

4 Forschung

4.1 Fouling und Reinigung

4.1.1 Aufklärung der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling

(Dipl.-Ing. Moriz Mayer)

Das Kristallisationsfouling an wärmeübertragenden Oberflächen tritt vor allem dann in Erscheinung, wenn invers lösliche Salze, wie z.B. CaCO_3 und CaSO_4 , an der heißen Oberfläche ausfallen und Kristalle bilden. Die Bildung der Foulingsschicht nimmt dabei Einfluss auf das Wärmeübertragungsverhalten der Oberfläche. In der Regel bewirkt die anhaftende und wachsende Schicht einen zusätzlichen Wärmeleitwiderstand, den sogenannten Foulingwiderstand R_f . In Abb. 4.1 ist ein typischer zeitlicher Verlauf des Foulingwiderstandes dargestellt.

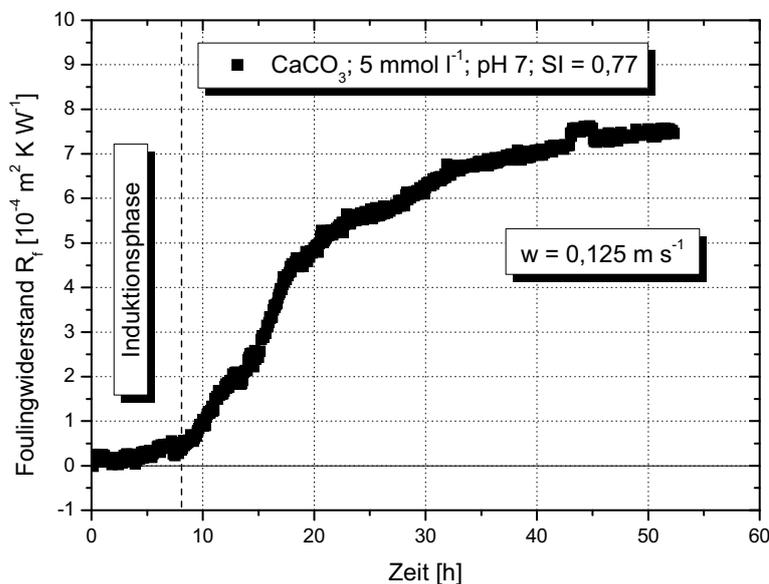


Abb. 4.1: Typischer Verlauf des Foulingwiderstandes beim Kristallisationsfouling (CaCO_3).

auch Computersimulationen mit MATLAB[®] durchgeführt, um die gefundenen physikalischen Zusammenhänge zu verifizieren. Das Kristallisationsfouling kann in vier Einzelvorgänge unterteilt werden: Keimbildung, Wachstum, Haftung und Abtragung.

Als schichtbildende Salzsyste me wurden Calciumcarbonat (Kalk) und Calciumsulfatdihydrat (Gips) verwendet. Das Basismaterial der wärmeübertragenden Oberfläche war Edelstahl, wobei zusätzlich die mit dem PECVD-Verfahren (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) hergestellten Beschichtungen DLC, SICON und SICAN sowie technische Emaille hinsichtlich ihrer Oberflä-

Die Induktionsphase kann als der Zeitraum betrachtet werden, in der sich der Wärmedurchgang nicht signifikant verschlechtert. In diesem Projekt sollen die verschiedenen

Einflussparameter und ihre Wirkmechanismen, die die Dauer und den Verlauf der Induktionsphase bedingen, identifiziert und in einem mathematischen Modell zusammengeführt werden. Es wurden dazu sowohl experimentelle Studien in Strömungskanälen, als

cheneigenschaften untersucht wurden. Es wurden weiterhin die Keimbildungshäufigkeit, die Kristallwachstumsgeschwindigkeit sowie die Haftfestigkeit experimentell betrachtet.

Keimbildungshäufigkeit

Die heterogene Keimbildungshäufigkeit ist in erster Linie von der Übersättigung der Flüssigkeit abhängig. Theoretische Ansätze zur Beschreibung der heterogenen Keimbildung gehen von halbkugelförmigen Clustern aus, die einen kritischen Radius erreichen müssen, um thermodynamisch stabil zu bleiben und wachsen zu können. Die Häufigkeit wird dabei vor allem durch die Keimbildungswahrscheinlichkeit sowie einer oberflächen- und volumenbezogenen Trefferrate von Monomerbausteinen beschrieben. Messtechnisch sind nach dem Stand der Technik jedoch höchstens die aus den stabilen Clustern resultierenden Nanokristalle detektierbar.

Mit Hilfe eines Digitalmikroskops konnten kleine Einzelkristalle von 5 – 20 μm Größe gezählt werden. Die gemessenen Calciumcarbonat-Kristalle wuchsen dabei in einem Mikroströmungskanal bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 2 m s^{-1} , entsprechend einer Reynolds-Zahl von $\text{Re} = 793$. Es wurden dabei 25.000 m^{-1} Kristalle gemessen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Keimbildungshäufigkeit bzw. signifikantes Wachstum mit der Strömungsgeschwindigkeit variiert.

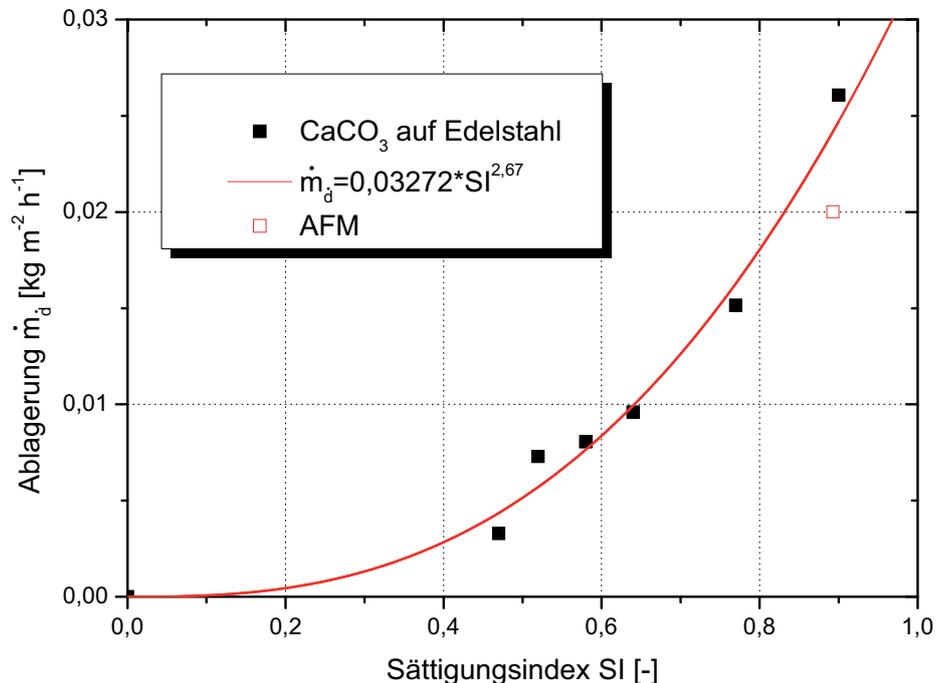


Abb. 4.2: Flächenbezogene Ablagerungsmassenstrom über Sättigungsindex mit verschiedenen Ausgleichskurven.

Kristallwachstum

Das Kristallwachstum wurde gravimetrisch und das Kristallhöhenwachstum mittels Atomic Force Microscope (AFM) gemessen. Der Sättigungsindex SI wurde dabei als konzentrations- und temperaturabhängige Bezugsgröße verwendet. In Abb. 4.2 ist die flächenbezogene kristalline Ablagerungsrate über dem Sättigungsindex aufgetragen. Das Kristallwachstum auf Edelstahl ist dabei exponentiell vom Sättigungsindex abhängig.

Haftung

Die Haftung von Einzelkristallen auf wärmeübertragenden Oberflächen wurde mittels Mikromanipulator und Federtisch im Rasterelektronenmikroskop (REM) gemessen (siehe Abb. 4.3). Dabei wurde die Haftfestigkeit als Adhäsionskraft pro Kontaktfläche über das Hooke'sche Federgesetz bestimmt. In Abb. 4.4 ist die Haftfestigkeit von CaCO_3 auf verschiedenen Materialien über der Zeit dargestellt.

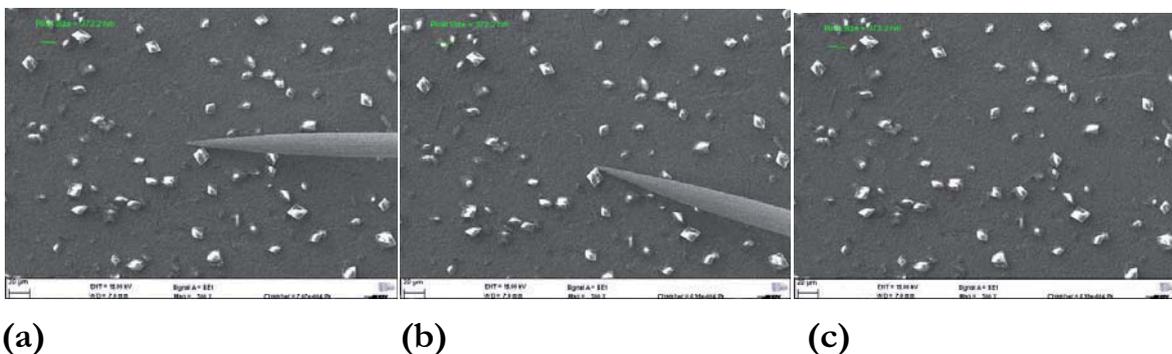


Abb. 4.3: Bestimmung der Haftkraft mittels Mikromanipulator und Federtisch ($79,7 \text{ N m}^{-1}$) im REM; (a) Ausgangsposition, (b) ausgelenkter Federtisch mit beanspruchtem Kristall, (c) zurückgestellter Federtisch nach Abriss des Kristalls (entspricht Ausgangsposition).

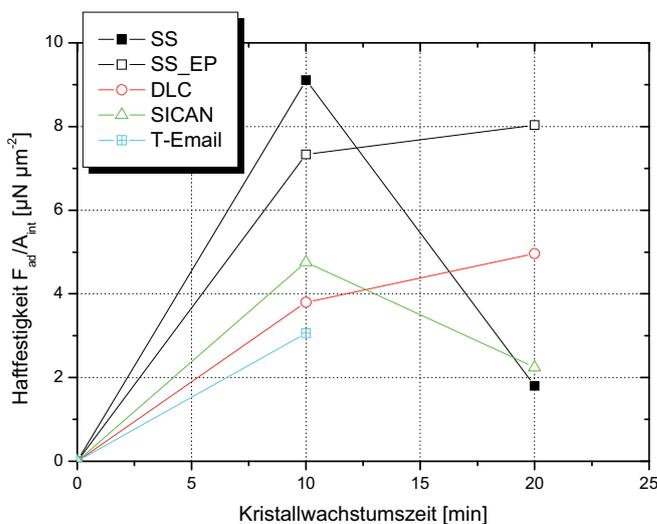


Abb. 4.4: Haftfestigkeit von CaCO_3 auf verschiedenen Oberflächen

Für niedrige Strömungsgeschwindigkeiten ($< 0,1 \text{ m s}^{-1}$) liegt die Haftfestigkeit von CaCO_3 zwischen $2 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}$ und $10 \cdot 10^6 \text{ N m}^{-2}$. Die Haftfestigkeit verändert sich vermutlich mit der Zeit, da das Volumen und die Kontaktfläche der Einzelkristalle nicht proportional zu einander wachsen. Desweiteren ist die Haftung abhängig von den Oberflächeneigenschaften Rauheit und Oberflächenenergie. Es existieren bereits zahlreiche Studien über den Einfluss der Topographie und Oberflächenenergie auf das Fouling. In weiteren Forschungsarbeiten muss die Haftfestigkeit in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften modelliert werden. Die Kontaktfläche zwischen Kristall und Wärmeübertrageroberfläche wurde bisher lediglich anhand von REM-Aufnahmen abgeschätzt. Mit Hilfe von spezieller Software können mit dem REM auch dreidimensionale Aufnahmen gemacht und somit die Kontaktfläche bestimmt werden.

Modellierung

Der Kristallabtrag aufgrund der angreifenden Strömungskräfte wurde mit Hilfe des Produktes aus Ablagerungsrate und einer Abtragwahrscheinlichkeit beschrieben. Die Abtragwahrscheinlichkeit ist dabei eine Funktion vom Verhältnis der durch die Fluidodynamik aufgezwungenen Scherkraft zur Haftkraft.

Als Kriterium für die Induktionsphase wurde ein Verhältnis von Biot-Zahlen gewählt. Die zeitabhängige Biot-Zahl ist definiert als das Verhältnis von zeitabhängigem innerem zu äußerem Wärmedurchgangswiderstand (Gl. 4.1). Als Abbruchkriterium für die Induktionsphase gilt, dass die Biot-Zahl zum Zeitpunkt t mehr als 10 % von der Anfangs-Biot-Zahl abweichen muss (Gl. 4.2).

$$\text{Bi}(t) = \frac{\alpha(t) \cdot x(t)}{\lambda(t)} \quad (4.1)$$

$$\frac{\text{Bi}(t)}{\text{Bi}(0)} \leq 1,1 \quad (4.2)$$

Zur zeitabhängigen Beschreibung des Wärmeübergangskoeffizienten wurde ein Ansatz analog zur Beschreibung der Nusselt-Zahl aus dem VDI-Wärmeatlas verwendet (Gl. 4.3). Die zeitabhängige Wärmeleitfähigkeit wurde mit Hilfe des zeitabhängigen Bedeckungsgrad zur Berücksichtigung der wirksamen Wärmeleitfähigkeit sowie den Wärmekapazitäten des Wärmeübertragermaterials und Kristalls zur Berücksichtigung der Querleitung unter den Kristallen beschrieben (Gl. 4.4).

$$\alpha(t) = \left(\alpha_0^2 + \left(\frac{\text{Nu}(t) \cdot \lambda_l}{d_h(t)} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$\lambda(t) = \left(1 - \frac{A_{\text{bed}}(t)}{A_0} \right) \lambda_s + \frac{A_{\text{bed}}(t)}{A_0} \left(\lambda_c + \lambda_s \left(\frac{c_{p,c} - c_{p,s}}{\sqrt{c_{p,c} \cdot c_{p,s}}} \right) \right) \quad (4.4)$$

In zukünftigen Studien sollte versucht werden, den Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit der sich verändernden Topographie und Oberflächenenergie zu beschreiben. Desweiteren ist es wichtig den Bedeckungsgrad in Anhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und der Zeit zu erfassen. Dabei könnten Frakt-

Analysen der belegten Wärmeübertrageroberfläche am Ende der Induktionsphase helfen, die Perkolationschwellen für den orthogonal zur Oberfläche verlaufenden Wärmestrom zu definieren.

Simulation des Kristallisationsfoulings

Die oben beschriebenen integralen Zusammenhänge wurden für das CaCO_3 - und das CaSO_4 -Fouling in einem Programm zusammengeführt und für individuell einstellbare Zeiträume im Stundenbereich berechnet. Zur Beschreibung der Flüssigkeitsströmung im Kanal wurden die Reynolds- und Nusselt-Beziehungen des VDI-Wärmeatlas verwendet. Für das Kristallwachstum wurde zunächst ein isotropes würfelförmiges Wachstum angenommen. Die Simulation ist dabei für den Strömungskanal mit einseitiger Beheizung bei konstantem Wärme- und Volumenstrom gültig. Die Ausbildung der laminaren Unterschicht sowie der Anlaufstrecke werden dabei berücksichtigt.

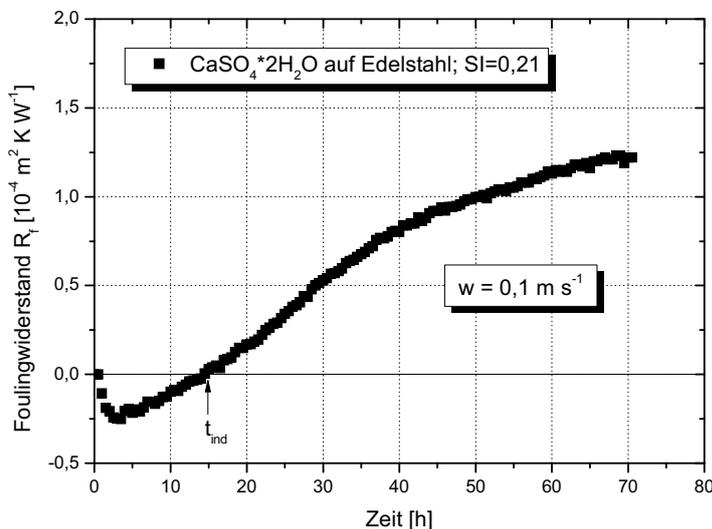


Abb. 4.5: Verlauf des Foulingwiderstandes bei $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

widerstand aus der Simulation nach der Induktionsphase linear mit konstanter Wachstumsrate anwächst. Die interkristallinen Kräfte der sich bildenden Schicht und ihre Auswirkungen auf den Verlauf der Foulingkurve werden in der Simulation noch nicht berücksichtigt.

In Abb. 4.5 ist der zeitliche Verlauf des Foulingwiderstandes von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf Edelstahl dargestellt. Die Induktionszeit betrug dabei 14,5 h. Bei Eingabe derselben Versuchsparemeter wurde mit der Simulation eine Induktionszeit von 13,3 h berechnet (siehe Abb. 4.6). Der Foulingwiderstand im Experiment nahm dabei einen asymptotischen Verlauf aufgrund von Ionenverarmung im Vorlagebehälter an, während der Fouling-