



Lukas Schnöing (Autor)

Alterungseffekte in proteinhaltigen Foulingschichten



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8658>

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

Das erste Kapitel leitet das Thema dieser Forschungsarbeit ein und fokussiert auf die Bedeutung von Alterung im Kontext der verfahrenstechnischen Verarbeitung von Lebensmitteln. Weiterhin wird der Aufbau dieser Arbeit vorgestellt, der auf die experimentelle Untersuchung und der Identifikation von Alterungseffekten in proteinhaltigen Foulingschichten abzielt.

1.1 Einordnung des Themas

Viele Lebensmittelprodukte werden in Anlagen verarbeitet, in denen die thermische Behandlung eine bevorzugte Methode ist, um eine Haltbarmachung zu realisieren oder die Struktur und/oder den Geschmack der Lebensmittel zu beeinflussen. In diesen Anlagen werden dafür häufig Wärmeübertrager eingesetzt. Zumeist bestehen die zu verarbeitenden Produkte aus thermisch empfindlichen Komponenten, die bei thermischer Beanspruchung strukturelle Veränderungen erfahren. Dieser Effekt kann zu schwerwiegenden Verunreinigungsproblemen führen, z.B. durch die unerwünschte Ablagerung von Proteinen auf den Wärmeübertrageroberflächen. Ein klassisches Beispiel bei der Verarbeitung von Lebensmitteln ist die Pasteurisierung und Sterilisation von Milch. Die dafür erforderlichen Pasteurisations- und Sterilisationstemperaturen überschreiten die Denaturierungstemperatur von Proteinen. In der Folge erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Ablagerungen (Changani et al., 1997; Visser und Jeurnink, 1997), den sogenannten Foulingschichten, welche regelmäßig von produktberührenden Anlagenteilen entfernt werden müssen (Wilson, 2005).

Die unerwünschte Bildung von Foulingschichten geht mit einer materiellen Umwandlung einher, bei der sich die Ablagerungen in eine andere, meist festere, Form verändern (Wilson et al., 2009). Dieser Prozess wird als Alterung bezeichnet und beschreibt die fortschreitende materielle Veränderung. In proteinhaltigen Foulingschichten variiert beispielsweise die Struktur der Proteine oder es kommt zu einer Reaktion mit weiteren Bestandteilen in der Foulingschicht. Je nach Temperatur und Zeit fallen solche Umwandlungen unterschiedlich stark aus, sodass beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit und die mechanische Festigkeit deutlich vom ursprünglichen Wert abweichen können. Mit der Veränderung der mechanischen Festigkeit wird auch die Reinigbarkeit solcher Schichten komplizierter. Durch den komplexen Zusammenhang ist die genaue Vorhersage der thermohydraulischen Effizienz (THE) von Wärmeübertragern sowie einer optimalen Reinigungsstrategie erschwert (Fryer und Belmar-Beiny, 1991). Die Herausforderung der Vorhersage steht vor allem in Zusammenhang mit der temperatur- und zeitabhängigen Variabilität der thermischen und mechanischen Eigenschaften sowie den lokalen Unterschieden im Inneren der Foulingschichten. Ursächlich ist, dass sich auf wärmeübertragenden Oberflächen, ausgehend von der heißen Wand, ein Temperaturgradient im Inneren der Ablagerungen ausbildet. Dieser Verlauf wird in proteinhaltigen Foulingschichten von der temperaturabhängigen Struktur von Proteinen mitbestimmt (Wit, 2009) und lässt graduelle Eigenschaftsunterschiede entlang des Querschnitts der Foulingschichten erwarten. Jedoch ist die zeitliche Abhängigkeit der temperaturinduzierten Veränderungen zurzeit noch unbekannt. Diese Einschränkung steht mit der schwierigen experimentellen Zugänglichkeit von Alterungseffekten und deren systematische Analyse in Zusammenhang.

In der vorliegenden Arbeit wird der bisherige Kenntnisstand über die Alterung von Molkenprotein-basierten Foulingschichten evaluiert und eine neuartige sequenzielle Betrachtungsweise von Alterungseffekten erarbeitet. Darüber hinaus werden Methoden vorgestellt, mit Hilfe derer morphologische, thermische und mechanische Eigenschaften von proteinhaltigen Foulingschichten untersucht werden können. Die identifizierten temperatur- und zeitabhängigen Effekte eröffnen Möglichkeiten einer verbesserten Prozessführung und der Entwicklung optimierter Reinigungsstrategien von produktberührenden Anlagenteilen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die Alterung von Foulingschichten wird in der Fachliteratur im Kontext der 5×5 Matrix des Foulings nach Epstein (2007) als eines der Themen betrachtet, deren Mechanismen nur wenig verstanden sind (Ishiyama et al., 2009). Basierend auf den dargelegten theoretischen Grundlagen zum Proteinfouling auf wärmeübertragenden Oberflächen und dem bisherigen Wissen über alternde Foulingschichten, wird im Rahmen der Konzeptionierung eine neuartige Klassifizierung verschiedener Teilaspekte der Alterung vorgestellt. In dieser Klassifizierung werden Alterungseffekte definiert und chronologisch eingeordnet. Im Hinblick auf die Alterung proteinhaltiger Foulingschichten werden die Definition der graduellen Alterung entlang des Querschnitts von proteinhaltigen Foulingschichten sowie die parametrisierte Quantifizierbarkeit der Alterung erarbeitet. Die Relevanz der Temperatur innerhalb von Foulingschichten wird erörtert und die Bedeutung der Wärmeleitfähigkeit sowie der Festigkeit erklärt.

In Zusammenhang mit der apparativen und experimentellen Herangehensweise werden geeignete Molkenprotein-basierte Stoffsysteme aufgezeigt, anhand derer die Alterungseffekte proteinhaltiger Foulingschichten analysiert werden. Hervorzuheben ist der eigens dafür entwickelte laminar betriebene Strömungskanal. Mit dessen Hilfe können reale, heterogene Fouling-schichten bei konstanter Wärmestromdichte und konstanter, geringer strömungsinduzierter Scherkraft erzeugt werden. Weiterhin werden zwei zusätzliche Methoden zur Herstellung von realen, heterogenen Foulingschichten unter scherarmen Bedingungen und bei fluidischer Beheizung vorgestellt. Die erhaltenen Foulingschichten werden hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften charakterisiert. Auch eine Methode zur Produktion homogener Modellfoulingschichten wird präsentiert. Die Eigenschaften der Modellfoulingschichten lassen sich direkt auf eine innere Temperatur beziehen. Darüber hinaus werden die Messsysteme und Analysemethoden zur Bestimmung der Festigkeit heterogener und homogener Foulingschichten ebenfalls als Teil der apparativen und experimentellen Herangehensweise detailliert beschrieben.

Diese Arbeit widmet sich den Teilaspekten der Alterung proteinhaltiger Foulingschichten und identifiziert und beschreibt die damit einhergehenden Effekte. Demgemäß werden die morphologische, thermische und mechanische Alterung thematisiert. Zunächst werden die Auswirkungen des Temperatureinflusses auf die Morphologie von Foulingschichten untersucht. Daraufhin wird die temperaturabhängige und zeitliche Veränderung der thermischen Eigenschaften beschrieben. Damit einhergehend werden auch reaktionskinetische Betrachtungen basierend auf bereits bestehenden Alterungsmodellen angestellt und kritische Temperaturen erkannt. Im Kontext festigkeitsbezogener Merkmale werden mittels unterschiedlicher Messgeräte die Scher- und Druckfestigkeit von Fouling- und Modellfoulingschichten bestimmt und Mechanismen der Verfestigung sichtbar gemacht. Dabei wird die graduelle Veränderung der mechanischen Eigenschaften realer heterogener Foulingschichten hervorgehoben. Insbesondere anhand der Modellfoulingschichten wird ein vornehmlicher Temperatureinfluss auf die Verfestigung offensichtlich. Abschließend zeigen holistische Überlegungen die Potentiale dieser Arbeit für weiterführende Untersuchungen. Dazu wird die Beeinflussung der Alterungsrate durch zusätzliche, im Prozessfluid enthaltene, Inhaltsstoffe sowie die Art der Betriebsweise von Wärmeübertragern diskutiert. Außerdem wird die graduelle Alterung unter reinigungsspezifischen Fragestellungen erörtert.

2

Stand des Wissens

Das vorliegende Kapitel erklärt die Mechanismen und Phasen des Foulings und geht auf die möglichen Bestandteile von Foulingschichten ein. Diese Foulingschichten entstehen insbesondere auf wärmeübertragenden Oberflächen und werden mit Hilfe des Foulingwiderstands und der Foulingkurven beschrieben. Neben den Besonderheiten des Milch- und Proteinfoulings werden die chemischen Vorgänge, die bei derartigen Foulingschichten auftreten können, verdeutlicht. Darauf aufbauend nimmt das Kapitel Bezug zu reinigungsrelevanten Eigenschaften innerhalb von Foulingschichten, um auch in diesem Kontext die Bedeutung der Alterung zu adressieren. Als Hauptgegenstand dieser Arbeit werden weiterhin die bislang bekannten Aspekte der Alterung vorgestellt. Dabei liegt der Fokus auf der graduellen Änderung der Ablageungseigenschaften hin zur Wand sowie dem Einfluss der Zeit. Ebenso werden bestehende Modellansätze zur Beschreibung alternder Foulingschichten erklärt.

2.1 Fouling auf wärmeübertragenden Oberflächen

Die unerwünschte Belagbildung, das Fouling, ist ein komplexer Prozess, an dem verschiedene Mechanismen und Phasen beteiligt sind. Die mit der Oberfläche in Kontakt stehenden Fluide, mit ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, stehen in Zusammenhang mit den Eigenschaften der Heizfläche, der Konstruktion von Wärmeübertragern, der Art der Wärmeübertragung und den Betriebsbedingungen und wechselwirken mit der Foulingschicht. Neben der Wirtschaftlichkeit der Prozessführung gewinnt das Fouling in der Lebensmittelverarbeitertechnik besondere Relevanz, da hohe Standards an die Sauberkeit und Qualität produktberührender Oberflächen und an das Produkt selbst gestellt werden.

2.1.1 Mechanismen und Phasen des Foulings

Der Prozess des Foulings kann in fünf Arten eingeteilt werden (Epstein, 2007). Diese werden in Abhängigkeit ihrer physikalischen oder chemischen Mechanismen wie folgt unterteilt: Kristallisationsfouling, chemisches Reaktionsfouling, Partikelfouling, Biofouling und Korrosionsfouling. Letzteres kann im Rahmen der Lebensmittelverarbeitung bzw. des Lebensmittel foulings in der Regel vernachlässigt werden (Schnöing et al., 2020a). Unter Kristallisationsfouling ist das Auskristallisieren von gelösten Salzen oder das Anfrieren von reinen Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen an Oberflächen zu verstehen. Chemisches Reaktionsfouling ist die allgemeine Klassifizierung von Ablagerungen, welche innerhalb des Wärmeübertragungssystems, ausgehend von molekularen Vorstufen, durch molekulare Umwandlung entstehen. Das Partikelfouling (auch partikuläres Fouling genannt), beschreibt die Anhaftung von suspendierten inerten Partikeln aus der fluiden Phase an der Oberfläche. In der Lebensmittelverarbeitertechnik tritt diese Art von Fouling durch Ablagerung von partikulären Substanzen auf, die aus einer Reaktion in der Bulkphase stammen. Dies können zum Beispiel agglomerierte Proteine (Sadeghinezhad et al., 2013) oder kristallisierte Salze (Rosmaninho et al., 2007) sein. Biofouling ist in Bezug auf Lebensmittel fouling definiert als die unerwünschte Ablagerung von biologischen Materialien, wie z. B. native Proteine oder Mikroorganismen und Biofilme (Schnöing et al., 2020a). Die bei der thermischen Behandlung von Lebensmitteln entstehenden Foulingschichten können aus verschiedenen Bestandteilen bestehen (Kessler, 2006), wie Abbildung 2-1 illustriert.

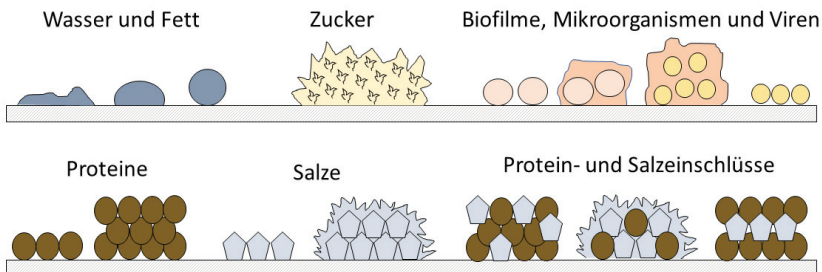


Abbildung 2-1 Ablagerungen, die bei der thermischen Behandlung von Lebensmitteln entstehen (modifiziert nach Kessler (2006)).

In der Lebensmittelverarbeitung treten vornehmlich mineralische und organische Ablagerungen auf, deren tatsächlicher Foulingmechanismus meist nicht gleich offensichtlich ist (Schnöing et al., 2020a). Zum Beispiel können vorangegangene Reaktionen beim Kristallisationsfouling oder dem Biofouling zu Partikel-assoziiertem Fouling führen und damit dem partikulären Fouling zugeordnet werden. Auch eine Zuordnung zum chemischen Reaktionsfouling ist nicht immer eindeutig, denn die Bestandteile in der Foulingschicht können sich von dem sich ablagernden Stoff unterscheiden (Watkinson und Wilson, 1997). So ist beispielsweise die Art des sich ablagernden Stoffs bei Polymerisationsreaktionen (Polymerfouling vs. Polymerisationsfouling) schwer zu identifizieren (Hohlen et al., 2020a; Hohlen et al., 2020b)

Der Gesamtprozess des Foulings besteht aus einer Reihe von verschiedenen Mechanismen (Epstein, 2007), die eine Bulk-, Induktions-, Fouling- und Alterungsreaktion sowie die Diffusion umfassen (Sandu und Lund, 1985). Nach zeitlichen Gesichtspunkten können diese Mechanismen in fünf Teilprozesse (Epstein, 2007) wie folgt zusammengefasst werden:

- Initiierung: Induktion, Nukleation, Inkubation und Oberflächenkonditionierung
- Transport: Diffusion und Stoffaustausch
- Anhaftung: Adhäsion oder Bindung, Verkleben oder Versintern, Kristallisation, Polymerisation
- Abtrag: Erosion oder Wieder-Mitreißen, Abplatzen oder Abblättern, Ablösung, Auflösung
- Alterung: Veränderung der Struktur von Foulingschichten, chemische Zersetzung

Die Teilprozesse können sich in einem verfahrenstechnischen Prozess zeitlich überlagern, wie z. B. die Anhaftung bei gleichzeitigem Abtrag. Ebenso kann eine Alterung von Foulingschichten während der Anhaftung auf den Wärmeübertragungsoberflächen stattfinden. Die zeitliche Betrachtung der verschiedenen Teilprozesse erfolgt anhand der Foulingkurven, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

2.1.2 Foulingwiderstand und Foulingkurven

Die Quantifizierung von Fouling beruht vor allem auf dem Foulingwiderstand, der je nach Bestimmungsmethode in den thermischen Foulingwiderstand $R_{f,th}$ (siehe Gleichung 2-4) und den massenbezogenen Foulingwiderstand $R_{f,m}$ (siehe Gleichung 2-5) unterschieden wird. Der thermische Foulingwiderstand kennzeichnet den Widerstand bei der Übertragung von Wärme durch eine zusätzliche Foulingschicht. Die Foulingschicht kann auf der heiz- oder der produktseitigen wärmeübertragenden Oberfläche entstehen oder beidseitig vorliegen (siehe Abbildung 2-2). Für die Berechnung von $R_{f,th}$ ist das auftretende Temperaturprofil entscheidend. Der Wärmetransport von einer Flüssigkeit mit einer hohen Temperatur (hier: Temperatur des heizseitigen Fluides $T_{F,H}$) durch eine Wand zu einer kühleren Flüssigkeit (Temperatur des produktseitigen Fluides $T_{F,P}$) führt zu einem Temperaturprofil gemäß der schwarzen Linie in Abbildung 2-2.

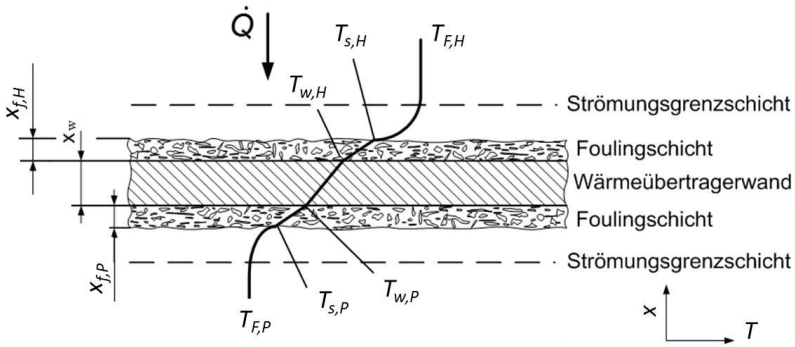


Abbildung 2-2 Temperaturverlauf durch eine beidseitig befoulte Rohrwand modifiziert nach Albert (2010). Die Indizes H und P markieren das heiz- bzw. produktseitige Fluid.

Der Wärmedurchgang durch die Foulingschichten mit der Schichtdicke x_f , also von der wärmeübertragenden Wand mit der Temperatur T_w zur Oberfläche der Foulingschicht mit der Temperatur T_s (Indizes H und P stehen für das heiz- bzw. produktseitige Fluid), erfolgt durch Wärmeleitung. Aus der zusätzlichen Foulingschicht resultiert eine höhere Gesamtemperaturdifferenz von der Heiz- zur Produktseite. Bei insgesamt konstantem Wärmestrom \dot{Q} verringert sich so der Wärmedurchgangskoeffizient U bzw. erhöht sich der Wärmedurchgangswiderstand U^{-1} . Der Wärmedurchgangskoeffizient berechnet sich aus dem Wärmestrom \dot{Q} , der wärmeübertragenden Fläche A sowie der vorherrschenden Temperaturdifferenz mit den Gleichungen 2-1 und 2-2.

$$U = \frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T} \quad 2-1$$

$$\Delta T = T_{F,H} - T_{F,P} \quad 2-2$$

Bei der Bildung von Foulingschichten auf ebenen wärmeübertragenden Oberflächen muss in der Berechnung des Wärmedurchgangswiderstands nach Gleichung 2-3 der Wärmeübergangswiderstand α^{-1} auf der Heiz- und Produktseite sowie der Wärmeleitungswiderstand $x_w \cdot \lambda_w^{-1}$ durch die Wand (mit der Wandstärke x_w und der Wärmeleitfähigkeit λ_w) beachtet werden. Zusätzlich ergeben sich die Wärmeleitungswiderstände durch die Foulingschichten $R_{f,th,H}$ und $R_{f,th,P}$.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_H} + R_{f,th,H} + \frac{x_w}{\lambda_w} + \frac{1}{\alpha_P} + R_{f,th,P} \quad 2-3$$

Der thermische Foulingwiderstand $R_{f,th}$ ist definiert als der Wärmedurchgangswiderstand im befaulten Zustand (Index f) subtrahiert mit jenem im sauberen Zustand (Index 0) (siehe Gleichung 2-4).

$$R_{f,th} = \frac{1}{U_f} - \frac{1}{U_0} \quad 2-4$$

Wenn Fouling nur auf einer Seite der wärmeübertragenden Wand auftritt, ist der thermische Foulingwiderstand direkt proportional zur Schichtdicke der abgelagerten Foulingschicht. Wenn die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Foulingschicht und einer konstanten Schichtdicke gilt, kann die abgeschiedene Masse pro Flächeneinheit in Form des massenbezogenen Foulingwiderstands $R_{f,m}$ mit der Gleichung 2-5 ausgedrückt werden. Die abgelagerte Masse m_f je Flächeneinheit entspricht dem Produkt aus der Dichte ρ_f und der Schichtdicke der Foulingschicht (siehe Gleichung 2-6).

$$R_{f,m} = \frac{x_f}{\lambda_f} = \frac{m_f}{\rho_f \cdot \lambda_f} \quad 2-5$$

$$m_f = \rho_f \cdot x_f \quad 2-6$$

Foulingkurven

Der zeitliche Verlauf des Foulingwiderstands \dot{r}_f (auch Foulingkurve oder Foulingrate genannt) kann verschiedene Verläufe (Abbildung 2-3) annehmen und mathematisch wie folgt formuliert werden (Kern und Seaton, 1959; Fryer und Slater, 1985):

$$\dot{r}_f = \frac{dR_f}{dt} = \dot{r}_d - \dot{r}_r \quad 2-7$$

Dabei charakterisiert \dot{r}_d die Ablagerungsrate (engl.: *deposition*), die von der sich ablagern Masse bestimmt wird. \dot{r}_r ist die Abtratarate, um welche die Ablagerungsrate vermindert wird. Dieser Parameter wird sowohl von abgetragenen Fragmenten aus dem bereits abgelagerten Material der Foulingschicht (engl.: *removal*), als auch durch eine verminderte Ablagerung von Fragmenten aus der Bulkphase (engl.: *suppression*) bestimmt. Die verminderte Ablagerung ist auf höhere strömungsinduzierte Scherkräfte zurückzuführen. Aufgrund der Abhängigkeit zur Ablagerungsmasse werden die Foulingkurven häufig als zeitlicher Verlauf der pro Fläche abgelagerten Masse beschrieben (siehe Gleichung 2-8). Diese Beziehung ergibt sich aus dem sich ablagernden Massenstrom \dot{m}_d und dem abgetragenen Massenstrom \dot{m}_r . In Abbildung 2-3 sind die vier verschiedenen Formen der Foulingkurven im zeitlichen Verlauf dargestellt.

$$\frac{dm_f}{dt} = \dot{m}_d - \dot{m}_r \quad 2-8$$

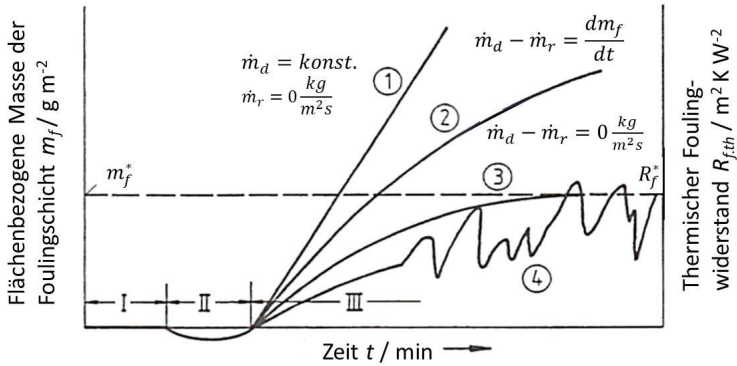


Abbildung 2-3 Unterschiedliche Formen der Foulingkurven (modifiziert nach Hirsch (1997)). I, II und III kennzeichnen die Verzögerungs- oder Initiierungsphase, die Übergangsphase und die Schichtwachstumsphase des Foulings. ①, ②, ③ und ④ stellen die möglichen vier Verläufe von Foulingkurven dar.

Im Allgemeinen werden die Foulingkurven hinsichtlich des zeitlichen Verlaufs in drei aufeinanderfolgende Phasen unterschieden (siehe Abbildung 2-3). In der *Verzögerungs- oder Initiierungsphase* (I) kann sich nach dem Start eines Prozesses eine erste Foulingsschicht bilden, die sich nicht nennenswert auf die Wärmeübertragung auswirkt. Beispiele sind die Keimbildung beim Kristallisationsfouling oder die Bildung organischer Monolagen beim Protein- und Biofouling (Konditionierung der Oberfläche). Diese Phase endet mit dem Initiierungszeitpunkt. Im Rahmen der *Übergangsphase* (II) werden unter Umständen negative Werte von $R_{f,th}$ erhalten, da die Rauheit der Ablagerung zu einem Anstieg des konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten zwischen der Oberfläche und dem Fluid im Vergleich zu dem der sauberen Oberfläche führen kann (Epstein, 2007; Albert et al., 2011). Diese Phase wird auch als rauheitskontrollierte Phase bezeichnet, deren Auswirkung vor allem von der Turbulenzerhöhung bestimmt wird. In der darauffolgenden *Schichtwachstumsphase* (III) nimmt der Effekt der Rauheit von Foulingsschichten in seiner relativen Bedeutung ab, da die Schichtdicke der Ablagerung zunimmt und R_f größer wird. Es entsteht eine kompakte Foulingsschicht. In dieser Phase würde auch eine mögliche Alterung der Foulingsschichten auftreten (siehe Abschnitt 2.3).

Darüber hinaus können die folgenden vier Arten von Foulingkurven in der Schichtwachstumsphase beobachtet werden. Das *lineare Fouling* (①) stellt einen Prozess dar, bei dem die Belagbildung mit einer konstanten Rate verläuft und deren Unterdrückung sowie der Abtrag der Ablagerung vernachlässigbar ist oder die Ablagerungs- und Abtragsrate eine konstante Differenz aufweisen. Es findet eine lineare Zunahme der Ablagerungsmasse und damit auch des Foulingwiderstands mit der Zeit statt. Das *nicht-asymptotische oder abnehmende Fouling* (②) beschreibt eine mit zunehmender Schichtdicke und Ablagerungsmasse langsamer werdende Belagbildung. Dabei erreicht R_f kein Maximum oder Plateau. Dieses Verhalten kann auch bei