

Calciumsulfat-Verkrustungen in NaCl-Verdampferanlagen: Ursachen und Abhilfe

Wolfgang Wöhlk

Standard-Messo, Sonnenwall, D-4100, Duisburg

ZUSAMMENFASSUNG

Verkrustungen sind in vielen Verdampfungs- und Kristallisationsprozessen häufig der Grund für Betriebsunterbrechungen. Wenn die wärmeübertragenden Flächen in solchen Anlagen so weit verkrustet sind, daß der Anstieg der Wärmeleitwiderstände eine mehr oder minder deutliche Leistungsminderung verursacht hat, müssen die Krusten entfernt werden. Die Maßnahmen hierzu reichen je nach Art des Krustenbildners vom einfachen Auflösen, z.B. in Wasser, bis hin zum äußerst aufwendigen mechanischen Säubern der Heizflächen.

Krusten aus Calciumsulfat sind schwer zu entfernen. Seit Jahren gehen daher die Bemühungen der Chemiker und Ingenieure dahin, solche Verkrustungen durch geeignete Maßnahmen möglichst ganz zu verhindern 1), 2), 3).

Ausgehend von Betriebserfahrungen an bestehenden Anlagen wird über Untersuchungen im Zusammenhang mit Anlagen—Neuplanungen berichtet, die Hinweise auf besondere Verkrustungsmechanismen geben. Daraus abgeleitet werden Maßnahmen empfohlen, die Calciumsulfatverkrustungen weitestgehend verhindern.

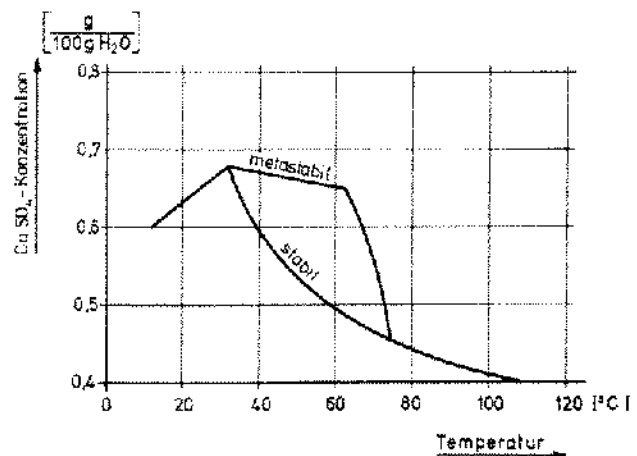
GRUNDLAGEN DER VERKRUSTUNG

Während sich das Problem der Verkrustung mit CaCO_3 und Mg(OH)_2 nur in den Anlagen stellt, in denen Seewasser bzw. aufkonzentriertes Seewasser als Einspeise-Sole verwendet wird, kommt es in praktisch allen Fällen der NaCl-Herstellung in Verdampfer-Anlagen zu CaSO_4 -Ausscheidungen.

Sobald durch die Verdampfung von Wasser die Sättigungskonzentration des Calciumsulfates überschritten wird, beginnt es auszukristallisieren. Die Kristallisation findet bevorzugt an den Stellen der Apparatur statt, an denen die treibenden Kräfte am größten sind.

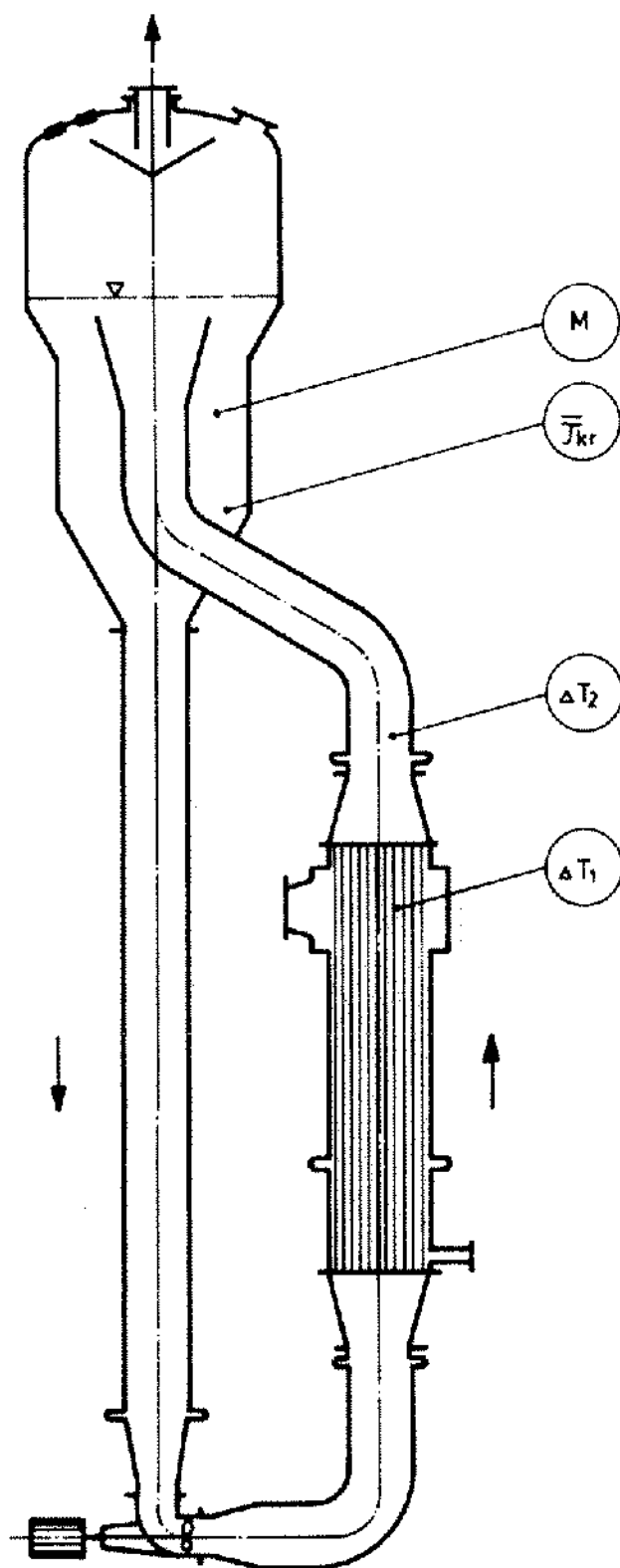
Treibende Kraft bei der Kristallisation ist die Übersättigung der Lösung. Calciumsulfat hat in dem für Salzanlagen interessanten Temperaturbereich eine mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit. Dieser Zusammenhang ist in Fig. 1 dargestellt.

Die wärmeaustauschende Fläche im System Heizkörper/Verdampfer hat in jeder Stufe einer Anlage die jeweils höchste Temperatur. Damit ist an dieser Stelle auch

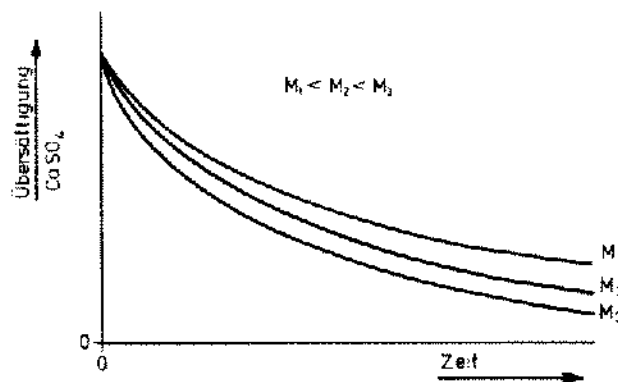


Figur 1. CaSO_4 -Löslichkeit in gesättigter NaCl-Lösung.

die Sättigungskonzentration in der Lösung am niedrigsten, d.h. die Übersättigung am höchsten. In Fig. 2 ist der Temperaturverlauf an einem Heizkörperrohr aufgezeigt. Bei einer mittleren Lösungstemperatur von T_0 hat die Lösung in



Figur 4. Zwangsumlaufverdampfer.



Figur 5. Einfluß der Suspensionsdichte auf den Übersättigungsabbau.

(Suspensionsdichte $M \approx 3-10$ Gew. %), damit die Übersättigung auf dem suspendierten Material und nicht auf Rohr- oder Behälterwänden abgebaut wird³ (Fig. 5).

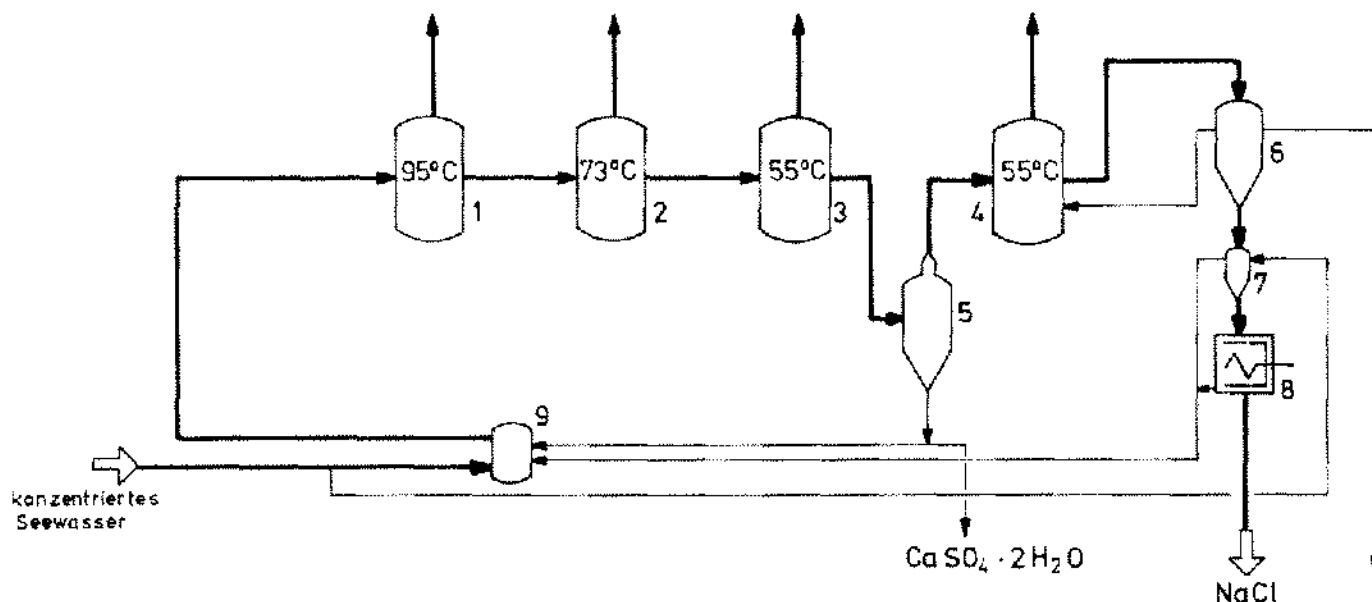
HYDRATATIONSSTUFEN DES CaSO_4

Je größer die Leistung einer Salz-Anlage ist, umso wichtiger wird die Frage nach möglichst geringem spezifischen Dampfverbrauch. Dies zwingt zu vier- bis sechstufiger Bauweise. Verfahrenstechnisch hat dies zur Folge, daß die Temperatur der heißesten Verdampferstufe entsprechend angehoben werden muß.

Zusätzlich zu den bereits diskutierten Bedingungen, die verantwortlich für Verkrustungen sein können, muß im Falle höherer Stufentemperaturen geprüft werden, ob in der Anlage ggf. unterschiedliche Hydratationsstufen des Calciumsulfates auftreten und welche Folgen dies hat.

In Ref. 3 wurde eine Anlage beschrieben, in der NaCl aus vorkonzentriertem Meerwasser gewonnen wurde. Einer der kennzeichnenden Merkmale dieser Anlage (Schaltung ähnlich Fig. 6) ist der Gipsabscheider, in dem das ausgefallene $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Sedimentation aus der Sole abgetrennt wurde. Der größte Teil des abgetrennten $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde zur Erhöhung der Gips-Suspensionsdichte in die erste Verdampferstufe zurückgefahren. Damit traten Gips-Verkrustungen in der Anlage praktisch nicht auf.

Diese im praktischen Betrieb bewährte Maßnahme mußte für eine Anlage überprüft werden, die bei höherer Leistung, wie oben beschrieben, mit der ersten Stufe bei höherer Temperatur betrieben werden sollte. Aus reinen CaSO_4 -Lösungen kristallisiert oberhalb einer Temperatur von 98°C $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, unterhalb dieser Temperatur das Dihydrat⁵. Mit zunehmendem Gehalt an NaCl in der Lösung, wird diese Grenztemperatur geringer⁶. In gesättigter NaCl-Lösung fällt bereits oberhalb 76°C Halbhydrat aus.

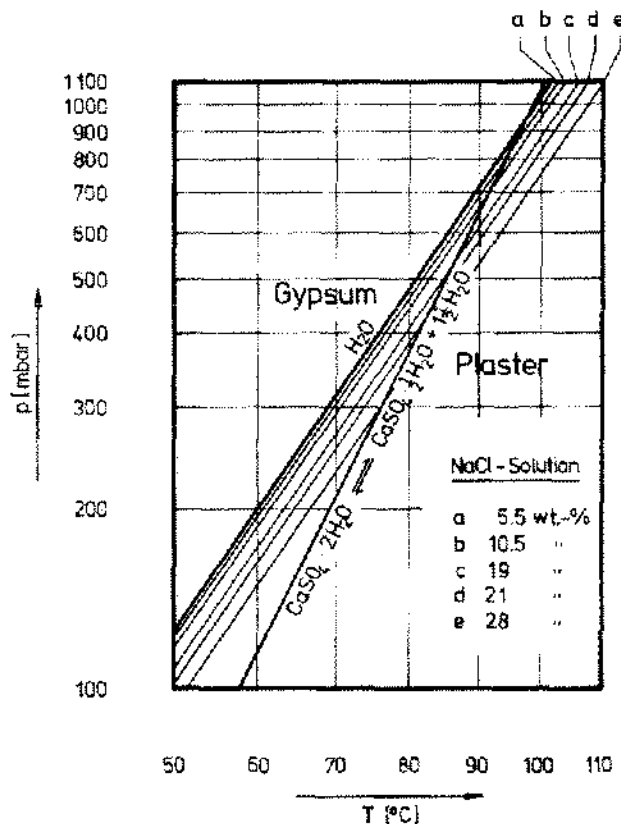


Figur 6. Anlage zur kombinierten Gewinnung von Kochsalz und Destillat. 1, 2, 3, Verdampfer. 4, Verdampfungs-Kristallisator, 5, Gipsabscheider. 6, Voreindicker. 7, Wascheindicker. 8, Zentrifuge. 9, Sammelgefäß.

Die in der Literatur gefundenen Daten und eigene Meßwerte der Grenztemperatur zwischen Dihydrat- und Halbydratkristallisation lassen sich übereinstimmend im P-T-Diagramm (Fig. 7) darstellen. Hierin wurde der Wasserdampfpartialdruck über Gips in die Dampfdrucklinien verschieden aufkonzentrierter NaCl-Lösungen eingetragen⁷. Die Schnittpunkte mit der Kurvenschar geben die Umwandlungstemperaturen für das System CaSO_4 -gesättigter NaCl-Lösungen an. Näherungsweise besitzt diese Darstellung auch für konzentriertes Seewasser Gültigkeit, wenn dessen gesamter Feststoffanteil als Natriumchlorid gerechnet wird.

Für die Anlage in Fig. 6 wurde für die erste Stufe eine Lösungstemperatur von 95°C gewählt. Nach der Darstellung der Wärmeübergangsverhältnisse in Fig. 2 ergibt sich für die in Rohrwandnähe des Heizkörpers strömende Lösung eine entsprechend höhere Temperatur ($T_w \approx 105^\circ\text{C}$). Die Sole hat in der ersten Stufe eine Gesamtsalzkonzentration von ca. 10 Gew.-%. Nach dem Umwandlungs-Diagramm in Fig. 7 wird in dieser Stufe das Halbydrat kristallisieren, während in den restlichen Stufen das Dihydrat die stabile feste Phase ist. Bei der nach³ praktizierten Fahrweise mit Gipskreislauf bedeutet dies bei erhöhten Temperaturen in Stufe 1, daß: 1) die erste Stufe mit kristallinem Dihydrat gespeist wird, während in ihr Halbydrat ausfällt und 2) in die zweite Stufe kristallines Halbydrat aus der Stufe 1 gelangt, während Dihydrat kristallisiert.

Sowohl die erste wie auch die zweite Stufe werden in diesem Fall nicht mehr mit ihrem arzeigenen Bodenkörper

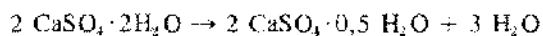


Figur 7. P-T-Diagramm. Umwandlungspunkte von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ als $f(C_{\text{NaCl}}, T)$.

geimpft. Dies ließ die Wirksamkeit eines solchen Gipskreislaufes zur Verhinderung von Verkrustungen zweifelhaft erscheinen.

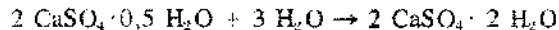
ERGEBNISSE DER VERKRUSTUNGSUNTERSUCHEN

Untersuchungen zur Umwandlung von Dihydrat in Halbdihydrat ergaben, daß die Geschwindigkeit der Modifikationsänderung



in der ersten Stufe stark temperaturabhängig ist. Während bei 95°C etwa 20 Stunden bis zur vollen Entwässerung zu Halbdihydrat benötigt werden, waren bei 130°C nur noch Minuten erforderlich. Bei den Untersuchungen unter betriebsnahen Bedingungen ergab sich jedoch kein Hinweis, der auf eine erhöhte Verkrustungsgefahr der ersten Stufe hindeutete.

Nachdem die erste Stufe stationären Betrieb erreicht hatte, wurde der aus ihr austretende Bodenkörper zu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ analysiert, während $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingespeist worden war. Der zweite Untersuchungsabschnitt sollte nun die Verhältnisse in der zweiten Stufe klären, in der die Umwandlung von Halbdihydrat aus der ersten Stufe in Dihydrat erwartet wurde:



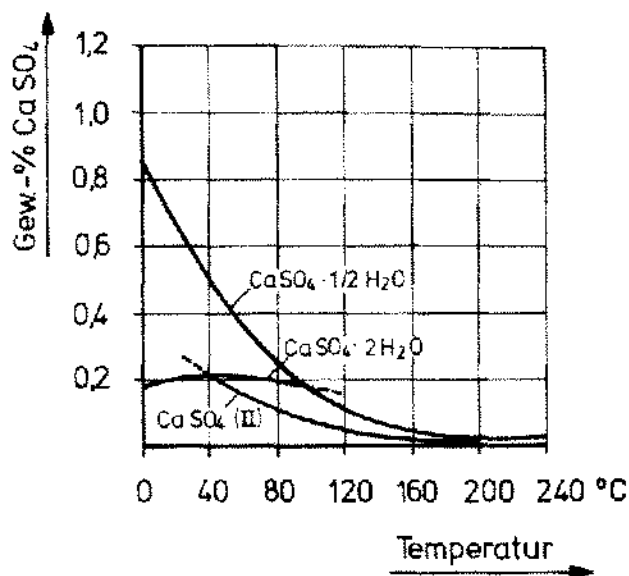
Beim Einbringen von Halbdihydratkristallen in eine gesättigte CaSO_4 -Lösung mit 76°C konnte die schnelle Auflösung dieser Kristalle beobachtet werden.

Die Triebkraft für diesen Auflösungsprozeß in einer Lösung, in der das Dihydrat die stabile Modifikation ist, scheint in einer eigenen Löslichkeit der Halbdihydrat-Modifikation zu liegen, die höher ist, als die Löslichkeit des Dihydrates. (Fig. 8)

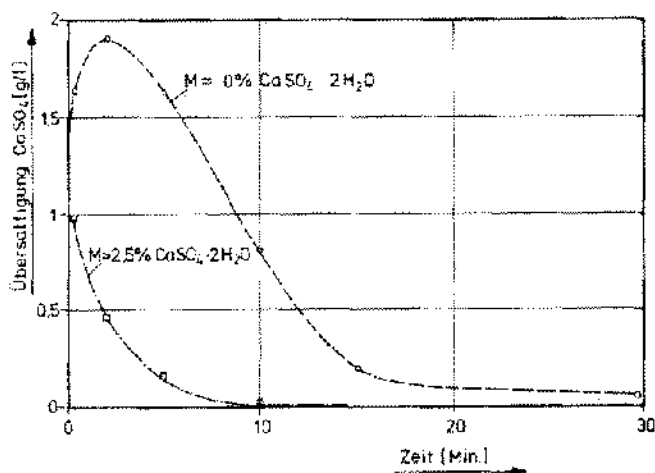
In Bezug auf die Dihydrat-Konzentration ist diese Auflösung des Halbdihydrates über den Sättigungswert an CaSO_4 hinaus gleichbedeutend mit einer Übersättigung. Da Verkrustungsvorgänge grundsätzlich an Übersättigungen gebunden sind, ergab sich an dieser Stelle ein Hinweis auf mögliche Probleme.

Die Untersuchungen wurden deshalb ausgedehnt auf die Messung der zeitlichen Veränderung der CaSO_4 -Übersättigungen beim Lösen von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ in CaSO_4 gesättigtem konzentriertem Seewasser. Als Parameter wurden unterschiedliche Suspensionsdichten mit dem in Stufe 2 stabilen Bodenkörper Dihydrat eingeführt.

In Fig. 9 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen wiedergegeben. Stets waren beim Einbringen von Halbdy-



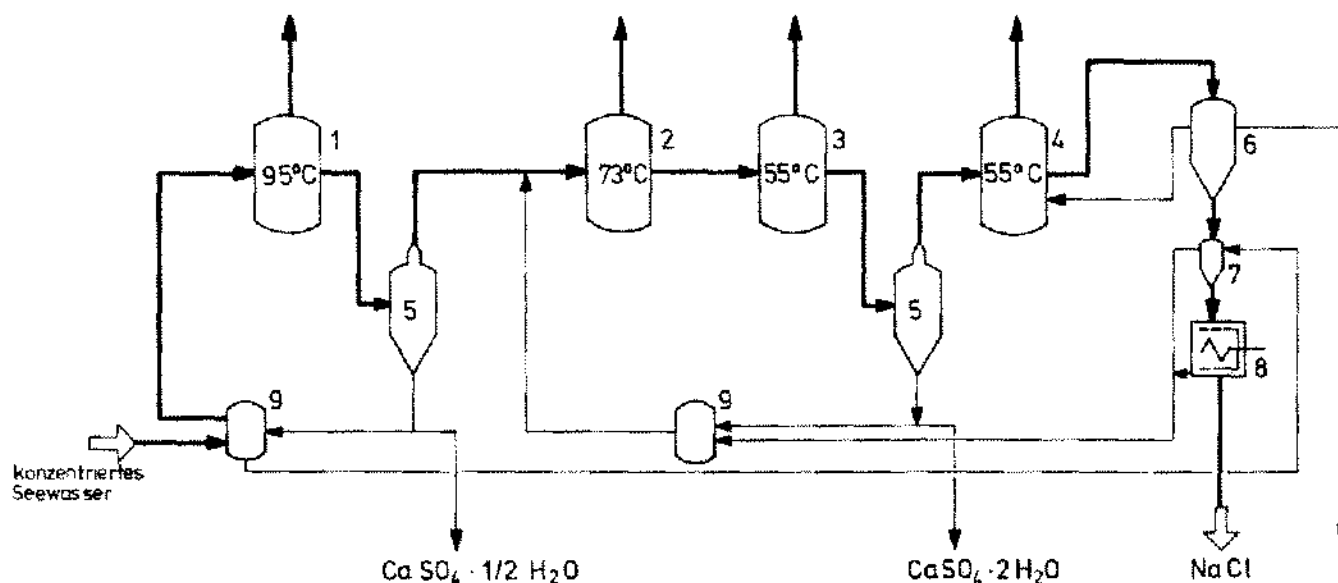
Figur 8. System $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.



Figur 9. Übersättigungsspitzen durch Umwandlung $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in konzentriertem Seewasser, welches mit $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gesättigt ist.

dratkristallen in das Dihydrat-System Übersättigungen von bedeutender Höhe feststellbar. Durch den relativ schnellen Auflösungsprozeß war es nicht möglich, das Konzentrationsmaximum eindeutig zu erfassen. Die gemessenen Konzentrationen waren jedoch beträchtlich höher als die Sättigungskonzentration. Von diesem Befund konnte mit Sicherheit Verkrustung der zweiten Verdampferstufe vorhergesagt werden.

Mit zunehmender Suspensionsdichte verringert sich zwar wie erwartet die Höhe der Übersättigung, in jedem Fall übersteigt sie aber die Breite des metastabilen Bereiches ganz erheblich. Damit wird während des Prozesses unkontrolliert Primärkeimbildung einsetzen.



Figur 10. Modifiziertes Anlagenschema zur kombinierten Gewinnung von Kochsalz und Destillat. 1, 2, 3, Verdampfer. 4, Verdampfungs-Kristallisator. 5, Gipsabscheider. 6, Voreindicker. 7, Wascheindicker. 8, Zentrifuge. 9, Sammelgefäße.

FOLGERUNGEN FÜR DIE ANLAGENKONZEPTION

Eingangs wurde über CaSO_4 -Verkrustungen berichtet, die sich aus ihren Ursachen heraus auf die wärmeaustauschenden Wände beschränkte. Die bei den Untersuchungen festgestellten Übersättigungen bei der Umwandlung der Hydratformen gefährdet demgegenüber alle Stellen des Verdampfersystems.

Die Lösung dieses Verkrustungsproblems ist vergleichsweise einfach und zwingend. Sie besteht in der Vermeidung des Wechsels der Hydratformen durch getrennte Impfkristall-Kreisläufe. So wird nach dem Schema in Fig. 10 über die erste, heiße Stufe ein eigener Dihydrat-Kreislauf gefahren.

Damit wird in jedem Anlagenteil mit arteigenem Bodenkörper angeimpft und damit Kristalloberfläche zum Abbau der bei der Verdampfung entstehenden Übersättigung vorgelegt, andererseits werden Modifikationsänderungen des CaSO_4 mit den unkontrollierbaren Übersättigungsentladungen völlig vermieden.

DISKUSSION

Duyster:

Frage. Ist etwas über Inhibitoren zur Vermeidung von Verkrustungen bekannt?

Antwort. Ja, u.a. über Mittel von Ciba-Geigy und Nurel. Beide Inhibitoren bewirken eine relativ stabile Übersättigungsmöglichkeit für CaSO_4 . Sie verändern dagegen nicht die Sättigungskonzentration. Praktisch bedeutet das: mit einem solchen Inhibitor kann man bis etwa auf die doppelte CaSO_4 -Sättigungskonzentration ohne Ausfall aufkonzentrieren. Danach erfolgt spontan CaSO_4 -Kristallisation, wobei sich letztlich wieder die für reine Lösung (d.h. ohne Additiv) geltende CaSO_4 -Sättigung einstellt.

LITERATUR

1. Gainey, R.J., Thorp, C.A. and Cadwallader, E.A. 1963. Industrial and Engineering Chemistry 55 (3):39-43.
2. Löblich, K.R. 1964. Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover; Chemie-Ingenieur-Technik 36 (1):35-44.
3. Messing, T. 1968. Chemiker Ztg/Chemische Apparatur 92 (2): 45-50.
4. Mullin, I.W. 1971. Crystallisation, Butterworths, London 1971, 2. Aufl. S. 147.
5. Landolt-Börnstein. 1962. 6. Aufl., Band 2 Springer-Verlag 3-71.
6. D'Ans, J. 1933. Kali-Forschungs-Anstalt GrubH, Berlin 2. Teil; S. 217.
7. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 1957. 8:115, München und Berlin.