Timo Geddert (Autor)
Einfluss von Oberflächenmodifikationen auf die Induktionszeit beim Kristallisationsfouling

https://cuvillier.de/de/shop/publications/1043

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

1. Einleitung

Die unerwünschte Belagbildung auf technisch genutzten Flächen wird als Fouling bezeichnet. Tritt diese Belagbildung auf wärmeübertragenden Flächen auf, so führt sie zu einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs. Um diesen Leistungsverlust zu kompensieren, muss der Wärmeübertrager entweder regelmäßigen Reinigungsvorgängen unterzogen oder bewusst überdimensioniert werden. Die Summation der Nachteile und Probleme bezüglich der Belagbildung resultiert in erhöhten Investitionen wie auch Betriebskosten. Schätzungen [26, 47, 105, 168] gehen dabei von 0,25% des jeweiligen Bruttoinlandsproduktes (BIP) aus, was allein für Deutschland im Jahre 2007 Kosten von 8,3 Milliarden US$ bedeuten würde. Obgleich die Berechnung anhand des BIP's ungenau erscheint, zeigt sie doch das ökonomische Potential auf, welches mit einer Reduzierung der Belagbildung einhergeht.

Fouling kann in unterschiedlichen Formen, zum Beispiel durch chemische Reaktionen, Partikel- wie auch biologischen Ablagerung, erfolgen. Eines der am häufigsten auftretenden Foulingprobleme stellt das Auskristallisieren von invers löslichen Salzen an Heizflächen dar. Dieses Kristallisationsfouling wird meist durch die Härtebildner des Wassers wie Calcium- und Magnesiumsalze ausgelöst. Die Einflussfaktoren auf den Foulingprozess sind vielfältig [6, 17, 18, 105] und zeitabhängig. Während innerhalb der Anfangsphase des Foulings, der sogenannten Induktionszeit, vornehmlich Interaktionen zwischen der Heizfläche und dem Fluid ausschlaggebend sind, verändert sich im Laufe des Schichtwachstums die Wichtung der Einflüsse hin zur Kristalloberfläche.

Während die Einflussfaktoren der Schichtwachstumsphase weithin identifiziert sind und die Bandbreite mathematischer Beschreibungen von empirischen [86] bis hin zu strömungssimulationsbasierenden Modellen [20] reicht, sind die Abläufe innerhalb der Induktionsphase weitgehend unbekannt. So können, abgeleitet aus der homogenen Kristallisation, Beziehungen zwischen dem Stofftransport und der Keimbildung bzw. dem Keimwachstum formuliert werden, jedoch ist es bis heute nicht möglich, Induktionszeiten im Voraus abzuschätzen. Förster [42] hat gezeigt, dass basierend auf spezifischen Kennwerten optimale Oberflächen bezüglich ihrer Foulingminderung identifiziert werden können, jedoch versagt das vorgestellte Modell hinsichtlich der Beurteilungen von Beschichtungen auf Wärmeübertragern.

Diese energetische Modifizierung von wärmeübertragenden Flächen bezüglich längerer Standzeiten ist seit Jahren Ziel vieler Forschungsarbeiten [8, 42, 48, 177, 174]. Hierbei sind verschiedenste Einflüsse quantifiziert und vorteilhafte Oberflächen identifiziert worden,

wobei häufig eine ganzheitliche Betrachtung der Induktions- und Schichtwachstumsphase fehlt.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, den Kenntnisstand über die Vorgänge innerhalb der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling zu erweitern. Hierfür sind sowohl verschiedenste Materialien wie auch Beschichtungen auf ihre foulingmindernden Eigenschaften hin untersucht worden. Durch Variation sowohl mechanischer wie auch energetischer Einflussfaktoren ist die Foulingneigung unterschiedlicher Oberflächen quantitativ erfasst und in ein Modell überführt worden. Der besondere Schwerpunkt liegt dabei auf den Vorgängen innerhalb der Induktionsphase, die sowohl makroskopisch wie auch mikroskopisch erfasst worden ist. Durch die Verwendung eines Rasterkraftmikroskops ist es möglich, die frühen Stadien der heterogenen Kristallisation visuell zu erfassen und den energetischen Einfluss der Oberfläche auf die Kristallbildung zu identifizieren.

Neben der Untersuchung der Induktionszeit ohne Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit sind besonders die Einflüsse der Schubspannung bei Verwendung haftmindernder Beschichtungen von Interesse, um das Potential beschichteter Oberflächen für industrielle Einsatzgebiete aufzuzeigen. Hierbei spielt vor allem die chemische und mechanische Beständigkeit dieser Beschichtungen aufgrund des Belastungswechsels zwischen Belagbildung und Reinigung eine Rolle, was anhand von Screeningexperimenten untersucht worden ist.

2. Stand des Wissens

2.1 Kristallisation

Die Kristallisation bezeichnet den Vorgang der Kristallbildung und deren Wachstum. Um gelöste Ionen in eine feste Form (Kristall) zu überführen, wird eine treibende Kraft benötigt, die in den meisten Fällen durch eine Übersättigung der Lösung bereitgestellt wird. Diese Übersättigung wird entweder mittels einer Aufkonzentrierung durch Reduktion des Lösungsmittels oder durch eine temperaturbedingte Änderung des Lösungsgleichgewichtes herbeigeführt. Die Übersättigung setzt bei einigen Salzen durch Absenkung der Temperatur ein (Kühlungskristallisation), bei invers löslichen Salzen wie Calciumsulfat und –carbonat bei einer Temperaturerhöhung. Die Kristallisation kann in Keimbildung und Kristallwachstum untergliedert werden.

2.1.1 Keimbildung

Die Keimbildung ist der erste Schritt des gesamten Kristallisationsprozesses. Die vorherrschenden Mechanismen der Keimbildung sind in Abb. 2.1 dargestellt. Hierbei kann zwischen primärer und sekundärer Keimbildung unterschieden werden.

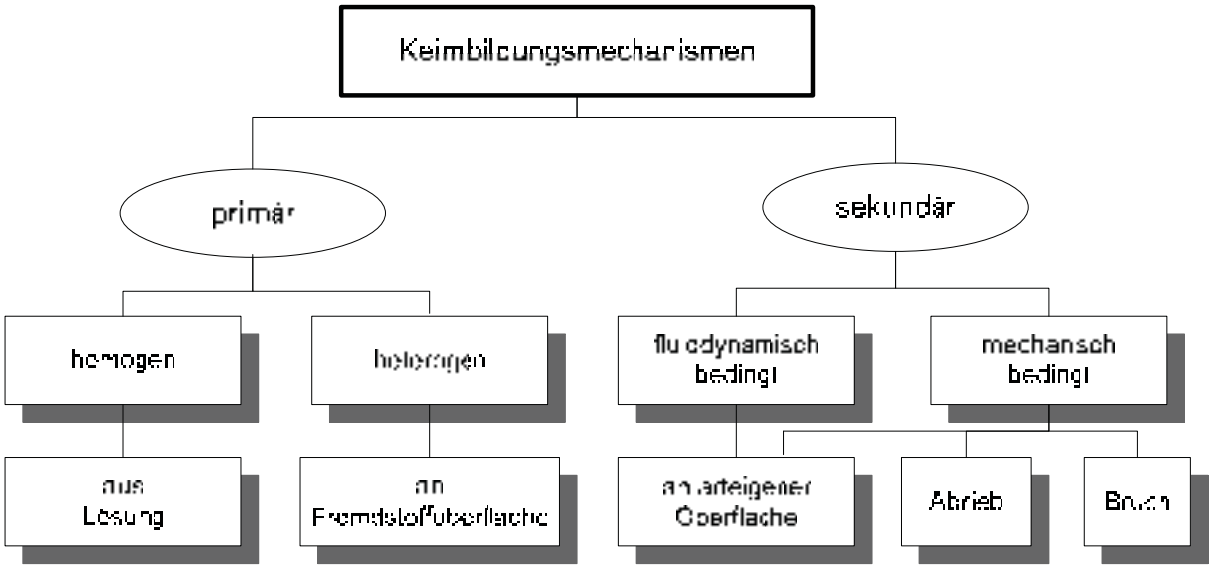


Abb. 2.1 Keimbildungsmechanismen

In der primären Keimbildung unterteilen sich die Keimbildungsarten aufgrund des Kristallisationssystems. Wird der Keim aus der Lösung heraus gebildet, so handelt es sich um eine homogene Keimbildung. Hierbei werden durch Molekülzusammenstöße Aggregate (Cluster) gebildet, anhand deren Stabilität bzw. Größe sich entscheidet, ob ein stabiler Keim entsteht.

Die kritische Keimgröße ergibt sich zu [95]:

$$r_c = \frac{2 \cdot \widetilde{M} \cdot \gamma_{12}}{\varrho_s \cdot \upsilon \cdot R \cdot T \cdot \ln(S)} \tag{2.1}$$

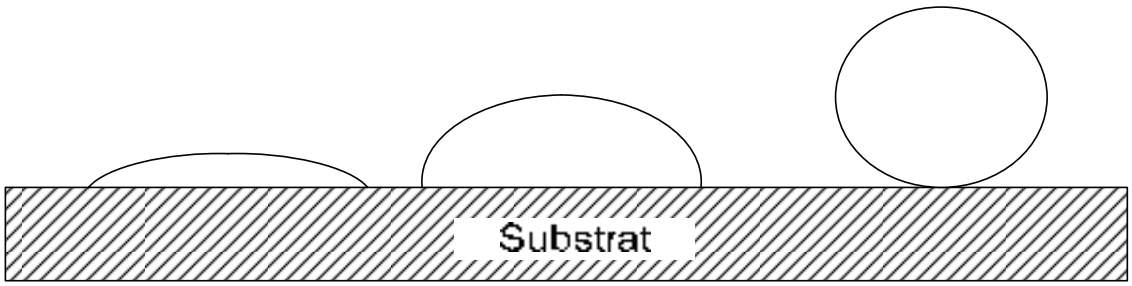
Bei der heterogenen Keimbildung entstehen Keime an artfremden Oberflächen wie z.B. an metallischen Wärmeübertragerflächen. Ob und wie viele Keime an der Feststoffoberfläche entstehen, ist vornehmlich von den Wechselwirkungen zwischen Keim, Feststoffoberfläche und Lösung abhängig. Die Fremdstoffoberfläche kann katalytisch wirken oder dauerhaft mit dem Keim verbunden bleiben, wodurch die der Lösung zugängliche Fremdstoffoberfläche mit fortschreitender Kristallbildung abnimmt.

Um die komplexen Vorgänge bei der Keimbildung auf artfremden Oberflächen beschreiben zu können, schlägt Volmer [160] eine Analogie zwischen dem Benetzungsverhalten eines Keims und einer Flüssigkeit vor. Dies führt bei einer heterogenen Kristallisation zur Herabsetzung der erforderlichen Keimbildungsenthalpie gegenüber der homogenen Kristallisation. Diese Reduktion wird durch den Heterogenitätsfaktor Φ beschrieben, der definitionsgemäß nach Gl. 2.2 einen Wert zwischen 0 und 1 annimmt und abhängig von der Größe des Randwinkels θ ist.

$$\Phi = \frac{(2+\cos(\theta))(1-\cos(\theta))^2}{4} \tag{2.2}$$

$$\Delta G_{het} = \Phi \cdot \Delta G_{hom} \tag{2.3}$$

Die Grenzfälle dieser Betrachtung sind in Abb. 2.2 dargestellt.



$\theta = 0°$	$\theta = 90°$	$\theta = 180°$
$\Phi = 0$	$\Phi = 0{,}5$	$\Phi = 1$
$\Delta G_{het} = 0$	$\Delta G_{het} = 0{,}5\ \Delta G_{hom}$	$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom}$

Abb. 2.2 Grenzfälle der heterogenen Kristallisation

Stellt sich ein Randwinkel θ von 180° ein, so entspricht dies einer vollständigen Nichtbenetzbarkeit. Hierdurch kommt es nicht zur Interaktion zwischen der Feststoffoberfläche und dem Keim und so zu keiner Reduktion der Keimbildungsenthalpie (homogene Kristallisation).

Der Ansatz von Volmer setzt eine energetisch homogene sowie planare Oberfläche voraus. Reale Wärmeübertragerflächen besitzen jedoch eine heterogene Topographie, welche sich in einer Oberflächenzerklüftung sowie einer heterogenen Energieverteilung zeigt.

Franke [45] schlägt für die Berechnung der heterogenen Keimbildungsrate J_{het} folgenden Ansatz vor:

$$J_{het} = \frac{3}{2} D_{AB} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{7}{3}} \sqrt{\frac{\Phi \cdot \gamma_{12}}{k \cdot T}} \cdot V_m \exp\left[-\Phi \cdot \frac{16\pi}{3} \cdot V_m^{\,2} \left(\frac{\gamma_{12}}{k \cdot T}\right)^{3} \cdot \frac{1}{\upsilon \cdot \ln(S)^2}\right] \tag{2.4}$$

Angerhöfer [4] beschreibt den Einfluss der Rauheit bzw. der Zerklüftung der Oberflächen durch einen Vorfaktor z_{het}, der die Anzahl der artfremden Fehlstellen wiedergeben soll:

$$J_{het}^{\,*} = z_{het} \cdot J_{het} \tag{2.5}$$

Die dargestellten Zusammenhänge zwischen homogener und heterogener Kristallisation werden selten zur Vorausberechnung der Kristallisation genutzt, da zu viele Parameter messtechnisch nicht erfassbar und so meist nur Voraussagen für zu erwartende Größenordnungen [97] zulässig sind. Combes [27] hat versucht, anhand von Messdaten zur Induktionsphase der Kristallisation die Grenzflächenspannung der heterogenen Kristallisation nach Nielsen [115] abzuschätzen und basierend darauf den Kontaktwinkel zwischen Keim und Oberfläche zu berechnen. Dieses Verfahren ist jedoch aufgrund der getroffenen Vereinfachungen ebenso unsicher wie eine Analogiebetrachtung zwischen Keim und Tropfen.

2.1.2 Kristallwachstum

Erreicht ein Keim die erforderliche Mindestkeimgröße nach Gl. 2.1, so kann aus ihm ein Kristall wachsen. Das Wachstum erfolgt durch den Einbau von Ionen oder Molekülen aus der übersättigten Lösung in das Kristallgitter, wobei der Wachstumsprozess in zwei [45] Teilschritte untergliedert werden kann.

- Transport der Moleküle bzw. Ionen aus der Lösung an die Phasengrenze
- Einbau der Moleküle bzw. Ionen in das Kristallgitter

Da die Gesamtgeschwindigkeit der Kristallisation vom langsamsten Teilschritt abhängt, wird zwischen diffusions- und einbaulimitierten Wachstum unterschieden [45, 139]. Zusätzlich kann es zu einer Wachstumsgeschwindigkeitsverteilung auf dem gebildeten Keim kommen. Hierbei bieten einige Seitenflächen günstigere Wachstumsbedingungen als andere, wodurch die Gestalt des Kristalls (Habitus) entsteht.

Die Geschwindigkeit der Kristallisation wird immer von der jeweils vorherrschenden Übersättigung bestimmt, welche meist mittels eines Sättigungsindizes quantifiziert wird. Es existieren verschiedene Formen der Berechnung dieser Übersättigung (siehe hierzu [6, 139]). Dabei wird meist die Konzentration der betrachteten Ionen mit der Gleichgewichtskonzentration in Verbindung gebracht. Der hier verwendete Sättigungsindex SI ist vom Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt K [121] bezogen auf die verwendete Lösung abhängig.

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) \tag{2.6}$$

Diese Sättigung ist neben der Hydratform (Abb. 2.3, links) abhängig von der Gesamtionenkonzentration im System [126]. Die Berechnung eines solchen Systems kann mit Hilfe computergestützter Programme zur Löslichkeitsberechnung erfolgen (z.B. Phreeqc [121]), und ist in Abb. 2.3 (rechts) für das System $CaSO_4$ in Verbindung mit NaCl dargestellt.

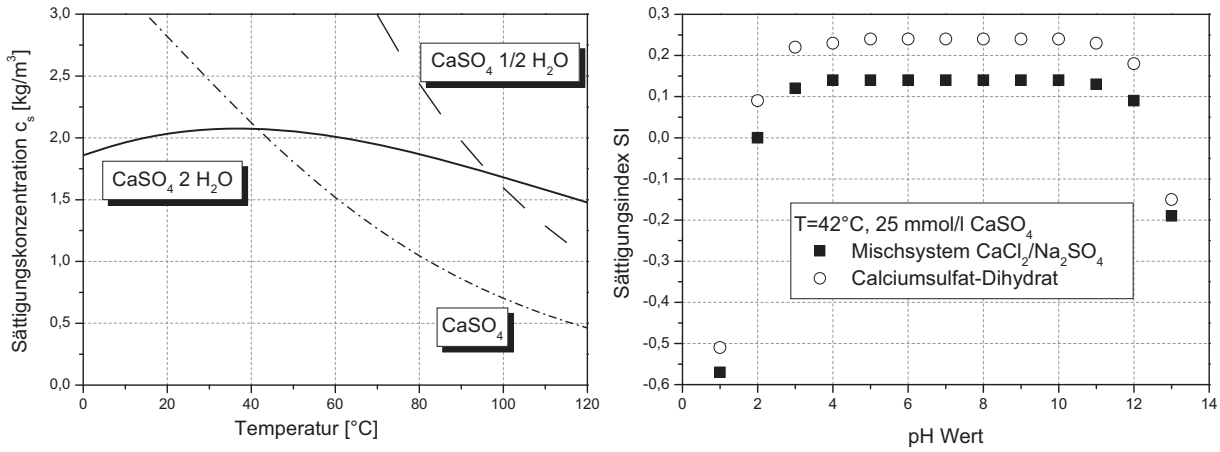


Abb. 2.3 Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsgleichgewichts von Calciumsulfat in Wasser (links) nach Lammers [87] und mittels Phreeqc [121] berechneter Sättigungsindex eines Mischsystems als Funktion des pH-Wertes (rechts)

Das System Calciumsulfat unterscheidet drei Hydratformen und mehrere Zwischenstufen. Es kann, abhängig von den äußeren Bedingungen, sowohl in einer Dihydrat- als auch in einer Hemihydratkonfiguration auskristallisieren. Der für diese Arbeit wichtige Umwandlungsschritt vom Dihydrat- zum Hemihydratsystem setzt bei etwa 107°C ein, wie in Abb. 2.4 zu erkennen ist [89].

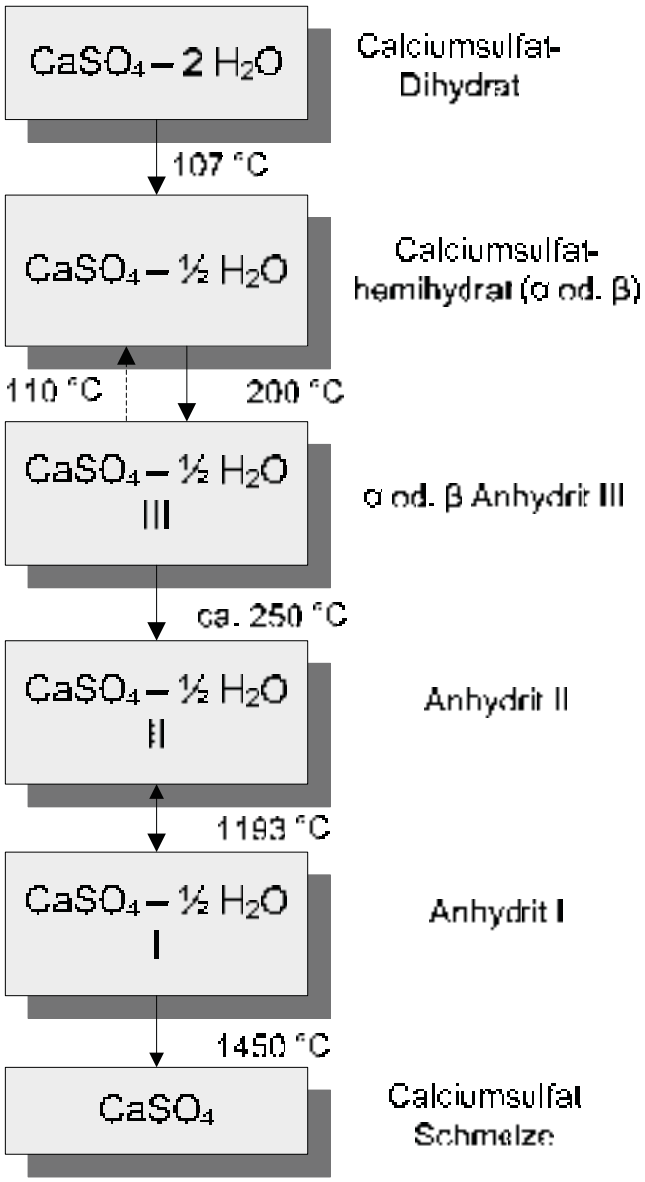


Abb. 2.4 Umwandlungsreaktionen von Calciumsulfat

2.2 Grundlagen des Foulings

Die Bildung eines unerwünschten Belages auf einer technisch genutzten Fläche wird als Fouling bezeichnet. Je nach zu Grunde liegendem Ablagerungsmechanismus wird zwischen fünf Gruppen unterschieden [18, 35]:

Kristallisationsfouling

Das Kristallisationsfouling beschreibt die Ablagerung von Salzen durch Überschreiten der kritischen Löslichkeitsgrenze. Dies kann durch Verdampfen der Trägerflüssigkeit, Erwärmen von Lösungen mit invers löslichen Salzen (wie $CaSO_4$ oder $CaCO_3$), Kühlen von Lösungen nicht invers löslicher Salze oder anderen Beeinträchtigungen des Löslichkeitsgleichgewichtes geschehen.

Partikelfouling

Partikelfouling entsteht durch den diffusiven Transport kleinster Teilchen wie Sand, Eisenoxid oder Schlamm sowie durch Sedimentation großer Partikel aufgrund der Schwerkraft auf wärmeübertragenden Flächen.

Reaktionsfouling

Ablagerungen aufgrund einer chemischen Reaktion an einer Oberfläche werden als Reaktionsfouling bezeichnet, wobei es zu keiner Reaktion des Materials mit anderen Komponenten kommt.

Korrosionsfouling

Korrosionsfouling beschreibt die Bildung einer Oxidschicht auf der wärmeübertragenden Fläche, die weniger durch die Verschlechterung der Wärmeleitung als durch die Veränderung der Oberfläche problematisch ist. Hierdurch können andere Foulingmechanismen begünstigt werden.

Biofouling

Die Belagbildung durch Mikro- oder Makroorganismen an Oberflächen wird als Biofouling bezeichnet.

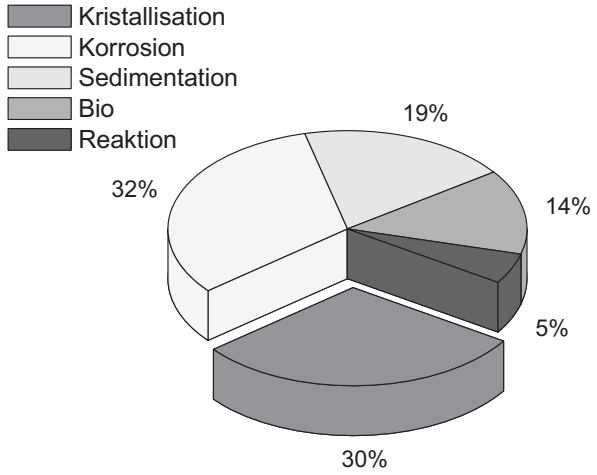


Abb. 2.5 Häufigkeit der verschiedenen Foulingmechanismen nach Steinhagen et al. [148]

Eine Befragung durch Steinhagen et al. [148] von etwa 1000 neuseeländischen Firmen resultiert in einer prozentualen Aufteilung der unterschiedlichen Foulingmechanismen, wie in Abb. 2.5 dargestellt. Hierbei sind die ursprünglich getrennt aufgeführten Teile des Kristallisations- und Erstarrungsfoulings zusammengefasst. Allein das in dieser Arbeit untersuchte Kristallisationsfouling ist für 30% aller Belagbildungsprobleme ursächlich. Häufig werden Mischformen verschiedener Mechanismen beobachtet, durch deren Interaktion entweder Fouling verstärkt auftritt (Korrosionsfouling) oder die Schichteigenschaften verändert werden [106].

Alle hier aufgeführten Foulingmechanismen führen zu erhöhten Investitionen wie auch Betriebskosten. Die Gesamtkosten ergeben sich nach Müller-Steinhagen [105] aus den Teilbereichen:

- Investitionen — Überdimensionierung der wärmeübertragenden Fläche, erhöhter Platzbedarf, Transport- und Installationskosten, dazu Antifoulingkosten wie Online-Reinigung, Konditionierungsanlagen oder CIP-Ausstattung
- Energiekosten — elektrische Energie oder Dampfenergie
- Instandhaltungskosten — Reinigungskosten und Chemikalien
- Produktionsverlust — Abschalten der Anlage, Reinigungszyklen, verminderte Produktivität

Der Anteil an Produktionsverlusten ist zum Teil schwer bestimmbar und muss grob abgeschätzt werden. Foulingkosten sind von mehren Autoren [47, 151] benannt worden und ergeben bezogen auf das jeweilige Land die in Tab. 2.1 dargestellten Kosten.

Tab. 2.1 Durch Fouling verursachte Kosten

Land	Anteil [%]	Autor und Jahr	Summe in Milliarden p.a.
USA	0,1 – 0,31 GDP	Garrett- Price [47] 1982	8,1 US$ (GDP 1982), 34,6 US$ (BIP 2007, 0,25%) [69, 113]
China	0,17 GDP	Xu [168] 2006	4,7 US$ (GDP 2006), 5,53 US$ (GDP 2007) [69]
Großbritannien	0,25 - 0,32 GDP	Thackery [151] 1978	0,8 US$ (GDP 1978), 6,9 US$ (BIP 2007, 0,25%) [69, 113]
Frankreich	0,15 BIP	Chaudagne [26] 1990	1,525 US$ (BIP 1990), 3,89 US$ (BIP 2007) [69, 113]
Neuseeland	0,07 - 0,1 GDP	Steinhagen [148] 1988	0,046 US$ (GDP 1988), 0,13 US$ (BIP 2007, 0,1%) [69, 113]
Deutschland	Geschätzt 0,25 BIP		8,3 US$ od. 6,06 € (BIP 2007) [146]

Die abgebildeten Kosten sind auf Umfragen oder statistischen Zahlen basierende Einschätzungen der jeweiligen Autoren. Im Mittel betragen die Foulingkosten in Industriestaaten 0,25% des BIP's. Die Kosten zeigen das vorhandene Optimierungspotential bezüglich einer Foulingreduktion auf. Bei apparativer Einflussnahme im Bereich der Oberflächenmodifikation können Produktionsverluste sowie Energie- und Instandhaltungskosten durch eine Foulingminderung reduziert werden, während die Kapitalkosten aufgrund der Zusatzinvestitionen ansteigen.