzeichnis

- [Arz84] Arzt, B.:  
Meerwasserentsalzung durch Mehrfach-Effekt-Stack Horizontalrohr-  
verdampfung, Dissertation RWTH Aachen 1984
- [Ask06] Askeland, D.R.; Phulé, P.P.:  
The Science and Engineering of Materials, 5<sup>th</sup> Edition, Thomson, Toronto  
2006
- [Aug06] Augustin, W.; Zhang, J.; Bialuch, I.; Geddert, T.; Scholl, S:  
Modifizierte Oberflächenbeschichtungen zur Foulingminderung auf  
wärmeübertragenden Flächen, Chemie Ingenieur Technik 78 (2006), 607-  
612
- [Ban92] Bandelier, P.; Deronzier, J.C.; Lauro, F.:  
Plastic heat exchangers, Matériaux & Technique 9-10 (1992), 67-70
- [Ban93] Bansal, B.; Müller-Steinhagen H. :  
Crystallization Founling in Plate Heat Exchangers, Journal of Heat Transfer  
115 (1993), 584-591
- [Bat85] Batzer, H. (Hrsg.)  
Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1985
- [Beh09] Behrle, C.:  
fischer Edelstahlrohre GmbH, Achern-Fautenbach, persönliche Mitteilung  
05/2009
- [Bil81] Billet R.:  
Verdampfung und ihre technischen Anwendungen, 1. Auflage,  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1981
- [Ble09] Blech + Profil RL Edelstahlhandelsgesellschaft mbH:  
Angebot vom 07.05.2009 für Blech (1.4571) 2000 x 1000 x 1,5 mm
- [Bro04] Broszio, J.M.:  
Untersuchungen zur Belagbildung und zum Wärmeübergang bei der  
Fallfilmverdampfung, Dissertation Universität Bremen, Shaker Verlag,  
Aachen 2004
- [Bro09] Broda, S.:  
Babcock Borsig Service GmbH, Oberhausen, persönliche Mitteilung,  
05/2009
- [Bur01] Burns, J.R.; Jachuck, J.J.:  
Condensation studies using cross-corrugated polymer film compact heat  
exchanger, Applied Thermal Engineering 21 (2001), 495-510

- [Cal04] Calorplast Wärmetechnik GmbH:  
Kunststoff-Wärmeaustauscher, Informationsbroschüre, Krefeld 2004
- [Cal06] Calorplast Wärmetechnik GmbH:  
Internetseite: <http://www.calorplast.de/Kataloge/Gas-Wasser-WT.pdf>,  
aufgerufen am 31.03.2006
- [Cry09] Crystal International Consultants Ltd.:  
Internetseite: <http://www.crystal-consult.com>, aufgerufen am 27.05.2009
- [Czi00] Czichos H.: Hütte - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 31. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin 2000
- [Dea95a] Dean D. W.; Hammond R.P.; Eissenberg D.M.; Emmermann D.K.; Jones J.E.; Sephton H.H.; Standiford F.C.; Scott R.E.; Rider W.J.:  
Seawater Desalination Plant for Southern California Part 1, International Desalination and Water Reuse 5 (1995), 11-16
- [Dea95b] Dean D. W.; Hammond R.P.; Eissenberg D.M.; Emmermann D.K.; Jones J.E.; Sephton H.H.; Standiford F.C.; Scott R.E.; Rider W.J.:  
Seawater Desalination Plant for Southern California Part 2, International Desalination and Water Reuse 5 (1995), 19-24
- [Des99] El-Dessouky, H.T.; Ettouney, H.M.:  
Plastic/compact heat exchangers for single-effect desalination systems, Desalination 122 (1999), 271-289
- [Deu95] Deutscher Verband für Schweisstechnik:  
Taschenbuch DVS-Merkblätter und -Richtlinien, Band 4: Fügen von Kunststoffen, 6. Auflage, DVS-Verlag, Düsseldorf 1995
- [Die07] Diezel L.L.; Fröba A.P.; Lukic N.; Leipertz A.:  
Optimierung einer auf dem Verfahren der mechanischen Brüdenverdichtung basierenden Meerwasserentsalzungsanlage, Chemie Ingenieur Technik 79/4 (2007), 459-467
- [Eye05] Eyerer, P.; Elsner, P.; Hirth, T. (Hrsg.):  
Hans Domininghaus - Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005
- [För01] Förster, M.L.:  
Verminderung des Kristallisationsfouling durch gezielte Beeinflussung der Grenzfläche zwischen Kristallen und Wärmeübertragungsfläche, Dissertation TU Braunschweig, Cuvillier Verlag, Göttingen 2001
- [Fuj98] Fujita, Y.; Tsutsui, M.:  
Evaporation heat transfer of falling films on horizontal tube, part 2, experimental study, Heat Transfer – Japanese Research 27 (1998), 609-618

- [Gal09] GalaTec GmbH Diamant/CBN Schleif- u. Poliermittel, Internetseite:  
<http://www.galatec-online.com/>, aufgerufen am 24.01.2008
- [Geb90] Gebel, J.:  
Zum Einsatz von Horizontalrohr-Verdampfern in Mehrfacheffektanlagen zur  
Eindampfung wässriger Lösungen, Dissertation RWTH Aachen 1990
- [Gil88] Gilham, M.W.H.:  
A New Composite Material for Plate Heat Exchangers, *Materials & Design*  
9 (1988), 192-194
- [Gla06] Glade, H.; Donner, J.H.; Will, S.:  
Berechnung der Wärmeübergänge bei der Kondensation und  
Verdampfung in Horizontalrohr-Rieselfilmverdampfern, unveröffentlichter  
Projektbericht, Universität Bremen 2006
- [Gla08] Glade, H.:  
MED, MED-TVC: Design I, Proceedings DME-Workshop Thermal  
Desalination of Saline Waters, Duisburg 2008
- [Goo09] GoodFellow:  
online Preisliste für Pulver, Internetseite:  
[https://www.goodfellow.com/pdf/2961\\_1111010.pdf](https://www.goodfellow.com/pdf/2961_1111010.pdf), aufgerufen am  
02.04.2009
- [Gre54] Gregorig R.:  
Hautkondensation an feingewellten Oberflächen bei Berücksichtigung der  
Oberflächenspannungen, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und  
Physik* 5/1 (1954), 36-49
- [Gre95] Gregorzewski, A.:  
Perspektiven der Energieeinsparung in der thermischen Meerwasser-  
entsalzung durch Mehreffekt-Destillation, Dissertation Universität Bremen,  
1995
- [Gre01] Greffrath, R.:  
Effect of scaling on design and operation of thermal seawater desalination  
plants, in: Glade, H.; Ulrich, J. (Hrsg.): *Scaling in seawater desalination: Is  
molecular modeling the tool to overcome the problem?* Shaker-Verlag,  
Aachen 2001
- [Gre06] Greffrath, R.:  
Greffrath, R., Serck Como GmbH, Geesthacht, persönliche Mitteilung,  
02/2006
- [Gre09] Greffrath, R.:  
Greffrath, R., Hamworthy Serck Como GmbH, Geesthacht, persönliche  
Mitteilung, 01/2009

- [Gro05] Gross D., Hauger W., Scnell W., Schröder J.:  
Technische Mechanik Band 42: Elastostatik, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2005
- [Gro07] Gross D., Hauger W., Scnell W., Schröder J.:  
Technische Mechanik Band 4: Hydromechanik, Elemente der Höheren Mechanik, Numerische Methoden, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2007
- [Gün99] Günther, B.H.:  
Metal nanopowders for electrically conductive polymers, The International Journal of Powder Metallurgy 35 (1999), 53-58
- [Haa02] Haasner, T.:  
Beeinflussung der Kristallisation in der Schichtkristallisation durch gezielte Oberflächenmodifikation, Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 759, VDI-Verlag, Düsseldorf 2002
- [Ham06] Hammerschmidt, U.; Meier, V.:  
New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Volumetric Specific Heat, International Journal of Thermophysics 27 (2006), 840-865
- [Hel01] Hellrich, W.; Harsch, G.; Haenle, S.:  
Werkstoff-Führer Kunststoffe, Eigenschaften - Prüfungen – Kennwerte, 8. Auflage, Carl Hanser Verlag, München 2001
- [Hen09a] Henze Boron Nitride Products:Internetseite:  
<http://www.henze-bnp.de/html/ger/bornitrid/eigenschaften/allgemein.php>,  
aufgerufen am 01.04.2009
- [Hen09b] Henze Boron Nitride Products:  
Internetseite: [http://www.henze-bnp.de/html/ger/bornitrid/was/bornitrid\\_was.php](http://www.henze-bnp.de/html/ger/bornitrid/was/bornitrid_was.php), aufgerufen am 06.04.09
- [Het94] Hetsroni, G.; Mosyak, A.:  
Heat transfer and pressure drop in a plastic heat exchanger with triangular channels, Chemical Engineering and Processing 33 (1994), 91-100
- [Hol95] Holleman, A.F., Wiberg, N.:  
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin 1995
- [Hor95] Hornburg, C.D.; Todd, B.; Tuthill, A.H.:  
Heat Transfer Tubing Selection for MSF Desalination Plants, Proceedings IDA World Congress on Desalination and Water Sciences, Abu Dhabi 1995
- [Höm78] Hömig, H.E.:  
Seawater and Seawater Distillation, Vulkan-Verlag, Essen 1978

- [Jaa96] Jaakkola, H.:  
Cost effective evaporators for desalination, *Desalination* 208 (1996), 357-360
- [Jia01] Jia, L.; Peng, X.F.; Chen, T.B.:  
An experimental study on vapour condensation of wet flue gas in a plastic heat exchanger, *Heat Transfer – Asian Research* 30 (2001), 571-580
- [Kaf04] Kafi, F.; Renaudin, V.; Alonso, D.; Hornut, J.M.:  
New MED plate desalination process: Thermal performances, *Desalination* 166 (2004), 53-62
- [Kaz02] Kazi, S. N.; Duffy, G. G.; Cheng, X. D.:  
A study of fouling and fouling mitigation on smooth and roughened metal surface, and a polymeric material, H. Müller-Steinhagen (Hrsg.), *Heat Exchanger Fouling, Fundamental Approaches and Technical Solutions*, Publico Publications, Essen 2002, 65-72
- [Ker03] Kern GmbH:  
Werkstoff-Datenblätter, *Technische Kunststoffe und deren Eigenschaften*, Großmaischeid 2003
- [Kes67] Kester, D.R.; Duedall, I.W.; Connors, D.N.; Pytkowicz, R.M.:  
Preparation of artificial seawater, *Limnology and Oceanography* 12/1 (1967), 176-179
- [Key94] Keysar, S.; Semiat, R.; Hasson, D.; Yahalom, J.:  
Effect of surface roughness on the morphology of calcite crystallizing on mild steel, *Journal of Colloid and Interface Science* 162 (1994), 311-319
- [Klö05] Klöckner Stahl- und Metallhandel:  
Lieferprogramm Edelstahl, Duisburg 2005
- [Krü94] Krüss GmbH:  
Kontaktwinkel-Messsystem G2, Informationsbroschüre, Hamburg 1994
- [Krü07] Arthur Krüger KG:  
Produktinformation, Internetseite:  
[http://www.arthur-krueger.de/ak/content/de/leistungen\\_produkte/halbzeuge/aepp/peek.down](http://www.arthur-krueger.de/ak/content/de/leistungen_produkte/halbzeuge/aepp/peek.down),  
aufgerufen am 17.10.2007
- [Kun04] Kunugi, T.; Muko, K.; Shibahara, M.:  
Ultrahigh heat transfer enhancement using nano-porous layer, *Superlattices and Microstructures* 35 (2004), 531-542

- [Lea03] Leao, A.J.:  
Vapour compression desalination using polymer film heat transfer elements, Proceedings IDA World Congress on Desalination and Water Reuse, Bahamas 2003
- [Lew70] Lewis, T.B.; Nielsen, L.E.:  
Dynamic mechanical properties of particulate-filled composites, Journal of Applied Polymer Science 14 (1970), 1449-1471
- [Lon07] London Metal Exchange:  
Internetseite: <http://www.lme.co.uk/>, aufgerufen am 02.08.2007
- [Lon09] London Metal Exchange:  
Internetseite: <http://www.lme.co.uk/>, aufgerufen am 27.05.2009
- [Luz97] Luzzatto, C.; Morganga, A.; Chaudorne, S.; O`Doherty, T.; Sorbies, G.:  
A new concept composite heat exchanger to be applied in high-temperature industrial processes, Applied Thermal Engineering 17 (1997), 789-797
- [Mat09] MatWeb – Material Property Data:  
Internetseite: <http://www.matweb.com/search/PropertySearch.aspx>,  
aufgerufen am 01.04.2009
- [Med06] Media Analytics Ltd.:  
Market Profile: Desalination Markets 2007 preview - Desal`s double digit future, 7/10 (2006), 27-29
- [Mit90] Mitrović, J.:  
Wärmeübertragung in Rieselfilmen an waagrechten Rohren, VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3, Nr. 211, VDI-Verlag, Düsseldorf 1990
- [Mor93] Morin, O.J.:  
Design and operating comparison of MSF and MED systems, Desalination 93 (1993), 69-109
- [Mor95] Morcos, V.H.; Shafey, H.M.:  
Performance analysis of a plastic shell-and-tube heat exchanger, Journal of Elastomers and Plastics 27 (1995), 200-213
- [Mub05] Mubeen, F.M.:  
Materials for Desalination Processes: Thermoplastics, Desalination & Water Reuse 15 (2005), 39-42
- [Mül00] Müller-Steinhagen, H.:  
Modellierung der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern, Habilitationsschrift Universität Erlangen-Nürnberg 2000

- [Mül08] Müller & Rössner GmbH & Co.KG:  
Zum Kalkofen 44, 53844 Troisdorf-Bergheim, Angebot vom 08.08.2008
- [Mus01] Mussler B.; Brunner D.:  
Aluminiumnitridkeramik, Technische Keramische Werkstoffe (DKG), in:  
Kriegesmann, J. (Hrsg.); 66. Ergänzung, Kapitel 4.3.4.0, Seite 1-33,  
November 2001
- [Nan97] Nan, C.W.; Birringer, R.; Clarke, D.R.; Gleiter, H.:  
Effective thermal conductivity of particulate composites with interface  
thermal resistance. Journal of Applied Physics 81 (1997), 6692-6699
- [Nic02] Nicolaisen, B.:  
Developments in membrane technology for water treatment, Desalination  
153 (2002), 355-360
- [Nie73] Nielsen, L.E.:  
Thermal conductivity of particulate-filled polymers. Journal of Applied  
Polymer Science 17 (1973), 3819-3823
- [Nov09] zur Verfügung gestellt durch Novoplast Schlauchtechnik GmbH, Halber-  
stadt, 09.01.2009
- [Old02] Oldfield, J.W.:  
Novel Material Selection to Improve Corrosion Resistance, MEDRC Series  
of R&D Reports, The Middle East Desalination Research Center, Muscat  
2002
- [Oph06] Ophir, A.; Lokiec, F.:  
Review of MED Fundamentals and Costing, IDE Technologies Ltd., Kadima  
2006
- [Pan05a] Pankratz, T.:  
Titanium shortage impacts thermal desal economics, Water Desalination  
Report 41 (2005), 3
- [Pan05b] Pankratz, T.:  
Material price hikes continue, Water Desalination Report 41 (2005), 3-4
- [Ply06] Plymouth Tube Co.:  
Super ferritic stainless steel – alloy & application data, Informations-  
broschüre, East Troy 2006
- [Raa05] Raach, H.; Mitrović, J.:  
Seawater falling film evaporation on vertical plates with turbulence wires,  
Desalination 183 (2005), 307-316
- [Rei92] Reiss, H.:  
Warum gibt es Benetzung?, Physik in unserer Zeit 23 (1992), 204-212

- [Ric77] Richter, H.:  
Kupfer-, Nickel- und Titanlegierungen für Seewasseranwendungen,  
Werkstoffe und Korrosion 28 (1977), 671-676
- [Ric07] Richaud-Minier, H. V., Gerard, P., Marchebois, H.:  
Use of a New Alternative Solution for MED and MSF Heat Exchanger  
Tubing. Proc. IDA World Congress on Desalination and Water Reuse,  
Gran Canaria, Spain 2007
- [Sae89] Saechtling, H.:  
Kunststoff-Taschenbuch, 24. Auflage, Hanser Verlag, München Wien 1989
- [Sch80] Schnabel G., Schlünder E. U.:  
Wärmeübergang von senkrechten Wänden an nicht-siedende und siedende  
Rieselfilme, Verfahrenstechnik 14 (1980), 79-83
- [Sch81] Schnabel G., Gnielinski V., Schlünder E.-U.:  
Örtliche Wärmeübergangskoeffizienten bei der Verdampfung von  
Rieselfilmen an senkrechten, profilierten Oberflächen, Chemie-Ingenieur-  
Technik 53 (1981), 187-190
- [Sch02] Scholz, F.:  
Wärmeübertrager aus Kunststoffrohren: Einsatzgebiete – Werkstoffe –  
Schweißverfahren, in: Mitrović, J. (Hrsg.): Wärmeübertrager Rohre:  
Rohrtypen – Werkstoffe – Eigenschaften – Verarbeitung, Publico Publica-  
tions, Essen 2002
- [Sch03] Scheffler, T.B.:  
A cost-effective multi-effect desalinator, Proceedings IDA World Congress  
on Desalination and Water Reuse, Bahamas 2003
- [Sch07a] Scharfe, J.:  
Cost Aspects, Tagungsband DME-Seminar Introduction to Seawater  
Desalination, Halkidiki, Greece 2007
- [Sch07b] Scheffler, T.B.:  
Polymer Film Heat Transfer Elements for Multi-Effect & Vapour  
Compression Desalination, Tagungsband DME-Seminar Materials and  
Corrosion in Desalination Plants, Krefeld 2007
- [Sch07c] Scholz, F.:  
Calorplast Wärmetechnik GmbH, Krefeld, persönliche Mitteilung 06/2007
- [SGL05] Process Technology SGL Carbon GmbH:  
Informationsprospekt Plattenwärmeaustauscher P40 DIABON® F100, 2005
- [Sha99] Al-Shammiri, M.; Safar, M.:  
Multi-effect distillation plants: state of the art, Desalination 126 (1999), 45-  
59

- [Šír05] Šíra, M.; Trunec, D.; Stahel, P.; Buršíková, V.; Navrátil, Z.; Buršík, J.:  
Surface modification of polyethylene and polypropylene in atmospheric  
pressure glow discharge, *Applied Physics* 38 (2005), 621-627
- [Som01] Sommariva, C.; Hogg, H.; Callister, K.:  
Forty-year design life: the next target material selection and operating  
conditions in thermal desalination, *Desalination* 136 (2001), 169-176
- [Som03] Sommariva, C.; Hogg, H.; Callister, K.:  
Cost reduction and corrosion resistance combined analysis for heat  
exchange tubes material selection, *Desalination* 158 (2003), 17-21
- [Thy07] ThyssenKrupp Titanium GmbH:  
Informationsbroschüre, Essen 2007
- [Uni81] United Wire Group:  
Product News: Wire mesh-plastic composite material for heat exchangers,  
*Heat Recovery Systems* 1 (1981), 153-161
- [VDI91] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC):  
VDI-Wärmeatlas Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 6. Auflage,  
VDI-Verlag, Düsseldorf 1991
- [VDI06] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC):  
VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 2006
- [Vic07] Victrex plc.:  
Internetseite: Surface Treatment & Adhesion of APTIV™ Film  
[http://victrex.com/literature\\_files/SurfaceTreatment\\_Adhesion\\_Guide\\_de.pdf](http://victrex.com/literature_files/SurfaceTreatment_Adhesion_Guide_de.pdf)  
aufgerufen am 17.10.2007
- [Vic08] Victrex plc.:  
Angebot vom 13.01.2008 für Aptiv™-Folie 1000-025
- [Vri01] Vries, A.J. de; Froment, T.; Munro, A.:  
Aluminium Bahrain (ALBA) new desalination facility: one of the biggest  
MED plants in the world, *Proceedings IDA World Congress on Desalination  
and Water Reuse*, Manama 2001
- [VWR09] VWR International GmbH:  
Internetseite:  
[http://de.vwr.com/app/catalog/Product?article\\_number=SAFF14260-100G](http://de.vwr.com/app/catalog/Product?article_number=SAFF14260-100G),  
aufgerufen am 03.04.2009
- [Wad01] Wade, N.M.:  
Distillation plant development and cost update, *Desalination* 136 (2001), 3-  
12

- [Wag05] Wang, Y.; Davidson, J.; Francis, L.:  
Scaling in polymer tubes and interpretation for use in solar water heating systems, *Journal of Solar Energy Engineering* 127 (2005), 3-14
- [Wan03] Wangnick, K.:  
2004 IDA Worldwide Desalting Plants Inventory Report No. 18, Wangnick Consulting GmbH, Gnarrenburg 2003
- [Wan05] Wangnick, K.:  
Layout thermischer Anlagen und kombinierte Erzeugung von Strom und Wasser, Tagungsband DME-Seminar Einführung in die Meerwasserentsalzung: Technik – Märkte – Umwelt, Berlin 2005
- [Wan08] Wangnick, K.:  
Overview of Thermal Processes, Proceedings DME-Workshop Thermal Desalination of Saline Waters, Duisburg 2008
- [Wan09] Wangnick, K.:  
Wangnick Consulting GmbH, persönliche Mitteilung, 01/2009
- [Was85] Wassner L.:  
Eindampfung von Gemischen und Lösungen in einem Fallfilmverdampfer, *Chemie-Ingenieur-Technik* 57 (1985), 998-999
- [Wet07] Wettlinger Kunststoffe Handelsgesellschaft m.b.H.:  
Produktinformation, Internetseite:  
[http://www.wettlinger.at/download/I\\_Technische%20Daten.pdf](http://www.wettlinger.at/download/I_Technische%20Daten.pdf)  
aufgerufen am 17.10.2007
- [Wie09] Wieland-Werke AG:  
Internetseite: <http://www.wieland.de/internet/index.jsp>, aufgerufen am 01.04.2009
- [Wil06] Wildebrand, C.:  
Zum Einsatz polymerer Additive zur Reduktion der Belagbildung in Horizontalrohr-Verdampfern für die Meerwasserentsalzung, Dissertation Universität Bremen 2006
- [Ye06] Ye, C.-M.; Shentu B.-Q.; Weng, Z.-X.:  
Thermal Conductivity of High Density Polyethylene Filled with Graphite, *Journal of Applied Polymer Sciences* 101 (2006), 3806-3810
- [Yin02] Yin, Y.; Tu, S.-T.:  
Thermal conductivity of PTFE composites with random distributed graphite particles, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21 (2002), 1619-1627

- [Zar04] Zarkadas, D. M.; Sirkar, K. K.:  
Polymeric hollow fiber heat exchangers: An alternative for lower  
temperature applications, Industrial and Engineering Chemistry Research  
43 (2004), 8093-8106

## 11 Anhang

**Tabelle 11.1:** Daten für Bild 3.72: Erweiterte Ergebnisse für Komposite mit dem Füllstoff Bornitrid

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PP	1,060	0,144	1,69	0,9	0,22
PP:BN 4,6 Vol.%	1,142	0,175	1,62	0,92	0,26
PP:BN 10 Vol.%	1,067	0,188	1,55	1,04	0,30
PP:BN 15 Vol.%	0,978	0,184	1,48	1,10	0,30
PP:BN 20 Vol.%	0,928	0,230	1,33	1,18	0,36
PP:BN 30 Vol.%	0,942	0,284	1,26	1,25	0,45
PP:BN 35 Vol.%	1,067	0,308	1,11	1,34	0,46
PP:BN 40 Vol.%	1,029	0,335	1,05	1,41	0,49
PE-HD	1,093	0,237	1,84	0,89	0,39
PE-HD:BN 4,3 Vol.%	1,123	0,238	1,75	0,95	0,4
PE-HD:BN 10 Vol.%	1,000	0,250	1,59	1,10	0,44
PE-HD:BN 15 Vol.%	1,003	0,274	1,49	1,13	0,46
PE-HD:BN 20 Vol.%	0,970	0,339	1,41	1,23	0,59
PE-HD:BN 30 Vol.%	0,953	0,425	1,31	1,31	0,73
PE-HD:BN 35 Vol.%	1,018	0,510	1,24	1,41	0,89

PE-HD:BN 40 Vol. %	0,996	0,603	1,12	1,48	1,00
PVDF	1,096	0,096	1,09	1,66	0,17
PVDF:BN 2,5 Vol. %	1,043	0,092	1,10	1,70	0,17
PVDF:BN 5 Vol. %	1,059	0,103	1,05	1,69	0,18
PVDF:BN 10 Vol. %	1,050	0,121	1,04	1,70	0,21
PVDF:BN 15 Vol. %	1,068	0,146	0,99	1,71	0,25
PVDF:BN 20 Vol. %	1,034	0,170	0,98	1,67	0,28
PVDF:BN 25 Vol. %	1,035	0,191	0,93	1,72	0,31
PVDF:BN 30 Vol. %	1,008	0,208	0,88	1,79	0,32
PVDF:BN 35 Vol. %	1,009	0,248	0,92	1,88	0,43
PVDF:BN 40 Vol. %	0,995	0,249	0,91	1,94	0,44

**Tabelle 11.2:** Daten für Bild 3.78: Ergebnisse für die hergestellten Graphit-Komposite

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
PEHD	1,093	0,237	1,84	0,89	0,39
PE-HD:Graphit 5 Vol. %	1,022	0,244	1,67	1,00	0,41
PE-HD:Graphit 10 Vol. %	1,026	0,252	1,68	1,05	0,45

Schlussbericht für das IGF-Vorhaben Nr. 240 ZN

PE-HD:Graphit 15 Vol.%	1,117	0,290	1,60	1,09	0,51
PE-HD:Graphit 20 Vol.%	1,022	0,366	1,51	1,16	0,64
PE-HD:Graphit 25 Vol.%	0,995	0,431	1,42	1,21	0,74
PE-HD:Graphit 30 Vol.%	1,031	0,455	1,34	1,26	0,77
PE-HD:Graphit 35 Vol.%	1,046	0,585	1,20	1,32	0,93
PE-HD:Graphit 40 Vol.%	1,053	0,707	1,23	1,38	1,20
PVDF	1,096	0,096	1,09	1,66	0,17
PVDF:Graphit 2,5 Vol.%	1,094	0,099	1,10	1,63	0,18
PVDF:Graphit 5 Vol.%	1,010	0,100	1,11	1,65	0,18
PVDF:Graphit 10 Vol.%	1,007	0,116	1,08	1,71	0,21
PVDF:Graphit 15 Vol.%	1,006	0,146	1,07	1,76	0,27
PVDF:Graphit 20 Vol.%	0,986	0,163	1,00	1,76	0,28
PVDF:Graphit 25 Vol.%	0,989	0,180	0,99	1,76	0,31
PVDF:Graphit 30 Vol.%	0,977	0,249	0,98	1,85	0,45
PVDF:Graphit 35 Vol.%	0,960	0,285	0,95	1,86	0,51

**Tabelle 11.3:** Daten für Bild 3.89 Verlauf der Wärmeleitfähigkeit der PE-RT Graphit

Komposite in Abhängigkeit von Füllstoffanteil und Verarbeitung

Komposit [Matrix:Füllstoff]	Dicke [mm]	Temperatur- leitfähigkeit [mm <sup>2</sup> /s]	Wärme- kapazität [J/(g K)]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Wärme- leitfähigkeit [W/(m K)]
<b>Nach Knetprozess</b>					
PE-RT	1,533	0,211	1,99	0,93	0,39
PE-RT:Graphit 5 Vol. %	1,998	0,239	1,78	0,98	0,41
PE-RT:Graphit 15 Vol. %	1,936	0,304	1,60	1,08	0,52
PE-RT:Graphit 25 Vol. %	1,922	0,349	1,42	1,18	0,59
PE-RT:Graphit 35 Vol. %	1,644	0,448	1,36	1,30	0,80
<b>Nach Spritzguss</b>					
PE-RT	1,998	0,204	1,99	0,94	0,38
PE-RT:Graphit 5 Vol. %	2,034	0,243	1,78	0,98	0,42
PE-RT:Graphit 15 Vol. %	2,003	0,327	1,60	1,08	0,59
PE-RT:Graphit 25 Vol. %	1,996	0,487	1,42	1,18	0,82
PE-RT:Graphit 35 Vol. %	1,949	0,545	1,36	1,30	0,97