

Induktionszeit beim Kristallisations- fouling an ionenimplantierten Wärmeübertragerflächen

von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung vorgelegt von

Dipl.-Ing. Gerhard Rizzo

aus Tettnang

2008

Tag der Einreichung: 8. November 2007

Mündliche Prüfung: 1. Februar 2008

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Dr.-Ing. habil H. Müller-Steinhagen

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. S. Scholl, Universität Braunschweig

Kurzzusammenfassung

Eine der größten Unsicherheiten bei der Auslegung von Wärmeübertragern ist bis heute das Auftreten von Ablagerungen. Insbesondere Kristallablagerungen verursachen in der industriellen Praxis regelmäßig Probleme. Neben den Prozessbedingungen beeinflussen auch die Eigenschaften der wärmeübertragenden Oberfläche maßgeblich den Ablagerungsvorgang.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Ablagerungsverhalten von CaSO_4 untersucht. Hierbei wurde vor allem die Induktionszeit, d. h. der Zeitraum bis zur ersten Änderung des Wärmedurchgangs betrachtet. Der Einfluss der Oberfläche wurde durch gezielte Oberflächenmodifikation mittels Ionenimplantierung und Plasmabehandlung variiert. Es zeigte sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der implantierten Ionen und der jeweiligen Induktionszeit. Keine Korrelation konnte dahingegen zwischen den gemessenen Oberflächenenergien der untersuchten Proben und der Induktionsperiode hergestellt werden.

Ein weiterer bisher nur wenig betrachteter Einflussfaktor auf das Ablagerungsverhalten ist der Kristallhabitus. Durch gezielte Variation des Kristallhabitus wurde nicht nur der Ablagerungsbeginn beeinflusst sondern auch das gesamte Foulingverhalten verändert. Schon geringste Mengen an Tri-Natriumcitrat verlängerten die Induktionszeit bei Calciumsulfat-Ablagerungen aus wässriger Lösung um das 4,6-fache. Bei Konzentrationen von 5% und 10% stellte sich sogar ein asymptotischer Foulingverlauf ein.

Abstract

Until now, one of the main uncertainties in the design of heat exchangers is the appearance of fouling; in particular, crystal deposition which regularly causes problems in industrial practice. Two factors that substantially influence the deposition behavior are the process conditions, and the properties of the heat transferring surface.

In this thesis the deposit behavior of CaSO_4 was investigated. Primarily the induction time, the time period until the first change in the overall heat transfer coefficient occurs, was measured. The influence of the surface on the deposition process was varied by specific surface modifications by means of ion implantation and plasma treatment. A clear correlation between the electro negativity of the implanted ions and the particular induction time was recognized. No correlation however could be found between the measured surface energies of the examined samples and the induction period.

Another factor influencing crystal disposition that has not been thoroughly investigated by other studies is the crystal habit. By a definite variation, of the crystal habit, not only the beginning of deposition was influenced, but also the complete fouling curve was changed. Even smallest quantities of tri sodium citrate prolonged the induction time of calcium sulfate out of watery solution by a factor of 4.6, and an asymptotic fouling factor was reached at concentrations of 5% and 10%.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	8
2.1	Kristallisationsfouling	8
2.1.1	Foulingwiderstand	8
2.1.2	Kristallisation	11
2.1.2.1	Keimbildung	11
2.1.2.2	Kristallwachstum	13
2.1.2.2.1	Diffusionstheorie	14
2.1.2.2.2	Oberflächenspannungstheorie	16
2.1.2.3	Kristallmorphologie	17
2.1.3	Abtragung	19
2.2	Induktionszeit	22
2.3	CaSO ₄ Löslichkeit bei erhöhter Ionenstärke	25
2.3.1	Debye-Hückel Theorie	27
2.3.2	Löslichkeit	28
2.3.3	Ionenstärke	32
2.3.4	stöchiometrische CaSO ₄ – NaNO ₃ – Lösung	32
2.4	Oberflächenmodifikation	34
2.4.1	Oberflächenrauigkeit modifiziert durch Schleifen	34
2.4.2	Oberflächenzusammensetzung modifiziert durch direkte Ionenimplantierung	36
2.4.3	Oberflächenmodifikation durch Plasmabehandlung	37
2.5	Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern	40
2.5.1	dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie	42
2.5.2	dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie	44
2.5.3	dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie	45
2.6	Bestimmung der Grenzflächenenergie	47
3	Versuchsanlage und -durchführung	48
3.1	Versuchsanlage	48

3.2	Fouling-Messstrecke	51
3.2.1	Konstruktion der neuen Messstrecken	51
3.2.2	Meß- und Regelungstechnik	57
3.2.3	Wärmeübertragung	57
3.2.3.1	Kalibrierung der Wärmestromdichte-Messung	57
3.2.3.2	Wärmeübergangskoeffizient	59
3.2.4	Bestimmung der Wandtemperatur	61
3.3	Versuchsdurchführung	63
3.3.1	Proben-Vorbereitung	63
3.3.1.1	Ionenimplantierung	63
3.3.1.2	Schleifen der Probenoberfläche	66
3.3.1.3	Plasma-Behandlung	69
3.3.1.4	Reinigung	73
3.3.2	Versuchsfluid	73
3.3.3	Versuchsbedingungen	74
3.3.4	Auswertung	76
3.3.5	Reinigung der Oberflächen nach Fouling-Versuchen	77
4	Charakterisierung der Probenoberfläche	78
4.1	Oberflächenchemie	78
4.1.1	Oberflächenenergie	79
4.1.1.1	dispers – polarer Anteil der Oberflächenenergie	80
4.1.1.2	dispers – polarer – hydrokopischer Anteil der Oberflächenenergie	81
4.1.1.3	dispers – acid/base Anteil der Oberflächen- energie	83
4.1.2	Elektronegativität der implantierten Ionen	85
4.1.3	Dicke oberflächlicher Oxidschichten	87
4.2	Oberflächenrauigkeit und -struktur	90
5	Ergebnisse und Diskussion	98
5.1	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit	98
5.2	Einfluss der Oberflächenchemie	101
5.2.1	Nachweis der heterogenen Keimbildung	101
5.2.2	Einfluss der Ionenimplantierung	102
5.2.2.1	Korrelation mit Oberflächenenergien	104
	5.2.2.1.1 <i>dispers – polarer Anteil der Oberflächen- energie</i>	104

	5.2.2.1.2 <i>dispers – polarer – hydroskopischer Anteil der Oberflächenenergie</i>	104
	5.2.2.1.3 <i>dispers – acid/base Anteil der Oberflächenenergie</i>	106
	5.2.2.1.4 <i>Vergleich mit publizierten Modellen</i>	107
	5.2.2.2 Korrelation mit Elektronegativität des implantierten Ions	108
	5.2.3 Übergang zu homogener Kristallkeimbildung	110
5.3	Einfluss der Mikrorauigkeit	112
	5.3.1 Vergleich mit publizierten Modellen	114
5.4	Einfluss von Oxidschichten	115
	5.4.1 Korrelation mit Oberflächenenergien	116
	5.4.2 Korrelation mit Oberflächenoxidschichten	118
	5.4.2.1 Vergleich mit publizierten Modellen	120
5.5	Einfluss des Kristall-Habitus	121
	5.5.1 Einfluss auf die Induktionszeit	122
	5.5.2 Einfluss auf die Reinigung	125
	5.5.3 Einfluss auf den Fouling-Verlauf	126
	5.5.4 Anwendung in der Praxis	130
6	Zusammenfassung	131
7	Formelzeichen	134
8	Literaturverzeichnis	138
9	Anhang	145
	9.1 Ionenimplantationen	145
	9.2 Feinziehschleifen DIN 4761	146
	9.3 Modell der Fouling-Induktionszeiten nach Förster	147
	9.3.1 Einfluss der Oberflächenenergie	147
	9.3.2 Einfluss der Oberflächenrauigkeit	147
	9.4 Modell der Fouling-Induktionszeiten nach Zhao	148