

Moriz Mayer

Modellierung der Mechanismen während der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling







Modellierung der Mechanismen während der Induktionsphase beim Kristallisationsfouling

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Dipl.-Ing. Moriz Mayer

aus: Coburg

eingereicht am: 22.02.2013

mündliche Prüfung am: 24.05.2013

Referenten: Herr Prof. Dr.-Ing. S. Scholl

Frau Prof. Dr.-Ing. U. Krewer

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. rer. nat. G. Garnweitner

2013





Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig. Nach Beendigung dieser interessanten Zeit freue ich mich den Persönlichkeiten zu danken, die mich während meiner akademischen Laufbahn begleitet haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl, der mir die Bearbeitung des Themas anvertraute. Seine umfangreiche Unterstützung und Förderung sowie die Gewährung großer Gestaltungsspielräume waren wertvoll und entscheidend für das Gelingen dieser Arbeit.

Ich danke vielmals Frau Prof. Dr.-Ing. Ulrike Krewer für die Übernahme des Koreferats und Herrn Prof. Dr. Georg Garnweitner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ich danke dem Akademischen Direktor des Instituts, Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Augustin, für seinen fachkundigen Rat und die zahlreichen fruchtbaren Gespräche. Frau Marion Harms danke ich herzlich für die reibungslose Abwicklung der administrativen Angelegenheiten. Der Institutswerkstatt unter der Leitung von Herrn Karl Karrenführer danke ich für die technische Unterstützung. Desweiteren gilt mein Dank den Kollegen im Institut, insbesondere Frau Simone Schulze für die Durchführung der Messungen im Rasterelektronenmikroskop, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Einen herzlichen Dank auch an alle Korrekturleser.

Ferner bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG für die finanzielle Unterstützung.

Braunschweig, September 2013

Moriz Mayer





Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	IV
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Kristallisationsfouling	5
2.1.1 Keimbildung	5
2.1.2 Kristallwachstum	8
2.1.3 Haftung	10
2.1.4 Abtragung	13
2.1.5 Alterung	16
2.2 Thermischer Foulingwiderstand	17
2.2.1 Induktionsphase	20
2.2.2 Modellvorstellungen der Induktionsphase	22
2.2.3 Schichtwachstumsphase	24
2.3 Massebasierter Foulingwiderstand	25
2.4 Druckverlust	25
3 Experimentelle Verfahrensweisen	27
3.1 Verwendete Versuchsanlagen	27
3.2 Foulingversuche	29
3.3 Messung des Kristallisationsfoulings	32
3.3.1 Thermischer Foulingwiderstand	32
3.3.2 Kristallwachstum	33
3.3.3 Haftung von Einzelkristallen	35
3.4 Oberflächencharakterisierung	38
3.4.1 Oberflächentopographie	38
3.4.2 Freie Oberflächenenergie	39
4 Experimentelle Ergebnisse	42
4.1 Thermischer Foulingwiderstand und Induktionszeit	42
4.1.1 Einfluss des Sättigungsindex	42
4.1.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	44
4.1.3 Einfluss der Oberfläche	46
4.2 Kristallwachstum	48
4.2.1 Ablagerungsmasse	48
4.2.2 Kristallanzahl	54
4.2.3 Abtragung	59
4.3 Haftung von Einzelkristallen	62
4.3.1 Haftkraft	62
4.3.2 Einfluss der Oberflächentopographie	68



4.3.3 Einfluss der freie Oberflächenenergie	70
5 Modellierung und Simulation	73
5.1 Analyse der Induktionsphase	73
5.2 Zusammenwirken der Einzelmechanismen bei der Berechnung von Induktionszeiten	76
5.2.1 Lokales und globales Verhalten	78
5.2.2 Überlagerungseffekte	78
5.2.3 Dominierende Effekte	79
5.3 Synthese der Modellierung	80
5.4 Biot-Zahlen normierter Schwellenwert	82
5.5 Simulation von Induktionszeiten	85
5.5.1 Implementierung	88
5.5.2 Simulationsergebnisse	89
5.5.3 Parameterstudien	96
5.5.4 Fehleranalyse	100
5.5.5 Modifizierter Foulingwiderstand	105
6 Zusammenfassung	107
7 Literaturverzeichnis	109
A Anhang	115



Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde das Kristallisationsfouling von Calciumsulfat und Calciumcarbonat auf wärmeübertragenden Oberflächen untersucht. Das Ziel dabei war es, die frühe Phase im Foulingprozess, die Induktionsphase, zu modellieren. In der Induktionsphase ist der Wärmedurchgang durch das Fouling noch nicht reduziert. Eine Modellierung, welche die Berechenbarkeit der Induktionszeit, die das Ende der Induktionsphase markiert, ermöglicht ist daher von technischem und ökonomischem Interesse. In zahlreichen Arbeiten wurden dazu Einflussparameter auf die Induktionszeit identifiziert, wobei eine detaillierte Modellierung bisher nicht gelang. Hauptsächliche Einflussparameter sind der Übersättigungsgrad der salzbildenden Ionen, die Strömungsgeschwindigkeit sowie die topographischen und energetischen Oberflächeneigenschaften.

Das Kristallisationsfouling wurde zum einen wärmetechnisch im Strömungskanal untersucht, wobei der Foulingfortschritt als thermischer Foulingwiderstand quantifiziert wurde, und zum anderen wurde das flächenbezogene Kristallwachstum bestimmt. Die Versuche wurden gezielt unter Variation der Einflussparameter durchgeführt. Die induktionszeitverlängernden Einflüsse einer verminderten Übersättigung sowie einer erhöhten Strömungsgeschwindigkeit konnten bestätigt werden. Es wurden zudem die Einflüsse von Oberflächenmodifikationen sowohl auf die Induktionszeit als auch auf die Haftung von Einzelkristallen untersucht. Dabei konnten die induktionszeitverlängernden Einflüsse von amorphen Kohlenstoffbeschichtungen sowie elektropolierter und emaillierter Oberflächen mit antiadhäsiven Eigenschaften erklärt werden. Die Haftung von mikroskopischen Einzelkristallen, die in der Induktionsphase vorliegen, konnte mit Hilfe eines neuartigen mechanischen Messverfahrens im Rasterelektronenmikroskop bestimmt werden. Das Kristallwachstum wurde sowohl mikroskopisch als auch makroskopisch bestimmt. Die Abtragung konnte über eine Abtragwahrscheinlichkeit in der Massenbilanzierung beim Kristallisationsfouling integriert werden.

Es wurde eine mechanistische Modellierung zur Berechnung der Induktionszeit entwickelt. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse konnten die relevanten Einzelprozesse der Keimbildung, des Wachstums, der Haftung und der Abtragung beim Kristallisationsfouling in geeigneten Submodellen formuliert werden. Der zentrale Modellmechanismus wurde über ein zeitabhängiges Verhältnis von Biot-Zahlen sowie einem Schwellenwert, der von diesem zur Induktionszeit erreicht wird, entwickelt. Die Entwicklung dieses Kernmodells wurde dabei maßgeblich von den Submodellen beeinflusst. Um den Einfluss etwaiger Modellungenauigkeiten zu reduzieren, wurde bei Erreichen des Schwellenwertes die Induktionszeit auf den Nulldurchgang des sich synchron entwickelnden thermischen Foulingwiderstandes interpoliert. Der Modellmechanismus wurde mit Hilfe einer Simulation, in der sequentielle Monte-Carlo-Methoden zum Einsatz kamen, überprüft. Es wurden dazu eine Parameterstudie sowie eine Fehleranalyse durchgeführt. Die Simulation gab bei Variation der Einflussparameter den experimentellen Trend für die Induktionszeit wieder. Die identifizierten Eingangs- und Verfahrensfehler lagen im erwarteten Bereich und bekräftigten den entwickelten Modellmechanismus. Dabei zeigte sich, dass das Modell den fluiden Wärmeübergang überschätzte. Prinzipiell konnten unter Verwendung eines größtmöglichen Satzes an physikalisch richtigen Inputparametern Induktionszeiten in guter Übereinstimmung mit experimentellen Zeiten simuliert werden. Die mechanistische Modellierung stellt eine Regel zur abschätzenden Berechnung von Induktionszeiten bereit, wobei diese für detaillierte Induktionszeitsimulationen weiterhin fortgeführt werden muss.

Abstract

In this work crystallization fouling of calcium sulfate and calcium carbonate on heat transfer surfaces was analyzed with the intention to model the early phase of the fouling process known as the induction phase. During the induction phase heat transfer is not reduced due to the fouling. Thus, a modeling to enable computability of the induction time which marks the end of the induction phase is of economic interest. Numerous papers identified parameters of the induction time in which to date a detailed modeling did not succeed. Major parameters are the supersaturation level of the saline solution, the flow velocity as well as the topographic and energetic surface properties.

The crystallization fouling was detected from thermal measurements in a flow channel and the fouling progress was expressed as a thermal fouling resistance. Furthermore, the surface density of the crystal growth was determined. The experiments were targeted conducted under variation of the identified parameters. The effects of a reduced supersaturation and an increased flow velocity on an extension of the induction phase were confirmed. Moreover, the effects of surface modifications were investigated on both the induction time and the adhesion of single crystals. And yet extensions of the induction phase due to amorphous carbon coatings (also known as diamond-like carbon coatings) as well as electro polished and enameled surfaces could be explained through anti-adhesive properties. The adhesion of microscopic single crystals which exist in the induction phase was detected through a novel mechanical measurement method inside a scanning electron microscope. In addition, the crystal growth was measured microscopic as well as macroscopic. The process of removal in the mass balance at crystallization fouling was regarded through a removal probability.

Around a computability of induction times a mechanistic model was developed. Through the experimental results all relevant single processes such as the appearance of crystals, crystal growth, adhesion and removal at crystallization fouling could be formulated in appropriate sub-models. The core-model was developed through a time-dependent ratio of Biot numbers and an according threshold which was reached at the induction time. In the process the core-model is governed by the sub-models. In order to reduce effects of possible model imprecision at attainment of the threshold the induction time was calculated to the zero-crossing of the synchronous developing thermal fouling resistance. The mechanistic model was checked through a simulation by using sequential Monte-Carlo methods. For this purpose a parameter study and an error analysis were carried out. However, the simulation reproduced the experimental trends for the induction time under variation of the identified parameters above. The identified input errors and procedure errors were of the expected range and confirmed the model mechanism. It turned out that in the process the model of the fluidic heat transfer was overestimated. In principle, induction times in good accordance with experimental data could be simulated with a maximum possible set of physical correct input parameters. The mechanistic model provides a rule for approximate computations of induction times whilst the former needs to be continued for more detailed induction time simulations.



Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
A	[m ²]	Fläche
A	[-]	Koeffizient
A _H	[J]	Hamaker-Konstante
a	[-]	Aktivität
B	[m ⁻² s ⁻¹]	Keimbildungsrate
B	[-]	Koeffizient
b	[m]	Breite
C	[mol m ⁻³], [kg m ⁻³]	Konzentration
c _p	[kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	spezifische Wärmekapazität
D	[m ² s ⁻¹]	Diffusionskoeffizient
D ₀	[m]	minimale Distanz
d	[m]	Welligkeit
d _h	[m]	hydraulischer Durchmesser
E	[J]	Energie
E _A	[J mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie
F	[N]	Kraft
f	[-]	Aktivitätskoeffizient
G	[J]	freie Enthalpie
G	[m]	Kristalllänge
g	[-]	Exponent
H	[N m ⁻²]	Haftfestigkeit
h	[m]	Höhe
I	[-]	Ionenstärke
K _{sp}	[-]	Löslichkeitsprodukt
K	[var.]	Konstanten
k	[var.]	Konstanten
k _B	[J K ⁻¹]	Boltzmann-Konstante (k _B = 1,380·10 ⁻²³ J K ⁻¹)
k _R	[var.]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k _s	[m]	Sandrauhigkeit
L	[m]	Länge
M	[kg]	Masse
$\dot{M}$	[kg s ⁻¹]	Massenstrom
m	[kg m ⁻²]	spezifische Masse
$\dot{m}$	[kg m ⁻² s ⁻¹]	spezifischer Massenstrom
N	[-]	Anzahl an Einzelkristallen
n	[-]	Exponent
p	[Pa]	Druck
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
q ₂	[m ⁵]	flächenbezogene Verteilungsdichte
R	[m]	Radius



$\mathfrak{R}$	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	ideale Gaskonstante ($\mathfrak{R} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_f	$[\text{m}^2 \text{K W}^{-1}]$	Foulingwiderstand
r	$[\text{m}]$	Radius
r_i	$[\text{m}]$	Ionenradius
S_{dr}	$[-]$	mikroskopische Oberflächenvergrößerung
S_q	$[\text{m}]$	mittlere quadratische Rauheit
T	$[\text{K}]$	Temperatur
t	$[\text{s}]$	Zeit
t^+	$[\text{s}]$	Schwellenwertzeit
t_{ind}	$[\text{s}]$	Induktionszeit
$\dot{V}$	$[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$	Volumenstrom
w	$[\text{m s}^{-1}]$	Strömungsgeschwindigkeit
x	$[\text{m}]$	Höhe
x_{ch}	$[\text{m}]$	charakteristische Länge
y	$[\text{m}]$	Koordinate
z	$[\text{m}]$	Koordinate
z	$[-]$	Ionenzahl
z_i	$[-]$	Ladungszahl

Griechische Buchstaben

Symbol	SI-Einheit	Bedeutung
α	$[\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	Wärmeübergangskoeffizient
β	$[\text{m s}^{-1}]$	Stoffübergangskoeffizient
Γ	$[-]$	Abtragwahrscheinlichkeit
γ	$[\text{J m}^{-2}]$	Grenzflächenenergie
Δ	$[-]$	Differenz
δ_{lam}	$[\text{m}]$	laminare Grenzschicht
ε	$[-]$	Aufmaß
η	$[\text{Pa s}]$	dynamische Viskosität
θ	$[-]$	Bedeckungsgrad
κ	$[-]$	Hohlraumanteil
Λ	$[-]$	Schwellenwert
λ	$[\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Wärmeleitfähigkeit
μ	$[\text{J mol}^{-1}]$	chemisches Potential
ν	$[\text{m s}^{-2}]$	kinematische Viskosität
ξ	$[-]$	Widerstandskoeffizient
ρ	$[\text{kg m}^{-3}]$	Dichte
σ	$[-]$	Wahrscheinlichkeitsdichte
τ	$[\text{Pa}]$	Schubspannung
Φ	$[-]$	Korrekturfaktor
χ	$[-]$	Weibullparameter
ψ	$[-]$	Pseudozufallszahl
ω	$[-]$	Kontaktwinkel



Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bedeutung	Definition
Bi	Biot-Zahl	$Bi = \frac{\alpha x_{ch}}{\lambda}$
Da	Damköhler-Zahl	$Da = \frac{k_R d_h C^{n-1}}{D}$
Nu	Nusselt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha d_h}{\lambda_1}$
Pr	Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda_1}$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{w d_h}{\nu}$
Sh	Sherwood-Zahl	$Sh = \frac{\beta d_h}{D}$
Ω	Fouling-Kennzahl	$\Omega = \frac{Bi_f}{Bi_0}$

Indizes

A	Fläche
ad	Adhäsion
b	Bulk
c	Kristall
coh	Kohäsion
d	Ablagerung
disp	dispers
eff	effektiv
eq	Equilibrium
f	Fouling
het	heterogen
hom	homogen
i	innen
i, j	Laufvariablen
ind	Induktion
ini	Initialisierung
krit	kritisch
l	Flüssigkeit