



Moriz Mayer (Autor)

Modellierung der Mechanismen während der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6483>

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 Fouling ist allgemein bekannt als die unerwünschte Verschmutzung von Oberflächen. Ein schwerwiegendes Problem, das nahezu die gesamte verarbeitende Industrie, insbesondere die Chemische, die Petrochemische, die Pharmazeutische und die Lebensmittelindustrie betrifft [Bohnet, 1985; Müller-Steinhagen, 2006]. Von dieser Belagbildung sind in der Regel Wärmeübertrager betroffen, die mit zunehmendem Fouling eine reduzierte Leistung aufweisen. Das Fouling wirkt sich dabei vor allem auf zwei Leistungsfaktoren negativ aus: ein Anstieg des Druckverlustes sowie eine Reduzierung des Wärmestromes. Die Erhöhung des Druckverlustes im Wärmeübertrager resultiert aus einer Reduzierung des Strömungsquerschnitts, und der reduzierte Wärmestrom ist auf den zusätzlichen Wärmedurchgangswiderstand durch die Foulingschicht zurückzuführen. Das Fouling kann dabei im Extremfall zu einem Totalausfall der entsprechenden Anlagen führen. Es steht fest: Fouling verursacht zusätzliche Kosten und kann die Effizienz eines verfahrenstechnischen Prozesses erheblich senken. Unter Umständen muss ein erheblicher Aufwand zur Vermeidung der Störeinflüsse durch Fouling betrieben werden. Hierzu können die zusätzlichen Investitionen für die Reinigung und die Kompensation von möglichem Produktionsausfall gezählt werden. Im Betrieb muss darüber hinaus mit zusätzlichen Energiekosten gerechnet werden. Meist durchläuft das Fouling in seiner Entwicklung mindestens zwei verschiedene Phasen: die Induktionsphase und die Schichtwachstumsphase. Während sich in der Schichtwachstumsphase die Leistung des Wärmeübertragers bereits stark verschlechtert hat, ist der Wärmedurchgang in der Induktionsphase noch nicht reduziert. Eine Modellierung der Induktionszeit t_{ind} , die den Zeitpunkt der einsetzenden Verschlechterung markiert, ist daher von technischem und ökonomischem Interesse. Die Berechnung der Schichtwachstumsphase gelingt durch entsprechende Foulingmodelle bereits gut [Krause, 1986; Augustin, 1993; Hirsch, 1996], wohingegen die Berechnung der Induktionsphase bislang stark limitiert oder nicht möglich ist. Das Maß für die Entwicklung des Foulings bezogen auf den Wärmedurchgang ist der Foulingwiderstand R_f . Technisch relevant ist dabei in der Regel der flächengemittelte Foulingwiderstand des gesamten Wärmeübertragers, der durch Temperaturmessungen bestimmt wird.

Ein weithin bekannter und gravierender Foulingtypus bildet das sogenannte Kristallisationsfouling, das in der Regel durch Wasserhärte hervorgerufen wird und Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Dabei vollzieht sich auf der warmen Wärmeübertrageroberfläche ein Kristallisationsprozess von inverteilbaren Salzen. Eine Modellierung der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling gestaltet sich bislang schwierig, da die entsprechenden Wirkmechanismen vielschichtig sind und miteinander wechselwirken. Der Foulingprozess weist zudem eine hohe Komplexität auf, da sich die verschiedenen Wirkmechanismen individuell und zugleich synchron entwickeln. Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel unternommen, eine Mechanismen-basierte Modellierung zur Berechnung der Induktionszeit beim Kristallisationsfouling zu etablieren. Als Basis für diesen Zweck dienten, nach eingehendem Studium der vorhandenen Grundlagen, sowohl herkömmliche als auch neue Verfahrensweisen zur Messung des Kristallisationsfoulings. Das Kristallwachstum wurde sowohl mit mikroskopischen als auch mit makroskopischen Methoden gemessen. Als Bezugsgröße für die Induktionszeit wurde der thermische Foulingwiderstand durch gezielte Versuchsdurchführung hinsichtlich der identifizierten Einflussparameter in unterschiedlichen Strömungskanälen untersucht. Diese Messungen dienten als Basis für die Modellierung der Wirkmechanismen. Im Fokus standen die Anzahl an Einzelkristallen, das Kristallwachstum, die Haftung von Einzelkristallen auf wärmeübertragenden Oberflächen und die Abtragung von Kristallisationsfouling. Es wurden dazu verschiedene modifizierte Oberflächen



untersucht, wobei Edelstahl (EN 1.4301) als Referenz diente. Dabei wurden die inverteilbaren Salze Calciumcarbonat und Calciumsulfat stellvertretend für das Kristallisationsfouling getrennt voneinander untersucht.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Modellierung des Kristallisationsfoulingprozesses zur Berechnung der Induktionszeit. Durch einige Arbeiten von Förster und Geddert [*Förster, 2001; Geddert, 2009a*], konnten verschiedene Einflussparameter für die Induktionszeit identifiziert und grundlegende Modellansätze formuliert werden. Im Wesentlichen wird die Induktionszeit von folgenden Parametern bestimmt: Übersättigungsgrad der salzbildenden Ionen, Strömungsgeschwindigkeit, Oberflächenrauheit und freie Oberflächenenergie. Bedeutende induktionszeitverlängernde Ergebnisse wurden durch den Einsatz von amorphen Kohlenstoffbeschichtungen, auch bekannt als Diamond-like Carbon (kurz DLC) Beschichtungen, erzielt. Diese konnte den antiadhäsiven Eigenschaften dieser Oberflächen und den daraus resultierenden schwächer wirkenden Haftkräften und Grenzflächen des Kristallisationsfouling auf der Wärmeübertragerfläche zugeschrieben werden. Eine detaillierte Modellierung der Induktionszeit unter Berücksichtigung aller Einflussparameter war bislang aufgrund der hohen Komplexität der Vorgänge nicht möglich. Um die begonnenen Modellansätze für eine holistische Modellierung fortzuführen, wurde nach der Extraktion verschiedener Modelle der Einzelphänomene eine mechanistische Modellierung unter Berücksichtigung aller identifizierten Einflüsse synthetisiert. Eine Überprüfung des Modells erfolgte über eine sequentielle Simulation. Die Simulation wurde einer Parameterstudie sowie einer Fehleranalyse unterzogen.



2 Stand des Wissens

Die Ablagerung von Stoffen auf wärme- und stoffübertragenden Flächen ist im Allgemeinen als Fouling bekannt und ein signifikantes wirtschaftliches Problem seit der Industrialisierung im vorletzten Jahrhundert. Diese Verschmutzungen treten vor allem in der Prozessindustrie auf, wo Fouling-verursachende Fluide mit Oberflächen in Kontakt treten. Weithin bekannte Beispiele dafür sind die Verschmutzung von Abgaskühlern durch Verbrennungsprodukte [Isdale, 1997], das Membranfouling bei vielen Filtrationsprozessen [Gilron, 1987] und Gegenstand dieser Arbeit die Verkrustung von Wärmeübertragern [Augustin, 1993]. Allgemein werden fünf verschiedene Arten des Foulings in Abhängigkeit der Belag-bildenden Spezies und des Bildungsprozesses unterschieden: Kristallisations-, Korrosions-, Partikel-, Reaktions- und Biofouling [Epstein, 1983]. In der Regel führt die Belagbildung in einem Wärmeübertrager zu einem Anstieg des Druckverlustes und einer Verschlechterung des Wärmedurchgangs [Krause, 1986]. Nicht zuletzt dadurch verursacht Fouling erhebliche zusätzliche Kosten bei Investitionen und im Betrieb [Müller-Steinhagen, 2006]. Es muss in zusätzliche Anlagen bzw. Geräte investiert werden, um den Belag zu entfernen; es entstehen Reinigungs- und Instandhaltungskosten. Die befallenen Anlagen müssen eventuell abgeschaltet werden; es entstehen Produktionsverluste. Die oben beschriebene Verschlechterung der Anlagenleistung muss durch zusätzliche Pumpleistung oder erhöhten Wärmeeintrag kompensiert werden; es entstehen zusätzliche Energiekosten. Zusätzliche Kosten können auch bei der Investition in einen überdimensionierten Wärmeübertrager mit einer vergrößerten wärmeübertragenden Fläche entstehen. Dabei wird oft übersehen, dass der vermeintliche Vorteil einer größeren Wärmeübertragungsfläche zu einem Nachteil werden kann, wenn der Wärmeübertrager im sauberen Zustand durch Teillastbetrieb mit Fouling-begünstigenden Prozessparametern betrieben werden muss [Hesselgreaves, 2002]. Oftmals kann das Fouling auch zu einer Verminderung der Produktqualität führen, wie etwa bei der Kontamination durch Bakterien und Proteine in Prozessen der Lebensmittelindustrie [Fryer, 2011; Boxler, 2013]. Dies kann ebenfalls zusätzliche Betriebskosten zur Folge haben. Nach Abschätzungen von Garret-Price und Müller-Steinhagen betragen die durch Fouling verursachten Kosten 0,15 – 0,25% des Bruttonationaleinkommens (BNE) in hochindustrialisierten Ländern (Stand 1984) [Garret-Price, 1985; Müller-Steinhagen, 2000]. Für die Bundesrepublik Deutschland im Jahr 2011 wären das zusätzliche Kosten von ungefähr 6,86 Milliarden Euro bezogen auf den Wert der weltweiten deutschen Produktion (~ 2745 Mrd. Euro). Firmen und Hochschulinstitute wie die Heat Transfer Research Inc. (HTRI), die Tubular Exchanger Manufacturers Association Inc. (TEMA) und das ICTV untersuchen das Fouling in Wärmeübertragern für betroffene Unternehmen. Bei der Auslegung von Wärmeübertragern kommen dabei standardisierte Foulingwiderstände, wie zum Beispiel die TEMA Standards, zum Einsatz [Scholl, 1996; Butterworth, 2002]. Diese werden in der Regel im Wärmedurchgangswiderstand zur Berechnung der erforderlichen Wärmeübertragungsfläche berücksichtigt. Eine ganzheitliche und detaillierte Berechnung des Foulings erweist sich auch heute noch als schwierig, da die Wirkmechanismen und Einflussfaktoren im Fouling vielfältig und komplex sind. In einigen Fällen werden zu große Fouling-Zuschläge, insbesondere bei kompakten und mikroskaligen Wärmeübertragern, gewählt, da sich das Fouling systembedingt unterschiedlich stark entwickeln kann [Hesselgreaves, 2002; Bucko, 2012; Mayer, 2012a; Mayer, 2013a].

Beim Fouling können fünf verschiedene Stadien unterschieden werden, die in aufeinander folgenden Schritten durchlaufen werden [Bohnet, 1985; Bott, 1995] und sich wie folgt beschreiben lassen:

- **Initialisierung**

Die wärmeübertragende Oberfläche tritt mit dem Fouling-verursachenden Fluid erstmals in Kontakt. Dabei verändert sich der Prozess hinsichtlich Wärmedurchgang und Druckverlust noch nicht. Die Zeitspanne dieser Phase kann in Abhängigkeit der Einflussparameter unterschiedlich sein. Es finden erste Wechselwirkungen der Fouling-verursachenden Spezies mit der Oberfläche bzw. die Konditionierung dieser statt. Die Initialisierung ist ein Mechanismus, der in der Induktionsphase stattfindet.

- **Transport**

Der Antransport der Fouling-verursachenden Spezies aus der Kernströmung zur Oberfläche bzw. zum Belag erfolgt in der Regel per Diffusion oder Sedimentation durch die laminare Grenzschicht.

- **Ablagerung**

Die Belag-bildenden Komponenten adsorbieren schließlich an der Oberfläche bzw. am Belag und bleiben dort haften oder reagieren mit benachbarten Komponenten. Die Ablagerung des Foulings kann als simultaner Haftungs- und Wachstumsprozess an der Oberfläche verstanden werden. Kommt es dabei zu einer Reaktion muss zwischen diffusions- und reaktionskontrollierter Ablagerung unterschieden werden, andernfalls ist immer die Diffusions- oder die Sedimentationsgeschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Bei Diffusion und Reaktion wirken immer die Konzentrationsgradienten des entsprechenden Bilanzraumes als Triebkraft.

- **Abtragung**

Eine mögliche Abtragung von wachsenden Foulingschichten ist in der Regel strömungsinduziert. Dabei überwinden die an dem Belag angreifenden fluiden Scherkräfte die Haftkräfte und es kommt zu einem Abriss.

- **Alterung**

Die Foulingschicht durchläuft einen Alterungsprozess, bei dem sie aufgrund der Prozessbedingungen ihre Struktur verändert. Dabei können anfangs poröse Foulingschichten nach dem Alterungsprozess kompakter, weniger porös sein oder die Strukturänderung begünstigt die Erosion.

In offenen Systemen, wie z.B. bei mit Flusswasser betriebenen Wärmeübertragern in Kraftwerken, treten meistens sogenannte Mischformen der oben genannten Foulingarten auf [Höfling, 2004]. Eine der häufigsten Arten des Foulings ist das Kristallisationsfouling in Wärmeübertragern, die mit Kühlwasser betrieben werden [Müller-Steinhagen, 1999]. Dabei bilden sich aus inverslöslichen Salzen, wie z. B. Calciumcarbonat und Calciumsulfat, Kristalle auf der warmen Wärmeübertrageroberfläche.



2.1 Kristallisationsfouling

Kristallisationsfouling tritt in Folge einer Kristallisation auf einer Oberfläche auf, die in vielen Fällen unbeabsichtigt ist. Die Oberfläche besteht dabei in der Regel aus anderen Stoffen als die kristallbildenden Komponenten. Bei dieser „heterogenen“ Kristallisation auf einer artfremden Oberfläche kommt es immer zu einer lokalen Übersättigung bzw. Überkonzentrierung der kristallbildenden Komponenten auf dieser Oberfläche. Das System mit den gelösten Stoffen befindet sich in einem thermodynamischen Ungleichgewicht, das durch die einsetzende Phasenumwandlungsreaktion abgebaut wird. Die Stärke der Übersättigung ist demzufolge die Triebkraft für den Kristallisationsprozess und wird in der Regel durch eine Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes aufgrund von Temperaturgradienten hervorgerufen: Bei normaler Löslichkeit entsteht die Übersättigung durch Abkühlung und bei inverser Löslichkeit durch Erhitzung [Mullin, 2001]. Als Maß für den Sättigungszustand kann der Sättigungsindex SI aus Gl. (2.1) herangezogen werden [Augustin, 1995; Mullin, 2001; Geddert, 2009]. Der Sättigungsindex ist definiert als Logarithmus des Verhältnisses von Ionenaktivitätsprodukt zu Löslichkeitsprodukt der beteiligten Komponenten.

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) = \log\left(\frac{\prod_i a_i}{\prod_i a_i^{eq}}\right) \quad (2.1)$$

Eine Kristallisation findet demnach nur statt, wenn der Sättigungsindex größer als Null ist ($SI > 0$), während der Gleichgewichtszustand als gleich Null und eine Untersättigung als kleiner Null angezeigt wird. Besonders gravierend in der Chemischen Industrie ist das Kristallisationsfouling durch inverteilbare Salze (z.B. $CaCO_3$ und $CaSO_4$) die häufig bei Wasserhärte auftreten. Für Calciumcarbonat kann der Sättigungsindex auch als Differenz von tatsächlichem pH-Wert zu Gleichgewichts-pH ausgedrückt werden ($SI = pH - pH^{eq}$), da das Löslichkeitsprodukt vom Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht abhängt [Augustin, 1995]. In Kap. 3.2 werden die in den Versuchen eingestellten Sättigungsindices ausführlich erläutert.

Im Vergleich zu anderen Foulingarten wirkt sich das Kristallisationsfouling von Salzen besonders stark auf den Wärmedurchgang bei wärmeübertragenden Oberflächen aus, da die Kristalle als thermische Isolatoren wirken. Aufgrund ihres kompakten und stabilen Gitteraufbaus leiten sie Wärme nur durch Gitterschwingung bzw. durch Phononenleitung. Dementsprechend besitzen Kristallablagerungen geringere Wärmeleitfähigkeitswerte $\lambda_f \sim 0,6 - 5,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ im Vergleich zu einer Wärmeübertragerwand aus Edelstahl $\lambda_w \sim 15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [Chenoweth, 1988; Bott, 1995; Taborek, 1997].

2.1.1 Keimbildung

Die Keimbildung ist der erste Schritt der Kristallbildung durch Phasenumwandlung, wenn eine Übersättigung vorliegt ($SI > 0$). Prinzipiell wird bei der Keimbildung zwischen primären und sekundären Keimbildungsmechanismen unterschieden [Mullin, 2001]. Bei den primären Mechanismen wird zwischen der Keimbildung in einer Lösung oder fluiden Phase (homogene Keimbildung) und der Keimbildung auf einer artfremden Oberfläche (heterogene Keimbildung) unterschieden. Beim Kristallisationsfouling wird dabei der heterogenen Keimbildung eine vorherrschende Rolle zugeschrieben [Geddert, 2009a; Förster, 2001]. Sekundäre Keimbildungsmechanismen hingegen

berücksichtigen die Keimbildung auf bereits bestehenden arteigenen Kristallen. In allen Fällen kommt es zu einer ersten lokalen Aufkonzentrierung der entsprechenden Ionen und ersten intermolekularen Wechselwirkungen, die zur Clusterbildung führen. Nach einem kurzen amorphen Zustand [Saha, 2012] richten sich die Ionen in einer definierten räumlichen Struktur aus und der Festkörper bildet sich heraus. Im Fall der heterogenen Keimbildung adsorbiert der Cluster an der Oberfläche und bildet eine Grenzfläche mit ihr aus. In Abb. 2.1 ist der heterogene Keimbildungsmechanismus schematisch dargestellt.

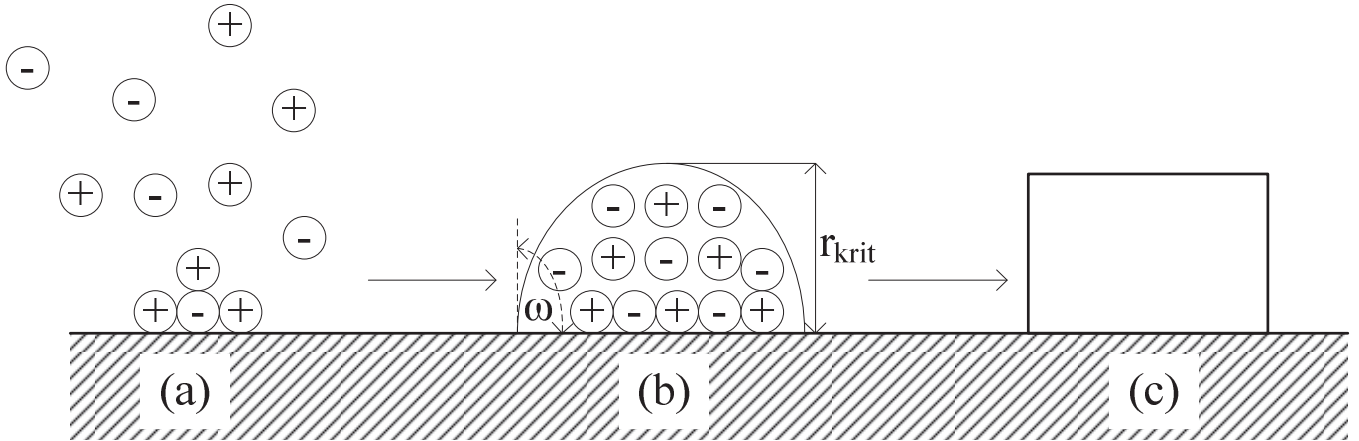


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des heterogenen Keimbildungsmechanismus: (a) lokale Aufkonzentrierung, (b) kritische Clusterbildung, (c) Kristallkeim

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung bildet der Keim mit der artfremden Oberfläche einen Kontaktwinkel $0^\circ < \omega < 180^\circ$. Je geringer der Kontaktwinkel ist, desto stärker wirken Adhäsionskräfte an der Grenzfläche zur artfremden Oberfläche. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Keimbildung im Nanometerbereich (10^{-9} m) unter Beteiligung von 2 – 100 Atomen je nach Sättigungszustand stattfindet [Markov, 2010]. Entsprechend liegen die Einleitungszeiten bzw. Induktionszeiten der Keimbildung relativ kurzzeitig im Mikrosekunden- bis Minutenbereich [Kind, 1990]. Mit zunehmender Übersättigung wird die Induktionszeit für die Keimbildung kürzer [Tai, 1995]. Die Keimbildung beim Kristallisationsfouling findet daher vor allem in der Initialisierungsphase statt. In manchen Studien [Rizzo, 2005; Fahiminia, 2007] wird die Keimbildungsphase mit der Initialisierungsphase gleichgesetzt. Die Induktionszeit des Wärmedurchgangs beim Kristallisationsfouling wird in Kap. 2.2.1 erläutert.

Eine energetische Betrachtung der Keimbildung führt zur sogenannten kritischen Keimbildungsarbeit ΔG_{krit} , die aufgebracht werden muss, damit ein Keim stabil bleibt und es zur Phasenumwandlung kommt [Volmer, 1939; Knacke, 1951; Uhlmann, 1965; Mullin, 2001]. Unter Annahme eines sphärischen Keims bei der homogenen Keimbildung in einer Flüssigkeit kann die kritische Keimbildungsarbeit in Form der Änderung der freien Enthalpie in Gl. (2.2) mit Hilfe eines kritischen Keimradius r_{krit} beschrieben werden (vgl. Abb. 2.1).

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_A = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\Delta\mu}{v} + 4\pi r^2 \gamma_{cl} \quad (2.2)$$

Die Änderung der freien Enthalpie kann dabei in einen volumen- und oberflächenbezogenen Anteil unterteilt werden. Die Verringerung der freien Enthalpie des entsprechenden Kontrollvolumens ΔG_V wirkt dabei als energetische Senke (negatives Vorzeichen) und die Bildung der neuen

Phasengrenzfläche ΔG_A wirkt als energetische Quelle (positives Vorzeichen). In Abb. 2.2 sind die jeweiligen Terme der Änderung der freien Enthalpie über dem Keimradius aufgetragen. Die Änderung der freien Enthalpie durchläuft dabei das Maximum der kritischen Keimbildungsarbeit beim entsprechenden kritischen Keimradius bei $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$:

$$r_{\text{krit}} = \frac{2\gamma_{\text{cl}}v}{\Delta\mu} \quad (2.3)$$

Die heterogene Keimbildung ist energetisch begünstigt, da der Keim mit der artfremden Oberfläche eine zusätzliche Grenzfläche ausbildet [Volmer, 1939; Knacke, 1951; Uhlmann, 1965]. Der kritische Keimradius (Abbn. 2.1 und 2.2) ist dabei reduziert. Nach Volmer [Volmer, 1939] kann die Keimbildungsenthalpie für den heterogenen Fall mit Hilfe eines Faktors aus dem homogenen Fall abgeschätzt werden:

$$\Delta G^{\text{het}} = \Phi \Delta G \quad (2.4)$$

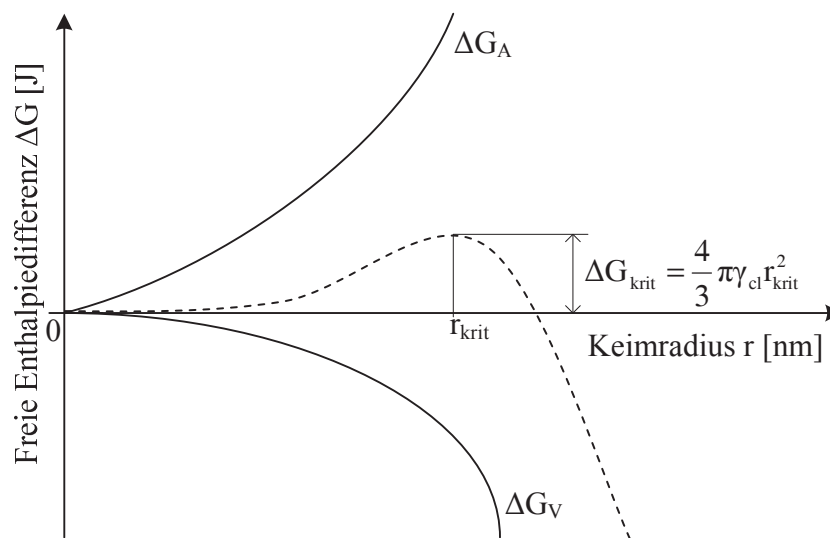


Abb. 2.2 Abhängigkeit der Änderung der freien Enthalpie vom Keimradius (sphärisch)

Dieser Faktor übernimmt dabei die Rolle einer zusätzlichen Grenzflächenenergie [Uhlmann, 1965] und leitet sich aus dem Kontaktwinkel ω des Keims auf der Oberfläche gemäß Abb. 2.1 ab. Je geringer der Kontaktwinkel ist, desto größer ist die Adhäsion zwischen Keim und Oberfläche und entsprechend gering ist die Energiebarriere für die heterogene Keimbildung [Diao, 2011]. Für die ebene Oberfläche gilt:

$$\Phi = \frac{(2 + \cos \omega)(1 - \cos \omega)^2}{4} \quad (2.5)$$

Die Kristallbildung auf Oberflächen bzw. die heterogene Keimbildung ist zudem auf rauen Oberflächen bzw. in Rissen und Kanten energetisch begünstigt [Angerhöfer, 1994; Schubert, 1998; Geddert, 2009]. Die generelle Kinetik der Keimbildung lässt sich mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes beschreiben, mit dem sich die Keimbildungsrate berechnen lässt:

$$B = K \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) = K \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{cl}^3 v^2}{(z\mathcal{R} \ln(10^{SI}))^2 k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Bei der Beschreibung der Keimbildungskinetik ändern sich sowohl die freie Keimbildungsenthalpie als auch der prä-exponentielle Faktor K. Der prä-exponentielle Faktor ist im Allgemeinen abhängig vom Diffusionskoeffizient. Angerhöfer [Angerhöfer, 1994] und Franke [Franke, 1994] stellten folgende unterschiedliche Haupteinflüsse auf die Keimbildungsrate fest: Die heterogene Keimbildung tritt vor allem bei geringen Übersättigungen auf und wird zudem durch die Zahl der Fremdpartikel bzw. der Größe der artfremden Oberfläche bestimmt. Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung fließen bei der heterogenen Keimbildung die Zahl der Fehlstellen, der Korrekturfaktor aus Gl. (2.5), der Oberflächendiffusionskoeffizient sowie die Größe der artfremden Oberfläche in den prä-exponentiellen Faktor ein [Franke, 1994]. Die Homogene Keimbildung tritt hingegen verstärkt bei höheren Übersättigungen auf und nimmt ab einer bestimmten Grenzübersättigung stärker zu als die heterogene Keimbildung. In der Regel ist der Betrag der Steigung $|\partial B/\partial(\ln(10^{SI})^{-2})|$ (vgl. Gl. (2.6)) bei der homogenen Keimbildung größer als bei der heterogenen Keimbildung [Angerhöfer, 1994].

2.1.2 Kristallwachstum

Das Kristallwachstum setzt in der Regel unmittelbar nach Abschluss des Keimbildungsprozesses ein und umfasst sowohl den Transport- als auch den Ablagerungsprozess beim Kristallisationsfouling [Bohnet, 1985]. Ebenso wie bei der Keimbildung findet Kristallwachstum nur bei einer vorliegenden Übersättigung statt ($SI > 0$). Wachstumseinheiten, in der Regel Ionen sowie hydratisierte kleinere und größere Moleküle, werden dabei in einer chemischen Reaktion in den bestehenden Kristall unter Zunahme der Masse integriert. Ein geläufiges Modell zur Beschreibung der Kinetik ist dabei das Zweischnittmodell [Karpinski, 1985]:

1. Diffusionsschritt (Transport aus Bulk)
2. Reaktionsschritt (Integration in Kristall)

Mullin [Mullin, 2001] hat für den Prozess des Kristallwachstums weitere Teilschritte identifiziert:

1. Bulkdiffusion von gelösten Ionen durch die Diffusionsgrenzschicht
2. Bulkdiffusion von gelösten Ionen durch die Adsorptionsgrenzschicht
3. Oberflächendiffusion von gelösten und gebundenen Ionen
4. Partielle oder komplette Bindung von Ionen
5. Integration von Ionen in das Kristallgitter
6. Gegendiffusion von freigesetztem Wasser durch die Adsorptionsgrenzschicht
7. Gegendiffusion von freigesetztem Wasser durch die Diffusionsgrenzschicht

Bei dem Zweischnittmodell unterscheidet man zwischen Diffusions- und Reaktions-kontrolliertem Wachstum. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei der langsamere Prozess und von der Größe der entsprechenden Triebkraft, der Konzentrationsdifferenz bis zur Adsorptionsgrenzschicht, abhängig [Mersmann, 2001]. In Abb. 2.3 sind die Konzentrationsprofile an einem Kristall für beide Fälle dargestellt. Im Fall diffusionslimitierten Wachstums muss die Konzentrationsdifferenz, die bei der Diffusion wirkt, wesentlich größer sein als diejenige, die bei der Reaktion wirkt ($C_b - C_f \gg (C_f - C^{eq})$). Für reaktionskontrolliertes Wachstum gilt im Umkehrschluss: $(C_f - C^{eq}) \gg (C_b - C_f)$. Nach Mersmann [Mersmann, 2001] tritt ein reaktionskontrollierter Mechanismus häufig bei hohen Übersättigungen sowie bei niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten und hohen diffusiven



Stoffübergängen auf. Desweiteren ist in der Regel das Wachstum einer rauen Kristalloberfläche diffusionskontrolliert, da viele Einbaustellen zur Verfügung stehen, während das Wachstum einer glatten Kristalloberfläche reaktionskontrolliert ist.

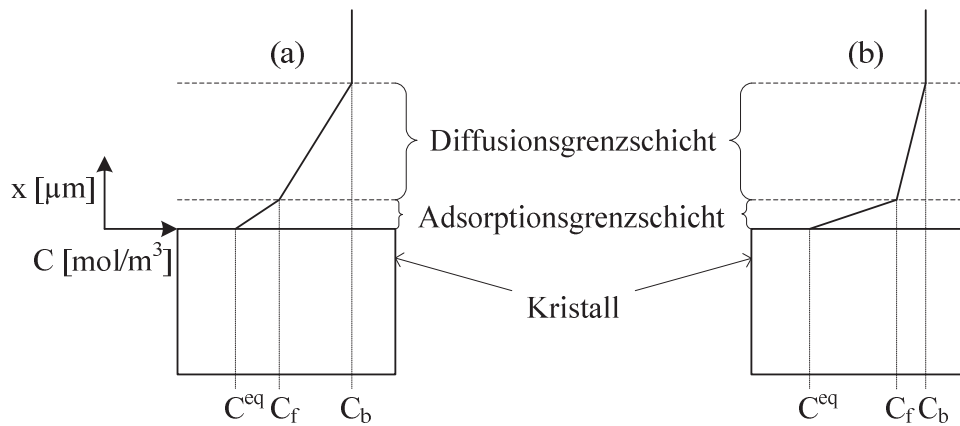


Abb. 2.3 Konzentrationsprofile beim Kristallwachstum: (a) diffusionskontrolliert, (b) reaktionskontrolliert

Für beide Vorgänge – Stofftransport und Einbaureaktion – lässt sich jeweils eine flächenbezogene Ablagerungsrate formulieren. Beim Kristallisationsfouling lässt sich folgende Kinetik für die Diffusion aus dem Fick'schen Gesetz für das Kristallmassenwachstum pro Zeit- und Flächeneinheit formulieren:

$$\dot{m}_d = \beta(C_b - C_f) \quad (2.7)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β in Gl. (2.7) kann aus der Sherwood-Zahl Sh bestimmt werden. Der Stoffübergangskoeffizient steigt in der Regel mit zunehmenden Strömungsgeschwindigkeiten und Reynolds-Zahlen Re . Der Reaktionsschritt kann mit Hilfe einer dem Reaktionstyp entsprechenden Reaktionskinetik berechnet werden:

$$\dot{m}_d = k_R(C_f - C^{eq})^n \quad (2.8)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_R in Gl. (2.9) lässt sich mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung als Funktion der absoluten Temperatur bestimmen:

$$k_R = k_{R0} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Hierin ist E_A die Aktivierungsenergie, eine reaktionsspezifische Energiebarriere für den Reaktionsfortschritt. Die Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum aus einer Lösung sowohl von Calciumcarbonat als auch von Calciumsulfatdihydrat liegt in Abhängigkeit vom Sättigungsindex zwischen 30 und 120 kJ mol⁻¹ [Bohnet, 1985; Witkamp, 1990; Augustin, 1995; Gutjahr, 1996]. Typische Werte für diese Stoffsysteme liegen in einem Temperaturbereich von ca. 20 – 80 °C bei ~ 40 kJ mol⁻¹ [Bohnet, 1985; Klepetsanis, 1991; Gutjahr, 1996]. Die Reaktionsordnung n in Gl. (2.8) beträgt für beide Stoffsysteme zwei.

Nach Karpinski [Karpinski, 1985], Klepetsanis [Klepetsanis, 1991] und Kind [Kind, 1990] kann die Gesamtkinetik nach Gl. (2.10) mit Hilfe der Übersättigung und somit als Funktion des Sättigungsindex formuliert werden. Hierin ist k_G die Gesamt-Geschwindigkeitskonstante und g die Gesamtordnung des Wachstums, die von der Reaktionsordnung abweichen kann. Dies ist insbesondere dann nützlich, wenn

der Konzentrationsverlauf aus Abb. 2.3 unbekannt, der Sättigungsindex hingegen an einer bestimmten Stelle mit definierter Temperatur bekannt ist.

$$\dot{m}_d = k_G SI^g \quad (2.10)$$

Das Kristallisationsfouling ist nach Augustin [Augustin, 1995] für technisch relevante makroskalige Wärmeübertragungsprozesse meistens reaktionskontrolliert. Jüngere Studien zum Kristallisationsfouling in mikroskaligen Wärmeübertragern weisen ebenfalls auf einen reaktionskontrollierten Prozess aufgrund kurzer Diffusionswege und hohen Strömungsgeschwindigkeiten hin [Bucko, 2012; Mayer, 2012a]. Im Fall reaktionskontrollierten Foulings muss die entsprechende Damköhler-Zahl wesentlich kleiner als eins sein ($Da \ll 1$).

2.1.3 Haftung

Die Haftung der Kristalle auf der Wärmeübertrageroberfläche beim Kristallisationsfouling ist aus technischer Sicht, in der Regel bei Strömung des Fouling-verursachenden Prozessfluides, ein entscheidender Vorgang mit Auswirkungen auf den Foulingfortschritt. Wenn die kristallinen Ablagerungen auf der Oberfläche nicht haften, sind die Auswirkungen des Kristallisationsfoulings auf die Leistung des Wärmeübertragers inhibiert. Die Haftung ist ein Teilprozess sowohl der heterogenen Keimbildung als auch des Wachstums und nimmt somit eine zentrale Position im Mechanismus des Foulingprozesses ein. Wie in Kap. 2.1.1 erläutert, bildet sich bereits bei der heterogenen Keimbildung eine Grenzfläche zwischen Keim und Oberfläche aus, die zur Haftung der sich bildenden Ablagerung beiträgt. Die Haftung ist hierbei in erster Linie nicht auf die Gewichtskraft, sondern auf eine intermolekulare Kraft zurückzuführen. Diese Kraft ist stark abhängig vom Abstand zwischen den beiden Körpern. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen verändert sich nach der Lennard-Jones-Beziehung mit ihrem Abstand ($-r^{-6}$). Dabei wirken bei großen Entfernungen anziehende und bei sehr kleinen Entfernungen abstoßende Kräfte zwischen den Körpern [Israelachvili, 2011]. Bei makroskopischen Körpern können hingegen verschiedene Wechselwirkungskräfte für die Haftung von Ablagerungen auf Oberflächen verantwortlich sein: Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, Kapillarkräfte, chemische Bindungskräfte, Wasserstoffbrücken, mechanische Verankerungen in Mikro-Rauheiten und weitere [Butt, 2010]:

$$F = F_{vdW} + F_{el} + F_{Kap} + F_{chem} + F_{H::X} + F_{Mech} + \dots \quad (2.11)$$

Für die Haftung beim Kristallisationsfouling lassen sich einige Grundlagen anhand der Analogie zum Partikelfouling erklären [Oliveira, 1997]. Viele Studien erklären die Haftung beim Partikelfouling mit Hilfe entsprechender Ansätze für Van-der-Waals-Kräfte zwischen Oberflächen, die zwischen Partikel und Oberfläche wirken [Lefèvre, 2009]. Für die Adhäsion eines Partikels mit dem Radius R auf einer ebenen Oberfläche gilt für die Adhäsionsenergie [Israelachvili, 2011]:

$$E_{ad} = -\frac{A_H R}{6D_0} \quad (2.12)$$

Darin sind A_H die Hamaker-Konstante und D_0 der minimale Abstand zwischen den Interaktionskörpern. Die Hamaker-Konstante A_H , ist eine stoffspezifische Energiekonstante für die Adhäsionskraft zwischen zwei Medien bzw. Körpern. Die Adhäsionskraft lässt sich durch Ableitung der Adhäsionsenergie nach der minimalen Distanz ($-\partial E_{ad}/\partial D_0$) formulieren zu [Hamaker, 1937]: