



1

Einleitung

Das erste Kapitel leitet in das Thema der vorliegenden Arbeit ein. Grundlagen zur Wärmeübertragung, wobei es häufig zur Ablagerungsbildung an wärmeübertragenden Flächen kommt, werden behandelt. In diesem Zuge erfolgt die wissenschaftliche Einordnung des behandelten Themas. Neben der Motivation, die zu den Untersuchungen geführt hat, werden die Zielsetzung definiert und der Inhalt der Arbeit kurz vorgestellt.

Wärmeübertragungsprozesse sind in der gesamten Prozesstechnik von entscheidender Bedeutung und werden bei der Herstellung fast aller Materialien benötigt. So müssen in den meisten Fällen Edukte aufgeheizt und Produkte wieder abgekühlt werden oder chemische Reaktionen temperiert werden. Das Übertragen der Wärme zwischen zwei Medien wird mit Hilfe von Wärmeübertragern realisiert, weshalb diese Apparate in den meisten Prozessen vorkommen. Sie können dabei in den unterschiedlichsten Anwendungsfällen als Vorwärmer, Kühler, Kondensatoren, Verdampfer oder als Wärmeintegrationsapparate eingesetzt werden. In vielen Prozessen muss die Wärme indirekt zwischen zwei Medien übertragen werden. Das heißt, dass die beteiligten Medien nicht in unmittelbarem Kontakt miteinander stehen und stattdessen durch eine feste Wand voneinander getrennt sind. Für diese Aufgabe haben sich Wärmeübertrager verschiedener Bauarten etabliert. Die am häufigsten verwendeten Apparate sind Rohrbündel-Wärmeübertrager oder Platten-Wärmeübertrager. Weitere Bauarten sind Spiral-, Rotations- und Schlangen-Wärmeübertrager, die oft für speziellen Anwendungen, wie die Wärmerückgewinnung oder die Kondensation, ausgelegt werden.

Abbildung 1-1 zeigt einen typischen Temperaturverlauf durch eine Wand bei der Wärmeübertragung zwischen zwei Fluiden. Dabei wird Wärme von einem Heizmedium mit der Temperatur $T_{b,a}$ auf der Außenseite auf ein Produktmedium mit der Temperatur $T_{b,i}$ auf der Innenseite übertragen. Der Wärmedurchgang besteht dabei aus drei Teilprozessen: Dem Wärmeübergang von der Heizseite auf die Oberfläche der Wand ($T_{w,a}$), der Wärmeleitung durch die Wand der Dicke x_w und dem Wärmeübergang von der Oberfläche der Wand ($T_{w,i}$) auf die Produktseite.

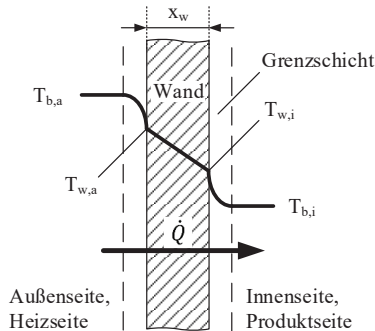


Abbildung 1-1 Schematische Darstellung des Wärmedurchgangs durch eine feste Wand.

In vielen Anwendungen nimmt an der Wärmeübertragung mindestens ein Fluid teil, welches zur ungewollten Ablagerungsbildung an der wärmeübertragenden Oberfläche des Apparates neigt. Das sogenannte Fouling stellt eine große Herausforderung für die Industrie dar. Eine Ablagerungsschicht erhöht den Wärmeleitwiderstand, wodurch die Leistung eines Wärmeübertragers verringert wird. Zudem erfolgt eine Erhöhung des Druckverlustes. Eine Vermeidung von Fouling ist sowohl aus technischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht erstrebenswert. Daher wird dieses Phänomen inzwischen seit mehreren Jahrzehnten in vielfältiger Weise wissenschaftlich untersucht (Müller-Steinhagen, 2011). Je nach Zusammensetzung der Stoffströme, die an der Wärmeübertragung beteiligt sind, kommt es zu

unterschiedlichen Foulingarten. Dabei gehört das Kristallisationsfouling zu den am häufigsten auftretenden Ablagerungsarten (*Epstein, 1983; Steinhagen et al., 1993*). Viele Untersuchungen zum Kristallisationsfouling widmen sich mit unterschiedlicher Zielsetzung der zeitlichen und integralen Auflösung dieses Vorgangs (z. B. *Krause, 1993; Augustin und Bohnet, 1995; Helalizadeh et al., 2000; Zettler et al., 2005; Al-Janabi et al., 2009; Pääkkönen et al., 2012, Xiao et al., 2017*). Somit wird für die Berücksichtigung des Foulingvorgangs bei der Auslegung von Wärmeübertrager überwiegend auf integrale Erfahrungswerte zurückgegriffen (z. B. *VDI-Wärmeatlas, 2013a*). Für eine exaktere und an unterschiedliche Betriebsbedingungen angepasste Vorhersage des Foulings fehlen jedoch noch Kenntnisse über einige Einflussgrößen (*Hirsch, 1997*). Zudem ist es in der Praxis grundsätzlich bekannt, dass Fouling nicht nur ein zeitlich abhängiger Prozess ist, sondern dass es auch zu lokalen Unterschieden hinsichtlich der Ablagerungsverteilung im Apparat kommen kann (*Yeap et al., 2004*). In der Literatur sind dazu generell nur vereinzelt Untersuchungen zu finden (z. B. *Thompson und Bridgwater, 1992*). Das gilt auch für das Gebiet des Kristallisationsfoulings (z. B. *Fahiminia et al., 2007; Albert et al., 2011, Goedecke et al., 2016*). Durch solche Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass eine integrale Erfassung und Beschreibung des Foulingverhaltens nicht geeignet ist, um die beim Fouling ablaufenden Teilprozesse und ihre Interaktion erkennen und aufzulösen zu können. Allein eine zeitlich und örtlich aufgelöste Erfassung, Analyse und Modellierung kann ein vertieftes Verständnis für die ablaufenden Mechanismen eröffnen.

Mit Hinblick auf die genannte Herausforderung, ist es ein Ziel der vorliegenden Arbeit, die Kenntnisse über das Kristallisationsfouling zu erweitern. Eine ortsaufgelöste Betrachtung des Foulingprozesses soll genauere Aussagen über das Foulingverhalten liefern, als es die übliche integrale Herangehensweise ermöglicht. Ausgangspunkt ist ein ganzheitliches Konzept zur Kopplung von lokalen und integralen Foulingwiderständen, jeweils auf Grundlage thermischer sowie massebezogener Einflussgrößen. Als ein Teil vom Gesamten ist die Modellierung der lokalen Foulingwiderstände Gegenstand dieser Arbeit. Dabei wird zwischen dem lokalen thermischen und dem lokalen massebezogenen Foulingwiderstand unterschieden. Zudem wird ein Modell zur Berücksichtigung der Einflüsse von Rauheit und Querschnittsverengung auf den Wärmeübergang verwendet, um korrigierte thermische lokale Fouling-widerstände bestimmen zu können. Die Erzeugung von kristallinen Ablagerungen aus Calciumsulfat (CaSO_4) im Innenrohr eines im Gegenstrom betriebenen Doppelrohr-Wärmeübertragers ist die Grundlage zur Bereitstellung experimenteller Daten, die für die Modellierung verwendet werden sollen. Dazu werden mehrere experimentelle Methoden hinsichtlich verschiedener Zielgrößen zur lokalen Foulinguntersuchung angewandt, von denen ein Teil in dieser Arbeit entwickelt wurde. Zum einen ermöglichen ein System zur faseroptischen Temperaturmessung sowie die Verwendung von lokalen Thermoelementen die Ermittlung von Wandtemperaturen entlang des Wärmeübertragers in hoher axialer Auflösung sowie die Bestimmung des axialen Temperaturprofils der Mantelströmung des Wärmeübertragers. Zum anderen sind die axialen Verteilungen des Ablagerungsvolumens, der Ablagerungsmasse sowie der Schichtdicke und der Rauheitshöhe der Foulingsschicht innerhalb des Apparats weitere Untersuchungsziele der Experimente. Mit Hilfe der dafür verwendeten Methoden soll zunächst ein besseres Verständnis darüber generiert werden, wo sich im Wärmeübertrager kritische Stellen für Fouling befinden. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse werden mit der integralen Betrachtungsweise des



1 Einleitung

Foulingverhaltens verglichen. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse und die daraus berechneten Größen, wie die Wärmeleitfähigkeit und Dichte der lokalen Ablagerungen, für die Modellierung der verschiedenen lokalen Foulingwiderstände verwendet. Dadurch kann quantifiziert werden, wie sich lokale Unterschiede bezüglich der Belagverteilung auf die Wärmeübertragungsleistung auswirken. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit soll schließlich die Anwendbarkeit des betrachteten Teils des Gesamtmodellierungskonzepts unter Verwendung von CaSO_4 -Ablagerungen überprüft und bewertet werden.



2

Stand des Wissens

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand des Wissens dargestellt. Es werden zunächst Grundlagen zum Fouling an wärmeübertragenden Oberflächen im Allgemeinen beschrieben. Dazu zählen die Entstehung und Entwicklung einer Ablagerungsschicht sowie die verfahrenstechnische Quantifizierung der Belagbildung und die Beschreibung typischer, zeitabhängiger Foulingverhalten. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Foulingart ist das Kristallisationsfouling, auf welches im Anschluss explizit eingegangen wird. Neben der Beschreibung der Bildung und des Wachstums von Kristallen an einer Heizfläche, werden verschiedene Einflüsse auf den entsprechenden Foulingvorgang thematisiert. Die Auswirkungen der foulingbedingten Zunahme der Oberflächenrauheit und der Querschnittsverengung eines Wärmeübertragerrohrs sowie die Einbindung dieser Vorgänge in ein Foulingmodell werden intensiv behandelt. Um in die Thematik der lokalen Foulinguntersuchungen einzuleiten, wird abschließend ein Überblick über entsprechende Literatur mit dem Fokus auf lokale Untersuchungen zum Kristallisationsfouling gegeben.



2.1 Belagbildung an wärmeübertragenden Flächen (Fouling)

Im Allgemeinen kann der Begriff Fouling als die Anreicherung von ungewollten Ablagerungen an wärmeübertragenden Flächen beschrieben werden (*Bott, 1995*). Fouling stellt eine große Herausforderung in der gesamten Prozessindustrie dar. Umfragen haben ergeben, dass es bei mehr als 90 % der in der Industrie eingesetzten Wärmeübertrager Probleme aufgrund von Belagbildung gibt (*Garret Price et al., 1985; Steinhagen et al., 1993*). Die Folgen der Ablagerungsbildung in Wärmeübertragern und weiteren Anlagenkomponenten sind vielfältig (*Müller-Steinhagen, 1999*): Zum einen stellt die Ablagerungsschicht auf einer wärmeübertragenden Fläche einen zusätzlichen Wärmeleitwiderstand dar und verschlechtert somit die Wärmeübertragungsleistung eines Apparates zunehmend. Zudem wird die Fluidodynamik beeinflusst und es resultieren erhöhte Druckverluste im System. Fouling kann des Weiteren die Lebensdauer von Apparaten und Anlagenequipment verringern, weshalb ein höherer Instandhaltungsaufwand notwendig ist. Den auftretenden negativen Effekten durch Fouling in Wärmeübertragern wird oft mit einer großzügigen Auslegung der benötigten Wärmeübertragungsfläche des Equipments begegnet. In verschiedenen Arbeiten wurde die entsprechende Überdimensionierung mit 10 % bis 67 % beziffert, was folglich in zusätzlichen Investitionen resultiert (*Thackery, 1980; Garret-Price et al., 1985; Chenneweth, 1990*). Um die schlechtere Wärmeübertragungsleistung und den erhöhten Druckverlust auszugleichen, steigt zusätzlich der Energiebedarf eines Prozesses. Durch die am Ende des Tages notwendige regelmäßige Reinigung von zu Fouling neigenden Apparaten kommt es zudem zu Stillstandzeiten und somit Produktionsausfällen. Letztendlich resultieren somit alle Punkte in zusätzlichen Kosten. Laut einer Hochrechnung betragen die durch Fouling verursachten Kosten in einem höher industrialisierten Staat ca. 0,25 % - 0,3 % des Bruttoinlandproduktes (*Garret-Price et al., 1985*). Für Deutschland entspräche das für das Jahr 2018 Kosten von gut 10 Mrd. € (*Statistisches Bundesamt, 2019*). In einer weiteren Studie wurden hingegen explizit für Neuseeland Kosten in Höhe von 0,1 % - 0,17 % des Bruttoinlandproduktes bestimmt (*Steinhagen et al., 1993*). Auch aufgrund solcher Zahlen wird das Phänomen Fouling inzwischen seit mehreren Jahrzehnten in wissenschaftlichen Forschungsarbeiten untersucht (*Müller-Steinhagen, 2011*). Die allgemeinen Ziele sind dabei, neben der Erforschung von Methoden zur Minimierung von Fouling und der Neuentwicklung oder Optimierung von Reinigungsverfahren, ein besseres Verständnis der verschiedenen grundlegenden Ablagerungsmechanismen, um die Entstehung und das Wachstum von Fouling genauer vorhersagen zu können. Ist detailliertes Wissen über das jeweilige Ablagerungsverhalten bekannt, so ermöglicht dies ein zielgerechtes Entgegenwirken und somit eine Reduzierung der durch Fouling entstehenden Kosten.

2.1.1 Foulingarten und Phasen der Belagbildung

In Abhängigkeit der an der Wärmeübertragung teilnehmenden Stoffströme kann grundsätzlich in fünf Gruppen von Foulingarten unterschieden werden, welche im Folgenden beschrieben sind (*Epstein, 1983; VDI-Wärmeatlas, 2013a*).

2.1 Belagbildung an wärmeübertragenden Flächen (Fouling)

Kristallisationsfouling

Kristallisationsfouling beschreibt das Ausfallen und Ablagern von gelösten Salzen, die bei den vorliegenden Prozessbedingungen in unmittelbarer Nähe zur wärmeübertragenden Fläche übersättigt vorliegen. Dabei kann sich eine Übersättigung aufgrund verschiedener Vorgänge ergeben:

- Verdampfen der Flüssigkeit, z. B. Wasser, in der die Salze gelöst sind.
- Abkühlen einer Salzlösung mit normalem Löslichkeitsverhalten, also mit einer Erhöhung der Löslichkeitskonzentration bei Zunahme der Lösungstemperatur, bis unterhalb der jeweiligen Löslichkeitskurve, z. B. bei CaCl_2 .
- Erwärmen einer Salzlösung mit inversem Löslichkeitsverhalten, also mit einer Verringerung der Löslichkeitskonzentration bei Zunahme der Temperatur, bis oberhalb der Löslichkeitskurve, z. B. bei CaCO_3 , CaSO_4 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- Veränderungen des pH-Wertes einer Lösung beeinflussen die Löslichkeit von CO_2 in Wasser und somit z. B. die Löslichkeitskonzentration einer wässrigen CaCO_3 -Lösung (*Bohnet und Augustin, 1993; Höfling, 2004*).
- Mischen von Prozessströmen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.

Eine zweite Form des Kristallisationsfouling ist die Erstarrungskristallisation. Dabei wird durch Kühlen die Schmelztemperatur einer gelösten Komponente unterschritten, z. B. Wachsablagerungen bei der Strömung von Rohöl.

Sedimentationsfouling (Partikelfouling)

Bei dieser Foulingart lagern sich kleine, suspendierte Partikel, wie z. B. Sand, Schlamm oder Eisenoxid, an einer beliebig orientierten Wärmeübertragungsfläche an. Die Sedimentation von größeren Partikeln an horizontalen Oberflächen aufgrund der Schwerkraft stellt eine weitere Form des Partikelfouling dar.

Korrosionsfouling

Das Korrosionsfouling beruht auf einer chemischen Reaktion an der wärmeübertragenden Fläche, wodurch sich eine meist dünne Oxidschicht ausbildet. Aufgrund der relativ hohen Wärmeleitfähigkeit von Oxiden wird der Wärmedurchgang nicht maßgeblich verschlechtert. Da die korrodierten Oberflächen aber oft erhöhte Rauigkeiten aufweisen, kann die Ablagerung anderer Foulingarten begünstigt werden.

Biofouling

Das biologische Fouling kann in zwei Formen unterschieden werden. Dabei bezeichnet das Mikro-Biofouling die Ansammlung von Mikroorganismen, z. B. Bakterien, die an der Wärmeübertragungsfläche einen Biofilm bilden. Beim Makro-Biofouling handelt es sich hingegen um die Anlagerung und das Wachstum von Makroorganismen, wie z. B. Algen oder Muscheln. Das mikrobiologische Fouling ist oftmals eine Vorstufe zum



Makro-Biofouling, wobei die Mikroorganismen den Makroorganismen als Nährstoffquelle dienen.

Reaktionsfouling

Beim Reaktionsfouling handelt es sich um die Bildung einer Ablagerung an der Wärmeübertragungsfläche infolge einer chemischen Reaktion, an der das Oberflächenmaterial allerdings nicht teilnimmt, wie z. B. eine Polymerisation oder eine Autoxidation. (Watkinson und Wilson, 1997)

Häufig kann das gleichzeitige Auftreten von mehreren der genannten Foulingmechanismen beobachtet werden (Epstein, 1983). Dies gilt insbesondere für die Korrosion, da sich durch die veränderte Oberflächenstruktur Partikel einfacher ablagern können oder zusätzliche Keimstellen für die Kristallisation vorhanden sind. Ebenfalls kann ein Biofilm anderem Foulingmaterial die Ablagerung erleichtern. Zudem können beim Biofouling auftretende Stoffwechselprodukte die Einleitung der Korrosion bewirken, sodass von Biokorrosion gesprochen wird (Characklis und Marschall, 1991; Melo und Bott, 1997). Bei den genannten Fällen wird durch die Kombination aus mehreren Mechanismen das Fouling in den meisten Fällen noch deutlich verstärkt. Eine Ausnahme ist das gemeinsame Auftreten von Kristallisations- und Partikelfouling, wodurch zwar dickere Schichten entstehen können, aber die im Einzelfall sonst sehr feste Ablagerungsstruktur deutlich geschwächt wird (Taborek et al., 1972; Bansal et al., 1997).

Abbildung 2-1 zeigt die Verteilung der relativen Häufigkeit bezüglich des Vorkommens der fünf vorgestellten Foulingtypen in Wärmeübertragern auf der Grundlage einer Studie, die in Neuseeland durchgeführt wurde (Steinhagen et al., 1993).

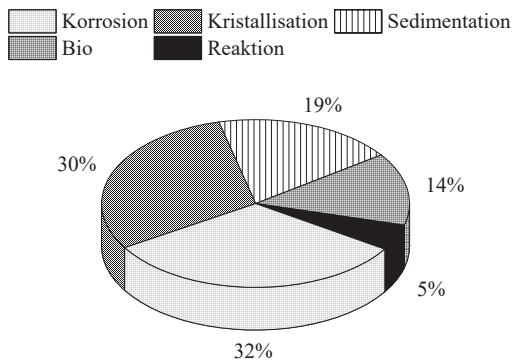


Abbildung 2-1 Relatives Vorkommen der verschiedenen Foulingtypen, nach Steinhagen et al. (1993).

Die meisten Probleme und somit wirtschaftliche Schäden verursachen gemäß dieser Studie das Korrosions- und das Kristallisationsfouling. Mit einem deutlichen Abstand folgen das

2.1 Belagbildung an wärmeübertragenden Flächen (Fouling)

Sedimentationsfouling sowie die biologischen Ablagerungen. Fouling aufgrund von chemischen Reaktionen stellt den am wenigsten verbreiteten Ablagerungstyp dar.

Nach aktuellem Verständnis gilt grundsätzlich für alle Ablagerungstypen des Wärmeübertrager-Foulings, dass der zeitabhängige Foulingprozess in einem Ablauf von fünf aufeinander folgenden Phasen beschrieben werden kann, welche nachfolgend aufgeführt sind (*Epstein, 1983; Bohnet et al., 1992; Augustin, 1993; VDI-Wärmeatlas, 2013a*).

Induktion

Wenn ein neuer oder gereinigter Wärmeübertrager in Betrieb genommen wird, wird in den meisten Fällen zunächst keine Veränderung des anfänglichen, integralen Wärmedurchgangskoeffizienten festgestellt. Kommt es beispielsweise zum Kristallisationsfouling, so bilden sich während dieser Zeit erste Kristallkeime auf der wärmeübertragenden Oberfläche. Im Falle des Biofoulings reichern sich hingegen zunächst Nährstoffe an, die für die Ansiedlung erster Mikroorganismen und dem einhergehenden Start des biologischen Wachstums notwendig sind. Das Sedimentationsfouling stellt eine Ausnahme dar und es kann keine Induktionsphase vor dem Ablagerungsbeginn beobachtet werden. (*Blöchl und Müller Steinhagen, 1990*). Für alle weiteren Foulingarten kann die Induktionsphase im Allgemeinen eine Zeitspanne von wenigen Sekunden bis hin zu mehreren Tagen einnehmen und ist von vielen Parametern, wie beispielsweise der Temperatur von Fluid und Oberfläche, der Strömungsgeschwindigkeit oder der Oberflächenbeschaffenheit, abhängig.

Stofftransport

Nach der Induktion ist der kontinuierliche Transport der foulingbildenden Komponenten aus der Kernströmung eines Fluids an die wärmeübertragende Oberfläche die Voraussetzung, dass sich eine Foulingschicht bilden kann. Bei Ionen, Molekülen oder kleinsten Partikeln erfolgt der Stofftransport hauptsächlich durch Diffusion, wobei der Konzentrationsgradient vom Strömungskern zur Oberfläche sowie der Stoffübergangskoeffizient die entscheidenden Größen sind. Bei größeren Partikeln mit einer hohen Dichte und im Falle einer horizontal ausgerichteten Wärmeübertragungsfläche sowie relativ geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist der Transport zur Oberfläche hingegen durch die Gravitation bestimmt.

Ablagerung

Im Anschluss an den Transport der foulingbildenden Komponenten zur Oberfläche lagern sich diese ab oder es erfolgt der Einbau in eine bereits vorhandene Belagschicht. Somit umfasst diese Phase die Schritte der Ablagerung und des Schichtwachstum. Kommt es bei der Ablagerung zu einer chemischen Reaktion, so kann zwischen diffusionskontrollierter und reaktionskontrollierter Ablagerung unterschieden werden. Ist das nicht der Fall, so bestimmt die Diffusion oder die Sedimentation die Geschwindigkeit der Ablagerung.