

DISS. ETH NO. 30532

**Fouling Physics on Soft Materials and the Rational
Engineering of Antifouling Heat Transfer Surfaces**

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Julian Schmid

M.Sc. Aerospace Engineering, University of Stuttgart

born 21.04.1993

accepted on the recommendation of

Prof. Thomas M. Schutzius
Prof. Alexandros Terzis
Prof. Daniel Ahmed
Dr. Robert Style

2024

Abstract

Fresh water and energy are essential resources in our daily lives, interdependent, and vital for numerous processes. Water is necessary for energy production as a cooling medium, while energy is needed for effective water treatment and distribution. The limited availability of these resources, combined with challenges like climate change and population growth, stresses their interconnection, known as the water-energy nexus. A key challenge within this nexus is fouling or scaling, which involves the buildup of unwanted deposits from microscale particles and inverse soluble minerals like calcium carbonate and calcium sulfate. Fouling impairs water treatment and energy production, causing energy losses and high costs. Despite previous efforts to develop materials and strategies to prevent and reduce fouling, the problem persists. This is partly due to an incomplete understanding of the underlying mechanisms of fouling, which are crucial for guiding the design of antifouling and scalephobic materials to improve efficiency and reduce stress within the water-energy nexus.

In this thesis, we aim to counteract this by exploring the complex phenomena of fouling and establishing a scientific base for its fundamental physics. We develop *in situ* measurement techniques to analyze and gain a fundamental understanding of microscale fouling formation and removal, leading to effective design guidelines for creating antifouling and scalephobic materials to prevent and minimize fouling.

In the first study, we introduce an advanced *in situ* measurement methodology that integrates fluidic and adhesion theories to examine microfoulant adhesion and removal on compliant engineered surfaces. We analyze the effects of interfacial hydrodynamics, material compliance, wettability, and surface microtexture on removing microfoulants such as calcium carbonate and microplastic particles. Unlike previous *ex situ* studies, we find that altering the wettability of rigid materials does

not impact removal performance, highlighting the importance of *in situ* studies. We identify three primary microfoulant removal mechanisms: gliding, rolling, and shedding, and demonstrate that surface microtexture enhances removal efficiency through shedding. Our results suggest that antifouling materials should be tailored to the specific fouling mechanism: rigid coatings are effective for particulate fouling, while soft coatings are better for crystallization fouling. However, excessive compliance can hinder removal due to indentation and lubrication-induced gliding. Based on these insights, we design and successfully test a microtextured compliant superhydrophilic hydrogel coating with superior scale-shedding properties under various flow conditions. In outlook experiments, we explore combining the designed surfaces with noninvasive removal techniques, such as external acoustic fields, showing promising preliminary results.

The second study investigates *in situ* the deposition of calcium sulfate scale on engineered metallic heat transfer surfaces. We develop a continuous flow fouling unit with microscopic resolution and heat transfer quantification to examine the effects of material composition and surface structure on scale formation and its impact on heat transfer resistance under hydrodynamic shear flow. Our *in situ* optical characterization and thermofluidic modeling reveal that degassing-induced bubble formation creates local hot spots and enhances supersaturation, substantially impacting scaling and heat transfer. We quantify bubble appearance, residence time, and coverage based on surface composition and structure. These findings suggest that suppressing surface bubbles is essential to prevent fouling. We, therefore, designed a nanostructured superhydrophilic scalephobic surface that prevents bubble formation, reduces scale deposition, and maintains high heat transfer efficiency.

In the third study, we leverage the findings from the first two studies to evaluate the scalephobic properties of a hydrogel under severe crystallization fouling conditions in a liquid cooling flow unit. Our initial findings indicate that the soft hydrogel demonstrates substantially prolonged experimental duration compared to a rigid substrate before dense intergrown crystal clusters develop. We attribute this delay to the detachment of individual crystals and crystal clusters, a phenomenon not previously observed *in situ* under accelerated severe fouling conditions. The durability and enhanced cooling efficiency of the scalephobic hydrogel demonstrate its potential to address fouling to reduce stress on water and energy resources, paving the way for a sustainable future.

Zusammenfassung

Wasser und Energie sind wesentliche Ressourcen in unserem täglichen Leben, die voneinander abhängig und für zahlreiche Prozesse unerlässlich sind. Wasser ist als Kühlmedium für die Energieerzeugung notwendig, während Energie für eine effektive Wasseraufbereitung und -verteilung benötigt wird. Die begrenzte Verfügbarkeit dieser Ressourcen in Verbindung mit aktuellen Herausforderungen wie dem Klimawandel und dem Bevölkerungswachstum unterstreicht ihre gegenseitige Abhängigkeit, die als Nexus Wasser-Energie-Ernährung bezeichnet wird. Ein zentrales Problem in diesem Zusammenhang ist Kristallisationsfouling, welches durch unerwünschte Ablagerungen von Mikropartikeln und invers löslichen Mineralien wie Kalziumkarbonat (Kalk) und Kalziumsulfat entsteht. Fouling beeinträchtigt die Wasseraufbereitung und die Energieerzeugung und verursacht hohe Energieverluste und Kosten. Trotz früherer Bemühungen um die Entwicklung von Materialien und Strategien zur Verhinderung und Verringerung der Ablagerungsbildung besteht das Problem nach wie vor. Dies ist teilweise auf ein unvollständiges Verständnis der Mechanismen zurückzuführen, die dem Fouling zugrunde liegen. Dieses Verständnis ist jedoch entscheidend für die Entwicklung von Antifouling-Materialien, die helfen, die Effizienz zu verbessern und den Stress auf Wasser- und Energieressourcen zu verringern. In dieser Arbeit wollen wir diesem entgegenwirken, indem wir die komplexen Phänomene des Foulings erforschen und eine verbesserte wissenschaftliche Basis schaffen. Wir entwickeln *in situ*-Messverfahren zur Analyse und zum grundlegenden Verständnis der mikroskaligen Fouling-Formation und -Entfernung, um effektive Designrichtlinien für die Entwicklung von Antifouling-Materialien zu ermöglichen. In der ersten Studie stellen wir eine fortschrittliche Messmethodik vor, die Strömungs- und Adhäsions-

theorien integriert, um die Adhäsion und Entfernung von Mikroverunreinigungen auf nachgiebigen Oberflächen zu untersuchen. Wir analysieren die Auswirkungen von Grenzflächenhydrodynamik, Materialnachgiebigkeit, Benetzbarkeit und Oberflächenmikrotextur auf die Entfernung von Mikroverunreinigungen wie Kalziumkarbonat und Mikroplastik. Im Gegensatz zu früheren *ex situ*-Studien stellen wir fest, dass die Veränderung der Benetzbarkeit von steifen Materialien keinen Einfluss auf die Entferneffizienz hat, was die Bedeutung von *in situ*-Studien hervorhebt. Wir identifizieren drei primäre Mechanismen zur Entfernung von Mikroverschmutzungen: Gleiten, Rollen und Ablösen, und zeigen, dass die Mikrotextur der Oberfläche die Entferneffizienz durch Ablösen erhöht. Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass Antifouling-Materialien auf den jeweiligen Entfernungsmechanismus zugeschnitten sein sollten: harte Beschichtungen sind effektiv bei Fouling durch Mikropartikel, während nachgiebige Beschichtungen besser bei Kalkablagerungen geeignet sind. Eine übermäßige Nachgiebigkeit des Materials kann jedoch die Ablösung verhindern, zum Beispiel durch Einsinken und schmierungsinduziertes Gleiten. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse entwickeln wir eine mikrotexturierte, nachgiebige, wasseranziehende Hydrogel-Beschichtung mit hervorragenden Antifouling-Eigenschaften, die wir unter verschiedenen Strömungsbedingungen erfolgreich testen. In Prognose-Experimenten erforschen wir die Kombination der entworfenen Oberflächen mit nicht-invasiven Reinigungsstechniken, wie z.B. externen akustischen Feldern, mit vorläufigen Ergebnissen, die vielversprechendes Potenzial zeigen. In der zweiten Studie untersuchen wir *in situ*-Kalziumsulfat-Ablagerungen auf metallischen Wärmeübertragungsoberflächen. Wir entwickeln einen kontinuierlichen Fouling-Aufbau mit mikroskopischer Bildgebung und Wärmeübertragungsquantifizierung, um die Auswirkungen der Materialzusammensetzung und der Oberflächenstruktur auf die Kalkbildung und deren Einfluss auf den Wärmeübertragungswiderstand unter Strömungseinfluss zu untersuchen. Unsere optische Charakterisierung und thermofluidische Modellierung zeigen, dass entgasungsinduzierte Blasenbildung lokale Wärmepunkte erzeugt und die Übersättigung erhöht, was sich erheblich auf die Ablagerungsbildung und den Wärmeübergang auswirkt. Wir quantifizieren das Auftreten von Blasen, die Verweilzeit und die Bedeckung auf der Grundlage der Oberflächenzusammensetzung und -struktur. Diese

Ergebnisse verdeutlichen, dass die Unterdrückung von Oberflächenblasen bei der Entwicklung von Antifouling-Oberflächen zur Vermeidung von Ablagerungen von entscheidender Bedeutung ist. Dementsprechend entwerfen wir eine nanostrukturierte, wasseranziehende, antifouling-Oberfläche, die die Bildung von anhaftenden Blasen verhindert, die Ablagerung reduziert und eine hohe Wärmeübertragungseffizienz aufrechterhält. In der dritten Studie nutzen wir die Erkenntnisse aus den ersten beiden Studien, um die Antifouling-Eigenschaften eines Hydrogels unter extremen Bedingungen in einem kontinuierlichen Fouling-Aufbau zu untersuchen. Unsere ersten Ergebnisse deuten darauf hin, dass das nachgiebige Hydrogel im Vergleich zu einem starren Kupfersubstrat eine wesentlich längere Experimentlaufzeit aufweist, bevor sich dichte, verwachsene Kristallstrukturen bilden. Wir führen diese Verzögerung auf die Ablösung einzelner Kristalle und Kristallstrukturen zurück, ein Phänomen, das bisher nicht *in situ* unter beschleunigten, extremen Fouling-Bedingungen beobachtet wurde. Die Langlebigkeit und die verbesserte Kühleffizienz des Antifouling-Hydrogels zeigen, dass es das Potenzial hat, Fouling zu bekämpfen, um die Belastung der Wasser- und Energieressourcen zu verringern und den Weg für eine nachhaltige Zukunft zu ebnen.