



Florian Albert (Autor)

Grenzflächeneffekte bei der kristallinen Belagbildung auf wärmeübertragenden Flächen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/585>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

Eine Vielzahl eingesetzter Apparate in der chemischen Industrie sind Wärmeübertrager. Sie dienen als Vorwärmer, Kondensatoren, Verdampfer oder als Wärmeintegrationsapparate. Belagbildung innerhalb dieser Apparate, sogenanntes Fouling, ist verfahrenstechnisch und ökonomisch bedeutsam [Bohnet, 1985; Müller-Steinhagen, 1993]. Dabei entstehende Kosten werden auf 0,25 – 0,3% des jeweiligen Bruttoinlandsproduktes (BIP) kalkuliert, was in den industrialisierten Ländern Kosten von mehreren Milliarden Euro pro Jahr zur Folge hat [Garrett-Price, 1985; Steinhagen et al., 1993; Xu, 2008]. Letztere resultieren aus höheren Investitionen durch überdimensionierte Anlagen, zusätzlichen primären Energiebedarf aufgrund der schlechteren Wärmeübertragerleistung sowie erhöhtem Druckverlust, Instandhaltung und Reinigung. Nicht zuletzt entstehen sie durch Produktionsverluste infolge Stillstandszeiten [Müller-Steinhagen, 1999].

Unter den diversen Foulingmechanismen (Kristallisations-, Korrosions-, Sedimentations-, Bio- und Reaktionsfouling) stellt das Kristallisationsfouling eines der häufigsten Probleme dar. Insbesondere beim Kühlwasserfouling kommt es, meist durch Auskristallisieren von Härtebildnern wie CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ u.a., zu Verkrustungen auf der wärmeübertragenden Fläche [Epstein, 1979]. Der zeitliche Verlauf staffelt sich in drei aufeinanderfolgenden Phasen: Induktions-, Übergangs- und Schichtwachstumsphase. Sind die Mechanismen der Schichtwachstumsphase in weitem Maße identifiziert [Krause, 1986; Augustin, 1993; Hirsch, 1996; u.a.], ist die Beschreibung der initialen Vorgänge, bevor eine Verschlechterung des Wärmedurchgangs eintritt, vielfach ungeklärt und wegen der zahlreichen Einflussfaktoren schwer zu prognostizieren. Wesentlicher Einfluss resultiert aus dem Grad der Übersättigung, der Oberflächentemperatur sowie den mechanischen und energetischen Interaktionen der Grenzfläche Wärmeübertrager/Prozessfluid.

Bezüglich angestrebter Foulingminderung befassen sich aktuelle Forschungsarbeiten mit einer Modifizierung dieser Grenzfläche [Förster et al., 1999; Zhao und Wang, 2005; Augustin et al., 2008]. Dies kann sowohl durch eine topographische wie auch energetische Veränderung der Oberfläche erfolgen. Ein großes Potential bieten Beschichtungsverfahren im Bereich der Dünnschichttechnologie. Hierbei sind bereits vorteilhafte Oberflächen identifiziert worden. Schwierig bleibt die Umsetzung der aus Modellversuchen gewonnenen Erkenntnisse in die industrielle Praxis. Oft liegen den experimentellen Untersuchungen Vereinfachungen zu Grunde, wie etwa Versuche im batchbetriebenen Labormaßstab unter foulingbeschleunigenden Konditionen. In dieser Arbeit sind zahlreiche Oberflächenmodifikationen auf ihre foulingmindernde Wirkung untersucht worden. Ziel ist es, die Kenntnisse im Kristallisationsfouling zu erweitern und dabei eine Verknüpfung aus grundlagenorientierten Untersuchungen und industriellen Anwendungen zu schaffen.

Dafür sind Untersuchungen in drei voneinander getrennten Anlagentypen durchgeführt worden. Laborversuche verifizieren zunächst das Kristallisationsverhalten modifizierter Oberflächen. Der Einfluss der Fluidströmung auf die haftmindernde Wirkung dieser Oberflächen ist in einem elektrisch beheizten Strömungskanal untersucht worden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit beruht auf der experimentellen Erfassung des Foulingverhaltens in einem Doppelrohrwärmeübertrager, der sich an industriellen Betriebsbedingungen und Geometrien orientiert. Ein wesentlicher Unterschied zum Strömungskanal ist, neben der fluidischen Beheizung, die zusätzliche Charakterisierung des Ablagerungsmechanismus über Messungen des Druckverlustes. Zusätzlich ist eine optische Zugänglichkeit über ein Endoskop gegeben, was eine qualitative Beschreibung der Belagverteilung erlaubt. Die Bestimmung lokaler Foulingwiderstände wurde über separate Versuche realisiert.

Mit Beginn der Kristallisation auf der wärmeübertragenden Fläche kommt es, infolge initialer Rauheiten, zu einer Veränderung der Grenzfläche Wärmeübertrager/Fluid. Während dieser Übergangsphase ist eine Verbesserung des Wärmeübergangs nicht ungewöhnlich [*Crittenden und Aldermann, 1988*]. Durch die Art der Darstellung sind zunächst negative Foulingwiderstände messbar. Modelle für die Beschreibung des Wärmeübergangs rauer Oberflächen sind hinreichend bekannt. In dieser Arbeit werden geeignete Modellansätze vorgestellt und diskutiert, die eine Erfassung des Wärmeübertragungsverhaltens über Messungen des Druckverlustes ermöglichen. Unter Verwendung dieser Berechnungsvorschriften wird ein Ansatz zur Bestimmung des Foulingwiderstandes vorgeschlagen, der die Rauheitseffekte der Belagschicht beim Kristallisationsfouling berücksichtigt. Während der Schichtwachstumsphase kommt es zum Aufwachsen einer kompakten Belagschicht. Die aus der Querschnittsverengung resultierende Fluidbeschleunigung ist als ein weiterer Effekt auf die Wärmeübertragung einzubeziehen. Vergleiche mit gemessenen Schichtdicken dienen als Validierung der Modellvorstellung. Auf Basis lokal bestimmter Foulingwiderstände ist eine Kalkulation der Belagverteilung für den verwendeten Doppelrohrwärmeübertrager erstellt worden. Die Kenntnis dieser Verteilung erlaubt, unter Berücksichtigung von Rauheits- und Beschleunigungseinflüssen, eine Abschätzung lokaler Foulingschichtdicken.

2 Stand des Wissens

Die Bildung einer Foulingschicht bewirkt einen zusätzlichen Wärmeleitwiderstand. Generell können fünf Arten von Fouling unterschieden werden: Korrosionsfouling, Kristallisationsfouling, Sedimentationsfouling, Biofouling und Reaktionsfouling [Epstein, 1979; Bott, 1995]. Dabei verursachen den größten wirtschaftlichen Schaden Kristallisations- und Korrosionsfouling [Steinhagen et al., 1993]. Häufig treten Kombinationen aus mehreren Foulingmechanismen gleichzeitig auf. So können beispielsweise beim Biofouling auftretende Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen ein mögliches Korrosionsfouling einleiten [Characklis und Marschall, 1991; Wilson und Watkinson, 1996; Melo und Bott, 1997]. Grundsätzlich gilt beim Fouling, dass sich mit wachsender Schichtdicke der Wärmedurchgangswiderstand erhöht. Im zeitlichen Ablauf werden dabei, nach bisherigem Kenntnisstand, fünf aufeinander folgende Abschnitte differenziert [Epstein, 1983; Bohnet, 1985; Bohnet et al., 1992; Bohnet und Augustin, 1993]: Induktion, Transport, Ablagerung, Abtragung und Alterung.

- **Induktion**

Nach Inbetriebnahme eines Wärmeübertragers wird oft eine Zeitspanne beobachtet, in der keine merkliche Veränderung des integralen Wärmedurchgangs zu erkennen ist. Es kommt zur Bildung erster Kristallkeime im Falle des Kristallisationsfoulings oder zur Immobilisierung von ersten Mikroorganismen beim Biofouling. Die Dauer dieser Phase ist abhängig von vielen Einflussparametern und Gegenstand laufender Forschungsarbeiten. Zu den Einflussfaktoren zählen, neben den betrieblichen Einflussgrößen wie Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Konzentration der foulingverursachenden Komponente, vor allem die Oberflächenbeschaffenheit, insbesondere die Rauheit, und die energetischen Eigenschaften einer Oberfläche.

- **Transport**

Damit sich eine Belagschicht bilden kann, müssen die foulingbildenden Komponenten aus der Kernströmung an die wärmeübertragende Fläche transportiert werden. Im Falle von Ionen, Molekülen oder kleinster Partikeln ($< 1 \mu\text{m}$) geschieht dies vorwiegend durch Diffusion.

- **Ablagerung**

Nach dem Transport der ausschlaggebenden Reaktanden zur Grenzfläche Foulant/Wärmeübertrager erfolgt der Einbau in die Belagschicht. Haftet die gesamte zur Wandnähe diffundierte Materie, so spricht man von einer diffusionskontrollierten Ablagerung, andernfalls von einer reaktionskontrollierten Ablagerung [Lammers, 1972].

- **Abtragung**

In Abhängigkeit von der Festigkeit der abgelagerten Foulingschicht erhält man mit Beginn der Ablagerung und mit einsetzender Strömung eine mehr oder weniger stark ausgebildete Erosion [*Kern und Seaton, 1959, Taborek, et al., 1972*].

- **Alterung**

Ebenso wie die Abtragung setzt der Alterungsprozess einer Foulingschicht unmittelbar nach Beginn der ersten Ablagerungen ein. Je nach Foulingart verursacht die Alterung Änderungen im Kristallgitter oder in der chemischen Zusammensetzung. Dies kann sowohl zu einer Erhöhung, als auch zu einer Reduzierung der Festigkeit der gebildeten Schichten führen.

2.1 Grundlagen des Kristallisationsfoulings

Die Entstehung einer kristallinen Belagschicht auf einer wärmeübertragenden Fläche kann zwei Ursachen haben. Die erste ist das Ausfällen und Ablagern von Salzen, die bei den gegebenen Prozessbedingungen übersättigt vorliegen. Dabei können folgende Vorgänge das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze verursachen [*Epstein, 1979*]:

- Verdampfen der Trägerflüssigkeit, zum Beispiel Wasser.
- Abkühlen einer Lösung mit nicht inverser Löslichkeit (Löslichkeit steigt mit steigender Temperatur), wie NaCl, CaCl₂, unter die Löslichkeitstemperatur.
- Aufheizen einer Lösung mit inverser Löslichkeit (Löslichkeit sinkt mit steigender Temperatur), wie wässrige Lösungen von CaSO₄, CaCO₃, Ca₃(PO₄)₂, CaSiO₃, Ca(OH)₂, MgSiO₃, Na₂SO₄, Li₂SO₄, Li₂CO₃, über die Löslichkeitstemperatur.
- Mischen von Prozessströmen
- Änderung des pH-Wertes, der z.B. bei wässrigen CaCO₃-Lösungen das Lösungsgleichgewicht von CO₂ in Wasser beeinflusst.

Die zweite Ursache entsteht durch Unterschreiten der Schmelztemperatur. Hierbei kann es zu einer Erstarrungskristallisation kommen, zum Beispiel Wachsablagerungen bei der Strömung von Rohöl. Das Aufwachsen einer solchen kristallinen Ablagerung auf einer wärmeübertragenden Fläche bewirkt einen zusätzlichen Wärmeleitwiderstand sowie einen Anstieg des Druckverlustes, welcher aus dem reduzierten Strömungsquerschnitt bei anhaltender Verkrustung resultiert. Die Detektierung des entsprechenden Foulingverlaufs kann dabei sowohl über den Wärmedurchgang $1/k_f$ wie auch über den Druckverlust Δp_f erfolgen. Beide Ansätze haben sich in technischen Anwendungen bewährt [*Bott, 1995*]. Die durch die Ablagerung erzeugte Erhöhung des Wärmedurchgangswiderstandes wird auch als Foulingwiderstand R_f bezeichnet, dessen Herleitung im Folgenden näher beschrieben wird.

Abb. 2.1 zeigt exemplarisch die zeitliche Zunahme des Wärmedurchgangswiderstandes $1/k_f$ in einem Doppelrohrwärmeübertrager infolge einer kristallinen Ablagerung auf der wärmeübertragenden Fläche. Bei dem verwendeten Stoffsystem handelt es sich um eine wässrige Calciumsulfat-Lösung. Betrachtet man zunächst den zeitlichen Foulingverlauf, können drei Bereiche unterschieden werden. Die Induktionsphase I, die Übergangsphase II und die sogenannte Schichtwachstums- oder Foulingphase III.

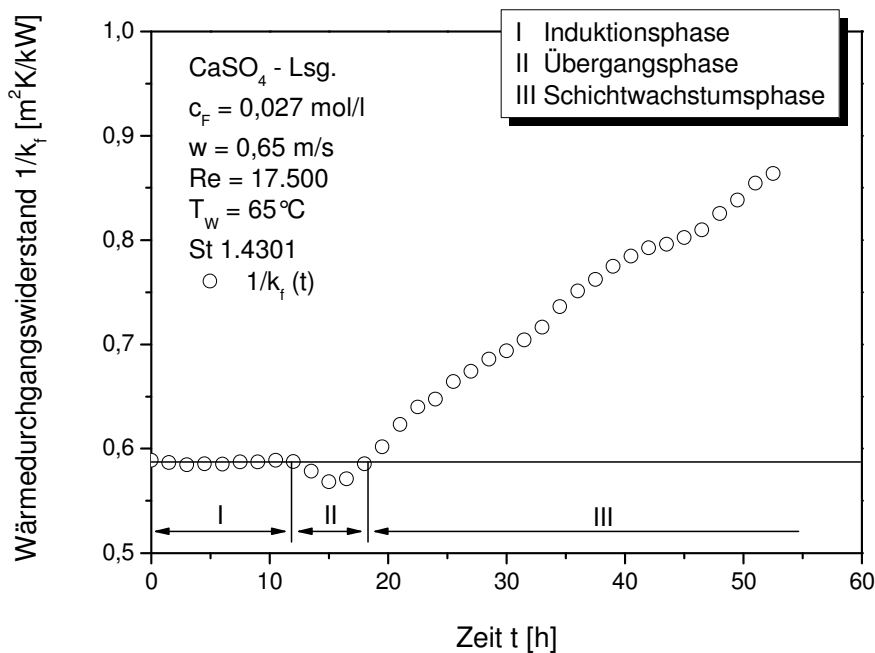


Abb. 2.1 Wärmedurchgangswiderstand $1/k_f$ über die Zeit

Die Induktionsphase wird vornehmlich von Konvektions- bzw. Diffusionsvorgängen geprägt. Hierbei werden Salzionen von der Flüssigkeitsphase an die Phasengrenze Flüssigkeit/Wärmeübertragungsfläche transportiert. Der dazu notwendige Konzentrationsgradient ergibt sich bei invers löslichen Salzsystemen als Folge des anliegenden Wärmestroms und dem daraus resultierenden Temperaturanstieg in Richtung der wärmeübertragenden Wand. Anschließend erfolgt die Bildung stabiler Keime an der wärmeübertragenden Fläche und deren Wachstum zu größeren Kristallen. In der Übergangsphase nimmt der Keimbildungsprozess zu, es kommt jedoch noch nicht zu einer negativen Beeinflussung des Wärmedurchgangs. Vielmehr tragen die gebildeten Kristalle zu einer Turbulenzerhöhung bei, indem sie die laminare Strömungsgrenzschicht durchstoßen. Dadurch kann es stellenweise zu einer Verbesserung des Wärmeübergangs und somit zu einem Ansteigen des Wärmedurchgangskoeffizienten k_f kommen. Im weiteren zeitlichen Verlauf findet eine vermehrte Kristallbildung statt, wobei es zu Quervernetzungen bis hin zur Ausbildung einer kompakten Kristallschicht kommt, welche zu einer signifikanten Verschlechterung des Wärmedurchgangs führt. Die zuvor festgestellten Rauheitseffekte werden durch den zunehmenden Wärmeleitwiderstand der Foulingschicht kompensiert und verlieren an Einfluss.

2.1.1 Foulingwiderstand und Foulingkurven

Foulingwiderstand R_f

Abb. 2.2 zeigt eine verschmutzte Wärmeübertragungsfläche, die sowohl auf der Außen- als auch auf der Innenseite eine Foulingschicht trägt. Die Betrachtungen unterstellen eine gleichmäßige Belegung der Oberflächen. Da in den meisten Apparaten der Wärmetransport über gekrümmte Wärmeübertragungsflächen, insbesondere Rohrwände, stattfindet, wird im Folgenden der Wärmedurchgang durch eine zylindrische Rohrwand beschrieben.

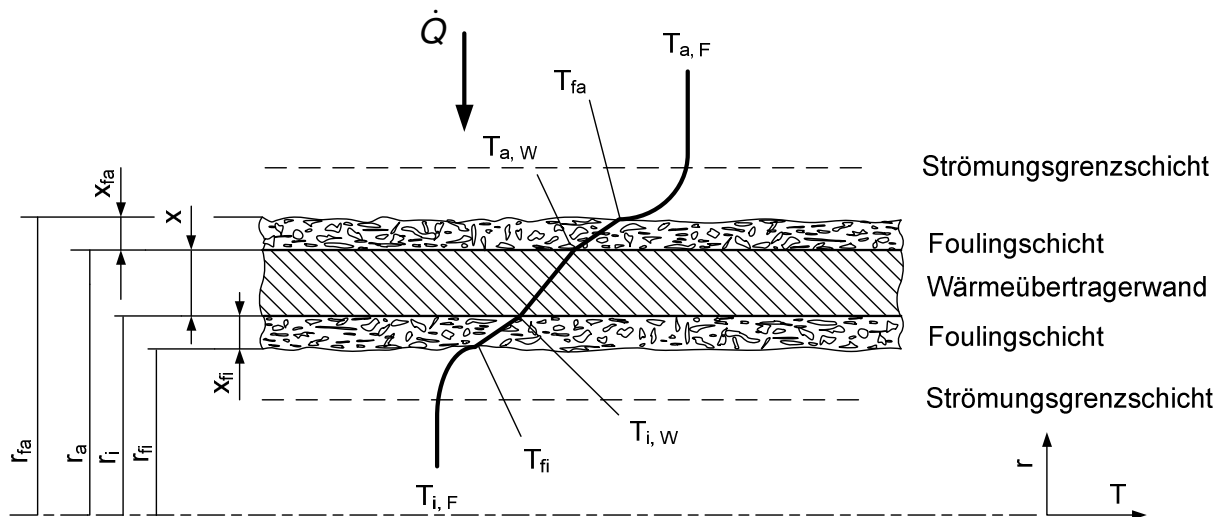


Abb. 2.2 Temperaturverlauf durch eine beidseitig verschmutzte Rohrwand

Ausgehend von einem Rohr der Länge L und mit r_i und r_a als Innen- bzw. Außenradius und r_{fi} und r_{fa} als den Radius für die innere und äußere Foulingschicht, ergeben sich die Wärmeübertragungsflächen der inneren Oberfläche zu:

$$A_i = 2r_i \pi L \tag{2.1}$$

die äußere Oberfläche des Rohres

$$A_a = 2r_a \pi L \tag{2.2}$$

die Oberfläche der Foulingschicht im Rohrinternen

$$A_{fi} = 2r_{fi} \pi L \tag{2.3}$$

und die äußere Oberfläche der Foulingschicht auf der Rohraußenseite

$$A_{fa} = 2r_{fa}\pi L \quad (2.4)$$

Der Wärmestrom, der von der rohrumgebenden Flüssigkeit an die Oberfläche der äußeren Foulingschicht übertragen wird, ergibt sich zu,

$$\dot{Q} = \alpha_a A_a (T_{a,F} - T_{fa}) \quad (2.5)$$

entsprechend gilt für die Wärmeübertragung von der Foulingschicht im Rohrrinneren an die im Rohr strömende Flüssigkeit,

$$\dot{Q} = \alpha_i A_i (T_{fi} - T_{i,F}) \quad (2.6)$$

Für den Wärmestrom durch die Rohrwand gilt

$$\dot{Q} = \frac{2\pi L\lambda}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} (T_{a,W} - T_{i,W}) \quad (2.7)$$

Für den Wärmestrom durch die jeweilige Foulingschicht ergibt sich,

$$\dot{Q} = \frac{2\pi L\lambda_{fa}}{\ln\left(\frac{r_{fa}}{r_a}\right)} (T_{fa} - T_{a,W}) \quad (2.8)$$

bzw.

$$\dot{Q} = \frac{2\pi L\lambda_{fi}}{\ln\left(\frac{r_i}{r_{fi}}\right)} (T_{i,W} - T_{fi}) \quad (2.9)$$

Eliminiert man aus Gl. (2.5) bis (2.9) die Wandtemperaturen und führt die Triebkraft für den Wärmedurchgang auf die Differenz der beiden Kerntemperaturen zurück, so lässt sich nach Einführen einer Bezugsfläche, deren Wert zwischen den Flächen A_a und A_i willkürlich wählbar ist, der Wärmestrom wie folgt beschreiben:

$$\dot{Q} = k_f A (T_{a,F} - T_{i,F}) \quad (2.10)$$

worin k_f den Wärmedurchgangskoeffizienten für die verschmutzte Wärmeübertragungsfläche beschreibt. Durch Einsetzen von Gl. (2.5) bis (2.9) in Gl. (2.10) erhält man:

$$\frac{1}{k_f A} = \frac{1}{\alpha_i A_{fi}} + \frac{1}{2\pi L \lambda_{fi}} \ln \frac{r_i}{r_{fi}} + \frac{1}{2\pi L \lambda} \ln \frac{r_a}{r_i} + \frac{1}{2\pi L \lambda_{fa}} \ln \frac{r_{fa}}{r_a} + \frac{1}{\alpha_a A_{fa}} \quad (2.11)$$

Mit den entsprechenden logarithmischen Mittelwerten der Flächen

$$A_m = \frac{A_a - A_i}{\ln\left(\frac{A_a}{A_i}\right)} = \frac{2\pi L x}{\ln\left(\frac{A_a}{A_i}\right)} \quad (2.12)$$

lässt sich Gl. (2.11) wie folgt umschreiben:

$$\frac{1}{k_f A} = \frac{1}{\alpha_i A_{fi}} + \frac{x_{fi}}{A_{mfi} \lambda_{fi}} + \frac{x}{A_m \lambda} + \frac{x_{fa}}{A_{mfa} \lambda_{fa}} + \frac{1}{\alpha_a A_{fa}} \quad (2.13)$$

Für den Fall sehr dünner Foulingschichten weichen die Flächen A_{fi} und A_{fa} nur unwesentlich von den ursprünglichen Rohroberflächen A_i und A_a ab. Durch Multiplikation mit der Bezugsfläche A ergibt sich schließlich:

$$\frac{1}{k_f} = \left(\frac{A}{\alpha_i A_i} + \frac{x A}{\lambda A_m} + \frac{A}{\alpha_a A_a} \right) + \left(\frac{x_{fi} A}{\lambda_{fi} A_i} + \frac{x_{fa} A}{\lambda_{fa} A_a} \right) \quad (2.14)$$

Die ersten drei Summanden repräsentieren den Wärmedurchgangswiderstand der sauberen wärmeübertragenden Fläche $1/k_0$. Der Foulingwiderstand R_f ergibt sich dabei aus der Differenz der Wärmedurchgangswiderstände bei verschmutzter und sauberer wärmeübertragender Fläche.

$$R_f = \frac{1}{k_f} - \frac{1}{k_0} = \frac{x_{fi} A}{\lambda_{fi} A_i} + \frac{x_{fa} A}{\lambda_{fa} A_a} \quad (2.15)$$

In vielen Fällen tritt Fouling nur auf einer Seite der wärmeübertragenden Fläche auf, so dass sich Gl. (2.15) für ebene Flächen und mit guter Annäherung für dünnwandige Rohre ($r_a \approx r_i$) vereinfachen lässt zu:

$$R_f = \frac{1}{k_f} - \frac{1}{k_0} = \frac{x_f}{\lambda_f} \quad (2.16)$$

Gl. (2.15) und (2.16) setzen voraus, dass die durch Fouling verursachten Änderungen der Wärmeübergangskoeffizienten zu vernachlässigen sind. Welche Auswirkungen dies beim

Kristallisationsfouling haben kann, ist Gegenstand von Kapitel 5. Unter den genannten Voraussetzungen berechnet sich die pro Flächeneinheit abgelagerte Feststoffmasse unter Berücksichtigung von Gl. (2.16) zu,

$$m_f = \rho_f x_f = \rho_f \lambda_f R_f \quad (2.17)$$

Bei konstanter Dichte ρ_f und konstanter Wärmeleitfähigkeit λ_f der Foulingschicht ist der Foulingwiderstand R_f proportional zur abgelagerten Feststoffmasse m_f .

Foulingkurven

In einer Vielzahl von Foulingprozessen findet man eine Überlagerung von Schichtwachstum und Schichtabtrag vor. Die Netto-Ablagerungsbildung kann nach Kern und Seaton [*Kern und Seaton, 1959*] als Differenz zweier Stoffströme beschrieben werden.

$$\frac{dm_f}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \quad (2.18)$$

In Anlehnung an den angelsächsischen Sprachgebrauch wird der Index d (deposit) für Ablagerung und der Index r (removal) für Abtragung verwendet.

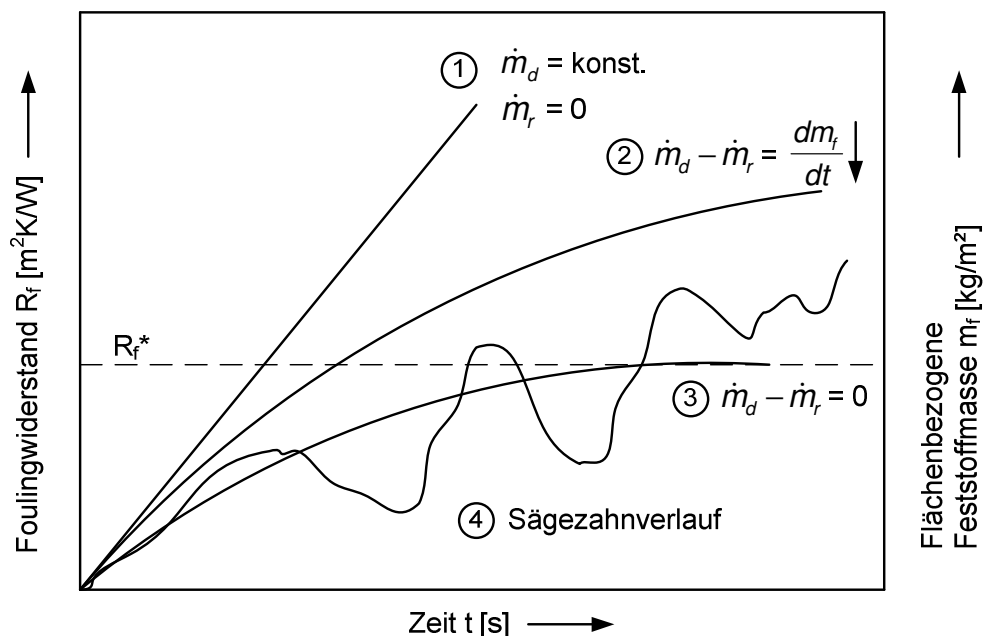


Abb. 2.3 Charakteristische Foulingkurven

Im Falle des Kristallisationsfouling kann es, neben der Ablagerung in Form reiner Kristallisation, auch zu Sedimentbildung kommen, insbesondere, wenn sich bereits gebildete

Kristalle oder Kristallcluster in der Kernströmung befinden. Die Abtragung erfolgt in Form von Herausbrechen einzelner Kristalle oder Kristallverbunde, aber auch durch Effekte wie Erosion oder Auflösung gebildeter Kristalle. Wird der Foulingwiderstand R_f oder die pro Flächeneinheit abgelagerte Feststoffmasse m_f über die Zeit aufgetragen, erhält man die sogenannten Foulingkurven. In Abhängigkeit von der Foulingart und den stoffspezifischen, apparatespezifischen und prozessspezifischen Bedingungen können sich die in Abb. 2.3 dargestellten Verläufe ergeben.

Für den Fall des Kristallisationsfouling kann hierbei wie folgt unterschieden werden:

1. Linearer Zuwachs der flächenbezogenen Foulingmasse und damit auch des Foulingwiderstandes. Dieses Verhalten wird vorzugsweise beobachtet, wenn kein Feststoffabtrag stattfindet. Vorausgesetzt ist, dass die Salzkonzentration und die Temperatur der Phasengrenzfläche Kristall/Fluid konstant bleiben.
2. Verlangsamung des Feststoffzuwachses mit fortschreitendem Foulingprozess, ohne dass dabei ein Foulingendwert erreicht wird. Hervorgerufen wird dies beispielsweise durch suspendierte Partikel, wie abgebrochene Kristalle oder Fremdstoffe, die in das Kristallgefüge eingebunden werden und die Abrasivität der Belagschicht reduzieren.
3. Die pro Zeit- und Flächeneinheit abgetragene Feststoffmasse wird im Zeitverlauf der abgelagerten Feststoffmasse identisch. Die flächenbezogene Foulingmasse und damit auch der Foulingwiderstand erreichen einen Endwert. Ein Phänomen, welches man häufig bei Prozessbedingungen mit konstanter Wandtemperatur oder konstanter Einlauftemperatur des Heizmediums beobachtet.
4. Ein sogenannter Sägezahnverlauf tritt auf, wenn eine unbeständige Abtragsrate vorliegt, hierbei kann es zu starken Einbrüchen in der Foulingkurve kommen. Ursachen sind unter anderem geringere adhäsive Haftkräfte zwischen Belag und wärmeübertragender Fläche [Epstein, 1983].

2.1.2 Keimbildung und Keimbildungsprozesse

Die Kristallisation gliedert sich in eine Keimbildungs- und eine Wachstumsphase. Treibende Kraft für einen Phasenwechsel aus dem gelösten Zustand und wichtigste Voraussetzung für eine Keimbildung ist die Übersättigung der Lösung. Diese wird entweder durch eine Erhöhung der Konzentration infolge einer Verdampfung des Lösungsmittels herbeigeführt oder aber durch eine temperaturbedingte Änderung des Löslichkeitsgleichgewichtes. Vorwiegend nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Im Falle inverser Löslichkeit, wie z.B. bei Calciumsulfat, nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Generell kann bei der Kristallisation zwischen primären und sekundären Keimbildungsprozessen unterschieden werden, wobei sich die primäre Keimbildung in eine homogene und heterogene Keimbildung unterteilt [Matz, 1969]. Bei der primären homogenen Keimbildung bilden sich die Kristallkeime direkt aus der klaren Lösung. Diese Form der Kristallisation tritt

meist nur bei sehr hohen Übersättigungen auf. Findet die Keimbildung an einer artfremden Phase statt, z. B. einer wärmeübertragenden Wand, spricht man von einer heterogenen Keimbildung. Bei der sekundären Keimbildung agieren die arteigenen Kristalle als Keime.

Beim Beginn des Fouling geht man, unter der Annahme, dass sich keine arteigenen Kristalle in der Lösung befinden, von einer primären heterogenen Keimbildung aus. Ob und wie viele Keime gebildet werden, ist von den Wechselwirkungen zwischen der übersättigten Lösung, dem Keim und der wärmeübertragenden Fläche abhängig [Franke, 1994]. Die Keimbildungshäufigkeit bzw. Keimbildungsrate kann häufig aus der Betrachtung der homogenen Keimbildung abgeleitet werden. Hierbei entstehen durch Zusammenstöße einzelner Ionen Cluster, welche zunächst instabil sind. Erst das weitere Anlagern von Ionen zu einer kritischen Clustergröße führt zu einer Keimbildung mit anschließendem Wachstum [Mullin, 1993]. Der kritische Cluster- oder Keimradius wird aus einer Energiebetrachtung abgeschätzt. Bei der Bildung eines sphärischen Keims kommt es nach der klassischen Keimbildungstheorie [Becker und Döring, 1935; Volmer, 1939; Gibbs, 1948] zu einer Änderung der freien Enthalpie ΔG , die sich unter Vernachlässigung von elastischen Einflüssen aus folgenden Beiträgen ergibt:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{v} + 4\pi r^2 \gamma_{12} \quad (2.19)$$

ΔG_V beschreibt hierbei die Verringerung der freien Enthalpie, die beim Phasenwechsel vom flüssigen in den kristallinen Zustand stattfindet. Dabei verhält sie sich proportional zum gebildeten Keimvolumen. Die Energie, die zur Schaffung einer neuen Phasengrenzfläche notwendig ist, wird durch die Enthalpieänderung ΔG_S berücksichtigt. Desweiteren bezeichnet $\Delta\mu$ die Differenz des chemischen Potentials zwischen Keim und Mutterlösung, v das molare Volumen und γ_{12} die spezifische freie Phasengrenzfläche zwischen Kristallkeim und Lösung. In der graphischen Auftragung der freien Enthalpie über den Keimradius in Abb. 2.4 wird deutlich, dass die Änderung der freien Enthalpie ΔG ein Maximum durchläuft, dessen Wert den kritischen Keimradius $r_{krit.}$ liefert. Durch Differenzieren von Gl. (2.19) nach $d\Delta G/dr = 0$, ergibt sich $r_{krit.}$ zu:

$$r_{krit.} = \frac{2\gamma_{12}v}{\Delta\mu} \quad (2.20)$$

Dabei nimmt der Keimradius mit steigender Übersättigung und Temperatur ab. Die Anzahl an stabilen Keimen ($r \geq r_{krit.}$), die pro Zeit und Volumeneinheit gebildet werden, lässt sich über die Keimbildungsrate J der homogenen Keimbildung darstellen.