

1 Einleitung

In industriellen Prozessen treten häufig Ablagerungen an wärmeübertragenden Flächen auf, die auch als Fouling bezeichnet werden. Fouling führt zu einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs und bewirkt einen Anstieg des Druckverlustes des Wärmeübertragers infolge verkrustungsbedingter Verminderung des Strömungsquerschnitts [1, 2]. Aufgrund bewusster Überdimensionierung der Wärmeübertragungsflächen und Pumpen verursacht Fouling höhere Investitions-, Energie- und Wartungskosten. Pilavachi [3] bezifferte im Jahr 1992 die in der Europäischen Union durch Fouling verursachten Kosten auf 10 Milliarden ECU. Für die Bundesrepublik Deutschland schätzt Müller-Steinhagen [4] die durch Fouling entstehenden Kosten auf etwa 3,3 Milliarden € pro Jahr. Diese Zahlen machen deutlich, welche Einsparungen durch effektive Strategien zur Foulingverminderung erzielt werden können. Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz foulingmindernder Maßnahmen ist das Verständnis der beim Foulingprozess ablaufenden Mechanismen sowie die Kenntnis der Einflussfaktoren.

Fouling ist kein neues Problem. Bereits die alten Römer stellten vor 1900 Jahren Calciumcarbonatablagerungen in ihren Aquädukten und Leitungen fest [5]. Wissenschaftlich wird das Foulingphänomen jedoch erst seit 1945 verstärkt untersucht [6]. Seitdem sind zahlreiche Studien zum Foulingvorgang in Gas- und Flüssigkeitsströmungen durchgeführt worden.

Eine häufige Ursache für die Ausbildung von Foulingschichten ist die Kristallisation von Salzen. Das Kristallisationsfouling wird vornehmlich durch die sogenannten Härtebildner, Calcium- und Magnesiumsalze, ausgelöst, die eine inverse Löslichkeit aufweisen. Durch die höhere Temperatur in der Nähe der wärmeübertragenden Fläche kommt es zu einer Übersättigung und damit zu einem Auskristallisieren der Salze. Dieser Vorgang wird durch eine Vielzahl von Parametern wie Fluideigenschaften, Oberflächencharakteristik der Wärmeübertragungsfläche und Betriebsbedingungen beeinflusst. In vielen Forschungsarbeiten wurden diese Parameter in Systemen mit nur einem gelösten Salz untersucht. In der Praxis bestehen die Lösungen jedoch meistens aus mehreren Komponenten. Die Foulingproblematik von Mehrkomponentensystemen wurde bislang fast nur für Meerwasser betrachtet [7, 8, 9]. Systematische Studien über das Foulingproblem von Mehrkomponentenlösungen definierter Zusammensetzung werden in der Literatur nur wenige gefunden, wobei sich nur eine geringe Zahl mit dem Foulingverhalten von Gemischen aus Calcium- und Magnesiumsalzen beschäftigen.

Peters et al. [10] führten Versuche zur Fällungskristallisation aus einer Calciumcarbonat/Magnesiumhydroxid-Lösung durch. Dabei bestimmten sie insbesondere die Wachstums- und Keimbildungsrate für verschiedene experimentelle Bedingungen.

Bramson et al. [11] untersuchten qualitativ Calciumcarbonat/Calciumsulfat Mischkristalle. Helalizadeh [12, 13] betrachtete das Foulingverhalten des Mischsystems $\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$ auf wärmeübertragenden Flächen bei konvektiver Wärmeübertragung und unterkühltem Sieden bei Lösungstemperaturen zwischen 60°C und 90°C .

Zahlreiche Fällungsuntersuchungen von Sudmalis et al. [14], Chong et al. [15] sowie Sheikoleslami [16] mit dem System $\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$ zeigten, dass thermodynamische und kinetische Daten der reinen Salze nicht auf das Mischsystem angewendet werden können. Zudem wurde auch ein Einfluss auf die Kristallstruktur festgestellt.

Die mit Mehrkomponentensystemen durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass das Foulingverhalten der Einkomponentensysteme nicht auf Mehrkomponentensysteme übertragen werden kann. Da bislang nur sehr wenige Arbeiten über Mischsysteme existieren, ist der Foulingprozess in derartigen Systemen noch nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit das Kristallisationsfouling auf wärmeübertragenden Flächen in Mehrkomponentensystemen untersucht. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag dabei auf dem Foulingverhalten des wässrigen Zweikomponentensystems $\text{CaSO}_4/\text{CaCO}_3$, wobei insbesondere der Einfluss der Salzzusammensetzung sowie des pH-Wertes betrachtet wurde. Zusätzlich wurde das Foulingverhalten dieses Stoffsystems bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen wie Strömungsgeschwindigkeit und Oberflächentemperatur untersucht. Der Einsatz unterschiedlicher Werkstoffe zeigte den Einfluss des Oberflächenmaterials auf die Verkrustungsneigung.

Gerade bei Mehrkomponentensystemen ist die Schichtzusammensetzung und die Schichtstruktur bedeutend für den Abtrag der Foulingschicht während des Foulingprozesses. Diese Parameter wurden durch Porositätsmessungen, Elektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Aufschluss über die Schichtfestigkeit wurde durch Verschleißuntersuchungen gewonnen.

Da Foulingschichten neben Calciumsulfat und Calciumcarbonat häufig auch aus Magnesiumhydroxid bestehen, wurde das Foulingverhalten der Stoffsysteme $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaSO}_4$ sowie $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ in Batch-Versuchen untersucht. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag auf dem Einfluss unterschiedlicher Lösungszusammensetzungen auf den Verkrustungsprozess.

2 Stand des Wissens

2.1 Kristallisation

Zum Verständnis des Kristallisationsfoulings sind Kenntnisse über den Kristallisationsvorgang erforderlich. Voraussetzung für das Entstehen von kristallinem Feststoff aus einer Flüssigkeit ist das Vorliegen eines übersättigten oder unterkühlten Zustandes. Grundsätzlich setzt sich die Kristallisation aus einer Keimbildungs- und einer Kristallwachstumsphase zusammen.

2.1.1 Keimbildung

Für die Entwicklung von Kristallen ist das Entstehen von Kristallkeimen notwendig. Die Keimbildung kann durch unterschiedliche Mechanismen gemäß Abb. 1 erfolgen.

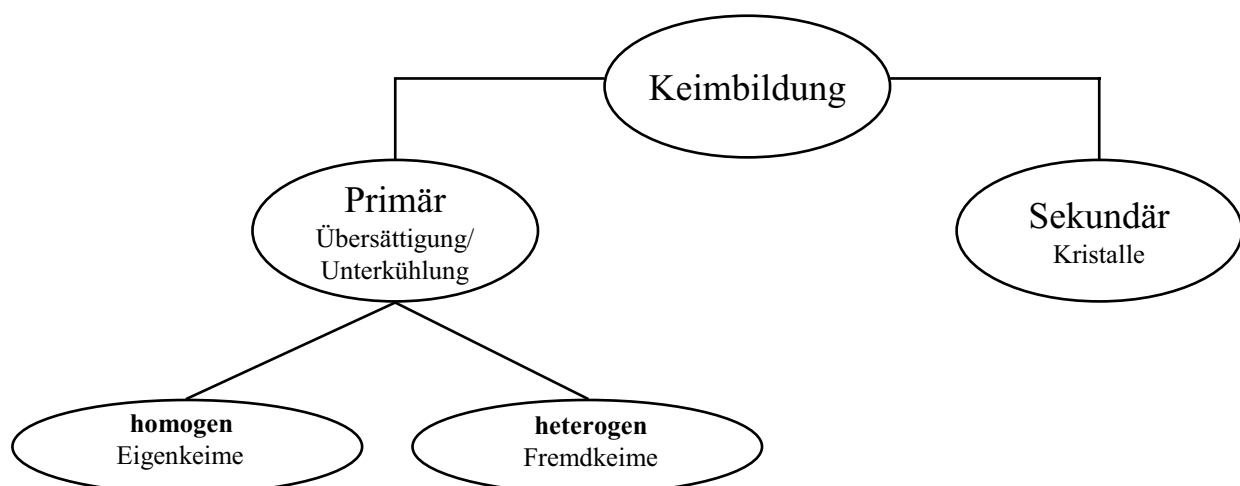


Abb. 1: Mechanismen der Keimbildung

Allgemein wird zwischen primärer und sekundärer Keimbildung unterschieden. Bei der primären Keimbildung entstehen Keime allein aufgrund der Übersättigung der Lösung, während bei der sekundären Keimbildung Kristalle als Keimstellen dienen. Die primäre Keimbildung wird in die homogene und die heterogene Keimbildung unterteilt.

Bei der homogenen Keimbildung entstehen die Keime spontan aus der übersättigten Lösung. Der genaue Prozess der homogenen Keimbildung ist noch unbekannt [17]. Es wird jedoch vermutet, dass winzige Molekülcluster gebildet werden, die bei Erreichen einer kritischen Größe zu Keimen werden.

Die heterogene Keimbildung wird durch eine artfremde Phase beschleunigt. Da beim Verkrustungsprozess die Keimbildung insbesondere an einer artfremden Phase stattfindet, nämlich der Wärmeübertragungsfläche, ist für das Kristallisationsfouling vor allem die heterogene Keimbildung von Bedeutung.

2.1.2 Kristallwachstum

Das Wachstum eines Kristalls in einer übersättigten Lösung lässt sich nach Matz [18] in vier Teilabschnitte gliedern:

1. Transport der Ionen aus der Kernströmung in die unmittelbare Umgebung der Kristalloberfläche durch Konvektion
2. Adsorption der Ionen an der die Kristalloberfläche umgebenden Grenzschicht
3. Transport der Ionen auf der Kristalloberfläche zur Wachstumsfront
4. Einbau der Ionen in das Kristallgitter

Die einzelnen Flächen eines Kristalls weisen trotz gleicher Umgebungsbedingungen unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten auf. Hierdurch bildet sich eine bestimmte Gestalt, die sogenannte Tracht, aus. Die Tracht eines Kristalls hängt von verschiedenen Einflussgrößen wie Temperatur, Übersättigung, Druck, Viskosität und pH-Wert der Lösung ab [19]. Zudem haben Verunreinigungen bzw. Additive einen entscheidenden Einfluss.

Eine Möglichkeit zur Beschreibung des Kristallwachstums besteht darin, den Einbau der Ionen an der Kristalloberfläche, der sogenannten Reaktionsfront, zu beschreiben. Ein solches Reaktionsgesetz für die Kristallisation wurde von Matz [18] vorgeschlagen.

2.2 Stoffeigenschaften von Salzen mit inverser Löslichkeit

2.2.1 Calciumsulfat

Calciumsulfat ist eines der verbreitetsten Mineralien. Es tritt in fünf verschiedenen Kristallmodifikationen auf. Die Benennung der einzelnen Kristallmodifikationen erfolgt nach der Zahl der in das Kristallgitter eingebauten Wassermoleküle. Neben den beiden wasserhaltigen Modifikationen Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) und Calciumsulfat-Hemihydrat (ζ - und η -Hemihydrat) unterscheidet man die drei wasserfreien Modifikationen Anhydrit I, Anhydrit II und Anhydrit III. Die Ausbildung sowie die Stabilität der einzelnen Modifikationen ist stark temperaturabhängig.

Bis etwa 110°C fällt im Regelfall zuerst Gips aus, da die Bildungsarbeit für diese Kristallmodifikation am geringsten ist. Erst oberhalb dieser Temperatur bildet sich Hemihydrat.

Calciumsulfat-Dihydrat ist unter 42 °C stabil, Anhydrit II hingegen im Temperaturbereich von 42 °C bis 1180 °C. Die Umwandlung von Dihydrat in Anhydrit und umgekehrt ist jedoch stark gehemmt und benötigt sehr lange Zeit. Nur hierdurch ist es möglich, dass sich beim Erwärmen von Dihydrat die metastabilen Modifikationen Hemihydrat und Anhydrit III bilden können [20]. Ausbildung und Umwandlung der einzelnen Phasen werden neben der Temperatur und dem Druck auch durch das umgebende Medium sowie durch Zusatzstoffe bestimmt [21]. Nach Partridge et al. [22] erfolgt die Umwandlung von Gips in Hemihydrat in wässriger Lösung erst bei 98 °C. Hemihydrat ist metastabil im Bereich von 90 °C bis 130°C. Anhydrit I bildet sich nur oberhalb von 1180 ° und ist somit technisch nicht bedeutend.

Die einzelnen Kristallmodifikationen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Gitterstruktur sowie in ihren physikalischen Eigenschaften. In Abb. 2 sind die Löslichkeitskurven für verschiedene Modifikationen aufgetragen, wobei die drei Anhydritphasen nicht näher unterschieden werden.

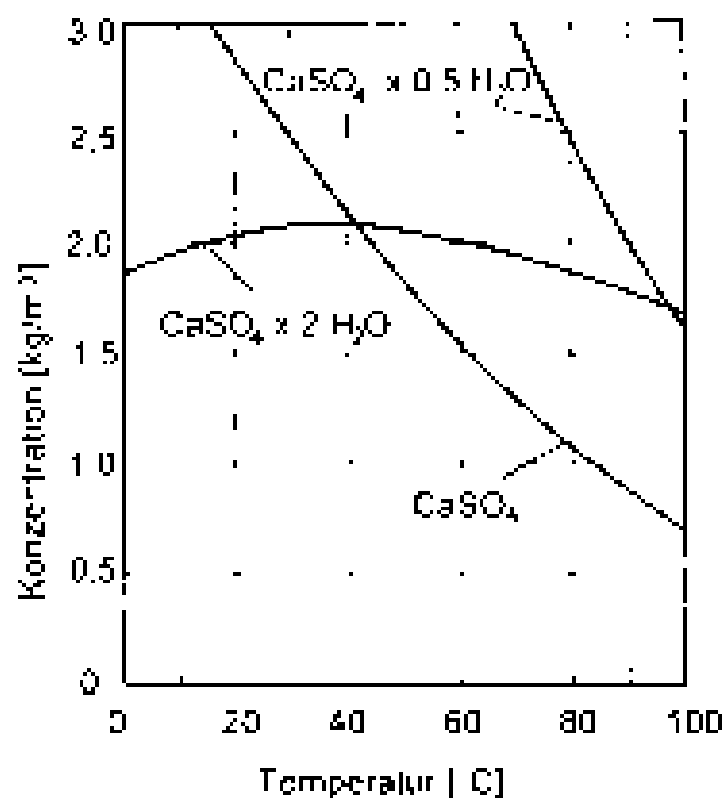


Abb. 2: Löslichkeitsgleichgewichte von Calciumsulfat in Wasser [23]