

# KESSELSTEIN AUF WÄRMEÜBERTRAGUNGSFLÄCHEN: CHEMISCHE VS. NICHT-CHEMISCHE KONTROLLE

J. Mac Adam und S.A. Parsons  
School of Water Sciences  
Cranfield University, MK43 OAL, UK

## ZUSAMMENFASSUNG

CaCO<sub>3</sub>-Ablagerungen auf beheizten Flächen können durch chemische, physikalische oder biologische Methoden verringert werden, wobei jede dieser Methoden verschiedene Maße an Wirksamkeit zeigt. Eine der effektivsten Methoden ist die Zugabe von chemischen Hemmstoffen, obwohl es sich auf Grund des Erfordernisses kontinuierlich dosieren zu müssen, um eine hohe OPEX-Lösung handeln kann. Hier wurden die Auswirkungen einer Reihe von chemischen Hemmstoffen auf die Kesselsteinbildung mit Hilfe eines Kesselstein-Schnelltests verglichen; die besten Ergebnisse ergaben sich bei der Zumessung von Polyacrylsäure (PAA). Nicht-chemische Behandlungsmethoden umfassen den Einsatz magnetischer, elektronischer und elektrolytischer Geräte. Bei einem Vergleich der Auswirkung von magnetischer und elektronischer Vorbehandlung konnte eine Reduktion der Kesselsteinbildung (51%) nur bei der magnetischen Behandlung in Kombination mit einer Zumessung von Eisenpartikeln festgestellt werden. Eine Option für die nicht chemische Bearbeitung ist die Modifikation der Kesselsteinfläche; die Auswirkungen verschiedener Oberflächenmaterialien und der Oberflächenbeschaffenheit auf CaCO<sub>3</sub> werden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht.

Schlüsselwörter: Kalziumkarbonat, Fouling, Härte, Kesselsteinkontrolle.

## EINFÜHRUNG

Die Verschmutzung von Wärmeübertragungseinrichtungen durch Salze inverser Löslichkeit, bekannt als Kesselstein oder Kristallisationsverschmutzung, ist ein übliches Problem in Haushalten wie auch in kommerziellen und industriellen Prozessen, bei denen Wasser verwendet wird. Die dafür verantwortlichen primären Mittel sind die Karbonate und Sulfate von Kalzium und Magnesium, obwohl Bariumsalze, Silikat- und Phosphat-Kesselstein in bestimmten Bereichen und Branchen signifikant sind. Kristallisationsfouling ist wahrscheinlich der bedeutendste einzelne Foulingmechanismus bei Wärmetauschern (Bansal und Müller-Steinhagen, 1993).

Die Bildung von Kalziumkarbonat-Kesselstein auf einer beheizten Fläche folgt auf eine Anzahl klassischer Schritte. Der erste Schritt ist der Induktionszeitraum, d. h. die Zeit, bis Kalziumkarbonat damit beginnt sich auf einer Fläche abzulagern. Die Induktionszeit wird beeinflusst durch das Maß der Übersättigung, die Temperatur, die Fließgeschwindigkeit sowie durch das Material und die Beschaffenheit der Fläche (Epstein, 1983). Bevor sich eine Ablagerung auf der Fläche bilden kann, muss der Foulant aus der Bulk-Lösung zur Oberfläche transportiert werden, wo er an der Fläche anhaften muss. Wenn es erst einmal an der Fläche anhaftet, muss der Kesselstein stark genug sein, der Erosion zu widerstehen und dann wird er einem Alterungsprozess ausgesetzt, der die Stärke des Kesselsteins durch Rekristallisation und Dehydrierung vergrößern kann.

Die Ablagerung von Kalziumkarbonat kann durch chemische, physikalische oder biologische Methoden verringert werden. Tabelle 1 zeigt eine Zusammenfassung der bestehenden Optionen sowie die gefundenen Wirksamkeitsgrade. Diese Kontrollen können in drei Hauptkategorien eingeteilt werden, und zwar Kontrollen, die die Löslichkeit beeinflussen, solche die den Wachstumsmechanismus von Kristallen verändern und solche, die das Verschmutzungspotenzial einer Fläche betreffen.

Tabelle 1. Zusammenfassung chemischer und nicht-chemischer Behandlungsoptionen (MacAdam und Parsons, 2004).

Option	Mechanismus	Wirksamkeit
Ionenaustausch-Erweichung	Entfernt kesselsteinbildende Kalzium-Arten	100% Kesselstein-Kontrolle
Säure-Zumessung	Verändert die Löslichkeit des Kalziumkarbonates	100% Kesselstein-Kontrolle, jedoch Korrosionsprobleme
Chemische Hemmstoffe	Blockieren Wachstumsstellen und stoppen die Kristallbildung	Bis zu 100% möglich, jedoch abhängig vom Chemikalien-Typ, der Wasserqualität und der Dosis.
Metallionen	Blockieren Wachstumsstellen oder reagieren mit Karbonat.	80% Verringerung.
Magnetische Conditioner	Keine Übereinstimmung	80% Verringerung.
Elektronische Conditioner	Vorzugsweise Bildung von Partikeln in größeren Mengen	40% Verringerung
Elektrolyse	Gibt hemmende Metallionen an die Lösung ab	30% Verringerung
Ultraschall	Lokale pH-Änderungen rufen Ablagerungen hervor	65% Verringerung
Oberflächenveränderung	Produzieren geringere Fouling-Fläche	90% möglich

Eine der effektivsten Methoden der Kontrolle von Kristallisations-Fouling ist die Hinzufügung von chemischen Hemmstoffen zu potenziellem Kesselstein-Wasser; der Einsatz von Chemikalien zur Kontrolle der Bildung von Kesselstein in Kesseln geht auf das Jahr 1821 zurück, als man entdeckte, dass Kartoffelstärke die Menge der Kesselstein-Ablagerungen verringert (Glater et al., 1980). Üblicherweise eingesetzte kesselsteinverhütende Mittel wurden aus drei verschiedenen chemischen Familien abgeleitet, und zwar kondensierte Polyphosphate, Organophosphate sowie Polyelektrolyte. Die verschiedenen Mechanismen des Kesselstein-Hemmungseffektes umfassen Chelation, Dispersion sowie Hemmung.

Ein Kesselsteinverhütungsmittel ist eine Chemikalie, die die Bildung von Kalziumkarbonatkristallen und Kesselstein verlangsamen kann und in vielen Bereichen als Kontrollmethode eingesetzt wird. Verunreinigungen wie z. B. Metallionen und organische Moleküle üben einen starken Einfluss auf die Niederschlagsmenge, die Kristallstruktur und den Habitus aus. Die Untersuchung der Hemmwirkungen metallischer Kationen, wie z. B. Eisen, Kupfer und Zink ist auf Grund ihres natürlichen Ursprungs im Wasser von großer Bedeutung. Im Vergleich zu anderen Metallen ist die Wirkung von Zink spürbarer. Dies mag daran liegen, dass Zink sich hauptsächlich in Form von Zinkkarbonat niederschlägt, das zu Kalzit isomorph ist (Pernot et al. 1999). Zn(II) ist ein Ion, das in Verteilungsnetzen sehr häufig vorkommt. Seine Konzentration kann mehrere Milligramm pro Liter betragen. Zink kann als Beschleuniger heterogener Kristallisationskernbildung im Bulk und nicht auf der Fläche agieren. Je höher die Konzentration um so größer die Wirkung (House, 1987). Wie zuvor erwähnt, erweisen sich Zinkarten, die aus der Fläche physikalischer Wasseraufbereitungsanlagen in das Speisewasser freigegeben werden, als hauptverantwortlich für Kesselsteinverhinderungseffekte (Coetzee et al., 1996). Zum Hervorrufen einer messbaren Auswirkung wurde für Zink ein Mindestmassenverhältnis Zn/Ca von  $0,06 \times 10^{-3}$  angegeben.

Insbesondere die Spur von Zink kann die Geschwindigkeit der Kristallisationskernbildung verlangsamen. Dies begünstigt auch seine Kristallisation in Aragonit- statt in Kalzitform, selbst unter Umständen, in denen Kalzit die bevorzugte Form wäre (Coetzee et al. 1998).

Herkömmliche chemische Methoden der Kesselsteinkontrolle oder Wasserenthärtung bestanden entweder in der Vorausscheidung des Kesselsteinbildners mit Kalk oder kristallwasserfreier Soda, der Hinzufügung von Kesselsteinhemmreagenzien oder der Ersetzung des Kesselsteinbildners durch lösliche Ionen mittels Ionen-Austausches. All diese Methoden sind zwar effektiv im Bereich der Kesselsteinkontrolle; sie verursachen jedoch eine erhebliche Veränderung der Lösungs-Chemie und können unverhältnismäßig teuer sein. Weitere Optionen der Kesselsteinkontrolle umfassen den Einsatz physikalischer Behandlungsmethoden oder physikalischer Conditioner.

In der Literatur wird seit den späten 30er Jahren des 20. Jahrhunderts von Auswirkungen einer physikalischen Konditionierung von Wasser berichtet. Solche Berichte beziehen sich in der Regel auf kesselsteinverhütende magnetische Behandlungen, obwohl es einige Hinweise darauf gibt, dass Magnetismus unmittelbar mit Mikroorganismen interagiert. Die verzeichneten Wirkungen gehen weit auseinander und reflektieren damit vermutlich Unterschiede bei der Qualität des Wassers; die offensichtlich fehlende Möglichkeit ihrer Reproduzierbarkeit führte tendenziell dazu die Glaubwürdigkeit des Prozesses zu untergraben. Neben magnetischen Geräten gibt es eine Reihe anderer Behandlungsoptionen, wie z. B. elektrolytische, elektronische oder RF-Frequenz-Geräte.

Neben der Wasserchemie wird die Kesselsteinbildung auch durch die physikalische Natur des Materials, auf dem der Kesselstein sich bildet sowie durch die hydrodynamischen Bedingungen beeinflusst. Das Flächenmaterial beeinflusst die Geschwindigkeit der Kesselsteinbildung, was häufig mit der freien Energie des Materials in Verbindung steht. Je geringer die Flächenenergie, um so geringer ist die Adhäsionskraft zwischen Kalziumkarbonatkristallen und Flächen. Förster et al. (1999) berichten von den Auswirkungen der Oberflächenbeschaffenheit auf Kalziumsulfat-Fouling. Der Induktionszeitraum für Kupfer war signifikant kürzer als bei Edelstahl und spiegelte die freien Energien der Flächen des jeweiligen Materials wider. Diamantenähnlicher Kohlenstoff (DLC), der durch einen chemischen Bedampfungsprozess hergestellt wurde, war das am wenigsten verunreinigte Material, obwohl es nicht über die geringste freie Flächenenergie verfügt. Die weitere Analyse der PTFE-Beschichtung zeigte, dass sie signifikant rauer war als Metall und DLC und dies kompensierte alle Vorteile der geringen Flächenenergie. Bei allen Oberflächen verringert sich die Auswirkung der Oberflächenbeschaffenheit, wenn Kesselstein sich erst einmal gebildet hat. Zhao und Müller-Steinhagen untersuchten eine Reihe von Beschichtungen niedriger Energie auf Edelstahl mit Kalzium-Sulfat-Kesselstein. Sie stellten fest, dass Kesselstein bei freiem Sieden im Behälter um mehr als 70% reduziert und bei Konvektions-Wärmeübertragung fast komplett ausgeschlossen werden könnte (Müller-Steinhagen et al., 1999).

Andere Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie umfassen stromlose Hauchoberflächen (ELP), wo die Kesselsteinrate im Vergleich zu Kupfer (Yang et al., 2000) signifikant geringer war. Die gleiche Gruppe untersuchte später modifizierte Nickel- und Kupferoberflächen und wies nach, dass eine Kupfer-Dokosan-Säure und eine mit PTFE beschichtete Nickel-Oberfläche eine geringere Oberflächenenergie aufweist (gemessen als Kontaktwinkel), was wiederum zu signifikant längeren Induktionszeiten führte (Yang et al., 2000, 2002). Neville und Morizot (2000) untersuchten Kesselsteinbildung auf einer mit Polycarbon-Säure beschichteten Edelstahloberfläche und wiesen nach, dass die Beschichtung in Bezug auf die Reduzierung von Kesselsteinbildung sehr effektiv war.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf einen Vergleich einer Reihe chemischer und nicht-chemischer Methoden der Kontrolle von Ablagerungen von Kalziumkarbonat.

## **EXPERIMENTELLES VORGEHEN**

### **Wasseranalyse**

Der pH-Wert und die Temperatur wurden mit einem Jenway-pH-Messer mit einem Gelplas-Allzweck-pH-Fühler (Merck) und einem Temperaturfühler (Merck) gemessen. Die Kalibrierung des Fühlers wurde mit Pufferlösungen mit einem pH-Wert von 10,01- und 7,00 durchgeführt. Die Leitfähigkeit wurde mit einem 3410-Elektrochemie-Analysator (Jenway) gemessen. Die Kalibrierung wurde gemäß den Spezifikationen des Herstellers mit einer KCl-AnalaR-Standard-Lösung (Merck) durchgeführt. Der Härtegrad wurde mittels der EDTA-volumetrischen 2340C-Methode festgestellt. Der Laugengrad wurde

durch die HCl-volumetrische 2320 B Methode festgestellt (verschiedene Autoren, 1992).

#### Kesselsteinanalyse

Alle Kesselsteinproben wurden in 0,1%iger HCl gelöst. In einigen Fällen mussten höhere konzentrierte Säuren während des Lösungsprozesses hinzugefügt werden. Der Kalziumanteil in den gelösten Kesselsteinproben wurde dann mit einem Atomscan 16 Sequential ICP-Spektrometer analysiert und anschließend wurde die Menge des gebildeten Kesselsteins berechnet. Alle Kesselsteinproben wurden darüber hinaus mit einem Rasterelektronenmikroskop analysiert und es wurde die Kristallstruktur festgestellt.

#### Kesselstein-Schnelltest

Es wurde ein Kesselstein-Schnelltest entwickelt und zunächst verwendet um das Ablagerungspotenzial von Wasser verschiedener Härtegrade (100, 200 und 300 mg.L<sup>-1</sup> als CaCO<sub>3</sub>) zu vergleichen. Die Ausstattung besteht aus einem Kunststoffbehälter mit einem Liter Fassungsvermögen und einem mit einer abnehmbaren Schutzhülle versehenen Heizelement und ist temperaturgesteuert. Es wurde ein Liter einer Kalziumkarbonat-Testlösung durch eine Lösung von CaCl<sub>2</sub> und NaHCO<sub>3</sub> hergestellt. Die Lösung wurde in 45 Minuten auf 70°C erhitzt. Sie wurde dann abgelassen und durch eine neue Kalziumkarbonat-Lösung ersetzt, in der das Heizgerät 15 Minuten lang abgekühlt und dann wieder erhitzt wurde. Während des gesamten Experimentes wurde die Testlösung magnetisch umgerührt. Nach zehn Wiederholungen wurde die Schutzhülle vom Heizelement entfernt und die Ablagerungen wurden in 0,1%iger HCl aufgelöst und auf ICP-AES analysiert; anschließend wurden die Ablagerungszeiten berechnet.

Chemisch wurde Zink als Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugemessen. Während der elektrolytischen Vorbehandlung wurde CaCO<sub>3</sub>-Lösung (1 L min<sup>-1</sup>) vor dem Test durch ein handelsübliches Medium gepumpt (hochreine Legierung auf dem Prinzip elektrochemischer Oxidations-Verringerung).

Für die elektronische Vorbehandlung wurde die Lösung 30 Sekunden vor jeder Wiederholung des Experimentes mit handelsüblichen elektronischen kesselsteinverhindernden Geräten behandelt. Zur magnetischen Konditionierung wurde 1 Liter CaCO<sub>3</sub>-Lösung vor der Erhitzung 30 Minuten lang über Dauermagnet zurückgeführt. Eisenpartikel (0,5 mg L<sup>-1</sup>) wurde der Testlösung vor der Behandlung hinzugefügt.

#### Chemikalien

Alle Chemikalien wurden von Fisher Scientific UK geliefert und gehören zu AnalaR-Klasse. Entionisiertes Wasser wurde von einem ELGA-Wasserreiniger geliefert.

### ERGEBNISSE

Um die Wirksamkeit der Kesselstein-Schnelltests zu überprüfen wurde eine Reihe von Experimenten an Gegenproben durchgeführt um die Reproduzierbarkeit zu testen und die relative Auswirkung der Härte auf die Ablagerungsgeschwindigkeit zu bewerten. Es wurden Experimente an drei synthetischen Wassertypen (100, 200 und 300 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>) bei 70°C durchgeführt. Die Resultate folgen dem erwarteten Trend, dass eine höhere Wasserhärte zu einer höheren Ablagerungsgeschwindigkeit führt (s. Abb. 1.).

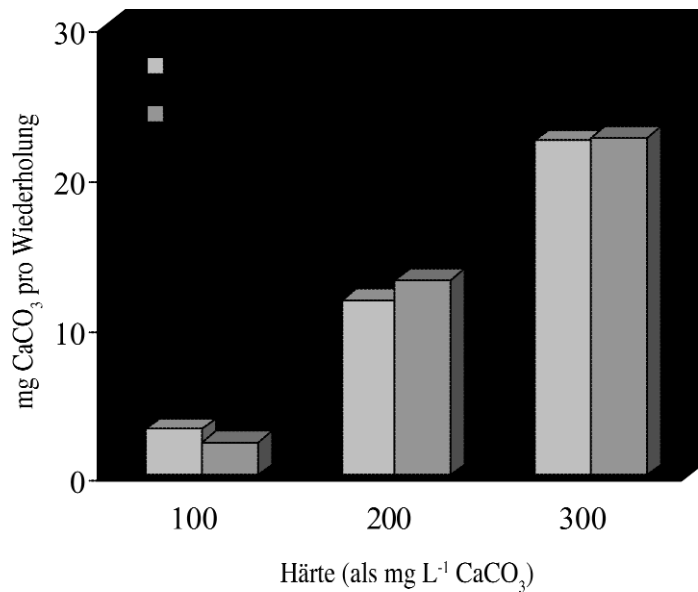


Abb. 1. Auswirkung der Konzentration von Kalziumkarbonat auf die Ablagerungsgeschwindigkeit bei 70°C (5 Wiederholungen)

Im nächsten Schritt wurden die Auswirkungen zahlreicher chemischer Hemmstoffe auf die Bildung von CaCO<sub>3</sub>-Kesselstein untersucht. Alle Hemmstoffe reduzierten die Bildung von CaCO<sub>3</sub>-Kesselstein signifikant. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, als 5 mg L<sup>-1</sup> PAA zugemessen wurden. Die Bildung des Kesselsteins war in diesem Fall fast vollständig unterbunden. Ein zweiter handelsüblicher Hemmstoff reduzierte die Bildung von CaCO<sub>3</sub>-Kesselstein ebenfalls signifikant (97%), während konzentrierte Humussäure mit einer immerhin 50%igen Reduzierung der Kesselsteinbildung die geringste Wirkung zeigte.

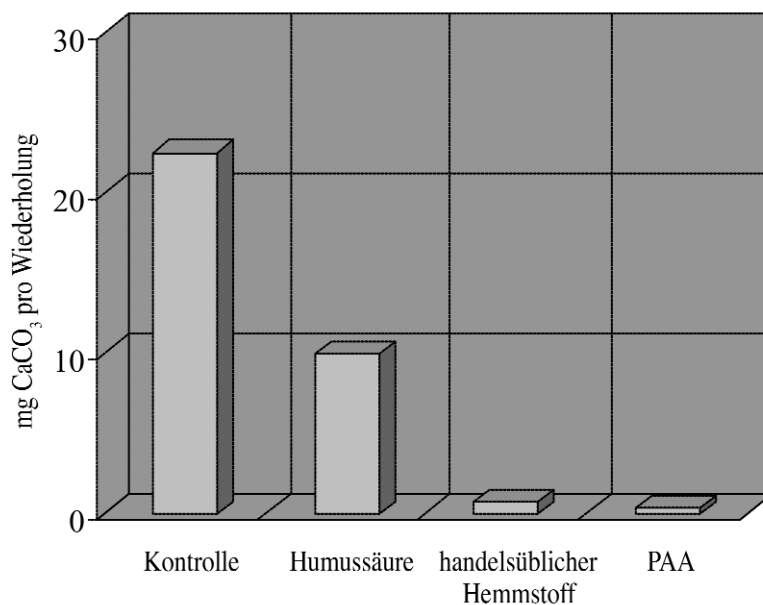


Abb. 2. Wirkungen verschiedener Hemmstoffe für die Bildung von Kesselstein auf die Karbonat-Ablagerungsgeschwindigkeit bei 70°C (5 Wiederholungen), 300 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, Hemmstoffdosis 5 mg L<sup>-1</sup>.

Von Zink wurde berichtet, dass es ein großes Potenzial als Hemmstoff bei der Bildung von Kesselstein habe; dies wurde durch die hier gezeigten (Abb. 3) Resultate unterstützt. Bei 70°C verringerte eine chemische 5 mg L<sup>-1</sup>-Zinkdosis die

Kesselsteinrate nur um 29%, aber bei einer Dosierung im Rahmen einer elektrolytischen Methode mit nur  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ -Zink, das in die Testlösung abgegeben wurde, verringerte sich die Kesselsteinrate um 95%. Die Wirksamkeit der elektrolytischen Medien ist ausgezeichnet, insbesondere im Vergleich mit der höheren Dosis des erforderlichen handelsüblichen Hemmstoffes. Während diese hemmende Wirkung von Zink auf die Bildung von Kalziumkarbonat-Kesselstein schon früher beschrieben wurde, ist der Mechanismus des Hemmvorgangs von Zink noch unbekannt (Chen und Chan, 2000, House, 1987). Mögliche Mechanismen umfassen den Niederschlag von Zink in Form von Zinkkarbonat, das die gleiche Kristallform wie Kalzit aufweist und zur Kristallformänderung führen könnte (Chen und Chan, 2000); es muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass die Mengen an Zink, die erforderlich sind um messbare Effekte zu erzeugen, im Vergleich zur Konzentration von  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen gering sind (Lédion et al., 2002). Die Literatur zu Zink und zur Bildung von Kesselstein zeigt, dass Zink nicht nur das Wachstum von Kalziumkarbonatkristallen beeinflusst, sondern auch zur Ausbildung von Aragonit- und nicht von Kalzitkristallen führt (Pernot et al., 1999). Im Rahmen dieser Studie wurde keine Veränderung des Kristallhabitus beobachtet, aber bei Wassertemperaturen von mehr als  $60^\circ\text{C}$  würde man in jedem Fall die bevorzugte Bildung von Aragonit erwarten. Ein signifikanter Anstieg der Induktionszeit wurde jedoch nach der Zinkzumessung beobachtet.

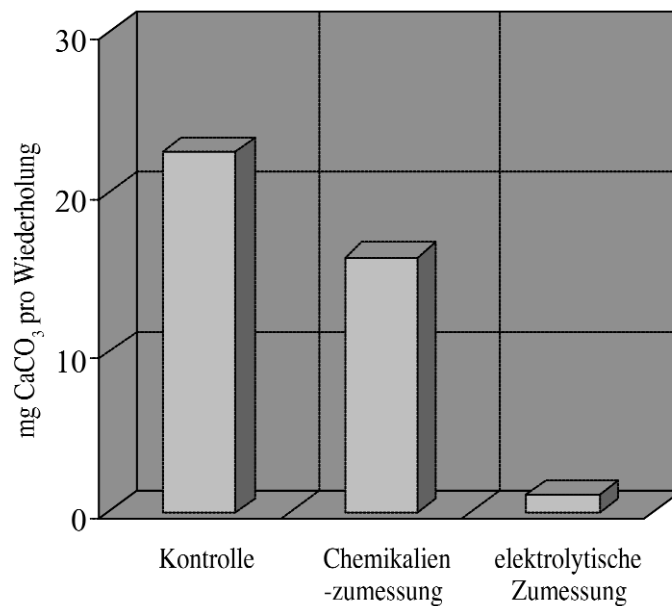


Abb. 3. Die Auswirkungen chemischer ( $5 \text{ mg L}^{-1}$  Zn) und elektrolytischer ( $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  Zn) Zinkzumessung auf die Kesselsteinrate von Kalziumkarbonat ( $300 \text{ mg L}^{-1}$  CaCO<sub>3</sub>) bei  $70^\circ\text{C}$  (5 Wiederholungen).

Hier wurden sowohl handelsübliche elektronische (E) als auch magnetische (M) Wasseraufbereiter getestet um ihre Wirksamkeit mit der chemischen Kontrolle zu vergleichen. Diese Technologien haben gegenüber der herkömmlichen chemischen Zumessung erhebliche Vorteile; das Problem ist jedoch immer die Reproduzierbarkeit von Testergebnissen. Hier wird die Wirksamkeit mit (+Fe) und ohne das Hinzufügen von Eisenpartikeln (zahlreiche Hersteller behaupten, dass dies die Wirksamkeit beeinflusst) in Abb. 4 zusammengefasst. Eine messbare Verringerung der Menge des gebildeten Kesselsteins wurde beobachtet (50%), jedoch nur im Falle derjenigen Lösungen, die magnetisch (0,5 T esla) in Kombination mit der Hinzufügung von Eisenpartikeln behandelt worden waren. Die Diskussion möglicher Mechanismen geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus und wird an anderer Stelle geführt (Macadam und Parsons, 2004).

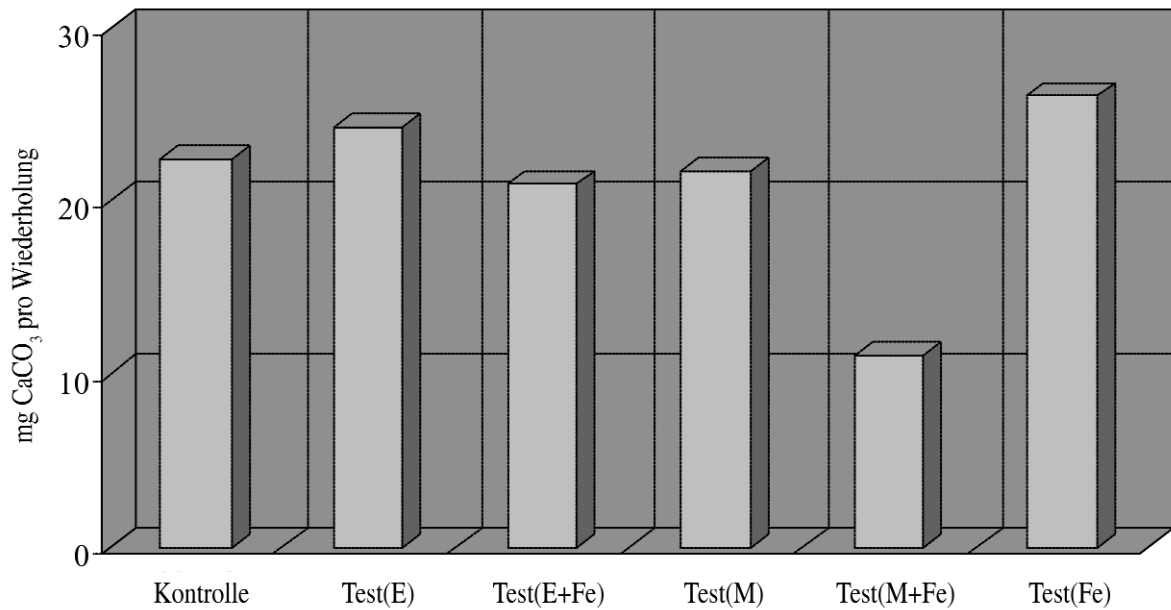


Abb. 4. Der Vergleich magnetischer (M) und elektronischer (E) Behandlung mit (+Fe) und ohne Hinzufügen von Eisenpartikeln ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) auf die Kesselsteinrate von  $\text{CaCO}_3$  ( $300 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 5 Wiederholungen, Edelstahlhülle).

Während es also zahlreiche Vorbehandlungen gibt, die sich auf die Bildung von Kesselstein auswirken, können wir die Bildung von Kesselstein ebenfalls durch die Veränderung der Fläche, auf der die Bildung stattfindet, steuern. Hier wurden das Oberflächenmaterial, die Oberflächenbeschaffenheit und die Verwendung von Beschichtungen als ein Weg der nicht-chemischen Kontrolle der Bildung von Kesselstein untersucht. Falls sich hier ein Erfolg zeigt, stünden viele der Vorteile der elektronischen oder magnetischen Konditionierung bei einer vorhersagbareren Wirkung zur Verfügung. Bisher passen die beobachteten Ergebnisse aus den Kesselstein-Experimenten, bei denen die Auswirkung bewertet wurde, die Oberflächenmaterialien auf die Bildung von Kesselstein von Kalziumkarbonat haben, gut zu den in der Literatur genannten (Förster et al., 1999), insofern, als Kupfer sich schneller ablagert als Aluminium oder Stahl (Abb. 5).

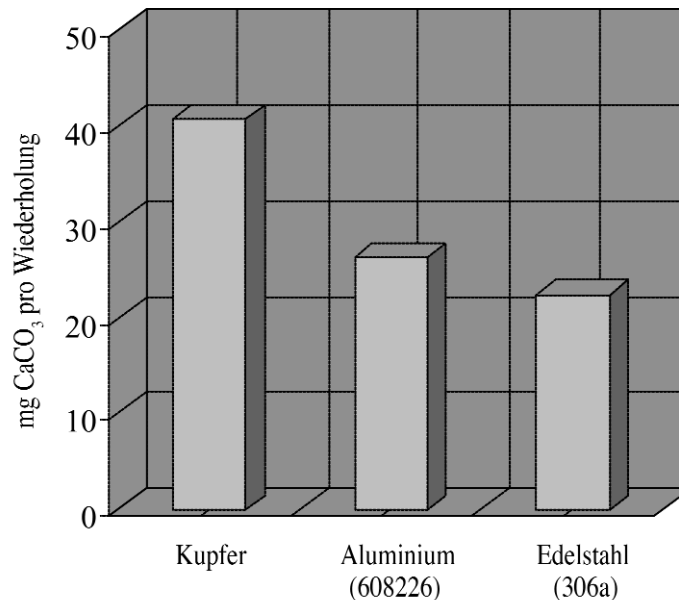


Abb. 5 Die Wirkung von Oberflächenmaterialien auf die Kesselstein-Menge von  $\text{CaCO}_3$  ( $300 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 5 Wiederholungen).

Es gibt nur wenige Berichte über die Wirkung der Oberflächenrauheit auf die Bildung von Kesselstein. Keysar et al. (1994) wiesen nach, dass die Adhäsionsstärke einer Kesselstein-Ablagerung auf einer Fläche durch den Grad der Rauheit beeinflusst wird. Sie fanden heraus, dass die zur Entfernung einer Kesselstein-Ablagerung von einer rauen Oberfläche benötigte Energie (durchschnittliche Rauheit = 20  $\mu\text{m}$ ) 30 mal so groß war wie bei einer polierten Fläche (durchschnittliche Rauheit = 0,1  $\mu\text{m}$ ). Mögliche Mechanismen umfassen eine erhöhte Adhäsion auf Grund einer größeren Berührungsfläche, obwohl dies auch berücksichtigt werden muss, wenn man die Gesamtmasse des gebildeten Kesselsteins betrachtet (typischerweise mit pro  $\text{m}^2$  Material angegeben), da die Rauheit zu einer Verdoppelung des Oberflächenbereiches führen kann. Müller-Steinhagen (2000) berichtete davon, wie während der Evaporation von Kraft-Schwarzlaug die Wärmeübergangszahl eines Standard-Rohres in 120 Minuten von 0,75 auf 0,1  $\text{kW m}^{-2} \text{K}^{-1}$  zurückging, während es bei einem elektrolytisch polierten Rohr zu keiner signifikanten Reduzierung kam. Bei Siedesystemen können hohe Rauheitswerte darüber hinaus für die Kristallisationskernbildung von Kesselstein günstige Voraussetzungen mit sich bringen.

Hier wurde die Auswirkung der Materialrauheit an Edelstahlhüllen mit drei verschiedenen Rauheitsgraden näher untersucht (Abb. 6). Wie erwartet, stieg die Kesselstein-Menge mit dem Rauheitsgrad. Dies wird auch von früher veröffentlichten Daten gestützt (Doyle et al., 2002) und zeigt, wie die Auswahl des Materials zur Reduktion von Bildung von Kesselstein eine Frage des Gleichgewichts des Materials und seiner Oberflächenbeschaffenheit ist.

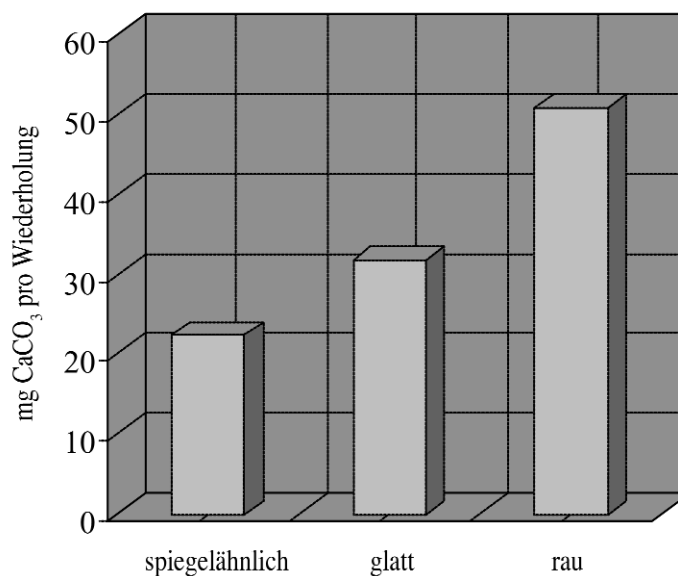


Abb. 6. Die Auswirkung der Oberflächenbeschaffenheit auf die Kesselstein-Menge von  $\text{CaCO}_3$  ( $300 \text{ mg L}^{-1} \text{CaCO}_3$ ,  $70^\circ\text{C}$ , 5 Wiederholungen)

Es ist offensichtlich, dass die Oberfläche und ihre Beschaffenheit bei der Bildung von Kesselstein entscheidende Faktoren darstellen; die Entwicklung von Beschichtungen mit geringem Oberflächen-Fouling könnte daher eine erfolgreiche Option bezüglich der Kontrolle von Bildung von Kesselstein sein. Hier wurden vier Oberflächen mit geringer Energie untersucht, und zwar PFTE,  $\text{TiN}_3$  und zwei Typen diamantenähnlichen Kohlenstoffes (DLC) (Abb. 7). Bei der Verwendung der beiden DLC-Beschichtungen verringerte sich die Bildung von Kesselstein um 60%. Die PFTE-Beschichtung weist von allen hier getesteten Oberflächen die geringste freie Oberflächenenergie auf, aber unter den angewandten Bedingungen kam es zu keiner Reduzierung der Kesselsteinbildung. In diesem Falle spielt der Rauheitsgrad der Oberfläche wahrscheinlich eine wichtigere Rolle (Förster et al.; 1999).



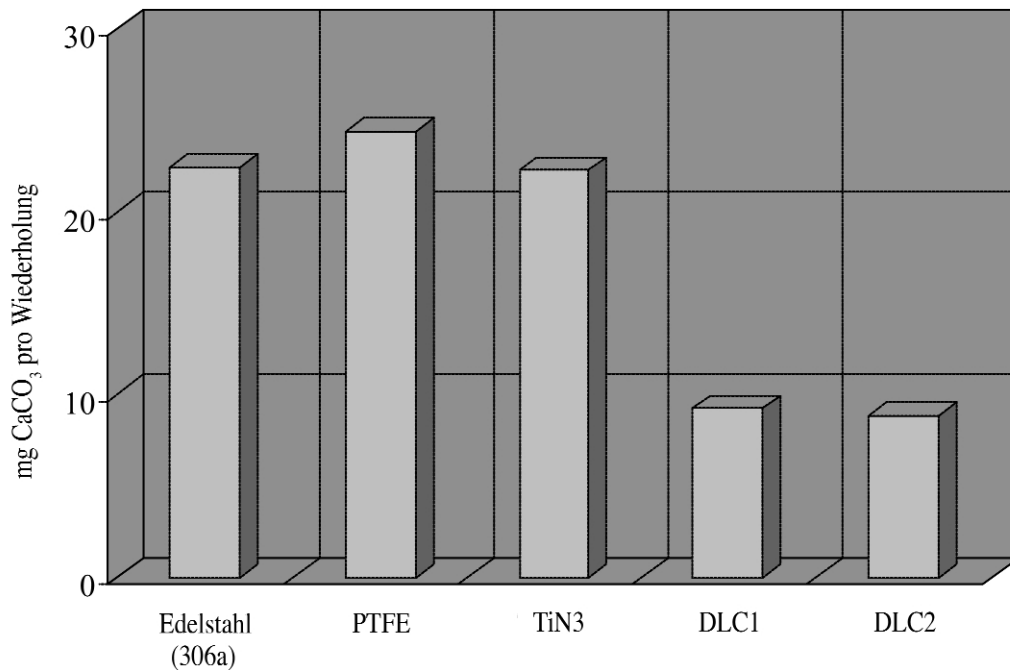


Abb. 7. Die Wirkungen verschiedener Beschichtungen auf die Kesselsteinrate von CaCO<sub>3</sub> (30 mg L<sup>-1</sup> CaCO<sub>3</sub>, 70°C, 5 Wiederholungen).

### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die vorliegende Arbeit fasst die Ergebnisse einer dreijährigen Studie zusammen und betrachtet dabei sowohl chemische als auch nicht-chemische Optionen der Kontrolle von Kesselsteinbildung auf beheizten Flächen.

- ? Wie erwartet, führten alle im Rahmen der Studie untersuchten chemischen Hemmstoffe zu einer signifikanten Reduzierung der Bildung von Kesselstein von Kalziumkarbonat, wobei die besten Resultate mit PAA erzielt wurden.
- ? Beim Vergleich der nicht-chemischen Optionen wurden die besten Resultate mit elektrolytischer Behandlung erzielt; die elektronische Konditionierung erbrachte keine Verringerung der Bildung von Kesselstein, während die magnetische Behandlung die Bildung von Kesselstein - allerdings nur in Kombination mit der Hinzufügung von Eisenpartikeln - um 50% verringerte.
- ? Flächenbeschichtungen und Oberflächenbeschaffenheit bieten ein großes Potenzial für die Kontrolle der Bildung von Kesselstein von Kalziumkarbonat. Es sind weitere Forschungsarbeiten erforderlich um die Verbindung zwischen freier Flächenenergie und Kesselstein zu entwickeln.

Es ist deutlich geworden, dass es keine einzelne Lösung für die Eindämmung der Bildung von Kesselstein gibt, da jedes Verfahren seine Vor- und Nachteile hat.

### DANKSAGUNGEN

Die Autoren danken Kohler Mira, Salten Europe und dem UK Engineering Physical Sciences Research Council für die Unterstützung dieser Arbeit.

### LITERATUR

Bansal, B., Müller-Steinhagen H. (1993) Crystallization fouling in plate heat exchangers. Journal of Heat Transfer, 115, 584-591.

- Chen T. Y. und Chan S.-H. (2000) Novel biological inhibitors of fouling and scale formation on heat transfer surfaces through genetic engineering. *Microscale Thermophysical Engineering*, 4, 103-108.
- Coetzee P. P., Yacoby M. und Howall S. (1996) The role of zinc in magnetic and other physical water treatment methods for the prevention of scale. *Water SA*, 22 (4), 319-326.
- Coetzee P. P., Yacoby M., Howall S. und Mubenga S. (1998) Scale reduction and scale modification effect induced by Zn and other metal species in physical water treatment, *Ater SA*, 24(1) 77-84.
- Doyle J. D., Oldring K., Churchley J. und Parsons S. A. (2002) Struvite formation and the fouling propensity of different materials. *Water Research*, 36, 3971 - 3978.
- Epstein N. (1983) Fouling in heat exchangers. Publ. in: *Heat exchanger theory and practice*. Eds. Taborek J. und Hewitt G., McGraw-Hill.
- Forster M., Augustin W., Bohnet M. (1999) Influence of the adhesion force crystal/heat exchanger surface of fouling mitigation. *Chemical Engineering and Processing*, 38, 449-461.
- Glaser J., York J.L. und Campbell K.S. (1980) Scale formation and prevention. In: *Principles of desalination, Part B*, 2<sup>nd</sup> ed., Spiegler K. S. und Laird A.D.K. (eds.), Academic Press, New York, Kapitel 10, 627-648.
- House W. A. (1987) Inhibition of calcite crystal growth by inorganic phosphate. *Journal of Colloidal and Interface Science*. 119(2), 505-511.
- Keysar S., Semiat R., Hasson D., und Yahalom Y. (1994) Effect of surface roughness on the morphology of calcite crystallizing on mild steel. *Journal of Colloidal and Interface Science*. 162, 311-319.
- Lédion J., Braham C. und Hui F. (2002) Anti-scaling properties of copper. *Journal of Water Supply Research and Technology-AQUA*, 51(7), 389-398.
- MacAdam J. und Parsons S.A. (2004) Calcium carbonate scale formation and control. A review. *Re/views in Environmental Science and Bio/Technology*. Vorgelegt.
- Müller-Steinhagen H. (ed.) (2000) *Heat exchanger fouling, mitigation and cleaning technologies*. Publ. Institution of Chemical Engineers. UK.
- Müller-Steinhagen H., Zhao Q., und Reiss M. (1999) Ion implantation - a new method of preparing low fouling surfaces. In T. R. Bott et al. (eds.). *Understanding heat exchanger fouling and its mitigation*. Begell House, New York, 145-152.
- Neville A. und Morizot A. P. (2000) A combined bulk chemistry/electromechanical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of CaCO<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Science*, 55, 4737-4743.
- Pernot B., Euvrard H., Remy F. und Simon P. (1999) Influence of Zn(II) on the crystallisation of calcium carbonate application to scaling mechanisms. *Journal of Water SRT-Acqua*, 48(1), 16-23.
- Verschiedene Autoren (1992) *Standard Methods*; 18<sup>th</sup> ed.; Publ. American Public Health Association, Washington DC, USA
- Yang Q., Ding J., Shen Z. (2000) Investigation on fouling behaviors of low energy surface and fouling fractal characteristics. *Chemical Engineering Science*, 55, 797-805.
- Yang Q., Liu Y., Gu Al, Ding J., Shen Z. (2002) Investigation of induction period and morphology of CaCO<sub>3</sub> fouling on heated surface. *Chemical Engineering Science*, 57, 921-931