

Flash-Kristallisation

Ein neues Verfahren
zur Produktgestaltung
kristalliner Güter

Rafael Kaiser



Rafael Kaiser

Flash-Kristallisation

Ein neues Verfahren zur Produktgestaltung kristalliner Güter

Flash-Kristallisation

Ein neues Verfahren zur Produktgestaltung
kristalliner Güter

von
Rafael Kaiser



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2008

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-338-9

Flash-Kristallisation

Ein neues Verfahren zur Produktgestaltung kristalliner Güter

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

vorgelegte

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Rafael Kaiser

Buchen (Odw.)

Referent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl

Tag der mündlichen Prüfung: 13. November 2008

Für meine Eltern

Vorwort

Die Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) in der Zeit von Dezember 2002 bis November 2007. Ich danke ganz herzlich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr.-Ing. Matthias Kind, für die Förderung dieser Arbeit, die gewährte wissenschaftliche und finanzielle Freiheit und die übertragene Verantwortung bei der Durchführung dieser Arbeit und anderer Projekte.

Herrn Professor Dr.-Ing. Hermann Nirschl danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates und sein Interesse an dieser Arbeit.

Bei meinen Mitassistenten am Institut bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die vielen fröhlichen und spaßigen Stunden innerhalb und außerhalb des Instituts.

Besonderer Dank gebührt meinen Kolleginnen und Kollegen Lothar Eckert, Michael Wachter, Stefan Fink, Markus Keller, Roland Nonnemacher, Steffen Haury und Annette Schucker. Ohne sie wären die Konstruktion, der Aufbau und der Betrieb meiner „Großanlage“ nie möglich gewesen. Ganz besonderer Dank gebührt auch Frau Gisela Schimana für ihre Unterstützung bei vielen bürokratischen und administrativen Tätigkeiten.

Für ihr Engagement als Seminar-, Studien-, Diplomarbeiter, Hiwi oder Praktikant möchte ich ganz besonders Annelise LeGall, Anja Plakhina, Reddy Gundlapally, Tobias Krämer, Natalia Cañas und Philipp Müller danken. Ihre Beiträge haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) und der Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e.V. (GVT), sowie dem Projektbegleitenden Ausschuss des AiF Projektes 14422N danke ich für ihre Unterstützung.

Zum Schluss möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie bedanken. Meinem Bruder der sich die Mühe gemacht hat, diese Arbeit im Vorfeld komplett zu lesen und insbesondere bei meinen Eltern Herta und Josef, die mir diesen Lebensweg durch ihre großartige Unterstützung erst ermöglicht haben.

Visp im Mai 2008

Rafael Kaiser

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	III
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Lösungsansatz	4
2. Ausgangspunkt dieser Arbeit	7
2.1 Kristallisation von Massengütern	7
2.2 Bekannte Verfahren zur Gewinnung granulierter kristalliner Produkte	11
2.3 Grundlagen der Kristallisation	12
2.3.1 Übersättigung	13
2.3.2 Keimbildung	15
2.3.3 Kristallwachstum	18
2.4 Fazit	21
3. Grundlegende Betrachtung der Flash-Kristallisation	23
3.1 Vorgänge im Innern des Kristallisators	23
3.2 Abschätzungen der Betriebsbedingungen	25
3.3 Fazit	33
4. Experimentelles	35
4.1 Verwendete Stoffsysteme und deren Eigenschaften	35
4.2 Versuchsanlagen	42
4.2.1 Diskontinuierliche Laboranlage	42
4.2.2 Kontinuierliche Pilotanlage	48
4.3 Untersuchungsmethoden	59
4.3.1 Partikelgrößenverteilung	59
4.3.2 Reinheit	64
4.3.3 Filterkuchenwiderstand	66
4.3.4 Agglomeration	69
4.4 Fazit	69
5. Ergebnisse	71
5.1 Laboranlage	71
5.1.1 Reproduzierbarkeit der Partikelgrößenverteilung	71
5.1.2 Variation der Düsengeometrie	73

5.1.3	Variation der Übersättigung	81
5.1.4	Partikelmorphologie	85
5.1.5	Variation der Kristallisatortemperatur	89
5.1.6	Variation der Abdampftrate	91
5.1.7	Bestimmung der Reinheit geflashter Kristalle	92
5.1.8	Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes	96
5.1.9	Agglomeration	99
5.1.10	Fazit	100
5.2	Pilotanlage	101
5.2.1	Untersuchung des Sprühstrahles	101
5.2.2	Messung der Druck- und Temperaturfelder im Kristallisator	104
5.2.3	Anfahrverhalten und stationärer Betrieb der Pilotanlage	106
5.2.4	Einfluss der Prozessgrößen auf die Partikelgrößenverteilung	109
5.2.5	Vergleich Laboranlage und Pilotanlage	111
5.2.6	Bildung und Reduzierung von Anbackungen	114
5.2.7	Fazit	119
6.	Modellhafte Beschreibung der Flash-Kristallisation	121
6.1	Verdüsung der Feedlösung	121
6.2	Abdampfen des Lösemittels und Abkühlung des Sprays	136
6.3	Keimbildung	135
6.4	Kristallwachstum	141
6.5	Fazit	145
7.	Schluss	147
7.1	Zusammenfassung	147
7.2	Fazit	148
7.3	Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	151
	Anhang	161
A	Stoffeigenschaften	161
B	Skizzen und Zeichnungen der Laboranlage	162
C	Skizzen und Zeichnung der Pilotanlage	166
D	Messreihen	171
E	Ergänzungen zur Modellierung	190

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	m^2	Fläche
a	%	Aufwachsung
a	-	Aktivität
B	$1/m^3 s$	Keimbildungsrate
c	kg/l	Massenkonzentration
c_p	J/kg K	spezifische Wärmekapazität
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser
F	N	Kraft
G	m/s	Wachstumsgeschwindigkeit
H	m	Höhe
h	m	Höhe
Δh_v	kJ/kg	Verdampfungsenthalpie
L	m	Länge
l	m	Länge
m	kg	Masse
N	-	Anzahl
p	Pa	Druck
R	m	Radius
r	m	Radiuskoordinate

S	-	Übersättigung
s	m	Strecke / Distanz
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
u	m/s	Geschwindigkeit
V	m ³	Volumen
x	kg/kg	Massenanteil
x	%	Massenanteil
x	m	Partikelgröße

Griechische Buchstaben

α_H	m ²	auf Kuchenhöhe bezogener Filterkuchenwiderstand
α	°	Winkel
β	m/s	Stoffübertragungskoeffizient der Komponente i in Lösung
γ	-	Aktivitätskoeffizient
η	N s/m ²	dynamische Viskosität
ϑ	°C	Temperatur
κ	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit
λ	W/m K	Wärmeleitfähigkeit
μ	J/mol	chemisches Potential
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung

τ	s	Verweilzeit
τ'	s	das Vielfache einer Verweilzeit
ψ	%	Abdampfverhältnis

Indizes

tiefgestellt

ADS	Adipinsäure
AS	Ammoniumsulfat
D	die Düse betreffend
ein	Eintritt
fest	Feststoff
ges	Gesamt
ggw	Gleichgewicht
het	Heterogen
hom	Homogen
i	Komponente
KN	Kaliumnitrat
krist	Kristallisator
krit	kritisch
L	die flüssige Phase betreffend
lsg	Lösung
lsm	Lösemittel
norm	Normiert
rel	relativ

S	die feste Phase betreffend
T	den Tropfen betreffend
V	die Gas- bzw. Dampfphase betreffend
vorl	Vorlage
∞	Umgebung
0	Startbedingungen
+	Kation
-	Anion

hochgestellt

0	Startbedingungen
*	Gleichgewicht

überstellt

\sim	molare Größe
•	pro Zeiteinheit bezogene Größe
-	gemittelte Größe

Dimensionslose Kennzahlen

Sc	$Sc = \frac{\nu}{D}$	Schmidt-Zahl
----	----------------------	--------------

Re	$Re = \frac{u \cdot d}{\nu}$	Reynolds-Zahl
----	------------------------------	---------------

We	$We = \frac{d \cdot \rho_v \cdot u_{rel}^2}{\sigma}$	Weber-Zahl
----	--	------------

$$\text{Oh} \quad \text{Oh} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot d}} \quad \text{Ohnesorge-Zahl}$$

Symbole

Δ Differenz

Konstanten

g	m/s ²	9,80665	Erdbeschleunigung
k	J/K	1,38 10 ⁻²³	Boltzmann-Konstante
N _A	1/mol	6,022045 10 ²³	Avogadro-Konstante
R	J/K mol	8,31441	allg. Gaskonstante
π	-	3,142	Kreiszahl

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Massenprodukte, die aus kristallinen Partikeln aufgebaut sind, werden oft in kontinuierlichen Herstellungsprozessen erzeugt, die aus einer ein- oder mehrstufigen Kristallisation mit nach geschalteter Fest-Flüssig Trennstufe sowie einem Trocknungsschritt bestehen. Die Eigenschaften des Endproduktes dieser Prozesse hängen von der Arbeitsweise der gewählten Maschinen und Apparate, den Betriebsbedingungen und den Stoffeigenschaften der eingesetzten Chemikalien ab. Das verfahrenstechnische Know-how vieler Firmen, die solche Prozesse durchführen, liegt in dem Wissen, wie die Betriebsparameter gewählt werden müssen, damit ein Produkt mit den vom Kunden gewünschten Anwendungseigenschaften entsteht. Im Falle von Schüttgütern zum Beispiel sind Größe, Form, Porosität und Reinheit der erzeugten Partikel von besonderem Interesse des Kunden. Diese physiko-chemischen Eigenschaften des Produktes bestimmen nämlich die anwendungstechnischen Eigenschaften [BOR91]. Damit diese physiko-chemischen Eigenschaften gezielt eingestellt werden können, sind die Herstellungsprozesse häufig speziell an ein bestimmtes Produkt angepasst. Bei der Einführung eines neuen Produktes oder bei der Änderung von Produktspezifikationen eines bestehenden Produktes erweisen sie sich deshalb oft als unflexibel und können nur mit großem Aufwand an die neuen Aufgaben angepasst werden.

Ein typisches Problem, das bei den herkömmlichen eingesetzten Verfahren auftritt ist die Optimierung der Produkteigenschaften für die der Kristallisation nachfolgenden Weiterverarbeitung. Hierfür ist zum Beispiel die Fließeigenschaft von enormer Bedeutung. Sie wird nach *Schulze* [SCH06] hauptsächlich durch die:

- **Partikelgrößenverteilung**
- **Partikelform**
- **chemische Zusammensetzung der Partikel**
- **Feuchtigkeit**
- **Temperatur**

beeinflusst. Besitzt ein Produkt einen zu hohen Feinanteil oder zuviel Restfeuchte, so hat es meist schlechte Fließeigenschaften. Dies kann, wie in Bild 1.1 dargestellt soweit gehen, dass ein Produkt überhaupt nicht mehr fließfähig ist und vollständig verbackt. Das in Bild 1.1 dargestellte Kaliumnitrat stammt aus einem 25kg Sack. Nach weniger als 3 Wochen Lagerung wurden diese festen Agglomerate erhalten, die nur mit großem mechanischem Aufwand wieder zerkleinert werden können.

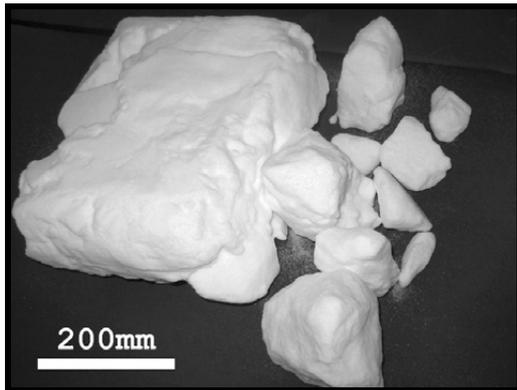


Bild 1.1: Kommerziell hergestelltes Kaliumnitrat aus einem 25kg Sack, die gebildeten Verbackungen verhindern die direkte Weiterverarbeitung des Produktes

Versucht man in den herkömmlichen Herstellungsprozessen für kristalline Güter dieses schlechte Verhalten zu optimieren, in dem man die Partikelgröße anhebt und somit bessere Fließeigenschaften zu erhalten, stößt man dabei auf folgendes Problem. Die Reinheit von kleinen Kristallen ist häufig höher als die der grob kristallisierten [DEN66] [MYE84] [MIK02]. Dem entsprechend verbessert eine Anhebung der Partikelgröße die Fließeigenschaft, erhöht aber ebenso den Einschluss von Mutterlauge in die Kristalle. In Bild 1.2 sind Daten von *Miki* [MIK02] gezeigt, die diese Größenabhängigkeit der Kristallreinheit eindrucksvoll belegen.

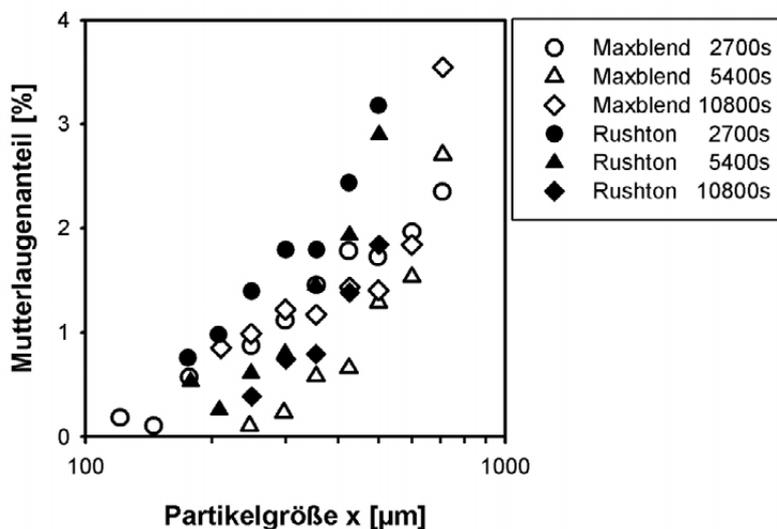


Bild 1.2: Abhängigkeit des Einschlusses von Mutterlauge in das Kristallisat bei der Herstellung von KCl in einem MSMPR Kristallisator mit verschiedenen Rührorganen (Maxblend und Rushton) sowie drei verschiedenen Verweilzeiten (2700s, 5400s, 10800s) der Suspension im Kristallisator

Einschlüsse von Mutterlauge stellen bei der Grobkornkristallisation eine Hauptquelle von Verunreinigungen im Produkt dar. Diese Verunreinigungen können, wenn überhaupt nur durch eine aufwändige und somit kostenintensive Wäsche reduziert werden. *Miki* konnte für die Kristallisation von Kaliumchlorid aus einer mit Natriumchlorid verunreinigten Lösung zeigen, dass je größer die erzeugten Partikel in der Kristallisation werden, umso mehr Mutterlauge und somit Verunreinigungen in das Kristallisat eingeschlossen werden. Für ein solches Produkt bedeutet dies, dass bei einer Verbesserung der Fließeigenschaft durch gröberes Kristallisat eine Reduzierung der Reinheit zu erwarten ist. Diese Koppelung der Einflussnahme auf Produkteigenschaften in einem einzelnen Prozessschritt, in der Kristallisation, sorgt für große Probleme bei der flexiblen Anpassung der Produkteigenschaften an spezielle Kundenwünsche in den herkömmlichen Kristallisationsprozessen.

Bei der gezielten Einstellung einer Partikelgröße entstehen aber noch weitere Probleme in den bisher verwendeten Kristallisatoren. So muss die Anzahl der Kristallisationskeime pro Zeit- und Volumeneinheit auf einem bestimmten Wert konstant gehalten werden. Diese so genannte Keimbildungsrate ist entscheidend dafür, wie groß die Kristalle letztendlich werden. Zur Kontrolle der Keimbildung sind gegebenenfalls Fließbettkristallisatoren oder Kristallisatoren mit Feinkornauflösung notwendig. Erstere besitzen den Nachteil, dass aufgrund der langen Verweilzeit der Mutterlauge im Kristallisator, das System lange Einschwingzeiten besitzt. Letztere können wegen der hohen auftretenden Übersättigung instationär arbeiten, wie aus Bild 1.3 zu entnehmen ist.

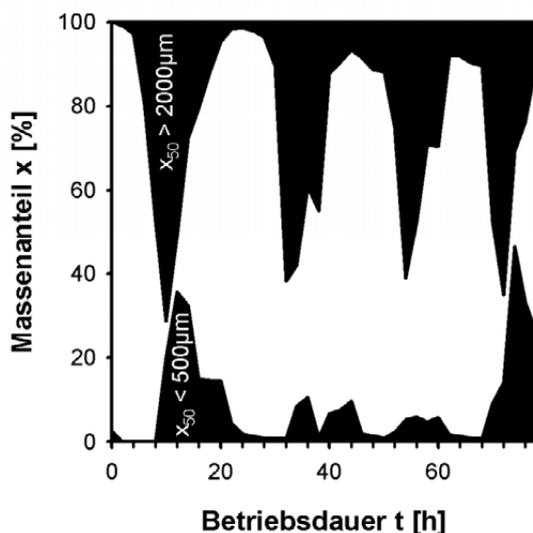


Bild 1.3: Instationäres Betriebsverhalten eines kontinuierlich betriebenen Kristallisators bei der Grobkornkristallisation nach *Hofmann* [HOF04], schwarz hinterlegt sind jeweils der Anteil an Kristallen die kleiner als $x_{50} < 500\mu\text{m}$ und größer als $x_{50} > 2000\mu\text{m}$ sind

Ergebnisse aus früheren Untersuchungen [STA01] zeigen eine Abhängigkeit der mechanischen Kristallfestigkeit von der Partikelgröße, wobei die ertragbare Belastung mit zunehmender Partikelgröße abnimmt. Dies führt dazu, dass gerade die aufwendig erzeugten großen Partikel leicht an Rührwerken oder Behälterwänden durch Abrieb zerstört werden und sich zusätzliche Keimquellen bilden, was ebenfalls das instationäre Verhalten von Kristallisatoren begünstigt.

Will man diese Nachteile der herkömmlichen Kristallisationsprozesse umgehen und somit einen Prozess gestalten, in dem Reinheit und Größe der Kristalle unabhängig voneinander variiert werden können, so ist eine Trennung der physikalischen Prozesse:

- **Keimbildung**
- **Wachstum**
- **Partikelformulierung** (Einstellung der Form und Größe)

notwendig. Durch die Auftrennung dieser Schritte in einzelne, unabhängige Prozessphasen kann beim Flash-Kristallisations Prozess ein völlig neuer Weg in der Herstellung kristalliner Güter beschritten werden.

1.2 Lösungsansatz

Die Notwendigkeit, immer flexibler auf Wünsche des Marktes reagieren zu können, erfordert geeignete Produktionsverfahren, mit denen verschiedenste Produkte mit unterschiedlichen Produktspezifikationen hergestellt werden können. Zur Realisierung solcher innovativer Produktionsverfahren ist es notwendig, sich von den herkömmlichen Verfahren abzuwenden und neuartige Prozessschritte oder neuartige Kombinationen von bekannten Prozessschritten (Unit Operations wie zum Beispiel: Kristallisation, Fest-Flüssig Trennung, Agglomeration, usw.) einzusetzen. Betrachtet man ein herkömmliches Verfahren zur Herstellung von kristallinen Feststoffen, so fällt auf, dass die wichtigsten Produkteigenschaften des Feststoffes im Kristallisationsschritt bereits festgelegt werden. Aus Sicht der Produktgestaltung gibt es aber wesentlich besser geeignete technische Apparate, für die Einstellung der Partikelgröße von kristallinen Feststoffen, als Kristallisatoren (Zum Beispielsweise Press- oder Telleragglomeratoren). Bei dem hier untersuchten neuartigen Verfahren wird Feinkristalliat erzeugt, welches nach geeigneter Fest-Flüssig Trennung in der für die Agglomeration erforderlichen Primärpartikelgröße vorliegt. Nach der Agglomeration erhält man ein Produkt, wie es in Form und Größe aus den herkömmlichen Verfahren nicht bekannt ist.

Die Größe und Reinheit von Partikeln kann bei der Kristallisation durch die Einstellung verschiedenster Prozessparameter, zum Beispiel Konzentration der Ausgangslösung, der mittleren Verweilzeit, dem Feststoffgehalt in der Suspension, der Größe und Menge der Impfparkeln, der Drehzahl und Art des Umwälzorgans sowie beispiels-

weise der Temperatur der Lösung beeinflusst werden [MAT78] [MUL93] [MER95] [GNI96] [LIE04]. Das Hauptaugenmerk bei der Kristallisation gut löslicher Stoffsysteme liegt meist auf der Erzeugung von reinen und möglichst großen Partikeln im Kristallisationsschritt. Deshalb finden sich wissenschaftliche Untersuchungen der Prozessparameter fast ausschließlich im Bereich großer Verweilzeiten und kleiner Übersättigungen wieder. Wissenschaftliche Untersuchungen außerhalb solcher Prozessbedingungen sind wenig oder gar nicht bekannt.

In dem hier zu untersuchenden neuen Verfahren zur Herstellung von kristallinen Feststoffen mittels Flash-Kristallisation werden in der Kristallisation feine Partikel erzeugt. Diese werden nach der Fest-Flüssig Trennung in einem Agglomerationsschritt auf eine vom Kunden gewünschte Größe und Form gebracht. Als Agglomerationsverfahren kann beispielsweise die Aufbauagglomeration (feucht) im Granulierteller bzw. der Granuliertrommel oder die trockene Pressagglomeration zum Einsatz kommen. Das Prozessschema des neuen Verfahrens ist beispielhaft in Bild 1.4 dargestellt.

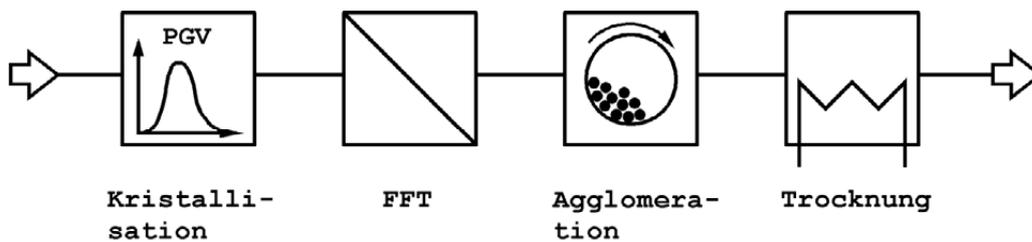


Bild 1.4: Schematische Verknüpfung der Unit Operations zum neuartigen Flash-Kristallisationsprozess

Partikelerzeugung und Formulierung finden üblicherweise im Prozessschritt der Kristallisation statt. Als Alternative zu den herkömmlichen Kristallisationsverfahren wurde die Flash-Kristallisation untersucht. Bild 1.5 skizziert eine mögliche technische Umsetzung des neuen Verfahrens mit den wichtigsten, notwendigen verfahrenstechnischen Apparaten. Im Vergleich zu den herkömmlichen kontinuierlichen Kristallisationsverfahren wird zwischen der Fest-Flüssig Trennung und der Trocknung ein Agglomerationsschritt eingefügt. Die zusätzlichen Investitionskosten für diesen Apparat werden durch die niedrigeren Investitionskosten für den Flash-Kristallisator und der höheren Wertschöpfung durch ein qualitativ hochwertigeres Produkt bei weitem kompensiert.

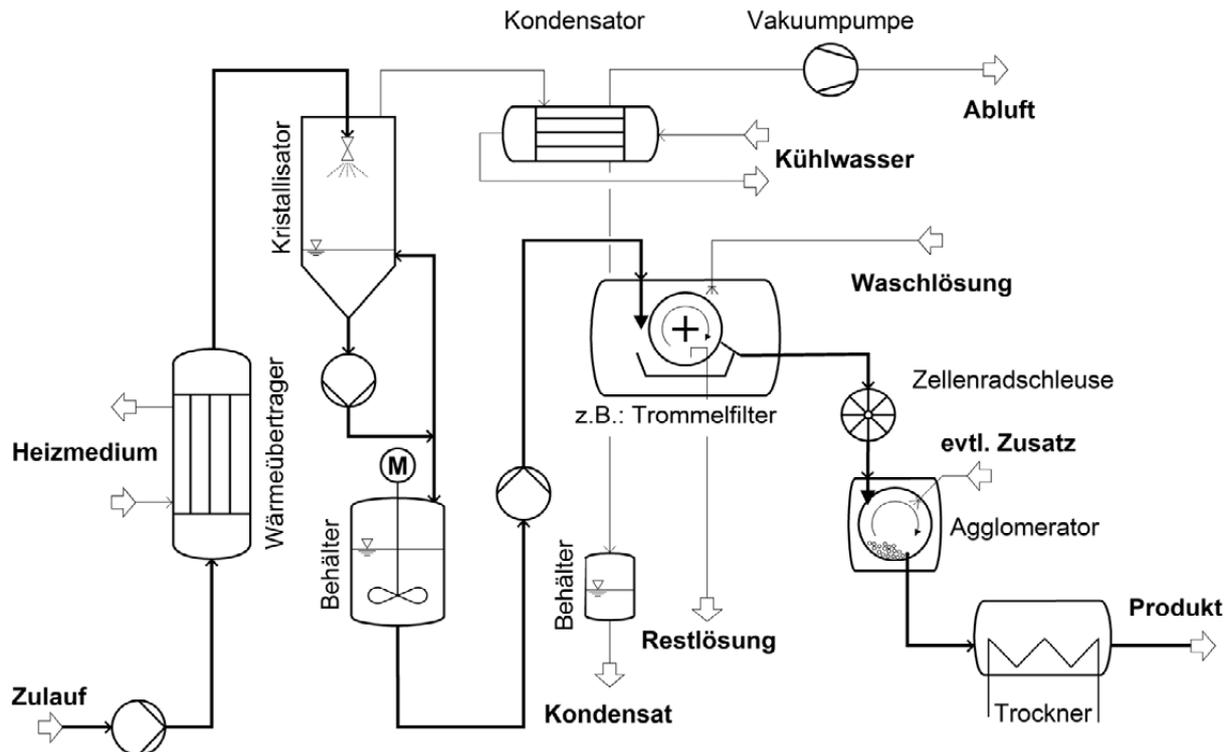


Bild 1.5: Beispielhaftes Fließbild des Flash-Kristallisation Prozesses mit Kristallisation, Fest-Flüssig Trennung und Waschung, sowie der darauf folgenden Agglomeration und Trocknung

Bei dieser vorgeschlagenen Kombination von Unit Operations sind, bis auf die Flash-Kristallisation, alle Verfahrensschritte (Fest-Flüssig Trennung, Agglomeration und Trocknung) in der vorhandenen Literatur sehr eingehend untersucht und beschrieben. Man kann also davon ausgehen, dass diese Schritte mit vorhandenen Modellen, Korrelationen und Auslegungsregeln sehr gut für die bei diesem Prozess herrschenden Betriebsbedingungen ausgelegt werden können. Das Hauptaugenmerk der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen liegt daher auch auf dem Kristallisationsschritt, da die Vorgänge und Einflussgrößen bei der Flash-Kristallisation bisher unbekannt sind.

2 Ausgangspunkt dieser Arbeit

Unter Kristallisation versteht man die Erzeugung einer oder mehrerer fester kristalliner Phasen aus einer fluiden oder amorphen Phase. Neben der Reinheit haben Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilung, Morphologie, Oberflächenstruktur, usw. einen großen Einfluss auf die Produktqualität von kristallinen Gütern. Kristallisationsprozesse zeichnen sich dabei vor allem durch die hohen erzielbaren Reinigungsgrade in einem einzelnen Prozessschritt, durch niedrigen Energieverbrauch (hierbei sei vor allem die Kühlungskristallisation genannt) und die relativ milden Prozessbedingungen, die bei dem Verfahren auftreten, aus. Bedenkt man, dass ungefähr 70% der von der chemischen und pharmazeutischen Industrie verkauften Produkte Feststoffe sind [BER03], so wird das gewaltige Potenzial der Feststoffherzeugung durch Kristallisation deutlich.

2.1 Kristallisation von Massengütern

Kontinuierliche Kristallisationsprozesse werden dann eingesetzt, wenn enorme Mengen an Kristallat erzeugt werden müssen. So werden weltweit zum Beispiel Natriumchlorid ($>10^8$ t/a), Kaliumchlorid ($>10^6$ t/a), Harnstoff ($>10^6$ t/a) oder Zucker ($>10^8$ t/a) in großen, kontinuierlich betriebenen Kristallisationsanlagen gewonnen.

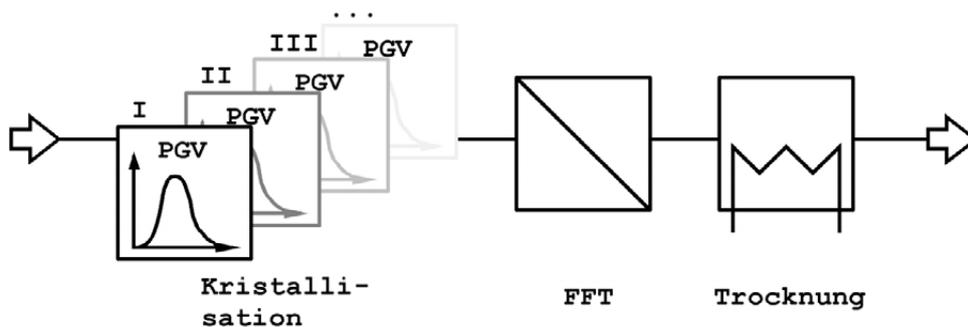


Bild 2.1: Schematische Darstellung eines herkömmlichen, kontinuierlichen Kristallisationsprozesses, der über mehrere Kristallisationsschritte verfügen kann

Häufig steht am Beginn der Feststoffherzeugung eine mehrstufige Kristallisation in der die Reinheit und die Partikelgröße des Endproduktes bestimmt werden. Die Mehrstufigkeit besitzt bei der Verdampfungskristallisation energetische Vorteile, indem der Brüden aus der ersten Stufe zum Heizen der zweiten Stufe usw. verwendet werden kann. In der auf die Kristallisation folgende Fest-Flüssig Trennung wird das Kristallat so gut wie möglich von der Mutterlauge getrennt und anschließend gewaschen, bis eine gewünschte Reinheit erreicht ist. Die nach der Fest-Flüssig Trennung verbleiben-

de Feuchte im Kristallinat wird anschließend thermisch vom Feststoff getrennt. Im Trocknungsschritt muss die Restfeuchte der Partikel soweit gesenkt werden, dass es während der Lagerung und dem Transport nicht zum Verbacken des Produktes kommt.

Der wichtigste verfahrenstechnische Apparat bei der Feststofferzeugung ist der Kristallisator. In ihm wird sowohl die Reinheit als auch die Partikelgröße eines kristallinen Feststoffes eingestellt. Da Rührwerkskristallisatoren nur bis zu einem Volumen von $V_{\text{krist}} \sim 5\text{-}10\text{m}^3$ aufgrund des dann schlechten Verhältnisses von Wärmetauscherfläche zu Behältervolumen eingesetzt werden können [HOF04], geht man bei größeren Volumina zu Zwangsumlaufkristallisatoren über. Sie besitzen den Vorteil, dass ihre Wärmetauscherflächen speziell an die herrschenden Gegebenheiten angepasst werden können. Im Kristallisator soll ein möglichst reines und grobkörniges Produkt gewonnen werden. In einfachen Rührwerken werden mittlere Partikelgrößen im Bereich von $x_{50,3} \sim 200\text{-}500\mu\text{m}$ erhalten. Durch gezielte Optimierung der Strömungsführung, Kristallisatoreinbauten, Übersättigungsaufbau, usw. können in modernen Kristallisatoren mittlere Partikelgrößen von $x_{50,3} \sim 1000\text{-}2000\mu\text{m}$ erreicht werden.

In Bild 2.2 ist die typische Bauart eines **Zwangsumlaufkristallisators** (FC-Forced Circulation) dargestellt. Beim FC Kristallisator wird die gesamte Suspension im Kristallisator durch umpumpen im Kreislauf geführt. Im Kristallisator wird die für das Wachstum notwendige Übersättigung durch Abdampfen von Lösemittel erreicht. Die Suspension wird am Boden des Kristallisators ausgeschleust. In der Zulaufleitung zur Pumpe wird zuerst das Produkt entnommen und anschließend neue Eduktlösung in den Kristallisator nachgespeist. Die Pumpe fördert die aus dem Kristallisator entnommene Suspension durch einen Wärmetauscher. Dort wird die für das Abdampfen des Lösemittels notwendige Energie zugeführt.

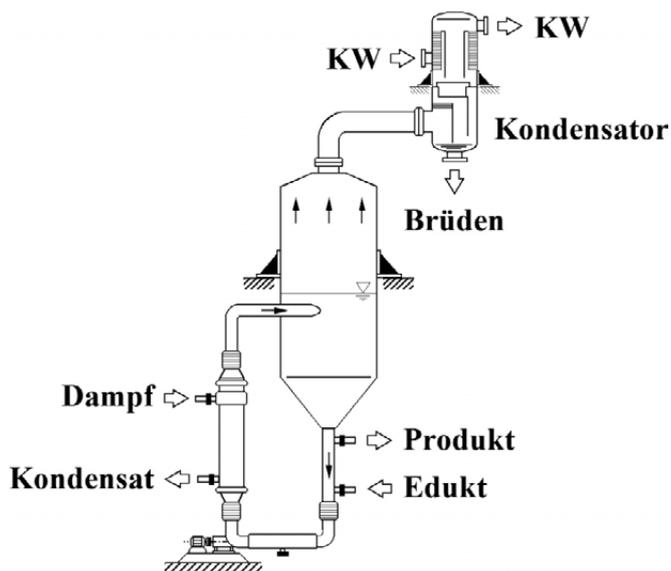


Bild 2.2: Schematische Darstellung eines Zwangsumlaufkristallisators

Besondere Beachtung gilt bei diesem Typ eines Kristallisators der Pumpe. Sie trägt entscheidend zum reibungslosen Betrieb des Kristallisators bei. Dabei sollte man beachten, dass die Pumpe die Kristalle so wenig wie möglich schädigt. Dazu sollte das Pumpenrad möglichst wenig scharfe Ecken und Kanten und keine engen Spalten besitzen, sowie mit einer möglichst niedrigen Drehzahl betrieben werden. Somit kann bis zu einer Partikelgröße im Bereich von $x_{50,3} \sim 500\text{-}600\mu\text{m}$ der Abrieb nahezu vermieden werden.

Eine bessere Kontrolle der Partikelgrößenverteilung ist beim **Leitrohrkristallisator** mit Feinkornauflösung (DTB-Draft Tube Baffled) gegeben [MER05]. Aus Bild 2.3 kann der prinzipielle Aufbau eines solchen Kristallisators entnommen werden.

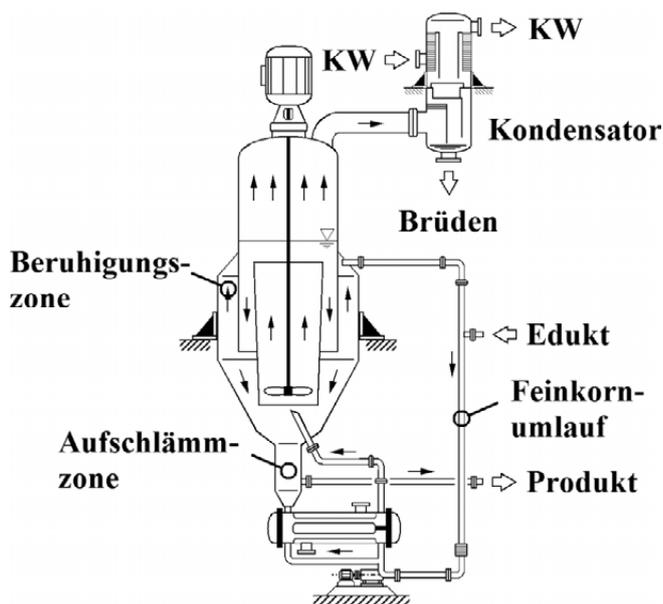


Bild 2.3: Schematische Darstellung eines Leitrohrkristallisators mit Feinkornauflösung

Durch eine gezielte langsame Aufwärtsströmung in der Beruhigungszone wird beim DTB Kristallisator eine Klassierung der Partikel erreicht. Dies ermöglicht es, gezielt kleine Kristalle aus dem Kristallisator auszuschleusen. Dieses feine Kristallisat kann dann vollständig oder auch nur teilweise in einem Wärmetauscher, in dem der Lösung Energie zugeführt wird, wieder aufgelöst werden. So kann die Anzahl an Kristallkeimen im Kristallisationsraum in einem gewissen Rahmen reguliert werden. Jedoch werden auch bei diesem Kristallisatortyp ab einer gewissen Größe die Kristalle durch das verwendete Rührorgan zerstört. So dass auch beim DTB Kristallisator eine mittlere Partikelgröße von $x_{50,3} > 600\mu\text{m}$ nicht überschritten werden kann.

Will man gröbere Partikel erhalten, muss man gezielt die Zerstörung von Kristallen an einem Rührorgan oder in einer Pumpe vermeiden. Dies erreicht man, in dem nur die reine Lösung mit dem Förderorgan in Kontakt tritt. Typische Vertreter dieser Kristallisatoren, in denen dieses Konzept umgesetzt wird, sind **Fließbettkristallisatoren**. In

Bild 2.4 ist ein Fließbettkristallisor vom Typ OSLO skizziert. Bei diesem Kristallisor wird durch eine, entgegen der Schwerkraft gerichtete Strömung, die Lösung vom Feststoff geklärt. Die reine Lösung wird in einem Wärmeübertrager erhitzt und in einem speziellen Teil des Apparates durch Abdampfen von Lösemittel übersättigt, ohne das es jedoch zu einer Keimbildung kommt. Die übersättigte Lösung wird dann in das so genannte Fließbett geleitet. Dort baut sich die aufgeprägte Übersättigung der Lösung durch Wachstum der Kristalle im Fließbett ab.

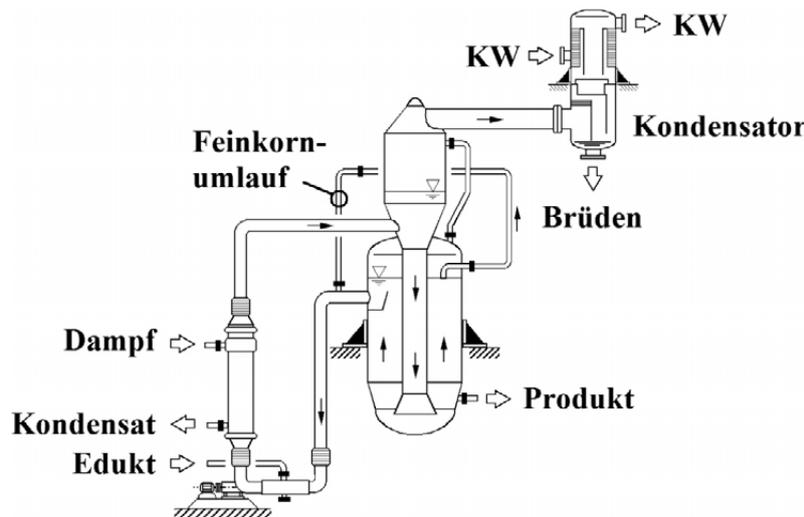


Bild 2.4: Schematische Darstellung eines Fließbettkristallisator Typ OSLO

Mit diesem Kristallisortyp sind Partikelgrößen in einem Bereich von bis zu $x_{50,3} = 2000\mu\text{m}$ möglich. Dazu ist aber eine aufwendige Prozessführung und Prozessüberwachung notwendig.

Bei der Produktion kristalliner Massengüter in den oben beschriebenen Apparaten, treten oftmals Probleme auf, die sich zum einen auf die Produktqualität (Filterierbarkeit, Reinheit, Verbackungsneigung, usw.) oder aber auf den Prozess an sich (Produktkapazität, Anlagenverfügbarkeit, usw.) negativ auswirken. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Auftreten von einem zu hohen Feinanteil in der Produktsuspension. Dieser führt zu einem erheblichen Mehraufwand in der Fest-Flüssig Trennung und verteuert somit den Gesamtprozess. Mutterlaugeneinschlüsse in den auf Größe optimierten Kristallen können beim Transport oder der Lagerung durch die Zerstörung einzelner Partikel freigesetzt werden. Dies führt dazu, dass das Schüttgut verbackt. Die Partikelgrößenverteilung, die aus dem Kristallisor abgezogen wird, kann bei einem instationären Betrieb in beträchtlichem Maße schwanken. Aufgrund der Tatsache, dass die verwendeten kontinuierlich arbeitenden Kristallisatoren sehr große Volumina besitzen, liegt die charakteristische Zeit dieser Apparate im Bereich von Stunden. Diese Tatsache begünstigt erheblich einen instationären Betrieb.

Neben den Problemen mit der Produktqualität kommt es auch, wie oben erwähnt, zu Schwierigkeiten mit den verfahrenstechnischen Anlagen. Zum Beispiel können sich Ablagerungen oder Kristallaufwachsungen auf den Wärmeübertragungsflächen bilden. Diese reduzieren die Leistung des Wärmeübertragers und mindern die Kapazität des gesamten Prozesses. Hohe Suspensionsdichten oder Ablagerungen können zum Verstopfen von Rohrleitungen führen und somit die Anlagenverfügbarkeit reduzieren.

Ein Grund, weshalb es bis heute noch immer bei der Kristallisation zu solchen Schwierigkeiten kommt, ist die Kombination mehrerer physikalischer Effekte (Keimbildung, Wachstum, Agglomeration, usw.) in einem Verfahrensschritt. Dies führt dazu, dass die mathematische Beschreibung von Kristallisationsprozessen recht aufwendig ist und bis heute nur unzureichend durchgeführt werden kann. Hinzu kommt noch, dass viele für die Berechnung benötigte Stoffwerte nicht prediktiv bestimmt werden können und wenn überhaupt, nur experimentell zugänglich sind. Somit stehen bis heute keine allgemeinen Modelle, mit denen Kristallisationsvorgänge in hinreichender Genauigkeit beschrieben werden können, zur Verfügung.

2.2 Bekannte Verfahren zur Gewinnung granulierter kristalliner Produkte

Die Erzeugung grobkörniger Produkte mit unterschiedlichsten Verfahren wird schon seit vielen Jahren betrieben und untersucht. Gerade bei der Herstellung von Ammoniumsulfat gibt es eine Vielzahl an Prozessen, die alle das Ziel haben, ein kristallines Produkt zu erzeugen, das eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 1-5mm aufweist. Dies beruht auf der Tatsache, dass Produkte mit dieser Korngröße bessere Eigenschaften in Bezug auf Lagerung, Transport und Verarbeitung haben, als kristalline Produkte mit einer mittleren Größe von unter 800 μ m. Die Herstellung eines solchen Produktes ($x_{50,3} \sim 1-5\text{mm}$) kann nicht direkt aus der Kristallisation erfolgen und wird somit in den der Kristallisation nachfolgenden Prozessschritten verwirklicht.

Beim **Prillen** wird zum Beispiel der gewonnene Feststoff nach der Fest-Flüssig Trennung und Trocknung aufgeschmolzen. Das flüssige Produkt wird danach im Prillturm über einen Verteilerboden in einzelnen Tröpfchen aufgeschlossen. Diese fallen im Turm nach unten. Durch das Abkühlen der Tropfen im Prillturm, das zum Beispiel durch einen Kaltluftstrom erreicht wird, erstarren die Tropfen wieder. Am Fuß des Prillturms erhält man so ein kristallines Produkt mit einer Partikelgröße, die nie direkt aus einem Kristallisationschritt gewonnen werden kann. *Shearon* [SHE53] beschreibt ausführlich ein solches Verfahren zur Gewinnung von Ammoniumnitrat. Beim Bau eines solchen Apparates ist darauf zu achten, dass die Fallhöhe ausreicht, damit die Schmelztröpfchen vollständig erstarrt sind, bis sie auf den Boden treffen. Die Granulate die am Boden durch den Aufprall zerstört werden oder zu klein sind, gelangen zu-

rück in die Schmelze und werden erneut geprillt. Mit Hilfe des Verteilerorgans der Schmelze kann in gewissen Rahmen auf die Größe des Endproduktes Einfluss genommen werden.

Ein weiteres Verfahren für granuliert Produkte ist die **Wirbelschicht-Sprüh-Granulation** [MER95] [UHL00]. Sie wird sowohl für Schmelzen als auch für Suspensionen angewendet. Bei ihr wird in ein vorhandenes fluidisiertes Bett flüssige Lösung oder Schmelze eingedüst. Der sich durch Abdampfen des Lösemittels oder Abkühlung der Schmelze bildende Feststoff schlägt sich hauptsächlich auf die Granulate im Bett nieder. Sind diese auf eine gewünschte Größe angewachsen, so können sie aus dem Apparat entnommen werden. Lässt man das Bett in der Wirbelschicht weg, so spricht man von **Sprühtrocknung** [DUF53]. Der Nachteil dieser Verfahren ist, dass dabei die komplette Mutterlauge (flüchtige Bestandteile) verdampft wird. Dies erfordert zum einen sehr viel thermische Energie zum Abdampfen des Lösemittels und zum anderen kann bei der Feststoffbildung keine Aufreinigung des eigentlichen Produktes erfolgen. Alle nicht flüchtigen, gelösten Bestandteile kristallisieren als Feststoff aus.

Kristallisierte Produkte werden häufig, wenn ihre Größe nicht ausreicht, durch **Pressen** [HOL68] [GOR70] oder **Pelletieren** [SHA68] [HIC69] nachbearbeitet. Dazu ist es meist notwendig, den kristallisierten Feststoff zu mahlen, bevor er granuliert werden kann. Denn je kleiner die einzelnen Partikel sind, desto festere Agglomerate können gebildet werden [HEI00]. Das Verfahren der Granulation ist aus energetischer Sicht im Vergleich zum Prillen oder der Wirbelschicht-Sprüh-Granulation am günstigsten. Die Kompaktierung des Pulvers erfolgt durch Aufbringen mechanischer Kräfte und der eventuellen Zugabe von einem Bindemittel. Auch verfahrenstechnisch sind diese Arten von Granulation sehr einfach zu handhaben und bestechen durch ihre Flexibilität in Bezug auf die gewünschte Endpartikelgröße und Form.

Könnte man durch geschickte Wahl der Kristallisationsparameter ein Kristallinat erzeugen, welches ohne Mahlung direkt granuliert werden kann, hätte man ein flexibles und ökonomisches Verfahren zur Herstellung kristalliner Güter, mit einer sehr hohen Wertschöpfung.

2.3 Grundlagen der Kristallisation

Die Kristallisation ist eines der Grundverfahren in der Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Feststoffen. Aufgrund der Vielzahl von möglichen Stoffsystemen, Betriebsbedingungen, Produktspezifikationen, usw. gibt es eine große Auswahl an verschiedenen Kristallisationsverfahren. Nach *Hofmann* [HOF04] kann die Kristallisation, wie zum Beispiel in Bild 2.5 aufgeführt, folgendermaßen unterteilt werden.

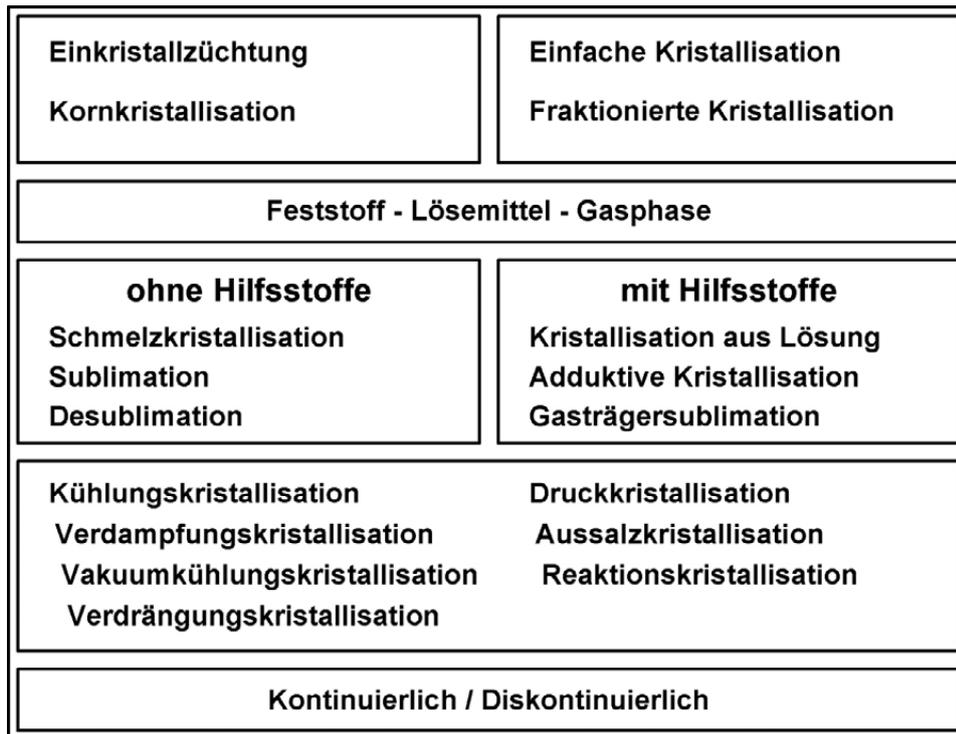


Bild 2.5: Einteilung der unterschiedlichen Kristallisationsverfahren nach *Hofmann* [HOF04]

Die für die Kristallisation wichtigsten primären Mechanismen sind die Keimbildung und das Kristallwachstum. Neben der Keimbildung und dem Kristallwachstum spielen Agglomeration und Bruch von Kristallen, sofern sie auftreten, eine entscheidende Rolle. Die für die Keimbildung und das Kristallwachstum entscheidende Größe ist die Übersättigung.

2.3.1 Übersättigung

Die thermodynamische Triebkraft, die Keimbildung und Wachstum auslöst, ist die Differenz der chemischen Potentiale der auskristallisierenden Komponente i im Feststoff und in der flüssigen Phase, bei gleichen Zuständen (Druck, Temperatur, usw.).

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,L} - \mu_{i,S} \quad (2.1)$$

Das chemische Potenzial des gelösten Feststoffes setzt sich dabei aus den Einzelpotenzialen der Anionen und Kationen zusammen,

$$\mu_{i,L} = v_{i,+} \cdot \mu_{i,+} + v_{i,-} \cdot \mu_{i,-} \quad (2.2)$$

wobei $v_{i,+}$ und $v_{i,-}$ die stöchiometrischen Koeffizienten der Ionen darstellen. Das chemische Potenzial kann wiederum als Funktion des Standard-Potenzials μ^0 und der Aktivität a beschrieben werden.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i) \quad (2.3)$$

Nach *Mullin* [MUL93] kann aus Gleichung (2.1) und (2.3) die dimensionslose Übersättigung S als treibende Kraft für die Kristallisation hergeleitet werden,

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{a_i}{a_i^*}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_i \cdot \tilde{c}_i}{\gamma_i \cdot \tilde{c}_i^*}\right) = \ln(S) \quad (2.4)$$

mit a_i^* als Aktivität einer bei den entsprechenden Randbedingungen gesättigten Lösung. Bei der Anwendung auf Elektrolyt-Systeme müssen bei der Berechnung der Aktivität die einzelnen Ionen und Dissoziationsgrade berücksichtigt werden. Dies soll hier aber nicht näher ausgeführt werden.

Unter der Annahme, dass sich die molare Dichte und der Aktivitätskoeffizient nur wenig im Bereich, der in der Kristallisation auftretenden Konzentrationen ändern, kann Gleichung (2.4) folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{x_i}{x_i^*}\right) \quad (2.5)$$

Es kann somit die Übersättigung S , wie in Gleichung (2.6) dargestellt, ausgedrückt werden.

$$S = \frac{x_i}{x_i^*} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_i}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Wie sich das Zusammenspiel zwischen Übersättigung, Stoffsystem und Prozessführung auf die mittlere Partikelgröße x bei der Kristallisation auswirkt, kann aus Bild 2.6 entnommen werden. Je nach Stoffsystem entstehen mehr oder weniger große Partikel, abhängig davon, welche Übersättigung eingestellt wird.

Typischer Weise werden die gut löslichen Stoffsysteme (KCl, NaCl, KNO₃, usw.) bei niedrigen Übersättigungen kristallisiert, damit eine möglichst große Partikelgröße erreicht wird. So ist es möglich, Kaliumchlorid oder Natriumchlorid mit einer mittleren Partikelgröße von 800-1000µm zu erzeugen. Die maximale Partikelgröße wird dabei in den meisten Fällen durch den Abrieb der großen Kristalle begrenzt. Die schwerlöslichen Salze (TiO₂, BaSO₄, CaCO₃, usw.) hingegen werden bei hohen Übersättigungen gewonnen. Dies ist wirtschaftlich notwendig, damit eine ausreichende Masse an Feststoff während der Kristallisation (Fällung) entsteht. Die mittlere Partikelgröße die erreicht wird, ist hierbei hauptsächlich von der Keimbildung abhängig.

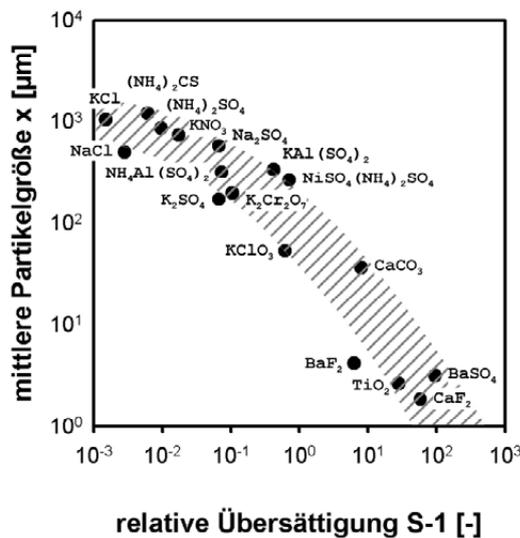


Bild 2.6: mittlere Partikelgröße für diverse Stoffsysteme als Funktion der bei der Herstellung vorherrschenden Übersättigungen nach *Mersmann* [MER88]

Wird der Feststoff bei niedrigen Übersättigungen erzeugt $S < 2$ so spricht man im Allgemeinen von Kristallisation. Der dominierende Keimbildungsmechanismus ist hier die sekundäre Keimbildung [JON79] [GAR80] [LAR81] [GAR85] [NYV85]. Ist die Übersättigung $S > 5-10$ so wird dies als Fällung bezeichnet. Der entscheidende Keimbildungsmechanismus ist hierbei die primäre Keimbildung [NIE64] [KUC06]. Physikalisch setzen sich alle Arten der Feststoffherzeugung (Kristallisation und Fällung) aus Keimbildung und Wachstum zusammen. Der Unterschied besteht jedoch in den vorherrschenden Zeitskalen und Keimbildungsmechanismen. So sind die Verweilzeiten der Partikel bei Fällungsprozessen sehr gering (τ im Bereich von Sekunden) während hingegen bei der Kristallisation für das notwendige Wachstum der Kristalle große Verweilzeiten (τ im Bereich von Minuten bis Stunden) notwendig sind.

2.3.2 Keimbildung

Befinden sich in einer Lösung weder arteigene noch fremde Partikel, so können Keime nur durch Homogene Keimbildung entstehen. Sind fremde Teilchen vorhanden, so wird die Keimbildung erleichtert und man spricht von Heterogener Keimbildung. Dabei können die Teilchen sowohl arteigen als auch artfremd sein. Beide Keimbildungsmechanismen fasst man unter dem Begriff der Primären Keimbildung zusammen. Unter der Sekundären Keimbildung versteht man den Mechanismus der Keimbildung durch Abrieb oder Bruch von arteigenen Kristallen. Dieser Mechanismus kann schon bei sehr geringen Übersättigungen auftreten. Für die primären Keimbildungsmechanismen sind im Gegensatz dazu sehr viel höhere Übersättigungen notwendig (Bild 2.7).

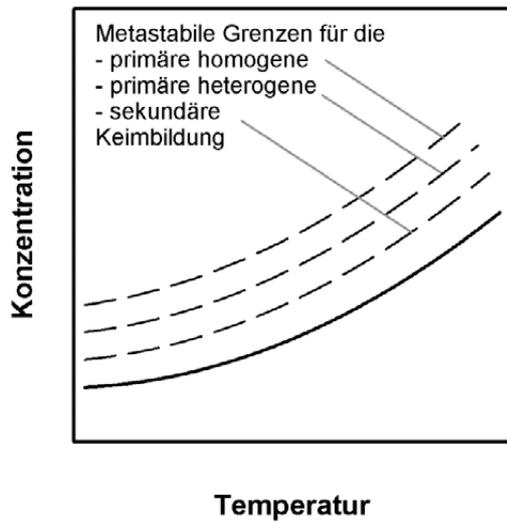


Bild 2.7: Metastabile Grenzen oberhalb der die einzelnen Mechanismen der Keimbildung dominant werden, als Funktion der Temperatur

Unabhängig vom Mechanismus, wird die Keimbildungsrate als die Zahl der entstehenden Keime in einem festen Volumenelement pro Zeiteinheit definiert.

$$B = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dt} \quad \text{Keimbildungsrate} \quad (2.7)$$

Bei der Homogenen Keimbildung entstehen die Keime durch zufällige Zusammenstöße der einzelnen Kristallbausteine [VOL08]. Damit ein so gebildeter Cluster wachstumsfähig wird, muss er eine kritische Größe L_{krit} überschreiten. Diese kann aus der Gibbs-Thompson Gleichung hergeleitet werden. Für einen Keim mit idealer Kugelform ergibt sich dafür folgender Zusammenhang:

$$L_{\text{krit}} = \frac{2 \cdot \tilde{M} \cdot \gamma_{\text{SL}}}{v \cdot RT \cdot \rho_s \cdot \ln S} \quad \text{krit. Keimgröße} \quad (2.8)$$

Die eigentliche Keimbildungsrate für die Homogene Keimbildung ergibt sich als ein Produkt aus einem Stoßfaktor (dieser berücksichtigt die Anzahl der Molekülstöße pro Zeit und Flächenelement auf die Oberfläche eines Clusters [KIN82]), der Oberfläche eines kritischen Keims (im Idealfall die Kugeloberfläche), der Clusterverteilung (kann zum Beispiel durch eine Boltzmannverteilung beschrieben werden) und einem Ungleichgewichtsfaktor (Nichtbeachtung der überkritischen Keime).

$$B_{0,\text{hom}} = \frac{3}{2} D_{\text{AB}} (\tilde{c}^* N_{\text{A}})^{7/3} S^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{\text{SL}}}{kT}} V_{\text{m}} \cdot \exp\left(-\frac{16\pi}{3} V_{\text{m}}^2 \left(\frac{\gamma_{\text{SL}}}{kT}\right)^3 \frac{1}{(v \ln S)^2}\right) \quad (2.9)$$

Mersmann [MER90] leitet für die Grenzflächenspannung γ_{SL} eine Beziehung her, mit der diese theoretisch berechnet werden kann.

$$\gamma_{\text{SL}} = \frac{1}{3} kT (\tilde{c}_{\text{S}} N_{\text{A}})^{3/2} \ln\left(\frac{\tilde{c}_{\text{S}}}{\tilde{c}_{\text{S}}^*}\right) \quad (2.10)$$

Der für die Berechnung der Keimbildung notwendige Diffusionskoeffizient lässt sich aus der Stokes-Einstein Beziehung abschätzen.

$$D_{\text{AB}} = \frac{kT}{2\pi \cdot \eta_{\text{L}} \cdot d_{\text{M}}} \quad (2.11)$$

Der Moleküldurchmesser d_{M} berechnet sich dabei nach Gleichung (2.12)

$$d_{\text{M}} = \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_{\text{S}} N_{\text{A}}}\right)^{1/3} = V_{\text{M}}^{1/3} \quad (2.12)$$

Für die Heterogene Keimbildung werden analoge Ansätze verwendet. Von großer Bedeutung bei der Berechnung ist der Randwinkel zwischen der Fremdpartikeloberfläche und dem aufwachsenden Kristall. Ist dieser kleiner als 180° , so wird die Keimbildungsarbeit herabgesetzt. Damit dieser Einfluss bei der Berechnung beachtet werden kann, wird der so genannte Heterogenitätsfaktor f eingeführt.

$$B_{0,\text{het}} = \frac{3}{2} D_{\text{AB}} (c^* N_{\text{A}})^{7/3} S^{7/3} \sqrt{\frac{1}{f} \frac{\gamma_{\text{SL}}}{kT}} V_{\text{m}} \cdot \exp\left(-f \frac{16\pi}{3} V_{\text{m}}^2 \left(\frac{\gamma_{\text{SL}}}{kT}\right)^3 \frac{1}{(v \ln S)^2}\right) \quad (2.13)$$

Handelt es sich bei den Keimen um arteigene Kristalle, so wird die Keimbildungsarbeit weiter verringert. Die auf den arteigenen Kristallen entstandenen Strukturen können bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten von der Oberfläche abgeschert werden und stehen dann als neue Keime zur Verfügung.

Obwohl es sich bei der Heterogenen Keimbildung um einen Oberflächenprozess handelt, wird dies in Gleichung (2.13) nicht berücksichtigt. So ist die Gleichung unabhängig von der Anzahl und Größe der Fremdpartikel. Dass dies nicht der Fall ist, konnte *Schubert* [SCH96] [SCH96b] experimentell zeigen.

Die Beschreibung der Sekundären Keimbildung durch mechanische Belastung kann mathematisch nur sehr aufwendig beschrieben werden [LIE05]. Hauptsächlich spielen dabei Kontakte zwischen Rührwerk - Kristall, Kristall - Kristall und Einbauten - Kristall eine Rolle. Aufgrund der Vielzahl an benötigten Parametern und Größen für die Berechnung der Keimbildungsrate soll hier auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden.

2.3.3 Kristallwachstum

Hat ein Keim die kritische Größe L_{krit} erreicht, beginnt er durch Anlagerung von Kristallbausteinen zu wachsen. Dabei kann im physikalischen Sinne kein Unterschied zwischen dem Anlagern von Kristallbausteinen an einen Cluster ($L < L_{\text{krit}}$) oder einem Kristall ($L > L_{\text{krit}}$) unterschieden werden. Im Allgemeinen spricht man aber erst bei einem Keim, der die kritische Keimgröße überschritten hat, von Wachstum.

Die Wachstumsgeschwindigkeit gibt die Volumenzunahme eines Kristalls pro Zeitschritt wieder. Aus praktischen Gründen wird sie jedoch meist als eine charakteristische Längenänderung pro Zeitschritt angegeben

$$G = \frac{dL}{dt} \quad \text{Wachstumsgeschwindigkeit} \quad (2.14)$$

Beim Wachstum des Kristalls werden die Elementarbausteine nicht direkt in den Kristall eingebunden. Nach *Mullin* [MUL93] kann der Wachstumsprozess in elektrolytischen Systemen in folgende Teilschritte untergliedert werden:

- **Diffusion der hydratisierten Ionen durch die Diffusionsgrenzschicht**
- **Diffusion der hydratisierten Ionen durch die adsorbierte Grenzschicht**
- **Oberflächendiffusion der hydratisierten und dehydratisierten Ionen**
- **vollständige oder partielle Dehydration der Ionen**
- **Einbau der Ionen in das Kristallgitter**
- **Gegendiffusion der freigesetzten Wassermoleküle durch die adsorbierte Schicht**
- **Gegendiffusion der Wassermoleküle durch die Diffusionsgrenzschicht**

Je nach vorherrschenden Betriebsbedingungen und Stoffsystemen können einzelne oder auch mehrere Schritte gemeinsam limitierend wirken. Häufig zeigt sich jedoch in experimentellen Versuchen, dass der Transport der Ionen durch die Diffusionsgrenzschicht, sowie der Einbau der Elementarbausteine in das Kristallgitter limitierend wirken. Ist der Transport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so spricht man vom diffusionskontrolliertem Wachstum, ist der Einbau bestimmend von einbaukontrolliertem Wachstum (Bild 2.8).

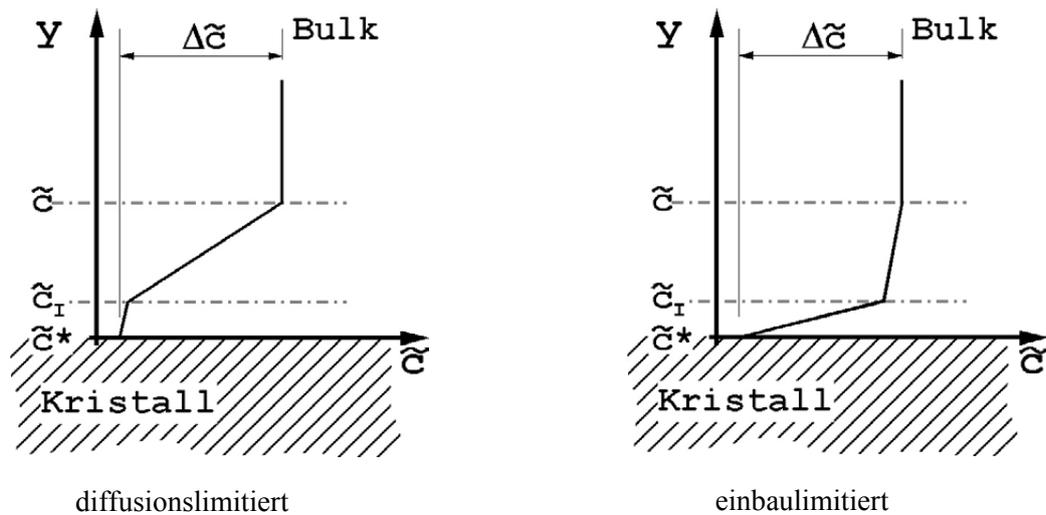


Bild 2.8: Modellvorstellung der Konzentrationsverläufe des auskristallisierenden Feststoffes bei diffusionslimitierten (links) und einbaulimitiertem (rechts) Kristallwachstum

Die beim Wachstum von Kristallen auftretende Massenstromdichte kann entsprechend den oben gezeigten Schaubilder nach Gleichung (2.15) berechnet werden.

$$\dot{m} = \tilde{M} \cdot \beta \cdot (\tilde{c} - \tilde{c}_1) = \tilde{M} \cdot k_r \cdot (\tilde{c}_1 - \tilde{c}^*)^r \quad (2.15)$$

mit dem Stoffübergangskoeffizient β , der Geschwindigkeitskonstanten der Einbaureaktion k_r , dem Parameter r als Ordnung der Einbaureaktion und den Konzentrationen \tilde{c} , \tilde{c}_1 und \tilde{c}^* .

2.3.3.1 Diffusionslimitiertes Wachstum

Geht man davon aus, dass die Einbaureaktion der Elementarbausteine in das Kristallgitter sehr schnell ist $k_r \rightarrow \infty$, dann gilt $(\tilde{c} - \tilde{c}_1) \approx (\tilde{c} - \tilde{c}^*) = \Delta \tilde{c}$. Für die Massenstromdichte ergibt sich dann

$$\dot{m} = \tilde{M} \cdot \beta \cdot (\tilde{c} - \tilde{c}^*) \quad (2.16)$$

und für die diffusionslimitierte Wachstumsgeschwindigkeit

$$G_{\text{dif}} = \frac{k_a}{3 \cdot k_v} \cdot \beta \cdot \frac{\Delta \tilde{c}}{\tilde{c}} \quad (2.17)$$

mit dem Formfaktor für die Oberfläche des Partikels k_a und dem Formfaktor für das Volumen des Partikels k_v .

Für den Stoffübertragungskoeffizient β gilt es zu berücksichtigen, ob es sich bei dem Vorgang um einen äquimolaren Stoffaustausch oder um eine semipermeable Phasen-

grenze handelt. Bei Partikeln größer als $x > 10\mu\text{m}$ ist der Anteil des Stofftransports durch Konvektion nicht mehr zu vernachlässigen [NIL80].

2.3.3.2 Einbaulimitiertes Wachstum

Nach *Mullin* [MUL93] erfolgt der Einbau der Gitterbausteine in die Kristalloberfläche nicht in einem Schritt, sondern über mehrere aufeinander folgende Einzelschritte. Der Gitterbaustein adsorbiert zunächst an der Kristalloberfläche und gibt dabei einen Teil seiner Solvathülle ab. Danach sucht sich der Baustein einen energetisch günstigen Punkt auf der Kristalloberfläche, dort erfolgt dann der eigentliche Einbau in das Kristallgitter. Eine solche energetisch günstige Stelle wird als „Kink“ bezeichnet.

Im Allgemeinen werden mehrere unterschiedliche Mechanismen für das einbaulimitierte Wachstum in der Literatur beschrieben. *Schubert* [SCH98] beschreibt in seiner Arbeit vier verschiedene Modellvorstellungen zum einbaulimitierten Wachstum von Kristallen (Bild 2.9).

Beim **mononuklearen** Wachstum bildet sich auf einer Kristalloberfläche ein Keim, der mit unendlich hoher Geschwindigkeit wächst, was dazu führt, dass sofort nach Entstehung des Keimes eine neue Netzebene ausgebildet wird. Nach diesem Modell wachsen große Kristallflächen schneller als kleine, da die Keimbildungswahrscheinlichkeit mit der Größe der Fläche zunimmt. Allerdings zeigt sich in der Praxis genau das gegenteilige Verhalten.

Dem mononuklearen Modell gegenüber steht das Modell des **polynuklearen** Wachstums. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die gebildeten Keime überhaupt nicht wachsen. Nur durch eine genügende Anzahl an Keimen kann eine neue Netzebene komplett gefüllt werden.

Zwischen diesen beiden Modellen steht das **Birth and Spread** Modell. Es ist eine Kombination aus Keimbildung und Wachstum, bei dem den Keimen eine endliche Wachstumsgeschwindigkeit zugesprochen wird. Die resultierende makroskopische Wachstumsgeschwindigkeit ist somit sowohl Keimbildungs- als auch Wachstumskontrolliert.

Nachteil der oben erwähnten Modelle ist die Tatsache, dass die Keimbildung auf der glatten Kristalloberfläche extrem von der Übersättigung abhängig ist. So dürfte ein Kristall bei niedrigen Übersättigungen nach diesen Modellen gar nicht wachsen, da keine Oberflächenkeime aktiviert werden. Mit der **BCF** (*Burton, Cabrera und Frank*) Theorie [BUR51] wird dieser Nachteil der bisher genannten Modelle umgangen. Hier wird das Wachstum an Gitterbaufehlern beschrieben. Vor allem an Stufenversetzungen können sich immer wieder Gitterbausteine anlagern, ohne dass sich die eigentliche Störstelle auswächst. Diese Theorie kann das Wachsen eines Kristalls auch bei niedrigen Übersättigungen sehr gut beschreiben.

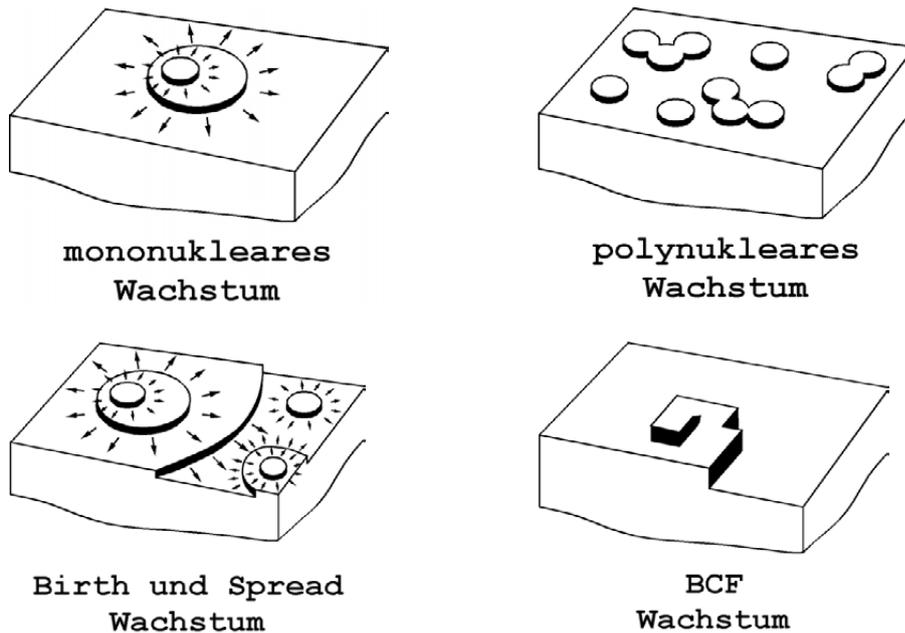


Bild 2.9: Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsmechanismen kristalliner Feststoffe bei Einbaulimitierung nach *Schubert* [SCH98]

Für die mathematische Beschreibung des Kristallwachstums in technischen Kristallisationsprozessen wird häufig ein empirischer Ansatz in der Form

$$G = k_G \cdot S^g \quad (2.18)$$

gewählt. Dabei liegen die Werte des Exponenten g im Bereich von $g = 2$ (Wachstum an Schraubenversetzungen), $g = 10-50$ (mono- bzw. polynukleares Wachstum und Birth and Spread Modell) oder $g = 1$ (diffusionskontrolliert). Mit diesen Ansätzen kann das Wachstum von Partikelkollektiven relativ gut beschrieben werden. Bei der Betrachtung von einzelnen Kristallen oder sogar Kristallflächen ergeben sich mit einem solchen Ansatz große Abweichungen von Messung zu Messung [ZAC95]. Dies beruht vor allem darauf, dass einzelne Kristallflächen sehr unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen können. Dabei spielen sowohl die Orientierung der Oberfläche als auch die Anzahl an Störstellen auf der Kristalloberfläche eine wichtige Rolle.

2.4 Fazit

Es zeigt sich bei der Betrachtung der bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Gewinnung kristalliner Güter, dass die Herstellung von pulverförmigen kristallinen Feststoffen mit einer mittleren Partikelgröße von $x > 1000 \mu\text{m}$, fast immer durch eine Kombination von mehreren einzelnen Prozessschritten (Unit Operations) erreicht wird.

Teilweise werden bei diesen Verfahren die aus der Kristallisation gewonnenen Partikel nach der Fest-Flüssig Trennung gemahlen und in einem Agglomerationsschritt auf die gewünschte Größe gebracht. Könnte man direkt in der Kristallisation so feines Kristallinat erzeugen, dass man die Mahlung nicht mehr benötigte, hätte man ein Verfahren, das weniger Investitions- und Betriebskosten benötigt als ein Verfahren mit Mahlung. Gegenüber dem Prillen und der Wirbelschicht-Sprüh-Granulation überwiegen sowieso die niedrigeren Investitions- und Betriebskosten. Gerade den kleinen und mittleren Unternehmen würde ein solches neues Verfahren völlig neue Märkte eröffnen.

Wie eine Kristallisation durchgeführt werden muss, um die entsprechend kleinen Partikeln zu erhalten, kann nur durch die Betrachtung der einzelnen ablaufenden Mechanismen geklärt werden. Dabei spielen vor allem der Aufbau der Übersättigung, die Keimbildung und das Kristallwachstum eine entscheidende Rolle. Aus der Fällung ist bekannt, dass bei hohen Übersättigungen sehr kleine kristalline Partikel entstehen können. Dort werden die hohen Übersättigungen durch vorgeschaltete Reaktionen erzeugt. Dies ist bei gut löslichen Stoffsystemen nicht üblich. Es sollte aber durch eine geschickte Wahl der Prozessführung, der Betriebs- und Prozessparameter gelingen gut lösliche Salze soweit zu übersättigen, dass ähnlich wie bei der Fällung hohe Keimbildungsraten und somit kleine Partikel erzeugt werden.

Wie diese hohen Übersättigungen für gut lösliche Stoffsysteme erzeugt werden können wird im folgenden Kapitel beschrieben.

3 Grundlegende Betrachtung der Flash-Kristallisation

Da es bisher keine Erfahrungen gibt, wie eine Flash-Kristallisation durchzuführen ist und welche Vorgänge in Inneren eines Flash-Kristallisators ablaufen, wird in diesem Kapitel eine grundlegende Betrachtung der Flash-Kristallisation durchgeführt. Ziel ist es, ein erstes Verständnis für die im Kristallisor ablaufenden Vorgänge zu bekommen. Weiter soll geklärt werden, wie die Prozessbedingungen für ein vorgegebenes Stoffsystem zu wählen sind, damit die für die Flash-Kristallisation notwendigen hohen Übersättigungen erreicht werden.

3.1 Vorgänge im Innern des Kristallisators

Übersättigungen können bei gut löslichen Stoffsystemen durch Verdampfung von Lösemittel oder durch Abkühlen der Lösung erzeugt werden, je nach dem ob die Löslichkeit schwach oder stark von der Temperatur abhängig ist. Kombiniert man beide Vorgehensweisen, so können auch bei gut löslichen Stoffsystemen hohe Übersättigungen erreicht werden. Der Aufbau der Übersättigung muss dabei allerdings in Abwesenheit von arteigenen Kristallen in Lösung erfolgen, da ansonsten die sich aufbauende Übersättigung durch Wachstum der vorhandenen Kristalle und sekundäre Keimbildung wieder abbaut, so wie es in herkömmlichen Suspensionskristallisatoren [MER85] [WÖH87] geschieht.

Je schneller die Abkühlung oder das Verdampfen des Lösemittels erfolgt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass hohe Übersättigungen erreicht werden, bevor die Keimbildung einsetzt. *Kind* [KIN89] und *Seifert* [SEI79] zeigen für verschiedenen Stoffsysteme, dass die Induktionszeit der Keimbildung mit zunehmender Übersättigung deutlich abnimmt. Ist der Aufbau der Übersättigung langsam, so setzt die Keimbildung ein, bevor der maximal mögliche Wert der Übersättigung erreicht ist.

Eine schnelle Abkühlung einer Lösung kann zum Beispiel dadurch erreicht werden, dass der Druck über der Lösung schlagartig reduziert wird. Unterschreitet der anliegende Druck den Dampfdruck der Lösung, beginnt diese spontan zu siedeln. Die Energie zum Verdampfen des Lösemittels wird im adiabaten Fall der Lösung selbst entzogen, wodurch diese sich soweit abkühlt, bis der Dampfdruck der Lösung gleich dem des Umgebungsdruckes ist.

Bei der Flash-Kristallisation wird, ähnlich wie bei der Sprüh-Kristallisation [SJE52] [DUF53] oder beim Prillen [SHE53] [WIR97], die Eduktlösung in einen Kristallisationsapparat in Form feiner Tropfen eingebracht. Es wird jedoch kein zusätzlicher

Feedstrom zum Heizen oder Kühlen verwendet. Im Gegensatz zum Prillen oder der Sprühkristallisation wird bei der Flash-Kristallisation die hochkonzentrierte Eduktlösung zunächst bis in die Nähe ihres Siedepunktes erhitzt, so dass sie nach dem Eindüsen in den Kristallisationsapparat, in dem der Druck im Vergleich zur Zulaufleitung reduziert ist, teilweise verdampft, ohne dass dabei im Kristallisator zusätzlich Energie zugeführt werden muss. Das Abdampfen von Lösemittel führt zu einer Aufkonzentrierung von Feststoff aufgrund des Verlustes an Lösemittel und zu einer damit verbundenen Abkühlung. Diese beiden Effekte führen bei richtiger Wahl der Prozessbedingungen dazu, dass sich die Lösung stark übersättigt und dadurch in den einzelnen Tröpfchen eine hohe Keimbildungsrate ausgelöst wird.

Für die Durchführung der Flash-Kristallisation wurde der in Bild 3.1 schematisch dargestellte Apparat entworfen. Mit ihm gelingt es, bei der richtigen Wahl von Betriebsparametern, den Prozess der Flash-Kristallisation erfolgreich zu realisieren.

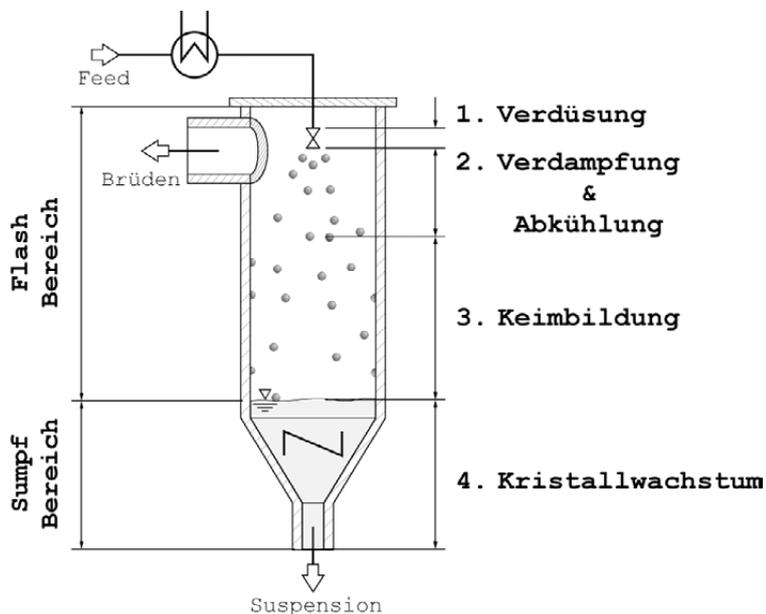


Bild 3.1: Modell des kontinuierlich betriebenen Flash-Kristallisators, mit Einteilung in Flash- und Sumpfbereich; ebenso dargestellt sind die im Kristallisator modellhaft ablaufenden physikalischen Einzelschritte von der Eduktlösung bis zur Produktsuspension

Der Flash-Kristallisator kann in einen Flash-Bereich und einen Sumpfbereich unterteilt werden. Im Flash-Teil liegt die Lösung in Form von einzelnen Tropfen vor, die unabhängig voneinander in Richtung Sumpf strömen. Umgeben sind die Tröpfchen vom bereits verdampften Lösemittel, welches entgegen der Bewegungsrichtung der Tröpfchen zum Brüdenaustritt strömt. Im Sumpfbereich sammeln sich die Tropfen wieder und bilden eine homogene Suspension. Diese kann entweder durch ein Rührwerk oder durch ein sonstiges Umwälzorgan (zum Beispiel eine Pumpe) durchmischt werden, damit sich keine Kristalle am Boden des Kristallisators absetzen. Für die grundlegende

Betrachtung werden die Vorgänge im Innern des Flash-Kristallisators in folgende, voneinander unabhängige, Teilschritte untergliedert:

- **Verdüsung der Feedlösung**
- **Abdampfen des Lösemittels und die damit verbundene Abkühlung der erzeugten Tropfen**
- **Keimbildung in den Tropfen**
- **Abbau der Restübersättigung durch Wachstum der Keime**

Wie in Bild 3.1 dargestellt, besteht der Flash-Kristallisor aus einem zylindrischen Grundkörper. Am Kopf befindet sich die Düse, über diese die Eduktlösung in den Kristallisor zerstäubt wird. Seitlich am oberen Ende wird der Brüden abgezogen. Im unteren Teil des Kristallisators befindet sich der Sumpf, in dem sich die gebildeten Tropfen nach dem Zerstäuben wieder sammeln.

Die Düse erfüllt bei der Flash-Kristallisation zwei entscheidende Aufgaben. Sie muss zum einen die Lösung von dem hohen Vordruck in der Zulaufleitung auf den niedrigen Druck im Kristallisor entspannen. Zum anderen muss sie die homogene Eduktlösung zu geeigneten Tropfen zerstäuben. Bei einer technischen Umsetzung muss darauf geachtet werden, dass der Abbau des Druckes der Eduktlösung in der Düse örtlich sehr begrenzt sein muss. Nur somit kann das vorzeitige Auskristallisieren von Feststoff innerhalb der Düse vermieden werden. Des Weiteren muss die Düse bei einer Produktionsunterbrechung gewährleisten, dass kein weiteres Edukt in den Kristallisor gelangt und dass die Zulaufleitungen nicht den notwendigen Vordruck verlieren. Würde dieser Fall eintreten, kommt es in den Zulaufleitungen zum Verdampfen von Lösemittel. Der sich dann bildende Feststoff führt zu einem Verstopfen der Rohrleitungen binnen kürzester Zeit.

3.2 Abschätzung der Betriebsbedingungen

Wie in **Kapitel 1.2** beschrieben, müssen bei der Flash-Kristallisation hohe Übersättigungen erreicht werden, um für die benötigten feinen Partikeln genügend Keime zu bilden. Treibende Kraft bei der Keimbildung ist die Übersättigung. Bei Kristallisationsexperimenten mit gut löslichen Stoffen wird die Übersättigung auf unterschiedliche Art und Weise definiert [JON74] [JAN78] [MUL79] [MER96]. Alle verwendeten Übersättigungen lassen sich jedoch durch einfache mathematische Operationen in einander überführen. Die Übersättigung in dieser Arbeit ist nach Gleichung (3.1) definiert.

$$S_{i,krist} = \frac{x_i}{x_{i,ggw}(\mathcal{Q}_{krist})} \quad \text{Übersättigung (3.1)}$$

Aus dieser Definition kann direkt für ein Stoffsystem die maximal theoretisch mögliche Übersättigung, die bei einer gegebenen Kristallisationstemperatur erreicht werden kann, berechnet werden. Für die Konzentration x_i des Feststoffes in einem binären Gemisch gilt:

$$x_{i,\text{fest}} < 1 \quad (3.2)$$

Die maximal theoretisch mögliche Übersättigung, bei einer gegebenen Kristallisationstemperatur, errechnet sich dementsprechend nach Gleichung (3.1) in folgender Art und Weise:

$$S_{i,\text{max}} < \frac{1}{x_{i,\text{ggw}}(\vartheta_{\text{krist}})} \quad \text{max. Übersättigung} \quad (3.3)$$

Die maximal möglichen Übersättigungen $S_{i,\text{max}}$ verschiedener Stoffsysteme sind in Bild 3.2 dargestellt. Entsprechend der Löslichkeiten der einzelnen Stoffe können bei Raumtemperatur bei Adipinsäure aber auch bei Kaliumsulfat theoretisch sehr hohe Übersättigungen $S_{i,\text{max}} > 10$ erreicht werden. Ob diese hohen Übersättigungen in einem technischen Prozess auch realisiert werden können, kann nur durch eine Betrachtung der dafür notwendigen Randbedingungen geklärt werden. So können zum Beispiel hohe Eintrittstemperaturen, Drücke oder Suspensionsdichten die maximale Übersättigung in technischen Prozessen limitieren.

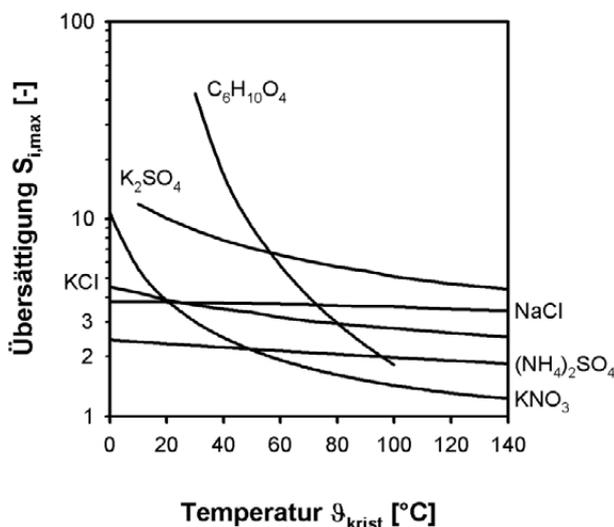


Bild 3.2: Berechnete maximale theoretische Übersättigungen als Funktion der Kristallisationstemperatur, für verschiedene gut lösliche Stoffsysteme, bei der Kristallisation aus wässriger Lösung

Eine gezielte Untersuchung des Einflusses der Prozessparameter und Stoffeigenschaften auf die Produktqualität bei der Flash-Kristallisation kann nur auf Basis der bei der Kristallisation vorherrschenden Übersättigung erfolgen. Aufgrund der fehlenden Messtechnik zur Bestimmung der Übersättigung, die sich bei der Keimbildung und dem Wachstum der Kristalle einstellt, kann diese nur durch eine modellhafte Beschreibung der ablaufenden Vorgänge bei der Flash-Kristallisation, prediktiv aus den Eintrittsbedingungen berechnet werden. Als Maß für die Triebkraft der Flash-Kristallisation bei den einzelnen Versuchen, soll die Übersättigung gelten, die bei Beginn der Keimbildung wirksam ist. Damit diese unabhängig von der Tropfengröße ist (**Kapitel 6.2**), wird die Übersättigung berechnet, die sich einstellen würde, wenn man die Induktionszeit der Keimbildung als unendlich lang betrachtet. Die so berechnete Übersättigung wird bei den Versuchen mit der Flash-Kristallisation gezielt variiert, damit ihr Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden kann. Bei Versuchen mit unterschiedlichen Prozessparametern oder Stoffsystemen wird die Übersättigung gezielt konstant gehalten, damit die Ergebnisse miteinander verglichen werden können.

Für die Berechnung der sich im Flash-Kristallisor einstellenden Übersättigung bei vorgegebenen Eintrittstemperaturen und Konzentrationen, werden folgende Annahmen getroffen:

- **Die Keimbildung im Tropfen setzt erst ein, wenn dieser vollständig abgekühlt ist. Das heißt die Lösung befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase, bevor die Feststoffbildung einsetzt.**
- **Die für die Keimbildung wirksame Übersättigung ist überall im Tropfen gleich. Das heißt es sind beim Einsetzen der Keimbildung weder Temperatur- noch Konzentrationsgradienten vorhanden.**
- **Die für die Berechnung der Übersättigung notwendigen Stoffdaten können aus dem Gebiet der thermodynamisch stabilen Lösung in das Gebiet der übersättigten Lösung extrapoliert werden.**
- **Wärmeverluste, die durch einen Wärmestrom aufgrund des vorherrschenden Temperaturgefälles zwischen Tropfen und Umgebung entstehen, werden vernachlässigt.**

Unter der Annahme, dass die Keimbildung erst nach dem vollständigen Aufbau der Übersättigung einsetzt, kann ein imaginärer thermodynamischer Gleichgewichtszustand zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, unter Vernachlässigung der Bildung einer festen Phase, berechnet werden. Dazu ist es notwendig die Eigenschaften der übersättigten Lösung durch Extrapolation aus dem thermodynamisch stabilen Zustand zu berechnen.

Die sich nach dieser Modellvorstellung einstellende Übersättigung S , lässt sich aus den integralen Massen- und Energiebilanzen explizit berechnen. Die Massen- und Ener-

giebilanz für einen nach der Düse gebildeten Tropfen beliebiger Größe, kann mit den Gleichungen (3.4) bis (3.6) beschrieben werden. Für die Energiebilanz gilt die Annahme, dass der Tropfen mit einer konstanten spezifischen Wärmekapazität erst auf Gleichgewichtstemperatur abkühlt und dann das Lösemittel bei einer konstanten Temperatur abdampft.

$$\dot{m}_{L,\text{ein}} = \dot{m}_{L,\text{aus}} + \dot{m}_{V,\text{aus}} \quad \text{Massenbilanz, gesamt} \quad (3.4)$$

$$\dot{m}_{L,\text{ein}} \cdot x_{i,\text{ein}} = \dot{m}_{L,\text{aus}} \cdot x_{i,\text{aus}} \quad \text{Massenbilanz, Salz} \quad (3.5)$$

$$\dot{m}_V \cdot \Delta h_V = \dot{m}_{\text{ein}} \cdot c_{p,\text{ein}} \cdot (\vartheta_{\text{ein}} - \vartheta_{\text{krist}}) \quad \text{Energiebilanz} \quad (3.6)$$

Mit Kenntnis der Löslichkeitskurve lässt sich die Übersättigung eindeutig für eine gegebene Eintrittstemperatur und Eintrittskonzentration nach Gleichung (3.7) berechnen.

$$S = \frac{x_{i,\text{ein}}}{x_{i,\text{ggw}}(\vartheta_{\text{krist}}) \cdot \left[1 - \frac{c_{p,\text{ein}} \cdot (\vartheta_{\text{ein}} - \vartheta_{\text{krist}})}{\Delta h_V(\vartheta_{\text{krist}})} \right]} \quad (3.7)$$

Aus der Dampfdruckkurve kann der für die Einstellung der Kristallisationstemperatur notwendige Druck im Kristaller berechnet werden.

$$p_{\text{krist}}^* = p_{\text{krist}}^*(x_i; \vartheta_{\text{krist}}) \quad \text{Dampfdruckkurve} \quad (3.8)$$

Dazu muss über die Energie- und Massenbilanzen die abgedampfte Menge an Lösemittel bestimmt und die aktuelle Feststoffkonzentration vor dem Beginn der Feststoffbildung berechnet werden. Ist diese bekannt, kann mit Hilfe der Dampfdruckkurve (**Kapitel 4.1**) der Kristallisatordruck berechnet werden.

Mit Hilfe der Gleichungen (3.7) und (3.8) kann, bei gegebenem Eintrittszustand, die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und der Abkühlung der Tropfen ausbildende Übersättigung berechnet werden. In Bild 3.3 ist am Beispiel einer Ammoniumsulfat-Wasser Lösung graphisch dargestellt, wie sich die Übersättigung, bei diesem Stoffsystem, im Flash-Kristallisator aufbaut.

Prinzipiell muss die Eduktlösung bei der Flash-Kristallisation frei von Feststoffteilchen sein. Zum einen würde der Feststoff den reibungsfreien Betrieb der Düse gefährden und zum anderen könnten Kristalle, die bereits vor dem Flashen in der Lösung vorhanden sind, den Aufbau der für die Keimbildung notwendigen Übersättigung behindern. Sie würden durch Wachstum einen Teil der aufgebauten Übersättigung wieder abbauen, bevor es zu einer Keimbildung kommt. Deshalb müssen die Startbedingungen der Eduktlösung immer im untersättigten Bereich liegen. Tritt ein Tropfen mit einer gegebenen Temperatur und Konzentration in den Flash-Kristallisator ein (Bild 3.3,

Punkt 1), so verdampft ein Teil seines Lösemittels und er kühlt dabei ab. Er folgt dabei der in Bild 3.3 eingezeichneten Linie mit der Bezeichnung $S = 1,2$. Beim Schnittpunkt mit der Löslichkeitskurve erreicht die Übersättigung im Tropfen genau den Wert $S = 1$. Der Tropfen kühlt weiter ab, bis er die, entsprechend der Feststoffkonzentration und dem vorgegebenen Druck, einstellende Gleichgewichtstemperatur erreicht hat. Die dann im Tropfen vorherrschende Feststoffkonzentration dividiert durch die Gleichgewichtskonzentration ergibt die Übersättigung S des Tropfens vor Beginn der Feststoffbildung.

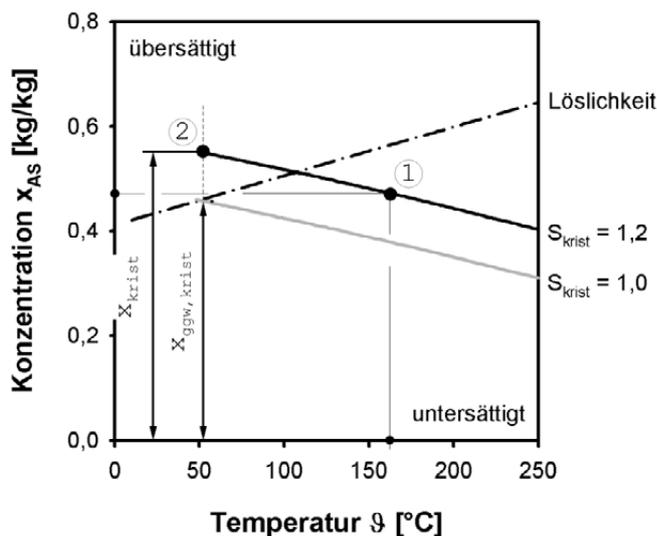


Bild 3.3: Graphische Darstellung der Abkühlung und Aufkonzentration der Versuchslösung in einem Flash-Kristallisator, der bei 50°C betrieben wird, am Beispiel von Ammoniumsulfat-Wasser

Bei dieser Berechnung der Übersättigung wird die Kinetik des Stofftransportes und des Wärmetransportes im Tropfen sowie in seiner Umgebung nicht berücksichtigt. Diese Aspekte werden separat in **Kapitel 6.2** aufgegriffen. Die Berücksichtigung dieser Vorgänge erlaubt es nicht mehr die Übersättigung explizit zu berechnen. Man erhält daraus eine Übersättigung die sowohl eine Funktion der Zeit als auch der Tropfengröße ist.

Die möglichen realisierbaren Übersättigungen, bei einer Kristallisationstemperatur von $\theta_{krist} = 50^\circ\text{C}$ und einer maximalen Eintrittstemperatur von $\theta_{ein} = 150^\circ\text{C}$, liegen bei Ammoniumsulfat im Bereich von $S = 1-1,4$, für Kaliumnitrat im Bereich von $S = 1-2$ und für Adipinsäure im Bereich von $S = 1-10$. Die maximal mögliche Übersättigung kann aber in einem technischen Prozess nicht ohne weiteres erreicht werden. Bei den gut löslichen Stoffsystemen, wie sie hier anzutreffen sind, fällt bei der Kristallisation entsprechend der eingestellten Übersättigung sehr viel Feststoff aus. Dieser Zusam-

menhang kann aus der Definition der Übersättigung abgeleitet werden. Dies wird deutlich, wenn man die Gleichung (3.1) folgendermaßen umformt:

$$S_{i,\text{krist}} - 1 = \frac{x_i}{x_{i,\text{ggw}}} - \frac{x_{i,\text{ggw}}}{x_{i,\text{ggw}}} \quad (3.9)$$

Es kann direkt der auskristallisierende Feststoffmassenanteil als Funktion der Übersättigung und der Gleichgewichtslöslichkeit bestimmt werden.

$$\Delta x_i = (S - 1) \cdot x_{i,\text{ggw}} \quad \text{auskristallisierender Feststoffmassenanteil} \quad (3.10)$$

Der Feststoffgehalt der Produktsuspension ergibt sich aus Gleichung (3.11).

$$\frac{m_{\text{krist}}}{m_{\text{ges}}} = \frac{(S - 1) \cdot x_{i,\text{ggw}}}{1 + x_{i,\text{ggw}}} \quad \text{Feststoffgehalt} \quad (3.11)$$

Dies führt dazu, dass die maximalen Übersättigungen bei vielen Stoffsystemen nicht erreicht werden können, wie aus Bild 3.4 zu entnehmen ist.

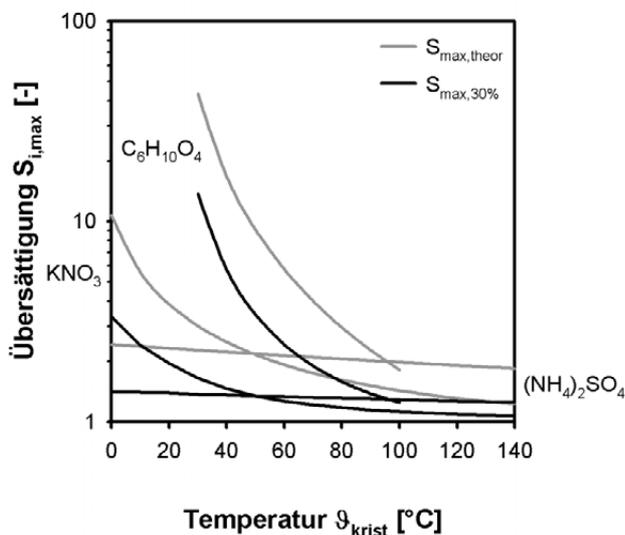


Bild 3.4: Maximal mögliche Übersättigungen einzelner Stoffsysteme, die einen Feststoffgehalt der Produktsuspension von 30% induzieren.

In Bild 3.4 ist die maximale Übersättigung für die Stoffsysteme Ammoniumsulfat, Kaliumnitrat und Adipinsäure, bei der Kristallisation aus wässriger Lösung dargestellt, bei der ein Feststoffgehalt von 30% in der Produktsuspension erhalten wird. Geht man bei der Flash-Kristallisation von einer zu erwartenden Partikelgröße im Bereich von

$x_{50} = 20\text{-}70\mu\text{m}$ aus, so können diese Suspensionen nicht mehr mit herkömmlichen Pumpen gefördert werden. Herkömmlichen Kristallisatoren werden in der Regel bei Suspensionsdichten im Bereich von 15-25% betrieben [HOF04]. Die in Bild 3.5 dargestellten Diagramme zeigen für die Stoffsysteme Ammoniumsulfat-, Kaliumnitrat- und Adipinsäure-Wasser, welche Eintrittsbedingungen gewählt werden müssen, damit sich bei einer Kristallisationstemperatur von $\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$ eine gewünschte Übersättigung beim Beginn der Kristallisation einstellt. Dabei ist zu beachten, dass entsprechend der Übersättigung der Druck im Kristallisator eingestellt werden muss.

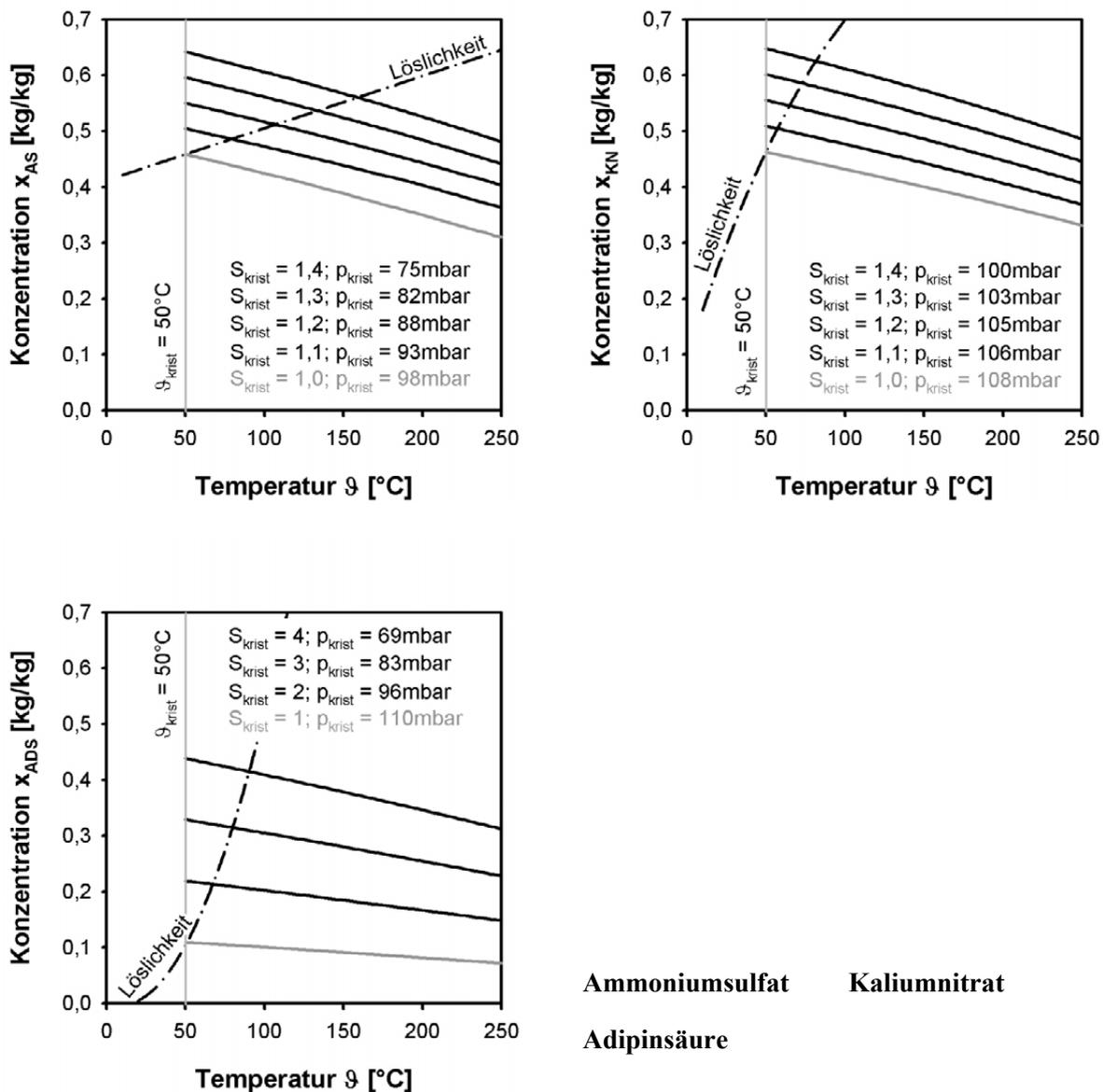


Bild 3.5: Zusammenhang zwischen Eintrittstemperatur, Eintrittskonzentration und Übersättigung für verschiedene Stoffsysteme bei einer vorgegebenen Kristallisationstemperatur von $\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$

Die in Bild 3.5 dargestellten Ergebnisse machen deutlich, dass je geringer die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Feststoffes ist, desto höhere minimale Eintrittstemperaturen notwendig sind, damit gleiche Übersättigungen erreicht werden.

Der Anteil an auskristallisierendem Feststoff, bei einer gegebenen Übersättigung kann nach Gleichung (3.10) nur durch die Veränderung der Gleichgewichtslöslichkeit und somit der Kristallisationstemperatur erreicht werden. Eine Anhebung oder Senkung der Kristallisationstemperatur führt für die Eintrittsbedingungen, zu den in Bild 3.6 dargestellten Veränderungen, im Vergleich zu den Bedingungen in Bild 3.5.

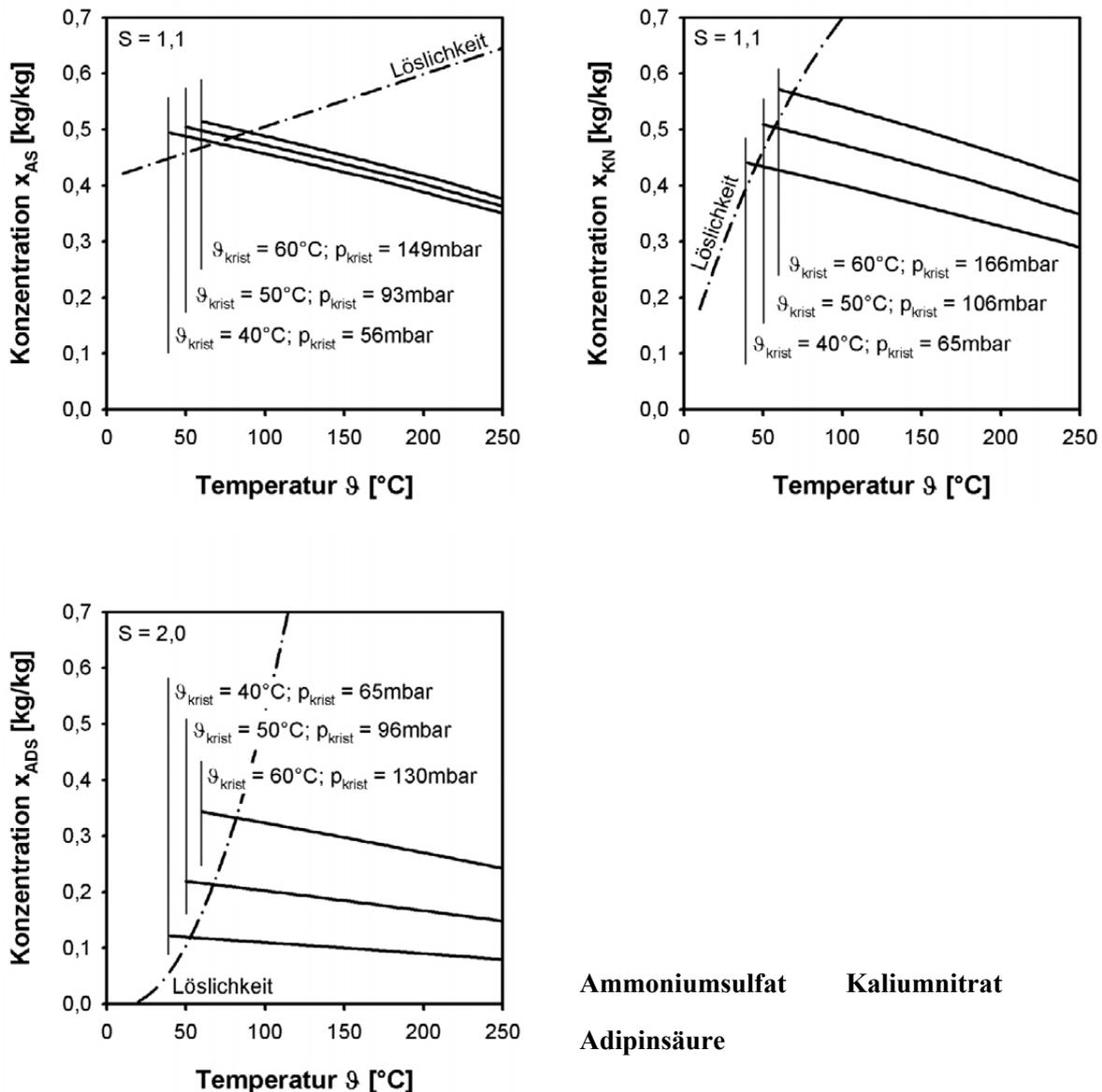


Bild 3.6: Zusammenhang zwischen Eintrittstemperatur, Eintrittskonzentration und Kristallisationstemperatur für verschiedene Stoffsysteme bei einer vorgegebenen Übersättigung und unterschiedlichen Kristallisationstemperaturen

Es wird deutlich, dass bei vorgegebener Übersättigung eine Veränderung der Kristallisationstemperatur, vor allem bei den Stoffsystemen mit einer starken Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur, eine starke Veränderung der Eintrittsbedingungen nach sich zieht. So muss bei Adipinsäure, die Eintrittskonzentration verdreifacht werden, damit bei einer Kristallisationstemperatur von $\vartheta_{\text{krist}} = 60^\circ\text{C}$ und einer gegebenen Eintrittstemperatur die gleiche Übersättigung erreicht wird wie bei $\vartheta_{\text{krist}} = 40^\circ\text{C}$. Bei Ammoniumsulfat hingegen muss nur eine sehr geringe Aufkonzentration erfolgen. Hohe Kristallisationstemperaturen haben bei der Flash-Kristallisation den Nachteil, dass sie hohe Eintrittstemperaturen benötigen (energetisch ungünstig) und die Restlöslichkeit (schlechte Ausbeute) entsprechend höher wird. Zu niedrige Kristallisationstemperaturen benötigen sehr geringe Drücke, die nahezu leakagefreie Anlagen benötigen und die vollständige Kondensation des Brüdens erschweren. Eine Kristallisationstemperatur von $\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$ erfordert moderate Drücke und verhältnismäßig niedrige Eintrittstemperaturen, so dass diese Temperatur als Standard für die meisten Experimente gewählt wurde.

3.3 Fazit

Mit dem vorgeschlagenen Vorgehen bei der Flash-Kristallisation sollte es möglich sein, gut lösliche Stoffsysteme, im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren, so weit zu übersättigen, dass es aus einer reinen Lösung zu einer spontanen Keimbildung kommt. Ob diese genügend Keime erzeugt, damit ein Kristallinat mit gewünschter Partikelgrößenverteilung entsteht, kann nur mit experimentellen Untersuchungen geklärt werden.

Von welchen Parametern die Übersättigung abhängt, konnte mit einem vereinfachten Modell des Übersättigungsaufbaus in einem Tropfen abgeschätzt werden. Entscheidend dabei sind Eintrittstemperatur und Konzentration der Lösung, der Druck im Kristallisator und die Löslichkeit. Nicht berücksichtigt wird hierbei die Kinetik der einzelnen Schritte. Je nach Stoffsystem können theoretisch Übersättigungen von $S = 1$ -100 realisiert werden. In der Praxis begrenzen verfahrenstechnische Aspekte wie Suspensionsdichten und Temperaturen die maximale Höhe der Übersättigung. Zu hohe Übersättigungen führen zu Produktsuspensionen, deren Feststoffkonzentrationen die 30% Grenze überschreiten. Bei der angestrebten Partikelgröße können solche Systeme nicht mehr mit herkömmlichen Pumpen für größere Massenströme gefördert werden. Umgangen könnte das Problem werden, in dem man aus der Fest-Flüssig Trennung gewonnene Mutterlauge zurück in den Sumpf des Kristallisator fördert und somit die Suspension entsprechend verdünnt.

Aus der Abschätzung der Betriebsparameter für die Flash-Kristallisation zeigt sich, dass es nur drei unabhängige Größen gibt, die frei voneinander variiert werden können. Diese sind die Übersättigung, die Menge an abgedampftem Lösemittel bezogen auf die

gesamte Eduktmenge und die Kristallisationstemperatur. Der Einfluss der einzelnen Betriebsparameter auf die Partikelgrößenverteilung kann nur durch experimentelle Untersuchungen der Flash-Kristallisation geklärt werden. Dazu wurde sowohl eine kleine Laboranlage als auch eine Pilotanlage im Technikumsmaßstab aufgebaut. Mit diesen Anlagen wurden die Antworten auf folgende Fragestellungen gesucht:

- **Wie wirken sich die Düsengeometrie und der Vordruck (Tropfengrößenverteilung, Massenstrom) auf die Partikelgrößenverteilung aus?**
- **Welchen Einfluss besitzen die Betriebsparameter (Kristallisationstemperatur, Abdampfverhältnis und Übersättigung) auf die Partikelgrößenverteilung?**
- **Welche Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung ergeben sich bei der Verwendung unterschiedlicher Stoffsysteme?**
- **Welche Unterschiede ergeben sich zwischen einer diskontinuierlich betriebenen Labor- und einer kontinuierlich betriebenen Pilotanlage und wie ist ein Scale-Up vom Labormaßstab ins Technikum möglich?**
- **Wo bilden sich während des kontinuierlichen Betriebes Verkrustungen im Kristallisor und wie lassen sich diese vermeiden?**
- **Wie rein sind die im Flash-Kristallisor erzeugten Partikel?**
- **Wie verhalten sich die erzeugten Kristalle in den nachfolgenden Prozessschritten (Fest-Flüssig Trennung und Agglomeration)?**

4 Experimentelles

4.1 Verwendete Stoffsysteme und deren Eigenschaften

Da es bisher keine Erfahrungen mit der gezielten Kristallisation feiner Partikel gut löslicher Stoffsysteme gibt, wurden die ersten Experimente mit Stoffsystemen durchgeführt, die sich in den herkömmlichen Kristallisationsverfahren sehr gut kristallisieren ließen. Dies sind im Allgemeinen Stoffe, die eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur, kurze Induktionszeiten bei der Keimbildung und hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeiten besitzen. Des Weiteren sollten im gesamten angestrebten Temperaturbereich der Flash-Kristallisation keine Polymorphe oder Pseudopolymorphe auftreten. Damit ein Vergleich mit industriellen Herstellungsprozessen möglich ist, wurden Modellsubstanzen gewählt, über die es eine Vielzahl an veröffentlichten Untersuchungen zur Herstellung und der daraus resultierenden Produktqualitäten gibt. Als Modellsubstanzen wurden letztendlich

- **Ammoniumsulfat** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- **Kaliumnitrat** KNO_3
- **Adipinsäure** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$

ausgewählt. Alle Substanzen wurden aus wässrigen Lösungen kristallisiert. In weiteren Versuchen wurden vermeintlich weniger gut geeignete Stoffsysteme auf die Tauglichkeit zur Flash-Kristallisation getestet. Ihre Löslichkeit ist teilweise nur sehr schwach von der Temperatur abhängig, sie besitzen lange Induktionszeiten oder sehr niedrige Wachstumsgeschwindigkeiten. Zu diesen Modellstoffsystemen zählen:

- **Kaliumchlorid** KCl
- **Natriumchlorid** NaCl
- **Kaliumsulfat** K_2SO_4
- **Kaliumaluminiumsulfat** $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$
- **Laktose** $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Für diese Modellstoffsysteme wurden nur Machbarkeitsstudien durchgeführt, mit denen die Grenzen der Flash-Kristallisation bestimmt werden. Die drei erst genannten Modellstoffsysteme wurden hingegen intensiv in der Laboranlage untersucht.

Ammoniumsulfat ist ein wichtiger Bestandteil von Düngemittelmischungen. Es findet aber ebenso Verwendung in Nährstoffmischungen für biologische Kläranlagen, als Bestandteil von Flammschutzmittel oder als Eiweißfällungsreagenz in der chemischen

Industrie [ROE96] [BOH03]. Großtechnisch hergestellt wird Ammoniumsulfat zum Beispiel durch das Einleiten von Ammoniak in Schwefelsäure. Aus der Lösung wird das Ammoniumsulfat in kontinuierlichen Prozessen auskristallisiert, von der Mutterlauge getrennt und getrocknet. Kontinuierliche Kristallisationsexperimente wurden von zahlreichen Autoren in der Literatur vorgestellt [LAR73] [GAR80] [DAU85] [TEN90]. Der Einfluss von Verunreinigungen auf die Kristallisationskinetik wurde ausführlich von *Rauls et. al.* [RAU00] untersucht. Ammoniumsulfat besitzt eine moderate Abhängigkeit der Löslichkeit in Wasser von der Temperatur, wie in Bild 4.1 dargestellt ist. Die absolute Löslichkeit ist mit ca. 85g Ammoniumsulfat pro 100g Wasser bei 50°C im Vergleich zur Adipinsäure relativ hoch.

Kaliumnitrat findet hauptsächlich Verwendung als Zusatz von Düngemittel. Es wird aber auch in solartechnischen Kraftwerken als Wärmeträgermedium oder in Verbindung mit Schwarzpulver oder sonstigen pyrotechnischen Chemikalien als Sprengstoff verwendet. Großtechnisch wird Kaliumnitrat aus Konversionssalpeter oder aus Salpetersäure gewonnen [BOH03]. In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen in herkömmlichen Kristallisatoren dokumentiert [POH86] [ZAC95] [GAH97] [WES02]. Kaliumnitrat besitzt eine stark ausgeprägte Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur in wässriger Lösung. So nimmt der Massenanteil an gelöstem Salz zwischen 20°C und 50°C von $x_{20^\circ\text{C}} = 0,25$ auf $x_{50^\circ\text{C}} = 0,52$ zu. Bei 50°C entspricht die Löslichkeit in etwa der von Ammoniumsulfat wie aus Bild 4.1 zu entnehmen ist. Mit steigender Temperatur löst sich dann aber sehr schnell ein Vielfaches von Kaliumnitrat in Wasser im Vergleich zu Ammoniumsulfat.

Hexandisäure oder **Adipinsäure** ist ein Vertreter der organischen Substanzen. Adipinsäure findet große Verwendung in der Herstellung von Nylon, dient aber auch als Vorstufe für zahlreiche weitere organische Substanzen wie etwa Polyesterpolyolen und thermoplastische Polyurethane. Die Herstellung der Adipinsäure erfolgt durch die Oxidation von Cyclohexen oder Cyclohexanol mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure [BOH03]. Adipinsäure besitzt eine ähnliche starke Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur wie Kaliumnitrat. Bei Temperaturen unterhalb 100°C besitzt die Adipinsäure aber eine wesentlich geringer absolute Löslichkeit als Kaliumnitrat oder Ammoniumsulfat.

Bei den sekundären Modellstoffsystemen zeichnen sich vor allem die Laktose mit ihrem sehr großen metastabilen Bereich [IBA07], Natriumchlorid mit seiner nahezu konstanten Löslichkeit und Kaliumaluminiumsulfat mit einer sehr hohen Wachstumsgeschwindigkeit aus. Soweit Stoffdaten für diese Stoffsysteme gefunden wurden, sind sie im **Anhang A.1** verzeichnet.

Die für die Flash-Kristallisation wichtigsten Reinstoffdaten der primären Stoffsysteme sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Reinstoffeigenschaften der verwendeten primären Stoffsysteme nach [BOH03] [BGI07]

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KNO_3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
molare Masse [kg/mol]	0,132141	0,1011032	0,14614
Feststoffdichte [kg/m ³]	1770	2109	1370
Schmelzpunkt [°C]	---	334	151
Siedepunkt [°C]	---	400	331
Zersetzungstemperatur [°C]	235 - 280	>400	338

Die Abhängigkeit der Feststofflöslichkeit in Wasser der primären Stoffsysteme ist in Bild 4.1 dargestellt. Man erkennt das unterschiedliche Lösungsverhalten der einzelnen Stoffsysteme als Funktion der Temperatur.

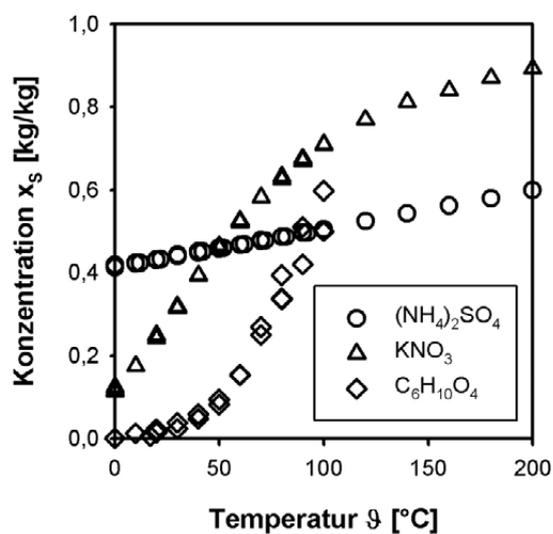


Bild 4.1: Löslichkeit der primären Modellstoffsysteme in wässrigem Medium als Funktion der Temperatur; Daten entnommen aus *Landolt Börnstein* [LAN65] *Hübschmann Links* [HÜB93] *Mersmann* [MER95]

Für die mathematische Beschreibung der Löslichkeit als Funktion der Temperatur wurde auf ein Polynom 3. Grades (Gleichung (4.1)) zurückgegriffen, dass in den vorgegebenen Temperaturbereichen die Löslichkeit mit einer für die Anwendung auf die Flash-Kristallisation ausreichenden Genauigkeit wiedergibt.

$$x_F = A \cdot \vartheta^3 + B \cdot \vartheta^2 + C \cdot \vartheta + D \quad (4.1)$$

$$x_F \text{ in } \left[\frac{\text{kg}_{\text{Salz}}}{\text{kg}_{\text{Lösung}}} \right]$$

$$\vartheta \text{ in } [^{\circ}\text{C}]$$

Tabelle 4.2: Parameter zur Berechnung der Löslichkeit der primären Modellstoffsysteme als Funktion der Temperatur in wässrigem Medium

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KNO_3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
A	0	$4,415 \cdot 10^{-8}$	$-8,013 \cdot 10^{-8}$
B	0	$-3,335 \cdot 10^{-5}$	$7,804 \cdot 10^{-5}$
C	$9,344 \cdot 10^{-4}$	$8,951 \cdot 10^{-3}$	$-1,500 \cdot 10^{-3}$
D	0,41182	$9,312 \cdot 10^{-2}$	0
	$0^{\circ}\text{C} < \vartheta < 300^{\circ}\text{C}$	$0^{\circ}\text{C} < \vartheta < 300^{\circ}\text{C}$	$20^{\circ}\text{C} < \vartheta < 100^{\circ}\text{C}$
rel. Fehler	0,35%	2,82%	18,94%

Die große relative Abweichung der Korrelation von den Messwerten im Falle der Adipinsäure, lässt sich durch die stark streuenden Messwerte, die in der Literatur gefunden werden, erklären. So gibt zum Beispiel *Mersmann* bei 100°C eine Löslichkeit von $0,6 \text{ kg}_{\text{ADS}}/\text{kg}_{\text{Lsg}}$ an während *Landolt Börnstein* lediglich $0,5 \text{ kg}_{\text{ADS}}/\text{kg}_{\text{Lsg}}$ angibt.

Der Dampfdruck wässriger Salzlösung kann ebenso wie die Löslichkeit bisher nicht mit prediktiven Modellansätzen berechnet werden. Die in Bild 4.2 abgebildeten Dampfdrücke gesättigter Lösungen sind aus der Literatur entnommen. Aus den vorhandenen Messwerten wurde für die Stoffsysteme eine Korrelation entwickelt, mit der der Dampfdruck als Funktion der Temperatur und der Feststoffkonzentration berechnet werden kann. Aufgrund weniger vorhandener Daten für Adipinsäure, wird der Dampfdruck der wässrigen Adipinsäurelösungen aus dem Raoult-Dalton'schen Gesetz berechnet.

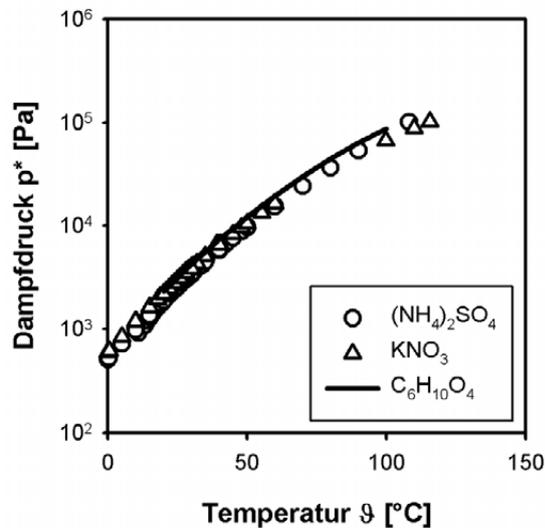


Bild 4.2: Dampfdrücke wässriger, gesättigter Lösungen der primären Modellstoffsysteme; Daten entnommen aus *Seranski* [SER12] *Edgar* [EDG22] *Bencowitz* [BEN26] *Washburn* [WAS28] *Sakai* [SAK39] *O'Brien* [OBR48] *Wexler* [WEX54] *Kango* [KAN62] *Landolt Börnstein* [LAN65] *D'Ans Lax* [DAN67] *Dean* [DEA79] *Simonson* [SIM86] *Barry* [BAR88] *Apelblat* [APE93] *Lide* [LID94]

Die Dampfdrücke der wässrigen Lösungen lassen sich nach Gleichung (4.2) berechnen.

$$\text{Log}(p \cdot 7,5006 \cdot 10^{-3}) = A - \frac{B}{\vartheta + C} - D \cdot \frac{x_s}{1 - x_s} \quad (4.2)$$

p in [Pa]

ϑ in [K]

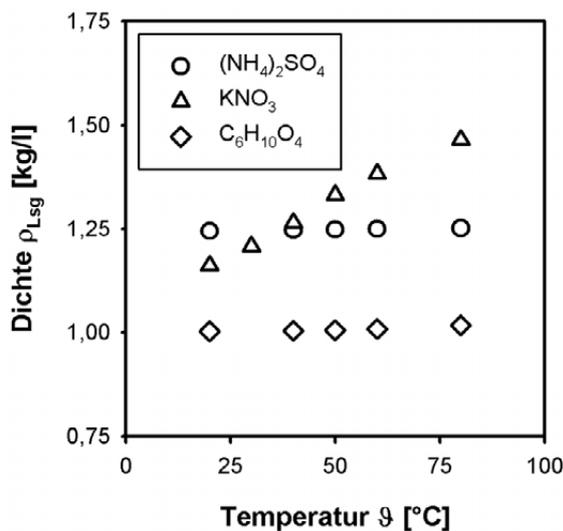
x_s in $[\text{kg}_{\text{Salz}}/\text{kg}_{\text{Lösung}}]$

Für die einzelnen Stoffsysteme ergeben sich nach Anpassung an die Messwerte die in Tabelle 4.3 aufgelisteten Parameter. Für die Adipinsäure wurde die Korrelation des Dampfdruckes an das Ergebnis der Berechnung des Raoult-Dalton'schen Gesetzes angepasst. Somit wird ein einheitlicher Satz an Gleichungen für alle Stoffsysteme erhalten.

Tabelle 4.3: Parameter für die Berechnung des Dampfdruckes wässriger Salzlösungen als Funktion der Temperatur und Feststoffkonzentration

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KNO_3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
A	8,0635	7,986	8,0635
B	1727,6	1727,6	1727,6
C	233,3	235,46	233,3
D	0,00119	0,000315	0,00005013
	$0^\circ\text{C} < \vartheta < 200^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C} < \vartheta < 200^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C} < \vartheta < 100^\circ\text{C}$
	$0,41 < x_s < 0,6$	$0,1 < x_s < 0,9$	$0 < x_s < 0,5$
rel. Fehler	1,73%	5,5%	0,6%

Neben der Löslichkeit und dem Dampfdruck ist die Dichte eine notwendige Größe zur Berechnung der Phasengleichgewichte und Transportvorgänge im Inneren der sich bildenden Tropfen. Des Weiteren wird über die Dichte die Konzentration der Versuchslösungen ermittelt. Die für die Korrelationen verwendeten Messwerte (Anton Paar DMA 5000 Density Meter) sind in Bild 4.3 auszugsweise dargestellt.

**Bild 4.3:** Gemessene Dichten wässriger, gesättigter Lösungen der primären Modellstoffsysteme

Gleichung (4.3) gibt die verwendete Korrelation zur Berechnung der Dichte als Funktion der Temperatur und Konzentration wieder. Vergleicht man die hier aufgeführte

Berechnung mit Korrelationen anderer Autoren wie *Daudey* [DAU87] oder *Laliberté* [LAL04], so erhält man mit Gleichung (4.3) eine deutlich bessere Übereinstimmung zu den selbst gemessenen Werten.

$$\rho_L = A - B \cdot \vartheta + (C \cdot x_s^E - D \cdot x_s) \quad (4.3)$$

$$\rho_L \text{ in } [\text{kg}/\text{m}^3]$$

$$\vartheta \text{ in } [^\circ\text{C}]$$

$$x_s \text{ in } [\text{kg}_{\text{Salz}}/\text{kg}_{\text{Lösung}}]$$

Die für die Berechnung notwendigen Parameter können aus Tabelle 4.4 entnommen werden.

Tabelle 4.4: Parameter für die Berechnung der Dichte wässrigen Salzlösungen als Funktion der Temperatur und Konzentration

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KNO_3	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$
A	999,84	999,84	950
B	0,374	0,5	0,5
C	-100	390	76
D	-605	-590	-114
E	3	2	0,04
	$20^\circ\text{C} < \vartheta < 80^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C} < \vartheta < 80^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C} < \vartheta < 80^\circ\text{C}$
	$0,4 < x_s < 0,5$	$0,2 < x_s < 0,6$	$0,01 < x_s < 0,2$
rel. Fehler	0,04%	0,60%	0,15%

Für die sekundären Modellstoffsysteme wurden, soweit Literaturwerte vorhanden sind, die bestehenden Korrelationen verwendet. Waren in der Literatur keine entsprechenden Messwerte zu finden, wurden die gesuchten Größen aus bekannten vereinfachten Ansätzen berechnet, so dass die berechneten Werte die richtigen Größenordnungen besitzen. Dies genügt für eine Abschätzung der Anwendbarkeit der Flash-Kristallisation auf diese Stoffsysteme.

4.2 Versuchsanlagen

Da es bisher so gut wie keine Erfahrungen zur Feinkornkristallisation von gut löslichen Stoffsystemen gibt, wurden in einer diskontinuierlichen Labor-Versuchsanlage die ersten Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt. Ziel dabei war es die Grenzen der Machbarkeit auszuloten und andererseits erste Informationen für den Bau und den Betrieb eines kontinuierlich arbeitenden Flash-Kristallisators im Pilotmaßstab zu erhalten. Beide Anlagen (Labor und Pilot) wurden neu aufgebaut und sind somit bisher einzigartige Prototypen für die Feinkornkristallisation gut löslicher Stoffsysteme.

Die Untersuchung der auf die Kristallisation folgenden Prozessschritte (Fest-Flüssig Trennung und Agglomeration) wurden in Standard-Apparaten (Druckfilter und Telleragglomerator) durchgeführt. Hier ist das technologische und phänomenologische Wissen über diese Prozesse in der Literatur [KLA90] [DIC97] [HEI00] [CHE01] [WAK05] [PIE05] sehr ausführlich dokumentiert und beschrieben, so dass intensive Untersuchungen dieser Unit Operations nicht notwendig waren.

4.2.1 Diskontinuierliche Laboranlage

Die Laboranlage stellt eine einfache und schnelle Möglichkeit dar, mit neuen Stoffsystemen Versuche zur Flash-Kristallisation durchführen zu können. Sie wird diskontinuierlich betrieben. Der Vorteil dieser Betriebsweise liegt in den geringen notwendigen Probemengen und den kurzen Versuchszeiten.

4.2.1.1 Versuchsaufbau

Der prinzipielle Aufbau der diskontinuierlichen Laboranlage mit anschließender Probenaufbereitung ist in Bild 4.4 dargestellt. Zur Durchführung eines Versuches wird in den Vorlagebehälter die Eduktlösung mit gewünschter Zusammensetzung eingefüllt und bei verschlossenem Gefäß auf die notwendige Eintrittstemperatur erhitzt. Vom Vorlagebehälter kann, nach Öffnen eines Ventils, die Eduktlösung über eine Steigleitung in den Kristallisator strömen. Eine Düse zerstäubt dort die Lösung. Mittels eines Vakuumsystems wird im Kristallisator, im Vergleich zur Zulaufleitung, der Druck auf einem konstant niedrigen Niveau gehalten. Dies führt zum schlagartigen Abdampfen eines Teils des Lösungsmittels und zur raschen Abkühlung der gebildeten Tropfen. Der Brüden wird nach dem Abzug aus dem Kristallisator im Kondensator niedergeschlagen. Im Sumpf des Flash-Kristallisators wird die gebildete Suspension gesammelt. Nach dem Ablassen der Suspension aus dem Sumpf des Kristallisators wird der Feststoff auf einer Nutsche von der Mutterlauge getrennt, gewaschen und anschließend getrocknet.

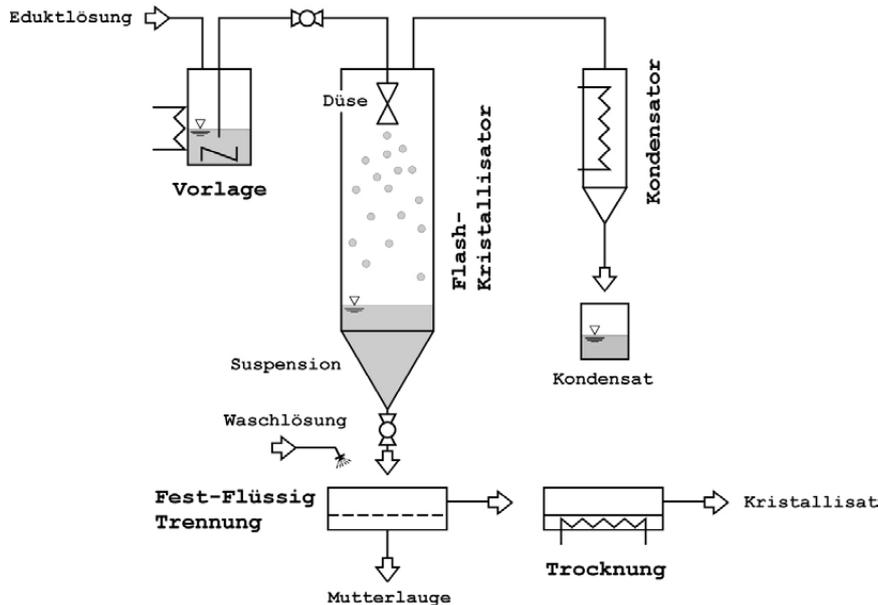


Bild 4.4: Prinzipieller Aufbau der Laboranlage für die diskontinuierlichen Versuche mit anschließender Fest-Flüssig Trennung und Trocknung der Kristalle.

Die technische Umsetzung der Versuchsanlage kann aus Bild 4.5 entnommen werden. Es wurde bei dem Aufbau darauf geachtet, die diskontinuierlich arbeitende Anlage den Bedingungen einer kontinuierlichen Anlage so gut wie möglich anzupassen. Beispiel hierfür ist die Temperierung des Kristallisators oder die Spülung der Anlage mit Wasserdampf (Lösemitteldampf) vor Beginn eines Versuches. Damit sollen Effekte, die durch das Anfahren der Anlage auftreten und die Ergebnisse (im Vergleich zur kontinuierlichen Anlage) verändern, reduziert werden.

Herzstück der Versuchsanlage bildet der Kristallisator. Er besteht aus einem zylindrischen Glasschuss mit Doppelmantel. Er hat eine Höhe von $H_F = 1000\text{mm}$ und einen Durchmesser von $d_F = 100\text{mm}$. Dieser obere Teil des Kristallisator wird als Flash-Zone (B06) bezeichnet. Dort dampft an der Oberfläche der gebildeten Tropfen das Lösemittel ab und aufgrund der damit verbundenen, sehr schnellen Abkühlung wird eine Keimbildung in den Tropfen induziert. An die Flash-Zone schließt sich die Sumpf-Zone (B07) an. Sie besteht aus einem Glasgefäß mit halbrundem Boden und hat ebenfalls einen temperierbaren Doppelmantel. Neben den glatten Glasoberflächen auf denen sich während der Kristallisation kaum Feststoff anlagern kann, besitzt der Werkstoff Glas den Vorteil, dass man während des Versuches die Abläufe im Inneren visuell beobachten kann. Im Kopf des Kristallisator und im Sumpf ist jeweils ein PT 100 Messfühler zur Temperaturmessung abgebracht.

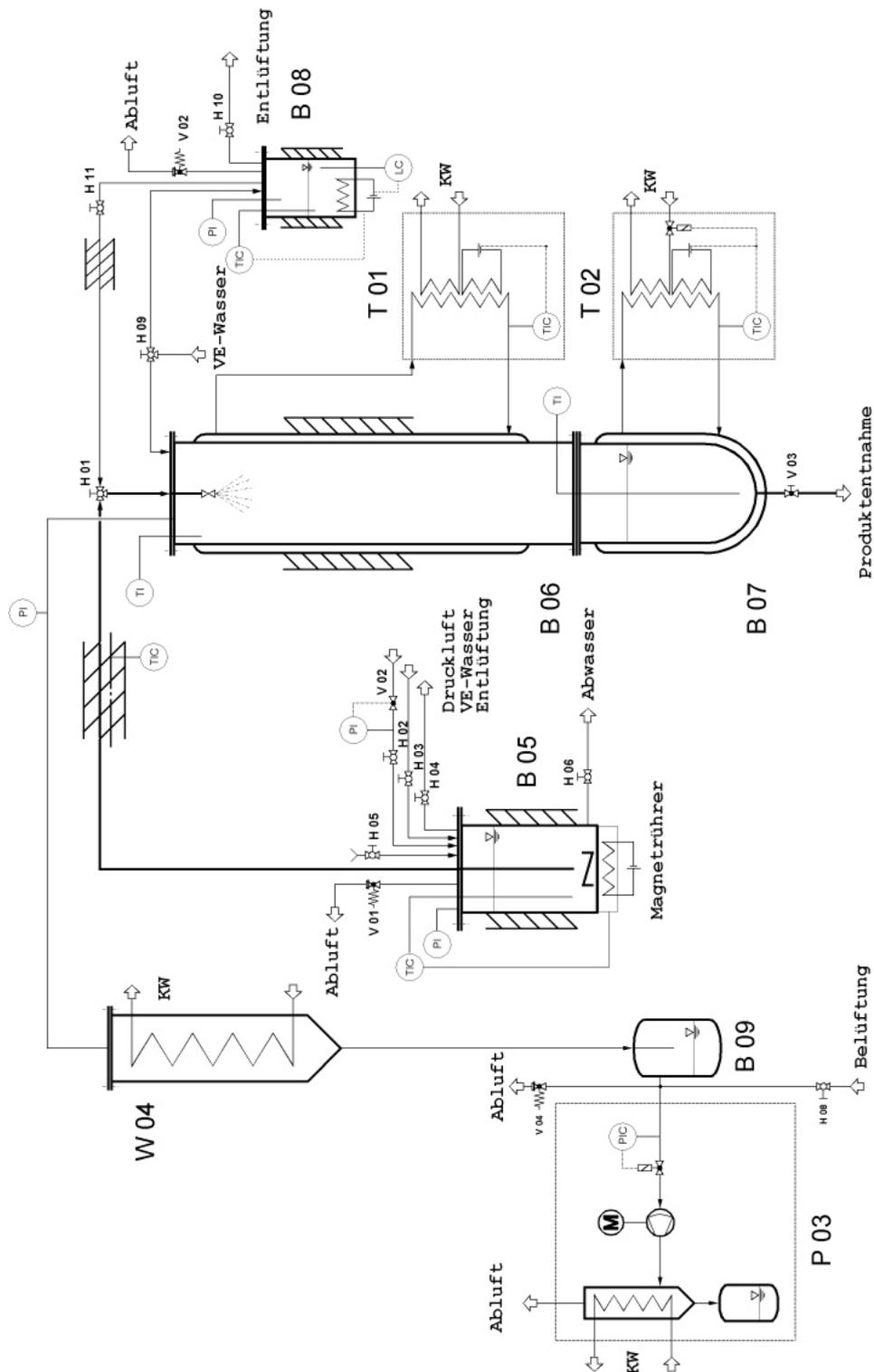


Bild 4.5: RI Fließbild der diskontinuierlichen Laboranlage zur Flash-Kristallisation mit Kristallisator (B06, B07), Kondensator (W04), Vakuumsystem (P03), Vorlagebehälter (B05) und Thermostate (T01, T02)

Der Kopf des Kristallisators ist mit einem aus rostfreiem Stahl gefertigten Deckel verschlossen. An diesem sind Anschlüsse für die Düse, den Brüdenabzug, Sicherheitsarmaturen und Spülleitung angebracht.

Der Düse kommt bei der Flash-Kristallisation eine ganz besondere Aufgabe zu. Sie muss die heiße, hochkonzentrierte Eduktlösung zerstäuben, ohne dabei auch nach längerer Betriebsdauer zu verstopfen. Aus der Vielzahl an möglichen Düsentypen wurden für die Laboranlage drei unterschiedliche Druckzerstäuber:

- **lange Kapillardüsen**
- **kurze Kapillardüsen**
- **Hohlkegeldüsen**

mit verschiedenen Abmessungen getestet. Druckzerstäuber, wie sie in Bild 4.6 dargestellt sind, zeichnen sich durch ihre einfache Bauweise (zum Beispiel keine rotierende Teile) aus. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sie keine zusätzlichen Fluidströme (zum Beispiel Luft oder Dampf) für die Zerstäubung benötigen.

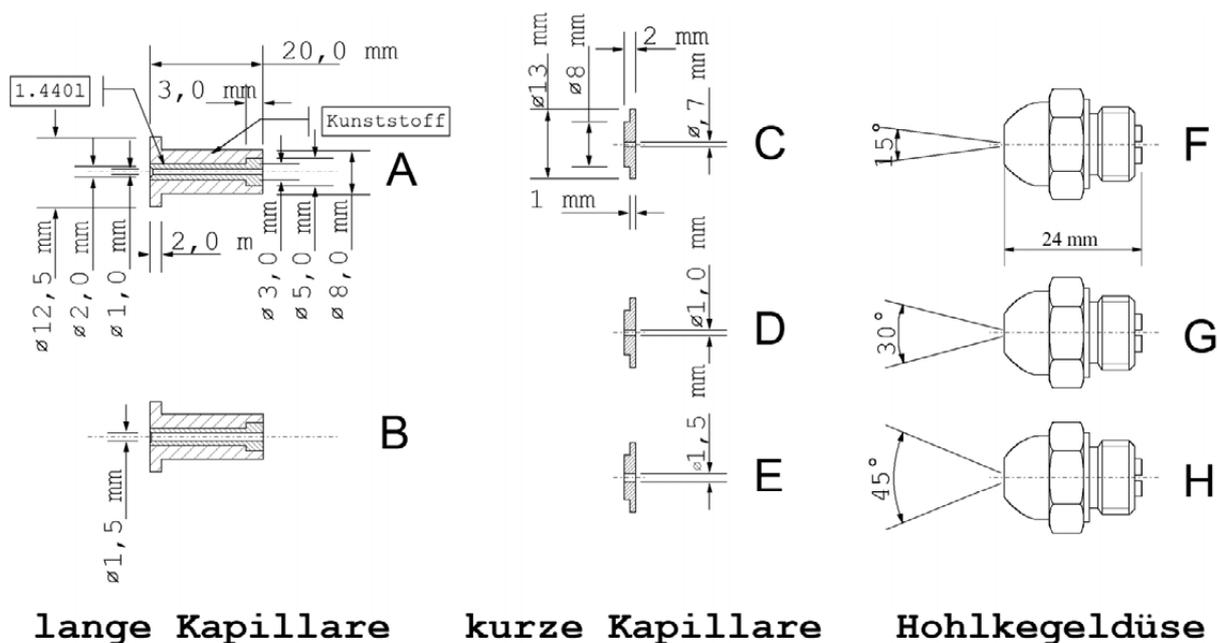


Bild 4.6: In der diskontinuierlichen Flash-Kristallisation verwendete Düsenvarianten, abgebildet sind die einzelnen Düseneinsätze wie sie, in die entsprechend in Anhang A.2 dargestellten Halterung, eingesetzt werden

Die verwendeten **langen Kapillaren** besitzen eine Bohrungslänge von $l_D = 20\text{mm}$ und einen Bohrungsdurchmesser von $d_D = 1\text{mm}$ (A) bzw. $d_D = 1,5\text{mm}$ (B). Sie sind aus einem rostfreien Stahl (1.4401) gefertigt und in eine Kunststoffhülse verklebt. Diese soll eine allzu starke Auskühlung der Düse während des Betriebes vermeiden und somit verhindern, dass es zu einer Auskristallisation von Feststoff innerhalb der Düse

kommt. Am Düsenausgang sind die Kapillaren mit einem Öffnungswinkel von 45° versehen. Die Düsen besitzen einen Durchsatz von ca. 10g/s Wasser (25°C), bei einer Druckdifferenz von 5bar und $d_D = 1\text{mm}$. Bei einem Bohrungsdurchmesser $d_D = 1,5\text{mm}$ besitzen sie einen Durchsatz von ca. 35g/s Wasser.

Bei **kurzen Kapillardüsen** kann im Vergleich zu den langen Kapillardüsen die Neigung zur Bildung von Verstopfungen durch auskristallisierenden Feststoff innerhalb der Düse dadurch verringert werden, dass man die Länge der Kapillare deutlich reduziert. Der Grund hierfür ist, wie in Bild 4.7 dargestellt, dass der Spray nach der „vena contracta“ nicht mehr in Kontakt mit der Düsenwand treten kann.

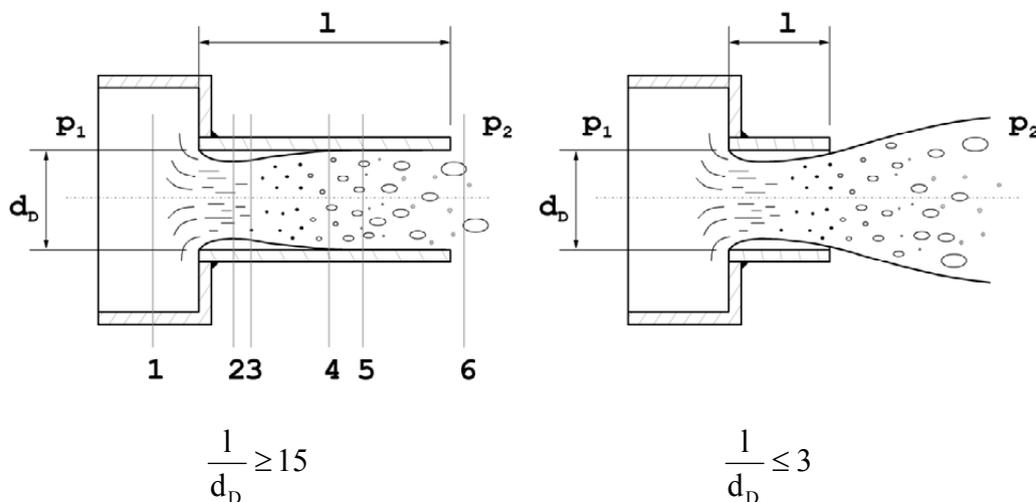


Bild 4.7: Strömungsverhältnisse innerhalb einer Kapillardüse nach Gebhard [GEB96]

- 1) unterkühlte Lösung, 2) Vena Contracta, 3) Keimaktivierung in der Lösung, 4) Bildung von Dampfblasen und wiederanlegen der zweiphasigen Strömung an die Düsenwand,
- 5) Beginn der Feststoffkeimbildung, 6) disperse Mehrphasenströmung

Verringert man die Länge l_D einer Kapillardüse soweit, dass diese nicht mehr ausreicht, damit sich der Düsenstrahl wieder an die Wand anlegen kann, so wird die Bildung von Feststoff innerhalb der Düse vermieden. Bei einem Verhältnis von $l/d_D < 3$ so Gebhard [GEB96] verlässt die Flüssigkeit die Düse überhitzt und das Entspannungsverdampfen setzt erst nach dem Verlassen der Düse im freien Gasraum ein. Da der Großteil des Druckabfalls durch die schlagartige Verringerung des Querschnitts und nicht über die Länge der Kapillare durch Reibung hervorgerufen wird, besitzt eine sehr kurze Kapillare ($l/d_D < 3$) bei gleicher Bohrung wie eine lange Kapillare einen nur wenig verringerten Druckverlust im Vergleich zu einer langen Kapillare ($l/d_D > 15$). Bei den verwendeten kurzen Kapillaren beträgt die Länge der Bohrung $l_D = 2\text{mm}$. Die Bohrungsdurchmesser variieren zwischen $d_D = 0,7\text{mm}$ (C), $1,0\text{mm}$ (D) und $1,5\text{mm}$ (E). Der Durchsatz liegt hier im Bereich von 10-40g/s bei einer Druckdifferenz von 5bar und Wasser mit einer Temperatur von 25°C .

Die **Hohlkegeldüsen** (Mod. 121V Fa. Schlick) unterscheiden sich in ihrem Öffnungswinkel des Sprays. D.h. der Winkel, mit dem der Spray direkt nach dem Düsenaustritt auseinander drifft. Die Düsen besitzen einen Bohrungsdurchmesser von $d_D = 1,2$ mm und einen Öffnungswinkel von $\alpha_D = 15^\circ$ (F), 30° (G) bzw. 45° (H). Der Durchsatz der Düsen ist bei Wasser von 25°C ca. 10g/s , bei einer Druckdifferenz von 5bar. Die dabei entstehenden Tropfen besitzen laut Herstellerangaben eine mittlere Größe von ca. $100\mu\text{m}$. Hohlkegeldüsen zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass sie schon bei sehr geringen Durchsätzen sehr kleine Tropfen erzeugen können. Vollkegeldüsen konnten aufgrund des hohen notwendigen Durchsatzes nicht verwendet werden.

Der für die Kondensation des Brüdens notwendige Kondensator (W04) wird mit Brauchwasser ($\vartheta \sim 10\text{-}14^\circ\text{C}$) betrieben. Das sich bildende Kondensat wird in einem separaten Behälter (B09) aufgefangen und steht somit weiteren Untersuchungen (Bestimmung der Masse und des Feststoffgehalts) zur Verfügung.

Das Vakuum in der Versuchsanlage wird mittels einer Vakuumpumpe mit Regeleinheit (P03) (Vakuumband PC 610) eingestellt. Diese ist an den Kondensatbehälter angeschlossen und somit über den Kondensator mit dem Kristallisator verbunden. In dieser Leitung ist das Überdruckventil (V04) integriert das verhindert, dass sich im Innern des Kristallisators Drücke größer $p_{\text{krist}} = 1\text{bar}$ aufbauen.

Die Teile der Versuchsanlage die höheren Drücken ausgesetzt sind, zum Beispiel der Vorlagebehälter (B05) und der Dampferzeuger (B08), sind aus Stahl (1.4401) gefertigt. Der Vorlagebehälter besitzt ein Füllvolumen von $V = 5\text{l}$. Er dient zur Erwärmung der Eduktlösung auf die gewünschte Eintrittstemperatur, die im Bereich von $\vartheta_{\text{ein}} = 100\text{-}150^\circ\text{C}$ liegt (siehe **Kapitel 3.2**). Bei diesen Temperaturen treten bei den verwendeten Salzlösungen Dampfdrücke in einem Bereich von $p^* = 1\text{-}4\text{bar}$ auf. Die Temperierung des Vorlagebehälters erfolgt mittels eines Magnetrührers (IKA RCT basic) und einem externen Regler (IKA ETS-D4 fuzzy). Der Magnetrührer sorgt gleichzeitig für die Durchmischung der Eduktlösung im Vorlagebehälter. Die heiße Eduktlösung wird nach dem Aufheizen über eine elektrisch temperierte Leitung in den Kristallisator gefördert. Die Leitung ist in den Vorlagebehälter getaucht, so dass die Lösung aufgrund der Druckdifferenz zwischen Vorlagebehälter und Kristallisator durch die Leitung strömt. Damit während des Versuches der Druck im Vorlagebehälter und somit der Volumenstrom der Eduktlösung konstant bleibt, wird dieser mit Druckluft beaufschlagt. So kann unabhängig vom Dampfdruck der Eduktlösung, der Druck vor der Düse eingestellt werden.

Damit zu Beginn des Versuches die Düse auf Betriebstemperatur ist, wird sie mit Dampf vorgeheizt. Der Dampf heizt binnen kurzer Zeit die Düse auf die Temperatur der Eduktlösung vor. Dazu ist in der Anlage ein Dampferzeuger (B08) implementiert, der Wasserdampf der entsprechenden Temperatur zur Verfügung stellt. Mit dem Dampf wird zusätzlich die noch in der Versuchsanlage vorliegende Luft verdrängt, so

dass zu Beginn des Eindüsens im Kristallisator eine reine Wasserdampfatosphäre vorhanden ist.

Wichtige Größen, die bei einem Versuch aufgenommen werden, sind die Temperaturen im Sumpf und Kopf des Kristallisators, die Edukt- und Dampfatemperatur, die Temperatur des Kühlwassers im Kondensator sowie der Druck im Vorlagebehälter und Kristallisator. Alle Temperaturen werden mit PT 100 Widerstandsthermometer gemessen. Die Drücke im System werden im Kristallisator und im Vorlagebehälter bestimmt.

4.2.1.2 Versuchsdurchführung

Vor der Durchführung eines Versuches wird die komplette Apparatur mit VE-Wasser mehrmals gespült, damit noch eventuelle Verunreinigungen, aus vorhergehenden Versuchen, entfernt werden. Anschließend wird die Anlage mit Druckluft vollständig getrocknet.

Die abgewogenen Massen an Feststoff und Lösemittel (siehe **Kapitel 3.2**) werden mit Hilfe eines Trichters in den Vorlagebehälter (B05) eingefüllt. Die Eduktlösung wird unter ständigem Mischen auf die gewünschte Eintrittstemperatur erwärmt. Parallel dazu wird im Dampferzeuger (B08) Wasserdampf von entsprechender Temperatur erzeugt. Dieser wird in regelmäßigen Abständen durch die Düse in den Kristallisator geleitet. Hat die Eduktlösung die Solltemperatur erreicht und bleibt der Druck im Vorlagebehälter konstant, wird mit dem Eindüsen begonnen. Dazu muss zuvor der Druck mittels der Vakuumpumpe auf Prozessbedingungen reduziert werden. Durch öffnen des Hahns (H01) kann die Eduktlösung in den Kristallisator einströmen. Der Hahn wird wieder verschlossen, wenn der Druck im Kristallisator merklich, durch die immer mehr in den Kristallisator durchschlagende Druckluft, ansteigt. Die im Sumpf gesammelte Suspension wird bis auf die vorgegebene Entnahmetemperatur abgekühlt und anschließend entnommen. Während des Abkühlvorganges wird der Druck im Kristallisator auf 500mbar erhöht und durch leichtes Öffnen des Bodenablassventils Luft in den Kristallisator eingesaugt. Diese sorgt für eine Durchmischung der Suspension und verhindert ein Absetzen der Kristalle am Boden. Nach der Entnahme der Suspension wird diese umgehend mittels einer Saugnutsche von der Mutterlauge getrennt. Als Filtermedium für die Fest-Flüssig Trennung dient ein Rundfilter der Fa. Whatmann (589/3 Blauband) mit einer mittleren Porengröße von 2 μ m. Der Filterkuchen wird nach der Fest-Flüssig Trennung in einem organischen Lösemittel zur Verdrängung der Mutterlauge redispergiert und erneut abgenutscht. Die Trocknung des Filterkuchens findet bei Raumtemperatur an der Luft statt.

4.2.2 Kontinuierliche Pilotanlage

Die Herstellung kristalliner Massengüter erfolgt häufig in kontinuierlich betriebenen Anlagen. Bei dieser Art von Prozessen ist es von enormer Bedeutung, dass die eingesetzten Maschinen und Apparate über große Zeitspannen hinweg ohne Störung arbei-

ten. Typische Probleme, die beim kontinuierlichen Betrieb auftreten sind die Bildung von Ablagerungen die mit der Zeit den Prozess zum Erliegen bringen. Beispiele hierfür sind Foulingschichten in Wärmeübertragern oder Wandanbackungen von Feststoff bei der Kristallisation. Anbackungen bilden sich bei der Kristallisation bevorzugt an Stellen mit hohen Übersättigungen. Dies muss beim Bau und Betrieb einer solchen Anlage, aufgrund der hohen herrschenden Übersättigungen, besonders berücksichtigt werden. Wie die Bildung von Verkrustungen bei der Flash-Kristallisation reduziert oder ganz vermieden, soll unter anderem mit dieser Anlage untersucht werden.

Die Anlage dient jedoch nicht nur reinen Versuchszwecken. Sie soll auch potenziellen Interessenten die Möglichkeit bieten mit ihren eigenen Produkten erste Versuche durchführen zu können. Deshalb war es notwendig die Anlage in einer Größe zu verwirklichen, die einer kleineren Produktionsanlage entspricht, damit aussagekräftige Ergebnisse für eine mögliche Produktionsanlage gewonnen werden können.

4.2.2.1 Versuchsaufbau

Da für die Durchführung der Kristallisationsversuche nur eine begrenzte Menge an Versuchslösung zur Verfügung steht ($V_{\max} = 500\text{l}$), muss zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Betriebes des Flash-Kristallisators, diese im Kreislauf geführt werden. Dazu steht ein Verbund aus drei Behältern zur Verfügung. Der prinzipielle Aufbau der Pilotanlage ist in Bild 4.8 dargestellt. Zur Umsetzung des kontinuierlichen Betriebes ist nach dem Kristallisator ein Sammelbehälter platziert, in dem die Produktsuspension, die aus dem Kristallisator austritt, aufgenommen wird. In einer technischen Produktion würde direkt nach dem Kristallisator die Fest-Flüssig Trennung stattfinden. Aus dem Sammelbehälter kann von Zeit zu Zeit die Produktsuspension in einen der beiden Vorlagebehälter gepumpt werden. Dort wird die Konzentration geprüft und eventuell neu eingestellt. Besitzt die Eduktlösung die gewünschte Konzentration, wird sie wieder dem Kristallisator zugeführt. Mit dem in Bild 4.8 dargestellten Versuchsaufbau kann mit der begrenzten Menge an Versuchslösung der Kristallisator auf unbegrenzte Zeit kontinuierlich betrieben werden. Zur Entnahme von Kristallisatproben während des kontinuierlichen Betriebes steht ein extra temperierter Behälter zur Verfügung. In diesen kann in beliebigen Zeitabständen Suspension aus dem Kristallisator eingeschleust werden. Aus dem Behälter kann dann die unter Vakuum stehende Probe auf Umgebungsdruck gebracht werden. Anschließend erfolgt wie bei der Laboranlage die Fest-Flüssig Trennung und Trocknung.

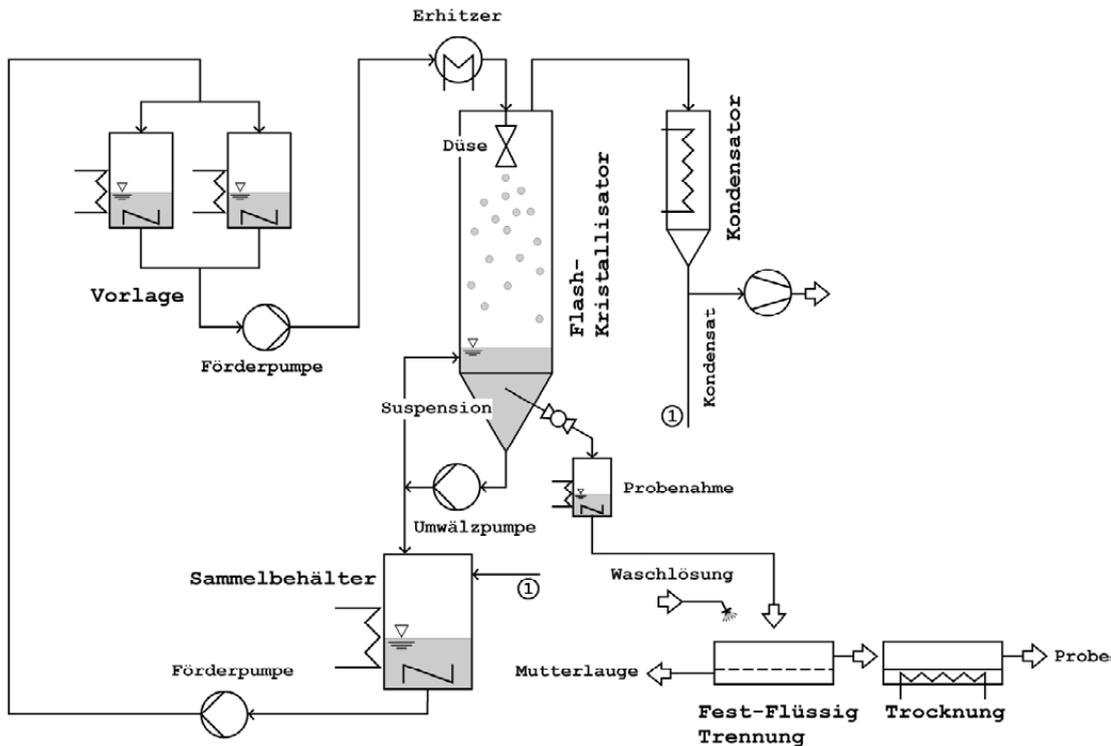


Bild 4.8: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Pilotanlage mit den wichtigsten Apparaten und Rohrleitungen

Die technische Umsetzung der Prinzipskizze ist in Bild 4.9 wiedergegeben. In dem RI-Fließbild der Versuchsanlage sind alle eingebauten Hähne, Ventile, Pumpen, Heizungen, Mess- und Regeleinrichtungen, Begleitheizungen, usw. eingezeichnet. Aus dieser Abbildung sind die umfangreichen Baumaßnahmen zu erkennen, die notwendig waren, damit die Versuchsanlage kontinuierlich betrieben werden kann. In der Anlage sind mehr als 100 Ventile und Hähne, von denen ein Großteil mittels elektropneumatischen Stellantrieben über die SPS angesteuert werden können, verbaut. Etwa 200m begleit beheizte und isolierte Rohrleitungen wurden verlegt. Für die Messwerterfassung stehen mehr als 30 Temperatur- und Druckmessstellen zur Verfügung. Das Auslesen der Messstellen erfolgt mittels eines LabVIEW[®] Programms, das alle aktuellen Werte anzeigt und in Form einer Textdatei dokumentiert. Für die elektrische Versorgung aller Maschinen, Messgeräte usw. sowie zur Datenerfassung wurden mehr als 3000m Kabel in der Versuchsanlage verlegt.

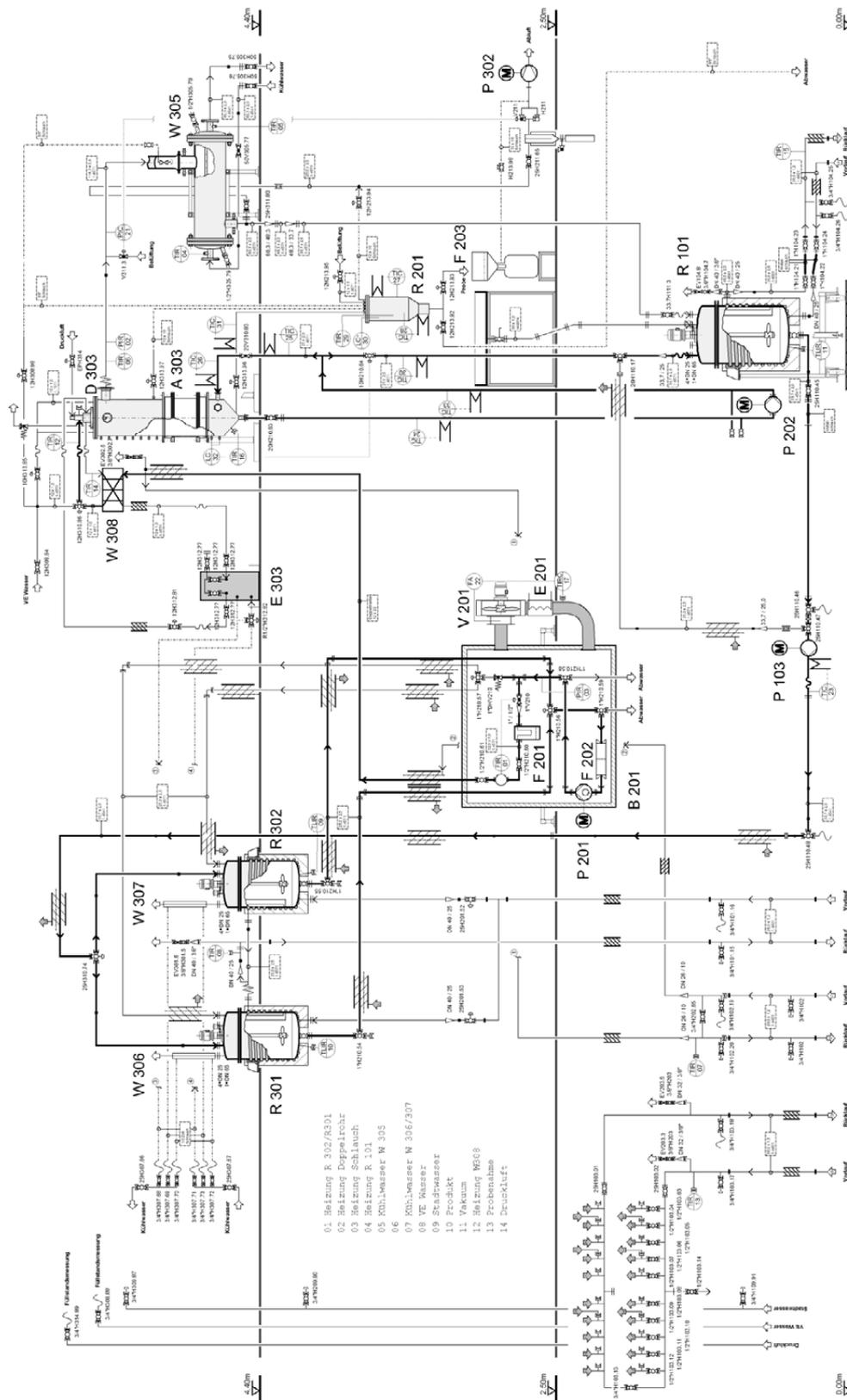


Bild 4.9: RI Fließbild der kontinuierlichen Pilotanlage; in der Zeichnung nicht abgebildet sind die vier Dampf beheizten Thermostate für die Temperierung der Versuchsanlage

Institut für Thermische Verfahrenstechnik Universität Karlsruhe (TH)		Name Koller	
matrikel Nr. 143711		Datum 14.10.01	
Blatt 1 von 2		Titel Flash-Kristallisation	
Ursprung, Neubau Ersatz für: ...		Entwurf durch: ...	

F 203 Siebtafel 0,05 mm eigenbau	R 201 Rührkessel ca. 0,025 m³ eigenbau	E 303 Ölschicht 50 x 400 x 100 Fa. Laidl	D 303 Dose 2,5 mm, Ø 200 Fa. Schick	W 308 Warmwasser 1,10 m³ Fa. AFB Schmidt SN C22409	R 101 Rührkessel 0,55 m x 800 x 1250 Fa. Böwe	R 301 Rührkessel 0,55 m x 700 x 650 Fa. Böwe	W 305 Warmwasser 0,1 m³ x 200 x 1100 1,4571	W 306 Warmwasser 0,1 m³ x 200 x 1050 eigenbau	P 201 Membranpumpe MPA 651, 20 x 6,5 1,45717, 2,458	P 202 Kreiselpumpe Speck CP 4251 1,45711, 2,458	F 201 Kieselkörper Fa. Walther	P 103 Kreiselpumpe Fa. Speck Pumpen 30000, 3,3 bar	E 201 ölschicht Fa. Schick	V 201 Umf. 100 l Fa. CAT Elbow GmbH	W 307 Warmwasser 0,1 m³ x 200 x 1050 1,4571	W 301 Warmwasser 0,1 m³ x 200 x 1100 1,4571	B 201 Heizöl 1,100 x 650 eigenbau	R 302 Rührkessel 0,55 m x 700 x 650 Fa. Böwe	R 303 Rührkessel 0,55 m x 800 x 1250 Fa. Böwe	A 303 Kristalliser 1,4571, Glas eigenbau	P 101 Kreiselpumpe Fa. Speck Pumpen 30000, 3,3 bar	P 102 Kreiselpumpe Fa. Speck Pumpen 30000, 3,3 bar
--	--	--	---	---	---	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	---	---	--	---	--	--	--

Die Versuchsanlage hat eine Bauhöhe von 7m und erstreckt sich über drei Etagen. Die komplette Anlage hat eine Grundfläche von 6,5×4m. Nicht im RI-Fließbild eingezeichnet sind die für die Temperierung der Anlage notwendigen Thermostate (Lauda TR 400HK). Sie werden von einem Dampferzeuger gespeist, der 5t Dampf die Stunde mit max. 6bar liefert. Zusätzlich werden die Thermostate mit Kühlwasser aus einer Ringleitung versorgt. Dies ermöglicht eine Regelung der Temperatur auf $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ genau. Als Regelgröße wird die jeweilige Rücklauftemperatur aus den Heizkreisläufen verwendet. Aufgrund der relativ hohen Heizleistung der Thermostate, wird nach kurzer Zeit ($t \sim 30\text{min}$). die gewünschte Endtemperatur in den Apparaten und Rohrleitungen erreicht. Das verwendete Heizmedium ist Wasser mit einem Vordruck von ca. 4bar. Dies ermöglicht im Heizkreislauf eine maximale Temperatur von maximal 130°C . Die Verschaltung der einzelnen Thermostate ist in Bild 4.10 dargestellt.

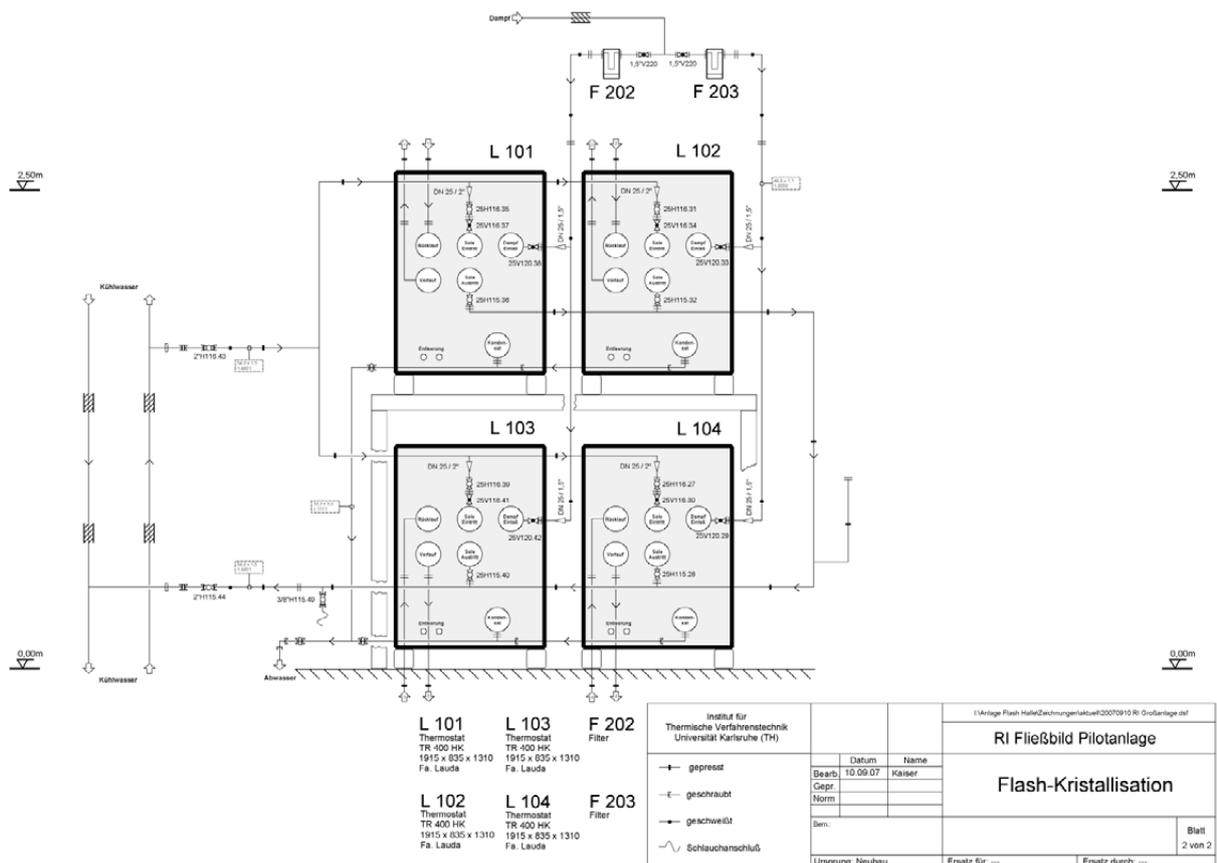


Bild 4.10: RI Fließbild der Thermostatisierung der Pilotanlage bestehend aus 4 Thermostaten der Firma Lauda Typ THR 400K

Jeder der vier Thermostate ist einem Anlagenteil zugeordnet, das sich auf einem bestimmten Temperaturniveau befindet. Alle anderen Bauteile, Rohrleitungen, Armaturen und sonstigen Geräte, die nicht an die Thermostate angeschlossen sind, werden über elektrische Heizungen temperiert. Die Regelung der elektrischen Heizungen erfolgt über externe Regler (Jumo dTRON 16.1 bzw. Eurotherm 2216e). Für Anlagentei-

le wie Speisepumpe, Massenstrommessung, Überströmventil, usw., die nur sehr aufwendig aufgrund ihrer Bauform elektrisch zu beheizen sind, wurde eine separate Box (B201) gefertigt. Diese verfügt über ein temperaturgeregeltes Heißluftgebläse. So können alle Bauteile innerhalb dieser Box auf einer konstanten Temperatur gehalten werden.

Die Steuerung der Versuchsanlage ist teilautomatisiert. Die Anlage kann sowohl von Hand als auch automatisiert betrieben werden. Die für den kontinuierlichen Betrieb notwendigen Ventile, Hähne und Pumpen werden über eine speicherprogrammierbare Steuerung (Siemens Simatic S7 – 300) angesteuert. Das An- und Abfahren der Anlage erfolgt komplett von Hand.

Die Vorlage- und Auffangbehälter der Versuchsanlage dienen lediglich der Aufrechterhaltung eines kontinuierlichen Betriebes mit einer begrenzten Menge an Versuchslösung. In einem kontinuierlichen Herstellungsprozess würde nur der Kristallisator mit seiner für den Betrieb notwendigen Peripherie zum Einsatz kommen. Bild 4.11 zeigt detailliert den Flash-Kristallisator der Pilotanlage mit der für den Betrieb notwendigen Anbaugruppen. Er besteht aus einem zylindrischen Oberteil und einem konischen Boden aus einem rostfreien Stahl (1.4301). Der Kristallisator hat eine Gesamthöhe von $H_{\text{krist}} = 2000\text{mm}$ und einem Durchmesser von $d_{\text{krist}} = 450\text{mm}$. Damit die Vorgänge im Kristallisator von außen beobachtet werden können, ist im unteren Teil des Kristallisators ein Glasschuss mit einer Höhe von $H_{\text{gs}} = 500\text{mm}$ eingebaut. Am Kopf des Kristallisators sind zwei Schaugläser in einem Winkel von $\alpha = 90^\circ$ angebracht. An eines der beiden Schaugläser ist eine Lampe montiert, so dass das Innere des Kristallisators beleuchtet werden kann. Zur Messung von Druck und Temperatur im Kristallisator sind über die Kristallisatorhöhe 10 Anschweißverschraubungen in regelmäßigen Abständen angebracht (**Anhang A3**). Der Abzug des Brüdens erfolgt am Kopf des Kristallisators ca. 100mm unterhalb des Deckels. Der Rohrdurchmesser des Brüdenabzugs beträgt $d_B = 114,3\text{mm}$.

Der Sumpf des Kristallisators ist nach unten hin konisch zulaufend, unter einem Winkel von $\alpha = 60^\circ$. Mittels einer Umwälzpumpe (P202), die am Boden der Versuchsanlage steht, wird die Suspension aus dem Sumpf abgepumpt und wieder tangential am oberen Ende des Sumpfes zurückgeführt. Dadurch wird eine ständige Durchmischung der Produktsuspension gewährleistet. Der Füllstand im Sumpf des Kristallisators wird mittels zweier Elektroden eingestellt. Diese sind in einem Abstand von $\Delta l = 85\text{mm}$ angebracht. Die untere der beiden Elektroden dient dabei als Kontaktelektrode zum flüssigen Medium. Die obere der beiden Elektroden dient als Stellglied. Tritt sie in Kontakt mit der Suspension, so wird der Ablasshahn in den Sammelbehälter für eine vorgegebene Zeit geöffnet und der Flüssigkeitsspiegel sinkt dementsprechend ab. Die maximale Absenkung des Flüssigkeitsspiegels die sich im Sumpf ergibt, liegt je nach vorgegebener Öffnungszeit ($t \sim 10\text{s}$) des Ablaufhahnes bei $\Delta s = 1\text{-}5\text{cm}$ ($\sim \Delta V = 1\text{-}8\text{l}$).

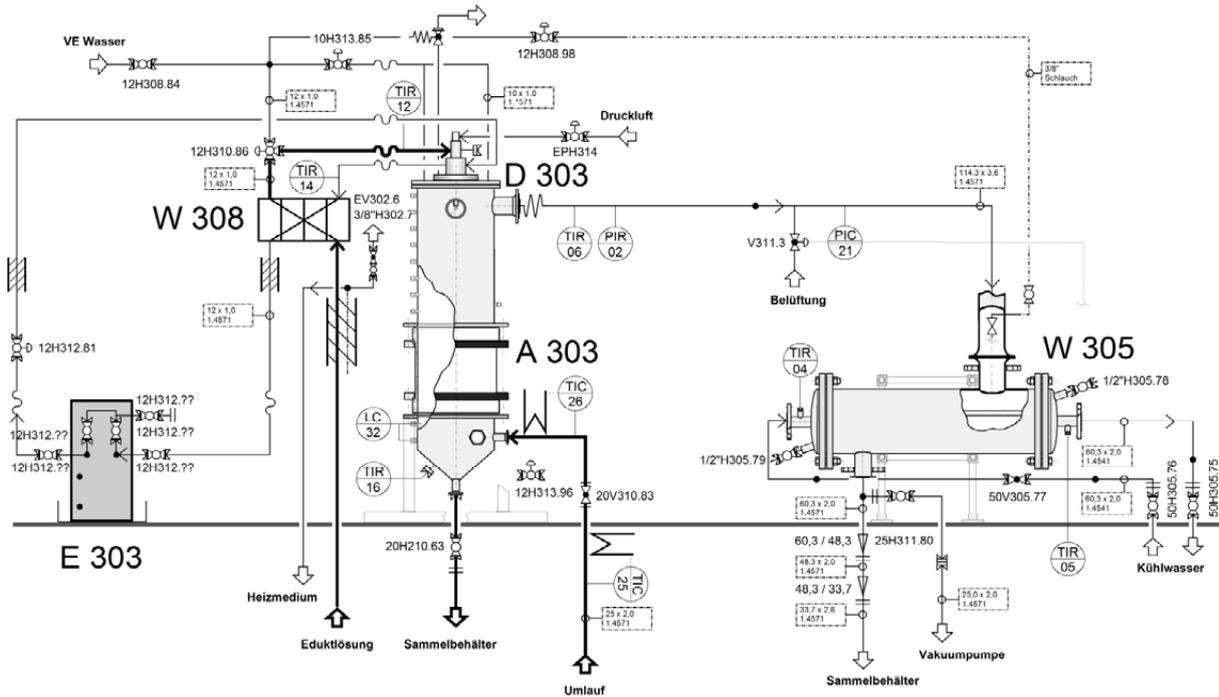


Bild 4.11: Ausschnitt des RI Fließbildes der Pilotanlage mit dem Fokus auf dem Flash-Kristallisor und den notwendigen Anbaugruppen (Wärmeübertrager, Kondensator, Umwälzpumpe)

Zentral im Kopf des Kristallisators ist die Düse (D303) angebracht. Die verwendete Düse (**Anhang A.3**) ist eine Hohlkegeldüse, die speziell für die Pilotanlage gefertigt wurde. Die Düse kann mit einer Temperatur von bis zu 250°C und bis maximal 40bar belastet werden. Sie besitzt ein ähnliches Sprühbild wie die in der Laboranlage verwendeten Hohlkegeldüsen. Die Düse hat einen Öffnungswinkel $\alpha_D = 15^\circ$ und eine Auslassbohrung mit einem Durchmesser von $d_D = 2,5\text{mm}$. Bei einem Vordruck von $p = 7,0\text{bar}$ (gegen Atmosphäre) wird ein Durchsatz (Wasser 20°C) von 3,3l/min erreicht. Dabei stellt sich eine volumetrische mittlere Tropfengröße von 220 μm ein. Die Düse ist bis zum Düsenmund beheizt, so dass es nicht durch Wärmeverluste zum Auskristallisieren der Lösung innerhalb der Düse kommen kann. Dazu wird der für den Erhitzer (W308) im Ölthermostat (E303) erzeugte Heizmittelstrom zunächst durch die Düse und dann erst im Gegenstrom durch den Plattenwärmetauscher des Erhitzers geleitet. Die Düse wird über einen pneumatischen Antrieb geöffnet und geschlossen. Dabei wird ein Stößel bis an den Düsenmund geführt, so dass es nach dem Schließen der Düse im Betrieb nicht zu einem Druckabfall im Innern oder im Zulauf kommen kann. Die Düse ist so platziert (**Anhang A.3**), dass der Düsenstrahl unterhalb des Brüdenabzugs austritt. Damit wird vermieden, dass ein Teil des Sprays direkt in den Brüdenabzug gelangt und diesen mit der Zeit durch auskristallisierenden Feststoff zusetzt.

Der Druck im Kristallisor wird über eine Kombination von Vakuumpumpe (P302) und Kondensator (W305) eingestellt. Der Anschluss des Vakuums an den Kristallisor erfolgt am Austritt der Kondensatleitung des Kondensators. Die Einstellung des

Vakuums erfolgt mittels eines Reglersystems (Thyracont VD9). Dieses verfügt über einen Druckmesskopf am Brüdenaustritt, ein Belüftungsventil und ein Vakuumventil. Dieses System erlaubt es, den Druck im Kristallisator auf $\pm 5\text{mbar}$ genau zu regeln.

Für die Probenahme aus dem Kristallisator wird die in Bild 4.12 dargestellte Apparatur verwendet. Sie ermöglicht es aus dem evakuierten Flash-Kristallisator eine Probe zu entnehmen und diese direkt auf eine Saugnutsche zu geben, wo sie von der Mutterlauge getrennt wird. Die Probemengen können in einem Bereich von $V = 500\text{-}3000\text{ml}$ frei variiert werden.

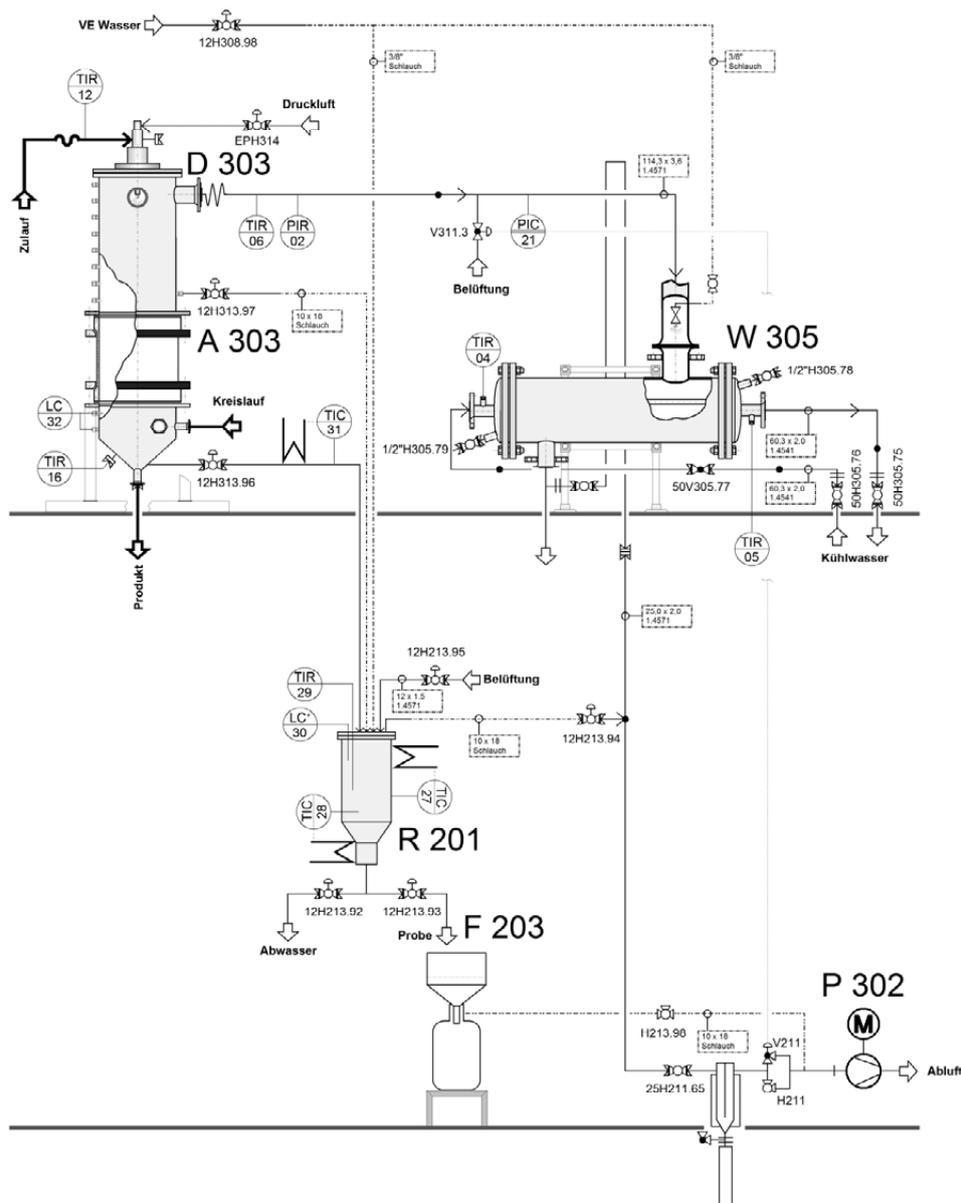


Bild 4.12: Probenahmeapparatur die zur Entnahme der Suspension aus dem evakuierten Flash-Kristallisator benötigt wird; die entnommene Suspension wird direkt auf eine Saugnutsche gegeben und von der Mutterlauge getrennt

Die Probenahme erfolgt völlig automatisch mit Hilfe der SPS. Beim Starten der Probenahme wird zunächst der Probebehälter (R201) evakuiert, dann die Gaspendelleitung geöffnet und anschließend kann die Probe aus dem Sumpf in den Probenahmebehälter abfließen. Ist die gewünschte Menge an Suspension in den Behälter geflossen oder eine vorgegebene Entnahmezeit überschritten, werden Entnahmelitung und Gaspendelleitung wieder geschlossen. Danach wird der Behälter belüftet und die Probe auf die Saugnutsche (F203) aufgegeben. Ist der Behälter vollständig entleert, wird er wieder verschlossen und mit VE-Wasser gefüllt. Damit werden eventuell verbliebene Reste an Probeklösung oder Feststoff beseitigt. Nach dem Ablassen des Waschwassers kann eine neue Probe aus dem Flash-Kristallisator entnommen werden.

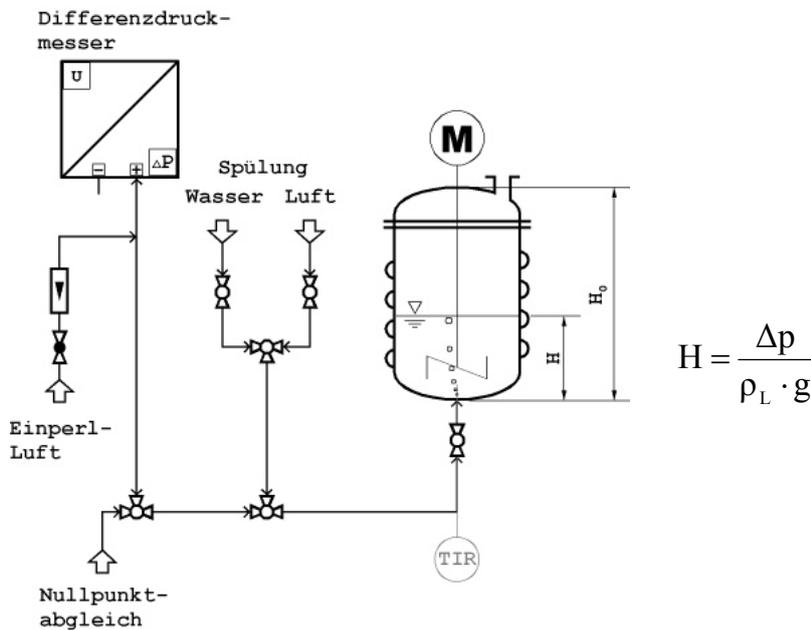


Bild 4.13: Schematische Darstellung der Füllstandsmessung nach dem Prinzip der Gaseinperlmethode mit von unten in den Behälter eingeführte Messsonde zur Bestimmung der Füllhöhe und Temperatur des Behälters

Für den automatischen Betrieb der Versuchsanlage müssen die Füllstände der Behälter bekannt sein. Zur Messung von Füllständen gibt es zahlreiche Prinzipien und Messfühler [STR00]. Aufgrund der Tatsache, dass in den Behälter nahezu gesättigte Salzlösungen bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 40-90°C gehandhabt werden, können keine Füllstandssonden verwendet werden, die von Oben in den Behälter bis in die flüssige Phase eingetaucht werden. An diesen Sonden würde sich an der Phasengrenze Feststoff ablagern und eine exakte Messung über längere Zeiträume verhindern. Viele berührungslose Messverfahren eignen sich ebenso nur bedingt aufgrund der metallischen Behälterwände, der starken Trombenbildung bei laufendem Rührwerk und Tropfenbildung durch die Kondensation von Lösemittel an den nicht beheizten Kesseloberflächen. Für die Anlage wurde deshalb eine Füllstandsmessung entwickelt die speziell

an die vorhandenen Gegebenheiten angepasst ist. Sie basiert auf dem bekannten Prinzip der Lufteinperlung. Dabei wird wie in Bild 4.13 dargestellt, der Differenzdruck zwischen Behälteroberkante (Umgebungsdruck) und Behälterboden gemessen. Hierbei wird allerdings nicht wie bei den herkömmlichen Verfahren eine Einperlsonde von oben sondern direkt von unten in den Kristallisator eingefügt. Die technische Umsetzung des Messprinzips erfolgt mit der im **Anhang A.3** dargestellten Messsonde nach *Krämer* [KRA06].

Bild 4.14 zeigt Photographien der Versuchsanlage wie sie im Institut für Thermische Verfahrenstechnik aufgebaut ist.



Bild 4.14: Photographien der Pilotanlage; die gesamte Anlage ist im Bild links dargestellt. Auf der rechten Seite ist der Flash-Kristallisator mit dem dazugehörigen Kondensator, Ölthermostat und einem der beiden Vorlagekessel zu sehen; rechts unten ist die Düse im eingebautem Zustand fotografiert, im Hintergrund sieht man den isolierten Plattenwärmeübertrager der als Erhitzer fungiert

4.2.2.2 Versuchsdurchführung

Zunächst müssen alle Anlagenteile, Behälter und sonstigen Apparate auf die notwendigen Betriebstemperaturen aufgeheizt werden. Dabei befindet sich die gesamte Anlage auf vier unterschiedlichen Temperaturniveaus. Die Vorlagebehälter (R301/R302)

sind auf eine Temperatur ($\vartheta \sim 60-70^\circ\text{C}$) eingestellt, die leicht oberhalb der Löslichkeit bei vorgegebener Konzentration der Lösung liegt. Somit ist sichergestellt, dass sich im Zulauf zur Düse eine klare, feststofffreie Lösung befindet. Damit eventuell auftretende unlösliche Feststoffteilchen oder sonstige Verunreinigungen nicht in die Speisepumpe und Düse gelangen, ist vor der Pumpe ein Gewebefilter (F202) und zusätzlich nochmals vor der Düse ein Kerzenfilter (F201) installiert. Der Zulauf zur Düse (nach der Heizbox) befindet sich auf einer höheren Temperatur. Das Doppelrohr wird in der Regel auf eine Temperatur von $\vartheta = 120^\circ\text{C}$ eingestellt. Im Erhitzer, kurz vor der Düse, wird die für das Flashen notwendige Eintrittstemperatur erreicht, die im Bereich von $\vartheta = 125-150^\circ\text{C}$ liegt. Im Kristallisator und im Sammelbehälter sind die Temperaturen wesentlich niedriger und liegen im Bereich von $\vartheta = 40-55^\circ\text{C}$.

Als Vorbereitung eines kontinuierlichen Versuches in der Pilotanlage ist es notwendig, die Salzlösung in der für die Versuchsdurchführung gewünschten Konzentration im Sammelbehälter vorzulegen. Für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung sind mindestens 350-400l Eduktlösung notwendig. Die Zugabe von Salz erfolgt über eine spezielle Aufgabewanne oberhalb des Sammelbehälters. Ist auf Grund der vorhandenen Menge an Lösung keine Salzzugabe mehr möglich, kann die Lösung im Sammelbehälter durch eindampfen aufkonzentriert werden. Die Bestimmung der Salzkonzentration im Sammelbehälter erfolgt durch die Messung der Dichte (**Kapitel 3.1**). Ist die gewünschte Konzentration erreicht, wird die Lösung in einen der beiden Vorlagebehälter gepumpt. Aus dem im Sammelbehälter verbleibenden Rest wird ein Teil für die Vorlage im Sumpf des Kristallisators entnommen. Es genügen als Vorlage ca. 10-15l Lösung. Diese Menge ist ausreichend, damit die Umwälzpumpe von Anfang an betrieben werden kann, ohne dass sie trocken läuft. Das Anfahren der Anlage ohne Vorlage, führte bei den meisten Versuchen, zu einem Verstopfen des Umwälzkreislaufes, nach sehr kurzen Betriebszeiten.

Vor dem Beginn des EindüSENS muss der Kristallisator evakuiert werden. Zusätzlich zum Kristallisator wird der Sammelbehälter (R101) evakuiert. Dies ist notwendig, da die hydrostatische Höhe der Rohrleitung nicht ausreicht, um den Druckunterschied zwischen Kristallisator und Atmosphäre zu kompensieren. Die Produktsuspension könnte sonst nicht ungehindert aus dem Flash-Kristallisator abfließen.

Zum Starten eines Versuches wird die Speisepumpe (P201) eingeschaltet und nachdem der mittels eines Überströmventils eingestellte Vordruck aufgebaut ist, die Düse geöffnet. Beim Beenden des EindüSENS wird automatisch die Düse für zwei Sekunden mit VE-Wasser gespült. Damit wird die in der Düse verbleibende Eduktlösung verdrängt und ein Auskristallisieren von Feststoff bei längeren Stillstandzeiten vermieden.

Die aus dem Kristallisator entnommen Proben werden analog zu den Proben im Labor nach der Fest-Flüssig Trennung in einem organischen Lösemittel redispergiert und

getrocknet, mit Hilfe der statischen Lichtstreuung die Partikelgrößenverteilung bestimmt und unter dem Lichtmikroskop die Form der Kristalle untersucht.

Nach Beendigung des Versuches wird die Anlage gründlich mit Wasser gereinigt, so dass alle Rohrleitungen frei von Feststoff sind. Die Versuchslösung wird dazu in den Sammelbehälter gepumpt und dieser mit einem Bypass überbrückt. Somit kann der Rest der Anlage komplett mit Wasser gespült und gereinigt werden.

4.3 Untersuchungsmethoden

Entscheidend für die Realisierung des Flash-Kristallisations Prozesses sind die Eigenschaften Partikelgröße und Reinheit des erzeugten Kristallisates. Für die der Kristallisation nachfolgenden Prozessschritte sind Größen wie Filterkuchenwiderstand oder Agglomerationsfähigkeit von entscheidender Bedeutung. Für das aus der Flash-Kristallisation erhaltene Produkt wurde in einem ersten Schritt geprüft, welche Messverfahren sich am besten für die Partikelgrößenverteilung eignen.

4.3.1 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung des bei der Flash-Kristallisation hergestellten Kristallisats ist von entscheidender Bedeutung. Die Partikel müssen einerseits möglichst klein sein, damit sie gut zu festen Agglomeraten geformt werden können, andererseits sollten sie möglichst ökonomisch von der Mutterlauge getrennt werden können und sollten dafür möglichst groß sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung getestet um herauszufinden, welche sich als effektivste Methode für das Flash-Kristallisat eignet.

4.3.1.1 Dynamische Bildanalyse

Bei der dynamischen Bildanalyse wird eine Pulverprobe über eine Rüttelrinne der Messzelle zudosiert. In dieser befindet sich eine Hochgeschwindigkeitskamera, mit entsprechenden Zoomobjekten, die in schneller Folge Aufnahmen von den Partikeln macht. Teilweise werden zur Erhöhung der Genauigkeit sogar zwei Kameras eingesetzt. Die von der Kamera aufgenommenen Bilder werden in Schwarz-Weiß Bilder (Binär-Bilder) umgewandelt und anschließend ausgewertet. Hierfür muss durch vorherige Kalibrierung der Zoomfaktor, also die Größe eines einzelnen Pixels, bestimmt werden.

Hauptvorteil des Verfahrens liegt in der Gewinnung zusätzlicher Informationen über Form und Struktur der Partikel. Nachteil des Verfahrens ist, dass die Partikel soweit dispergiert werden müssen, dass sie nur noch einzeln vorliegen.

Das am Institut vorhandene Gerät (Camsizer 2006 Fa. Retsch) kann Partikel bis zu einer Größe von $20\mu\text{m}$ vermessen. In Bild 4.15 ist eine Messung für eine aus der Laboranlage erhaltene Probe gezeigt.

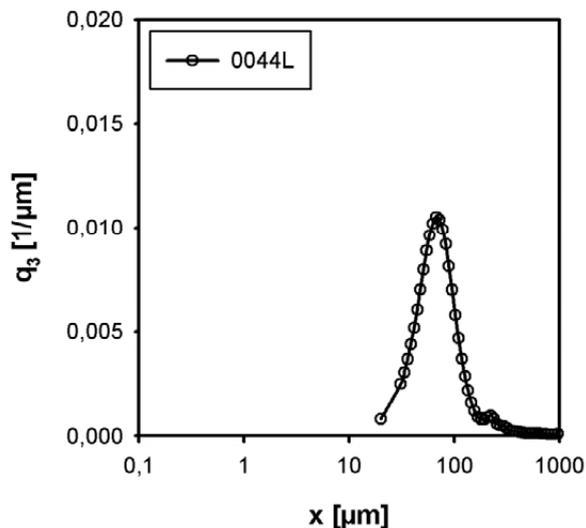


Bild 4.15: Mit Hilfe der dynamischen Bildanalyse gemessene Partikelgrößenverteilung von geflashten Ammoniumsulfatpartikeln (Versuch Nr. 0044L)

Ein Problem, welches sich bei der Verwendung dieses Messgerätes ergibt, ist die große Neigung der geflashten Partikel auch in Form von trockenem Pulver Agglomerate zu bilden. Diese Agglomerate können auf der Rüttelrinne nicht zerstört werden, so dass diese als große Einzelpartikel gemessen werden. Deshalb ist für die bei der Flash-Kristallisation angestrebten Partikelgrößen im Bereich von $5\text{-}70\mu\text{m}$ dieses Verfahren weniger gut geeignet.

4.3.1.2 Laserbeugungsspektroskopie

Die Laserbeugungsspektroskopie beruht auf den Wechselwirkungen zwischen einem monochromatischen Lichtstrahl und einem oder mehreren Feststoffpartikeln. Eine Lichtwelle kann an einem Partikel dabei gebeugt, gebrochen, absorbiert oder reflektiert werden. Aufgrund von Interferenz entsteht für jedes Partikel ein Beugungsmuster mit charakteristischen Minima und Maxima. Ähnlich wie bei der Beugung des Lichtes am Spalt kann ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Beugungsmuster abgeleitet werden. Grundlage für die Herleitung dieses Zusammenhanges bildet die Fraunhofer-Theorie. Sie basiert auf der geometrischen Optik und benötigt deshalb keine Stoffeigenschaften wie Absorptionskoeffizient oder Brechungsindex der Partikel. Diese Theorie kann bis zu einer Partikelgröße von $5\mu\text{m}$ mit akzeptabler Abweichung verwendet werden und eignet sich damit besonders gut für die Flash-Kristallisation.

Beim Laserbeugungsspektrometer wird das parallele Licht einer Laserquelle (zum Beispiel ein Ne-Cd-Laser) optisch aufgeweitet und durch die Messzelle geleitet. Orthogonal zum Licht werden die Partikel (als trockenes Pulver oder in einem Lösemittel dispergiert) durch die Messzelle geführt. Nach der Messzelle fokussiert eine Linse den unveränderten parallelen Anteil des Lichtes in einen Punkt, wodurch eine Intensitätsabschwächung zum eingefallenen Licht bestimmt werden kann. Somit kann der optimale Bereich der Feststoffkonzentration in der Messzelle bestimmt werden. Alle abgelenkten Lichtstrahlen werden ebenfalls von der Linse auf der Fokusebene abgebildet, wobei zueinander parallele Strahlen jeweils auf denselben Punkt gelenkt werden. Das bedeutet, dass die Beugungsbilder gleich großer Partikel, unabhängig von ihrer Lage im Messvolumen, auf der Fokusebene zusammenfallen. Die Intensitätsverteilung in der Fokusebene wird mittels Detektoren, die in verschiedenen Winkel zur Fokusebene angebracht sind, bestimmt. Mit der entsprechenden Auswertesoftware kann die Intensitätsverteilung in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden.

Am Institut für Thermische Verfahrenstechnik kann die Partikelgrößenverteilung sowohl aus Suspension (Malvern Mastersizer MAM5005) als auch aus trockenem Pulver (Malvern Mastersizer MAM5004) bestimmt werden. Aus Bild 4.16 sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen für mehrere Ammoniumsulfat-Proben dargestellt.

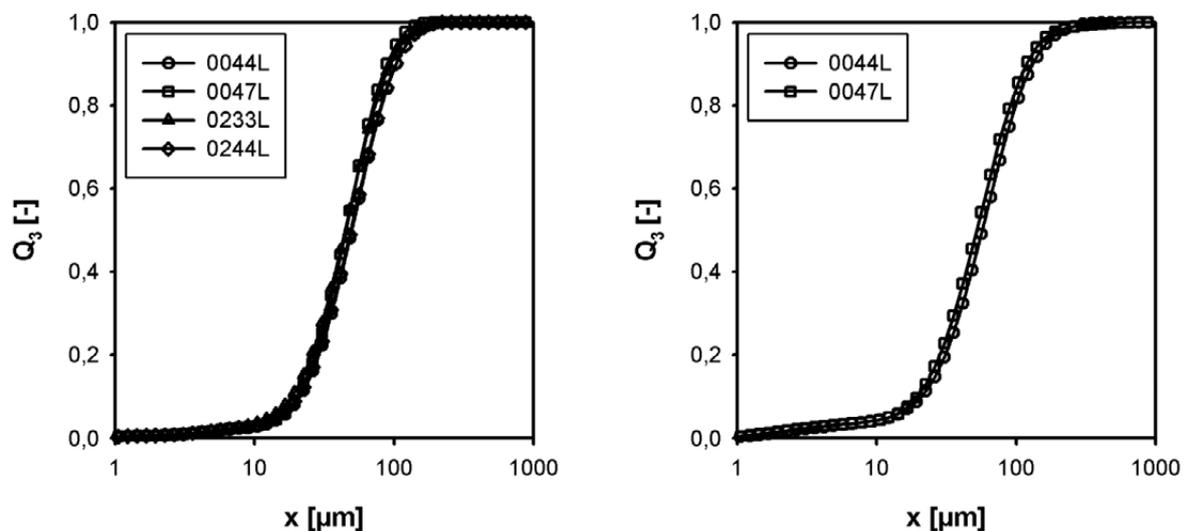


Bild 4.16: Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe der statischen Lichtstreuung; links Messung der PGV aus Pulver; rechts Messung der PGV aus Suspension; Alle Versuche wurden mit Ammoniumsulfat und einer Übersättigung von $S = 1,18$ durchgeführt

Die Differenz des mittleren Partikeldurchmessers bei der Wiederholung einer Messung derselben Probe ist gering und liegt in den gezeigten Beispielen bei unter einem Pro-

zent. Im Vergleich der beiden Messungen differieren die mittleren Partikeldurchmesser um ca. $5\text{-}10\mu\text{m}$, wobei die Messungen aus dem trockenen Pulver die etwas kleinere mittlere Partikelgröße ergeben.

Die Messung der Partikelgrößenverteilung aus Suspension hat gegenüber der Methode aus trockenem Pulver den Vorteil, dass die Partikel nicht durch eine Fest-Flüssig Trennung, Waschung und Trocknung beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu, besitzt sie den Nachteil, dass die im Messgerät vorhandene Messzelle nicht temperierbar ist und somit keine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann. Weiter muss die Suspension stark verdünnt werden, damit die maximale Anzahl an Partikeln im Messvolumen nicht überschritten wird. Diese Nachteile führten zu der Entscheidung, die Proben aus der Flash-Kristallisation immer als trockenes Pulver zu vermessen.

Bei Betrachtung der Partikelanzahldichteverteilung zeigt sich bei beiden Messvarianten ein beträchtlicher Feinanteil im Bereich $1\text{-}10\mu\text{m}$. Der Peak in der Verteilung ist jedoch, wie aus Bild 4.17 zu entnehmen, bei den beiden Messmethoden sehr unterschiedlich ausgeprägt. Je nachdem ob die Messung aus Suspension oder trockenem Pulver erfolgt, wird ein unterschiedlicher Feinanteil in einem Größenbereich von $0,3\text{-}7\mu\text{m}$ gemessen. Auf mikroskopischen Aufnahmen, wie in Bild 4.18 dargestellt, können diese kleinen Partikel jedoch nicht visualisiert werden.

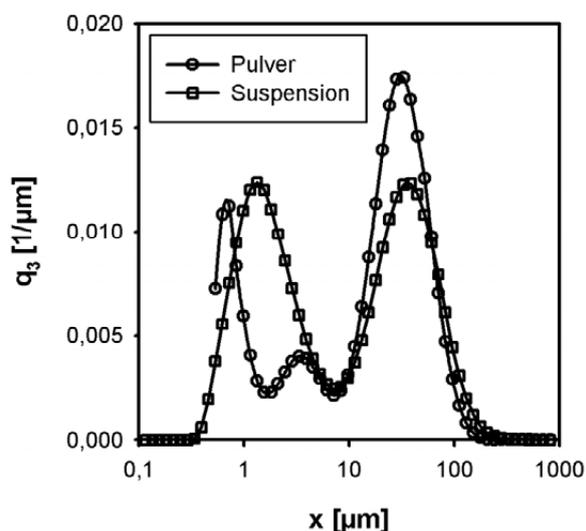


Bild 4.17: q_3 -Verteilung von geflashten Ammoniumsulfatpartikeln; Messung durch Laserbeugungsspektroskopie aus Suspension und Pulver

Der Grund für das Auftreten von so kleinen Partikeln bei der statischen Lichtstreuung, die auf Mikroskopaufnahmen nicht zu erkennen sind, könnte an der sehr kristallinen Struktur (siehe **Kapitel 5.1**) der erzeugten Partikel liegen. Die scharfen Ecken und

Kanten führen dazu, dass dort das Licht stärker gebeugt wird. Diese Ecken und Kanten täuschen dem Messgerät kleinere Partikel vor als tatsächlich vorhanden sind und führen somit zu einem gemessenen Feinanteil in der Anzahldichteverteilung, der in Realität gar nicht vorhanden ist.

4.3.1.3 Statische Bildanalyse

Neben der Partikelgröße ist die Form der Partikel eine entscheidende Größe, die Filterwiderstand und Agglomerationsneigung entscheidend beeinflusst. Für die erzielten Partikelgrößen bei der Flash-Kristallisation können Untersuchungen sowohl am Lichtmikroskop (Zeiss Stemi 2000-C und Zeiss Axiovert 100M) als auch am Elektronenmikroskop durchgeführt werden. Lichtmikroskope können Partikel bis zu einer Größe von $1\mu\text{m}$ auflösen. Besitzen dabei jedoch im Vergleich zum Elektronenmikroskop, wie aus Bild 4.18 zu entnehmen ist, eine sehr geringe Tiefenschärfe. Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen werden die Kristalle in Isopropanol dispergiert und danach auf den Objektträger aufgebracht. Trockenes Pulver bildet bereits so große Agglomerate, dass diese aufgrund ihrer Größe und der dann nicht mehr ausreichenden Tiefenschärfe des Lichtmikroskops nicht scharf abgebildet werden können.

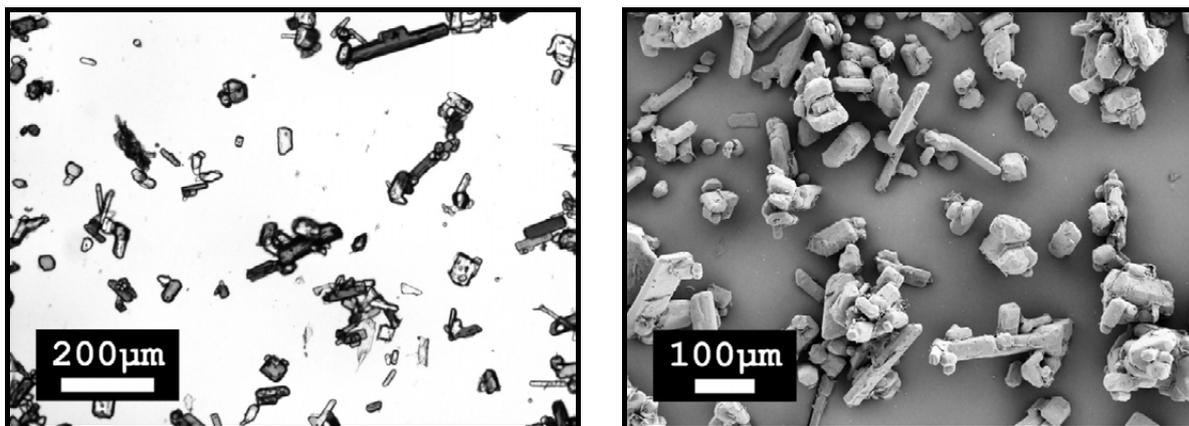


Bild 4.18: Mikroskopaufnahmen geflashter Ammoniumsulfatpartikel; links lichtmikroskopische Aufnahme, rechts elektronenmikroskopische Aufnahme

Eine manuelle Vermessung von 400 Einzelpartikeln aus lichtmikroskopischen Aufnahmen ergab die in Bild 4.18 dargestellte Anzahldichteverteilung einer Ammoniumsulfat-Probe. Partikel die kleiner als $7\mu\text{m}$ waren konnten dabei nicht gefunden werden. Dies unterstützt die oben gemachte Annahme, dass es sich bei dem in der statischen Lichtstreuung gemessenen Feinanteil um ein Artefakt handelt, das durch das Messprinzip hervorgerufen wird. Die These wird weiter unterstützt durch die Tatsache, dass auch auf den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops keine solchen kleinen Partikel zu finden sind.

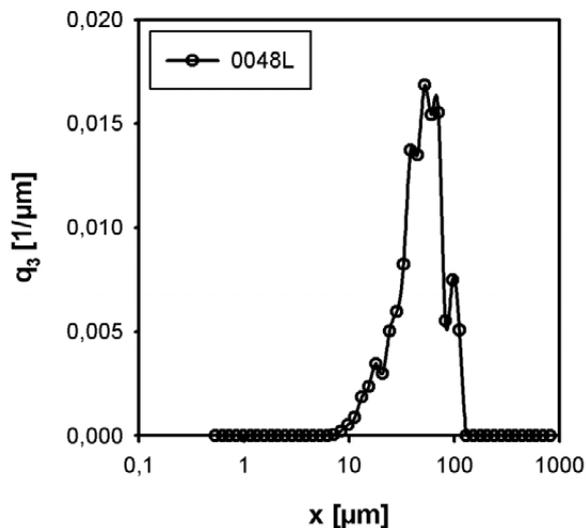


Bild 4.19: Auswertung der Partikelgrößenverteilung von 400 Einzelpartikel aus lichtmikroskopischen Aufnahmen

Für die Bestimmung der Anzahldichteverteilung wurden für jedes Partikel eine Länge und eine Breite bestimmt, so dass ca. 800 Messpunkte ausgewertet wurden. Beide Werte wurden dann als einzelne Größe in die Auswertung übernommen. Die gemessenen Längen und Breiten wurden als Äquivalent zu Durchmessern von Kugeln angenommen und somit kann daraus eine Anzahldichteverteilung berechnet werden.

4.3.2 Reinheit

Zur Bestimmung der Reinheit geflashter Kristalle wurden Kaliumnitratlösungen mit unterschiedlichen Mengen an Natriumchlorid verunreinigt. Dabei ist zu beachten, dass Kaliumnitrat mit Natriumchlorid in wässriger Lösung ein quinäres reziprokes Stoffsystem bildet [ROM58]. Es stehen dabei Kaliumchlorid und Natriumnitrat mit Kaliumnitrat und Natriumchlorid im Gleichgewicht. Dieses Stoffsystem ist typisch für die großtechnische Gewinnung von Kaliumnitrat aus Chilesalpeter [BOH03].



Das Stoffsystem bietet sich für die Untersuchungen zur Verunreinigung von Flash-Kristallisat besonders an, weil es zum einen dem Herstellungsprozess von Kaliumnitrat entspricht und zum anderen im interessanten Temperaturbereich von 40-130°C keine Hydrate bildet [ROM58].

Das System besitzt zwei so genannte Dreisalzpunkte. Das gesamte Sättigungsfeld kann, wie in Bild 4.20 dargestellt, in vier Teilbereiche gegliedert werden. In der Abbildung sind für vier unterschiedliche Temperaturen die Gleichgewichtslinien eingezeichnet. Die Linien stellen das Gleichgewicht zwischen zwei reinen Salzen dar. In der graphi-

schen Darstellung werden die reinen Salze auf den Ecken des Rechtecks aufgetragen. Dabei werden jeweils die reziproken Paare gegenübergestellt. Die Seiten des Rechtecks haben die Länge $L = 1$ und es wird der jeweilige Molenbruch des entsprechenden Ions aufgetragen. Auf den Kanten liegen die Gleichgewichtszustände der reinen Zwei-Salz-Paare:

- A: KNO_3 - KCl
- B: KCl - NaCl
- C: NaCl - NaNO_3
- D: NaNO_3 - KNO_3 .

An den beiden Dreisalzpunkten bildet sich jeweils ein Gemisch aus drei Komponenten:

- P1: KCl - NaCl - KNO_3
- P2: NaNO_3 - NaCl - KNO_3 .

Die jeweiligen reinen Einzelsalze bilden sich in den Gebieten:

- B, P1, P2, C: NaCl
- B, P2, D: NaNO_3
- D, P2, P1, A: KNO_3
- A, P1, B: KCl .

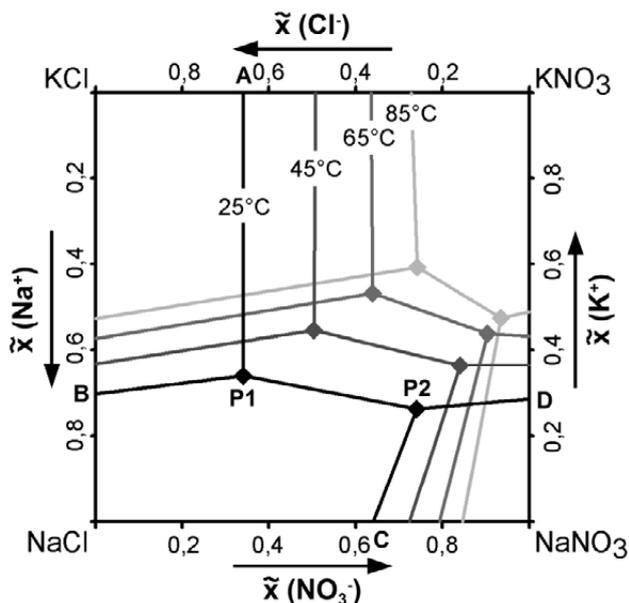
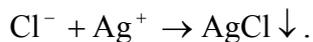


Bild 4.20: Darstellung des reziproken Salzpaars $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \leftrightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ nach Jänecke im Vierecksdiagramm, Daten entnommen von Rombock [ROM58] Landolt-Börnstein [LAN62] Gruszkiewicz [GRU07], fehlende Messpunkte wurden mit Hilfe von Korrelationen bestimmt

Ausgangspunkt für die Versuche zur Reinheit ist eine reine Kaliumnitratlösung in die schrittweise mehr und mehr Natriumchlorid als Verunreinigung zugegeben wird. Die Betriebsparameter der Versuche werden dabei konstant gehalten und nicht an die sich

aufgrund der dritten Komponente ändernden Lösungsbedingungen angepasst. Dies entspricht auch dem tatsächlichen Ablauf in technischen Prozessen. Die Verunreinigung der Ausgangslösung wurde von sehr geringen Massenanteilen an Natriumchlorid $x_{\text{NaCl}} < 0,1\%$ bis auf Massenanteile von $x_{\text{NaCl}} \sim 16\%$ erhöht. Dabei ist zu beachten, dass bei der angestrebten Kristallisationstemperatur ($\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$) nicht das Gebiet der Kaliumnitrat Kristallisation verlassen wird und somit Kaliumchlorid oder Natriumchlorid ungewollt auskristallisiert wird. Die Bestimmung des Grades der Verunreinigung erfolgt über die selektive und quantitative Bestimmung des Chloridions. Diese erfolgt nasschemisch nach der Methode von *Mohr* [JAN90]. Die Titration verläuft dabei nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Sobald der Äquivalenzpunkt überschritten ist, reicht die Silberionen(Ag^+)-Konzentration aus, um mit dem als Indikator zugesetzten Kaliumchromat (K_2CrO_4) einen rotbraunen Niederschlag von Silberchromat (Ag_2CrO_4) zu bilden.

Als Referenz zu den aus der Flash-Kristallisation erhaltenen Ergebnissen wurden Versuche in einem 5l Batch-Laborkristallisator (**Anhang A.2**) durchgeführt. In Diesem wurden Kaliumnitratlösungen mit gleichen Verunreinigungen wie im Flash-Kristallisator an Natriumchlorid unter animpfen langsam auskristallisiert. Es wurde dabei darauf geachtet, dass die Endzustände der Produktsuspensionen gleiche Zusammensetzung, Kristallisationsmassen und Temperaturen hatten.

4.3.3 Filterkuchenwiderstand

Als Grundlage für die Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes dient die *VDI Richtlinie 2762* [VDI97b]. Diese ist für die kuchenbildende Filtration von Partikeln kleiner $200\mu\text{m}$ und Suspensionsdichten von mehr als $0,5\text{Vol.}\%$ geeignet. Dies entspricht den bei der Flash-Kristallisation vorkommenden Gegebenheiten. Abhängig ist der Widerstand eines Filterkuchens von der Partikelgrößenverteilung, der Teilchenform sowie der Packungsdichte und Teilchenausrichtung. Die Packungsdichte und Teilchenausrichtung ist ihrerseits wieder eine Funktion des Filtrationsdruckes und der Anströmgeschwindigkeit bei der Filtration sowie von den Haft- und Abstoßungskräften zwischen den Teilchen im Moment der Kuchenbildung.

Bei der Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes nach der *VDI* Methode wird ein mittlerer Kuchenwiderstand bestimmt. Dabei wird die Bewegung der Feststoffteilchen beim Verdichten vernachlässigt. Bei der Charakterisierung des Filterkuchens über die Kuchenhöhe kann der Druckabfall Δp beim Filtrieren nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\Delta p = [H(t) \cdot \alpha_H + R_T] \cdot \frac{\eta}{A} \cdot \frac{dV}{dt}. \quad (4.4)$$

Für eine konstante Feststoffkonzentration gilt:

$$k = A \cdot \frac{H_e}{V_e} = \text{konst.} \quad (4.5)$$

und somit für den zeitlichen Verlauf der Kuchenhöhe:

$$H(t) = \frac{H_e}{V_e} \cdot V(t) = \frac{k}{A} \cdot V(t). \quad (4.6)$$

Mit Gleichung (4.6) kann dann die Gleichung (4.4) auf folgende Form gebracht werden:

$$\Delta p = \left[\frac{k \cdot \alpha_H}{A} + R_T \right] \cdot \frac{\eta}{A} \cdot \frac{dV}{dt}. \quad (4.7)$$

Hält man während eines Versuches den Druck konstant, so kann die Gleichung (4.7) durch Trennung der Variablen gelöst werden.

$$t = \frac{k \cdot \eta \cdot \alpha_H}{2 \cdot A^2 \cdot \Delta p} \cdot V^2(t) + \frac{R_T \cdot \eta}{A \cdot \Delta p} \cdot V(t). \quad (4.8)$$

Diese Gleichung lässt sich als eine Geradengleichung darstellen

$$\frac{t}{V} = \frac{k \cdot \eta \cdot \alpha_H}{2 \cdot A^2 \cdot \Delta p} \cdot V + \frac{R_T \cdot \eta}{A \cdot \Delta p} = \frac{b}{2} \cdot V + a. \quad (4.9)$$

Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt dann mittels der Gleichung (4.9). Der Filtertuchwiderstand ergibt sich somit zu:

$$R_T(\Delta p) = a \cdot \frac{A \cdot \Delta p}{\eta}. \quad (4.10)$$

Die Steigung b der Interpolationsgeraden die durch die Messergebnisse gelegt wird, ergibt den auf die Kuchenhöhe bezogenen Kuchenwiderstand beim jeweiligen Druck Δp gemäß der folgenden Gleichung:

$$\alpha_H(\Delta p) = b \cdot \frac{A^2 \cdot \Delta p}{k \cdot \eta} \quad \text{mit } k = A \cdot \frac{H_e}{V_e} \quad (4.11)$$

Man spricht von gut filtrierbaren Stoffen, wenn der Filterkuchenwiderstand im Bereich von $\alpha_H = 10^{11}$ - 10^{12}m^{-2} liegt. Schlecht filtrierbare Suspensionen besitzen Werte im Bereich von $\alpha_H = 10^{15}$ - 10^{16}m^{-2} .

Für die Durchführung der Filtrationsversuche wurde ein Standard-Druckfilter verwendet. Bild 4.21 zeigt die verwendete Drucknutsche. Die Apparatur kann mit einem konstanten Druck bis maximal 6bar beaufschlagt werden. Über ein Druckregelventil kann dieser auf $\pm 0,1$ bar genau auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. Der Zugang der Druckluft ist entsprechend groß gewählt, so dass sich der maximale Druck nach weniger als einer Sekunde nach Beginn der Messung im Inneren auf den gewünschten Wert einstellt. Die Erfassung der Filtratmenge erfolgt mit Hilfe einer Waage. Das Display der Waage wird während des Versuches mit 5 Bildern pro Sekunde gefilmt und somit die Massenzunahme des Filtrates als Funktion der Versuchsdauer bestimmt. Auf eine Temperierung des Druckfilters wurde verzichtet, da alle Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Für die Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes wurden zuvor die Filtertuchwiderstände der verwendeten Filterpapiere bestimmt.

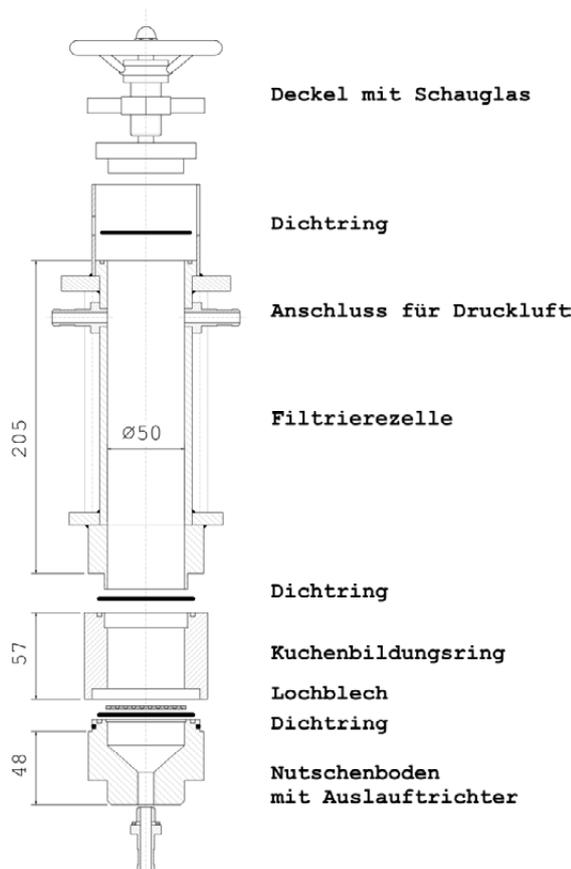


Bild 4.21: Für die Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes verwendete Drucknutsche

Damit die Suspensionen miteinander vergleichbar sind, wurden die Proben nicht direkt aus der Flash-Kristallisation entnommen. Zur Einstellung gewünschter Suspensionsdichten wurden die Proben aus getrockneten Kristallen und gesättigter Lösung ange-setzt. Somit ist gewährleistet, dass immer gleiche Suspensionsdichten und somit ähnliche Proben vermessen wurden.

4.3.4 Agglomeration

Die Apparatur zur Herstellung von Agglomeraten (Bild 4.22) besteht aus einem einfachen Agglomerationsteller mit einem Durchmesser von 25cm. Das Verhältnis Höhe zu Durchmesser beträgt 1:3. Dies entspricht in etwa einem Verhältnis wie es auch in herkömmlichen Standardapparaturen verwendet wird. Der Teller wird mit einer Drehzahl von $n = 45\text{U}/\text{min}$ bewegt. Zur besseren Haftung der kristallinen Partikel am Teller wurde dieser mit Leukoplast beklebt.



Bild 4.22: Telleragglomerator zur Herstellung von Produktmustern

Die Herstellung der Granalien wurde von *Gottlieb* [GOT02] durchgeführt. Für die Herstellung wurden die Proben ca. 2-3 Minuten im Teller agglomeriert. Dabei können ca. 30-50g granuliertes Produkt hergestellt werden. Teilweise wurde zur Herstellung der Granalien Wasser oder gesättigte Lösung als Bindemittel zugegeben. Bei anderen Versuchen wurde ausschließlich die vorhandene Restfeuchte als Bindemittel verwendet. Nach der Agglomeration werden die Granalien im Trockenschrank bis zum Erreichen einer konstanten Masse getrocknet.

4.4 Fazit

Mit den neu aufgebauten Versuchsanlagen zur Flash-Kristallisation können gezielt die Einflussfaktoren auf die Partikelgrößenverteilung, Reinheit und Filtrierbarkeit von geflashten Pulvern untersucht werden.

In der Laboranlage wurden die grundlegenden Untersuchungen zur Flash-Kristallisation durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Düsen, Betriebsparameter und Stoffsysteme getestet. Die Anlage zeichnet sich durch ihre einfache Bedienung und den sehr stabilen Betriebszustände aus. Nach Abschluss dieser Arbeit können mit der Laboranlage neue Stoffsysteme auf ihre Eignung für die Flash-Kristallisation getestet werden. Wegen der sehr kleinen benötigten Probenmengen zeichnet sich dafür die Laboranlage besonders aus.

Die Pilotanlage dient für die Untersuchungen des kontinuierlichen Prozesses der Flash-Kristallisation in einem technischen Maßstab. Ihre Auslegung und Dimensionierung basiert auf den Erkenntnissen der ersten Untersuchungen im Labor. Bei der Durchführung der Versuche zeigten sich auch dem entsprechend einige Probleme die durch stetige Neuerungen und Umbauten behoben werden konnten. Kontinuierliche Versuche mit bis zu 3 Stunden Versuchsdauer wurden bisher durchgeführt und lieferten dabei eine Menge an Daten und Erkenntnis zum Flash-Kristallisations Prozess.

Die Apparatur zu Bestimmung des Filterwiderstandes und der Herstellung der Agglomerate sind Standard-Apparate wie sie in jedem Labor vorhanden sind und stellen dementsprechend an Konstruktion und Bau dieser Komponenten nur sehr wenig Anspruch. Die Untersuchungen sind aber für die Demonstration der Machbarkeit des neuen Verfahrens unbedingt notwendig.

5 Ergebnisse

Die im folgenden Abschnitt dargelegten und diskutierten Ergebnisse stammen aus den Versuchen in der diskontinuierlichen Laboranlage und der kontinuierlichen Pilotanlage. Alle beschriebenen Versuche sind im **Anhang A.4** mit ihren spezifischen Einstellungen tabelliert. Die Untersuchungen und Ergebnisse bauen schrittweise aufeinander auf um beantworten die in **Kapitel 3.3** aufgeworfenen Fragestellungen.

5.1 Laboranlage

In der Laboranlage wurden im Rahmen dieser Arbeit rund 270 Versuchsreihen mit verschiedenen Stoffsystemen durchgeführt. Im Folgenden werden die für die Entwicklung der Flash-Kristallisation bedeutendsten Ergebnisse dargestellt. Dabei dienen die drei Modellstoffsysteme Ammoniumsulfat-, Kaliumnitrat-, Adipinsäure-Wasser die Basis der Untersuchungen.

5.1.1 Reproduzierbarkeit der Partikelgrößenverteilung

In einen ersten Schritt wird gezeigt, dass die aufgebaute Laboranlage reproduzierbare Versuchsergebnisse liefert. Dabei ist von Interesse, welche Schwankungsbreite der mittleren Partikelgröße zwischen den einzelnen Versuchen mit gleichen Prozessbedingungen auftreten. Zur Bestimmung des statistischen Fehlers bei der Messung der Partikelgrößenverteilung aus trockenem Pulver, wurden mehrere identische Versuche durchgeführt und deren Partikelgrößenverteilungen miteinander verglichen. Dabei wurden die Maximale- und die Standard-Abweichung bestimmt. Grundlage dieser Bestimmungen bilden die aus der statischen Lichtstreuung erhaltenen x_{50} Werte (trocken vermessen). Es zeigt sich in Bild 5.1, dass sowohl die Übereinstimmung der Summenverteilung als auch der Anzahldichteverteilung (hier nicht explizit dargestellt) der einzelnen Versuche sehr gut ist. In der Legende der Diagramme sind jeweils die entsprechenden Versuchsnummern aufgelistete. Eine Auflistung der einzelnen Versuche und deren Einstellungen ist im **Anhang A.4** verzeichnet.

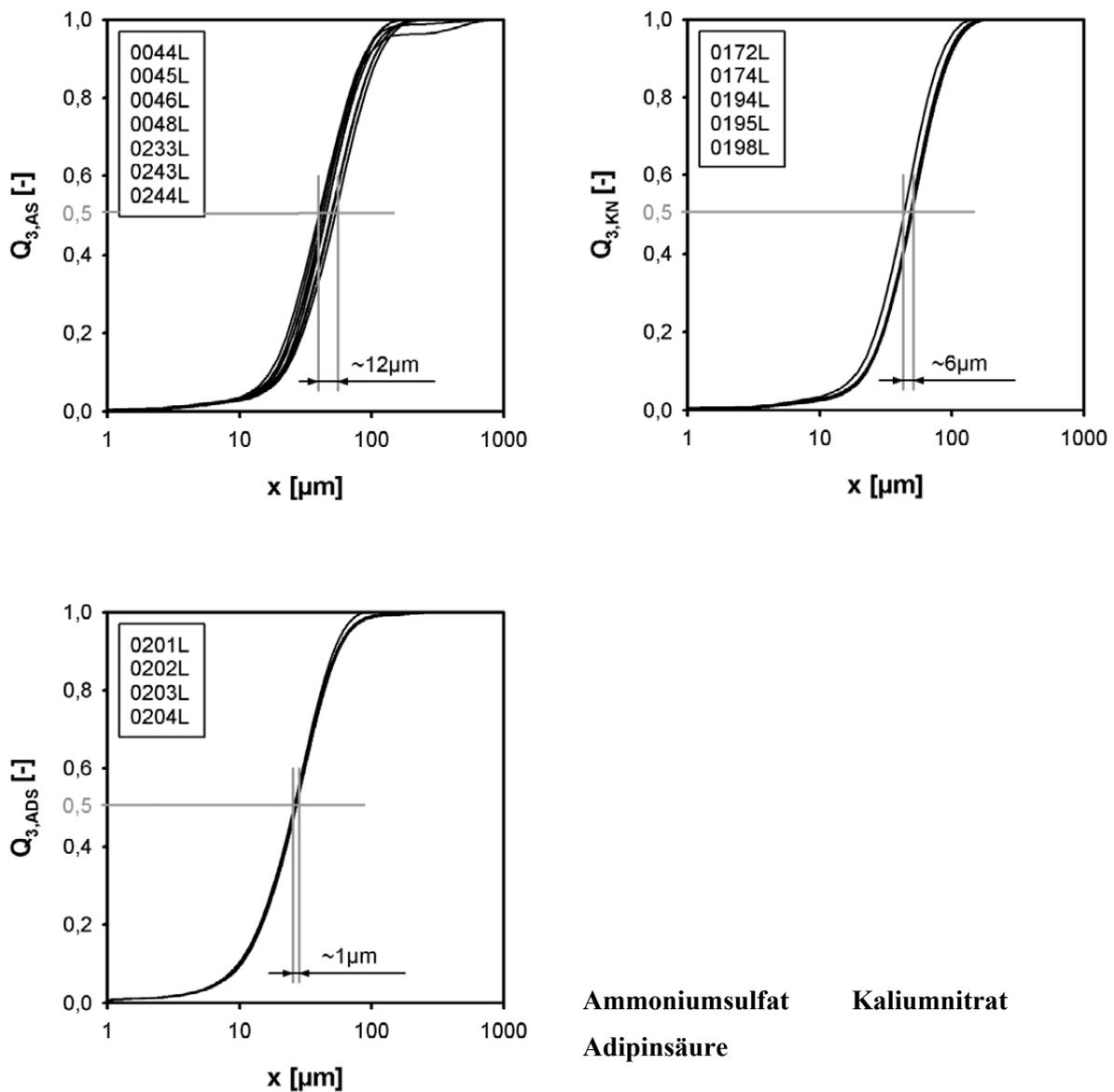


Bild 5.1: Gemessene Partikelgrößenverteilungen verschiedener Versuche mit gleichen Versuchsparmetern zur Demonstration der Reproduzierbarkeit für die drei verwendeten Stoffsysteme
 Ammoniumsulfat: $S = 1,18$ Hohlkegeldüse 15°
 Kaliumnitrat: $S = 1,20$ Hohlkegeldüse 15°
 Adipinsäure: $S = 1,20$ Hohlkegeldüse 15°

Die maximale Differenz zwischen dem kleinsten gemessenen mittleren Durchmesser $x_{50,3 \min}$ und dem größten $x_{50,3 \max}$ beträgt bei:

Ammoniumsulfat: $12,4 \mu\text{m}$
 Kaliumnitrat: $6,1 \mu\text{m}$
 Adipinsäure: $0,8 \mu\text{m}$

Die Standardabweichung der mittleren Partikelgröße bei den einzelnen Stoffsystemen ist jeweils:

Ammoniumsulfat:	4,5 μm
Kaliumnitrat:	2,8 μm
Adipinsäure:	0,8 μm

Die Ergebnisse zeigen, dass mit der neu aufgebauten diskontinuierlichen Versuchsanlage, Versuche unter sehr definierten Bedingungen durchgeführt werden können, so dass die Ergebnisse (Partikelgrößenverteilung) nur in einem sehr begrenzten Rahmen, bei gleichen Versuchbedingungen untereinander abweichen. Es stellt sich also im Inneren des Flash-Kristallisators ein sehr stabiler Betriebspunkt ein, der durch kleine Abweichungen (Temperatur-, Druck-, oder Konzentrationsschwankungen) kaum beeinflusst wird.

5.1.2 Variation der Düsengeometrie

Dass die Tropfengrößenverteilung eine wichtige Größe bei der Flash-Kristallisation darstellt, zeigt sich bei der modellhaften Betrachtung des Abdampfvorganges des Lösemittels (siehe **Kapitel 6.2**). Wie sich die Unterschiede in der Düse qualitativ auf die Partikelgröße auswirken, wird mit den folgenden Untersuchungen gezeigt. Ziel dieser Untersuchungen ist die Klärung der Frage, welcher Düsentyp am besten für die Flash-Kristallisation geeignet ist. Dabei spielen neben dem Einfluss der Düse auf die resultierende Partikelgrößenverteilung Aspekte wie Haltbarkeit, Benutzerfreundlichkeit, Wartungsaufwand, usw. ebenso eine wichtige Rolle. Als Modellstoffsystem für diese Untersuchungen wurde Ammoniumsulfat - Wasser gewählt.

5.1.2.1 Lange Kapillardüsen

Sowohl bei der Kapillare mit der Bohrung $d_D = 1,0\text{mm}$ als auch bei der mit $d_D = 1,5\text{mm}$ zeigt sich, dass die Partikelgrößenverteilung deutlich von der Übersättigung beeinflusst wird (Bild 5.2). Mit zunehmender Übersättigung werden die Partikel immer kleiner. Bei der maximalen Übersättigung erreichen sie eine mittlere Größe von $x_{50,3} \sim 40\text{-}45\mu\text{m}$. Bei der niedrigsten Übersättigung werden mittlere Partikelgrößen von $x_{50,3} \sim 100\mu\text{m}$ erhalten.

Vergleicht man die beiden unterschiedlichen Bohrungsdurchmesser bei gleichen Betriebsbedingungen, so sind die Unterschiede in der Partikelgröße sehr gering. Grund hierfür ist, dass die Tropfengrößenverteilung nicht entscheidend durch die Veränderung des Bohrungsdurchmessers beeinflusst wird. Aus der theoretischen Berechnung der Tropfengröße in **Kapitel 6.1** ist zu entnehmen, dass der Bohrungsdurchmesser nur einen sehr geringen Einfluss auf die resultierende Tropfengröße hat.

Die Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Übersättigung steht in Zusammenhang mit der absoluten Tropfengröße und der entsprechenden Verweilzeit der Tropfen.

Der Einfluss der Übersättigung auf die Keimbildung ist dabei vernachlässigbar. Der Grund, dass die gebildeten Partikel teilweise so groß sind, liegt in der an der Tatsache, dass ihnen bei der niedrigen theoretischen Übersättigung nicht genügend Zeit verbleibt, genügend hohe Übersättigungen aufzubauen für die Heterogene Keimbildung. Bei höheren theoretischen Anfangsübersättigungen erreichen mehr und mehr große Tropfen die für die Keimbildung notwendige Übersättigung und die Keimzahl pro Volumen der Eduktlösung steigt deutlich an. Was letztendlich in einer Abnahme der Partikelgröße resultiert.

Für den Flash-Kristallisation Prozess, der in der Kristallisation eine mittlere Partikelgröße von 30-60 μm benötigt, sind diese Arten von Düsen nur beschränkt verwendungsfähig, da sie nur bei höheren Übersättigungen die gewünschte Partikelgrößenverteilung liefern. Höhere Übersättigungen als $S = 1,3$ konnten nicht realisiert werden. Die Versuche kamen bei Übersättigungen von $S = 1,35$ und $S = 1,4$ nach wenigen Sekunden zum Erliegen, da der Eduktstrom versiegt. Übersättigungen $S < 1,05$ führten zu keiner Keimbildung und somit zu einer feststofffreien Produktlösung.

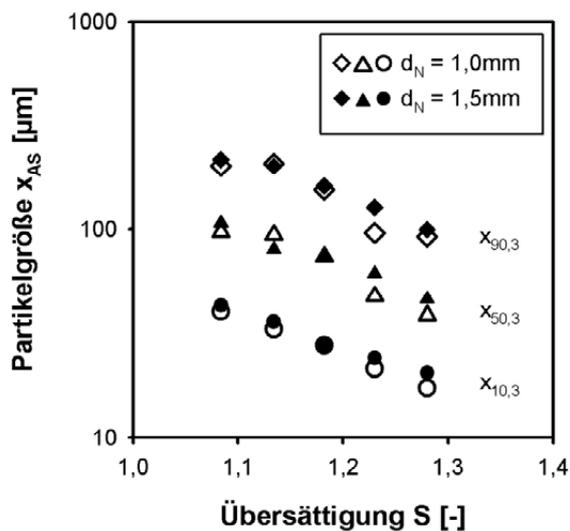


Bild 5.2: Partikelgröße von Ammoniumsulfat als Funktion der Übersättigung unter Verwendung von langen Kapillardüsen mit verschiedenen Bohrungsdurchmessern

Die mittels langer Kapillaren erzeugten Ammoniumsulfatkristalle (Bild 5.3) besitzen eine plättchenförmige bis stäbchenförmige Gestalt. Auf den mikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass Kristalle der Flash-Kristallisation eine starke Agglomerationsneigung besitzen. So konnten nur brauchbare Mikroskopaufnahmen gemacht werden, wenn die Kristalle auf dem Objektträger in Isopropanol dispergiert worden sind. Trockenes Pulver formt dreidimensionale Gebilde mit einer Größe, welche die Tiefenschärfe des Lichtmikroskops bei weitem übertrifft.

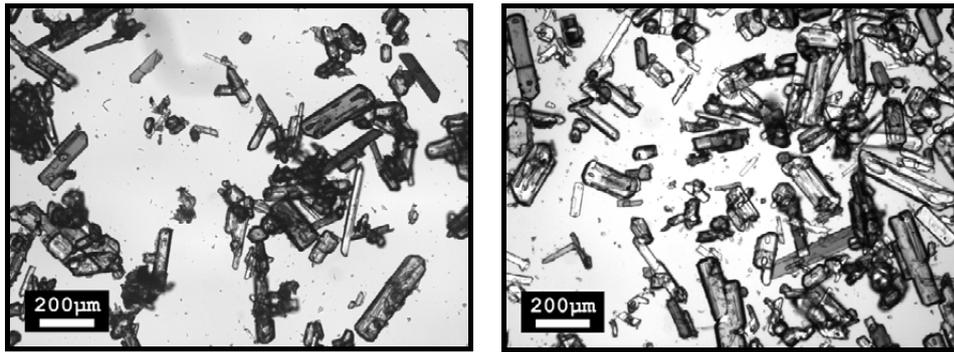


Bild 5.3: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ammoniumsulfatkristallen bei der Verwendung von langen Kapillardüsen mit verschiedenen Bohrungsdurchmessern bei einer Übersättigung von $S = 1,08$; links lange Kapillare mit einer Bohrung von $d_D = 1,0\text{mm}$; recht mit $d_D = 1,5\text{mm}$

In Bild 5.3 erkennt man die längliche Form der Kristalle. Die Stäbchen besitzen eine Länge von bis zu $200\mu\text{m}$. Die Breite bewegt sich dabei in der Größenordnung von $10\text{--}100\mu\text{m}$. Deutlich zu sehen sind die typischen scharfen Ecken und Kanten der Kristalle, was drauf schließen lässt, dass es kaum mechanischen Abrieb an den Kristallen innerhalb des Flash-Kristallisators gibt.

Im Zusammen mit der Untersuchung des Einflusses der Übersättigung auf die Partikelgrößenverteilung wurde der Einfluss des Vordruckes (dieser wirkt sich direkt auf die Tropfengrößenverteilung und den Eduktmassenstrom aus) auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Diese Untersuchungen sind vor allem für den stationären Betrieb einer kontinuierlichen Versuchsanlage von Bedeutung. Dort wird der Vordruck über eine Pumpe erzeugt. Durch Unterschiede in Dichten, Filterwiderständen, usw. kann der Vordruck in einem gewissen Rahmen schwanken. Hätte dies große Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung, wäre dies sehr negativ für einen stationären Betrieb eines Flash-Kristallisators.

Wie aus Bild 5.4 zu entnehmen ist, sind nur sehr geringe Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung bei steigendem Vordruck zu erkennen. Diese liegen im Rahmen der Schwankungsbreite der einzelnen Versuche, so dass der Vordruck in dem vermessenen Bereich keinen Einfluss hat, da er weder entscheidend die Tropfengröße beeinflusst noch den Massenstrom derart erhöht, dass der entstehende Brüden nicht mehr komplett aus dem Kristallisator abgeführt werden kann. Im Diagramm sind die mittleren Partikelgrößen für drei unterschiedliche Übersättigungen auf der Ordinate aufgetragen. Auf der linken Abszisse ist das Verhältnis von Vordruck zu Kristallisatordruck aufgetragen. Auf der rechten Abszisse der sich einstellende Massenstrom. Die unterschiedlichen Versuche wurden bei einem Vordruck von 4bar, 5bar und 6bar durchgeführt. Mit steigender Übersättigung muss der Kristallisatordruck geringer werden, bei

konstanter Kristallisortemperatur, wird das Verhältnis $p_{\text{vori}}/p_{\text{krist}}$ mit zunehmender Übersättigung somit größer.

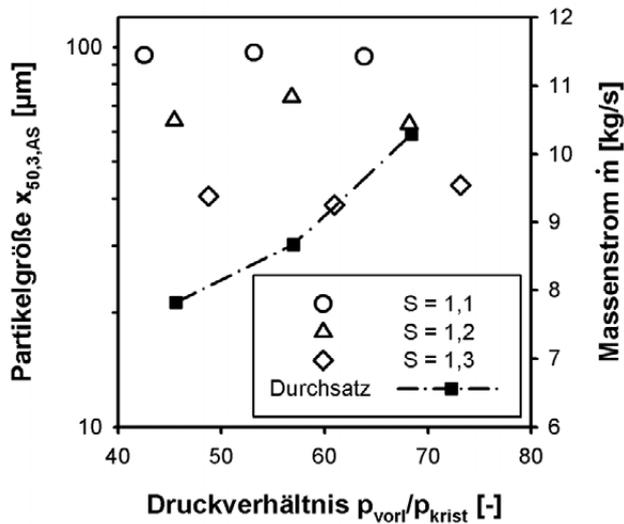


Bild 5.4: Einfluss des Vordruckes auf die mittlere Partikelgröße und den Massenstrom bei der Verwendung einer langen Kapillardüse mit einem Bohrungsdurchmesser von $d_D = 1,0\text{mm}$

Weder bei der mittleren Partikelgröße noch der Breite der Partikelgrößenverteilung lässt sich eine signifikante Änderung feststellen. Diese Eigenschaft der Düse trägt maßgeblich zu einer stabilen, kontinuierlichen arbeitenden Flash-Kristallisation bei.

5.1.2.2 Kurze Kapillardüsen

Da bei den langen Kapillardüsen Übersättigungen größer $S = 1,3$ zu einer Verstopfung des Zulaufes oder der Düse führen, wurden die gegen Verstopfung unempfindlicheren kurzen Kapillaren (**Kapitel 4.2**) untersucht.

In Bild 5.5 sind die erzielten Partikelgrößenverteilungen der kurzen Kapillaren dargestellt. Bei den kurzen Kapillaren mit einem Bohrungsdurchmesser von $d_D = 0,7\text{mm}$ bzw. $1,0\text{mm}$ ist analog zu den langen Kapillaren eine deutliche Abhängigkeit der Partikelgröße von der Übersättigung zu erkennen. Dem gegenüber ist bei der kurzen Kapillare mit dem Bohrungsdurchmesser $d_D = 1,5\text{mm}$ diese Abhängigkeit nicht zu erkennen.

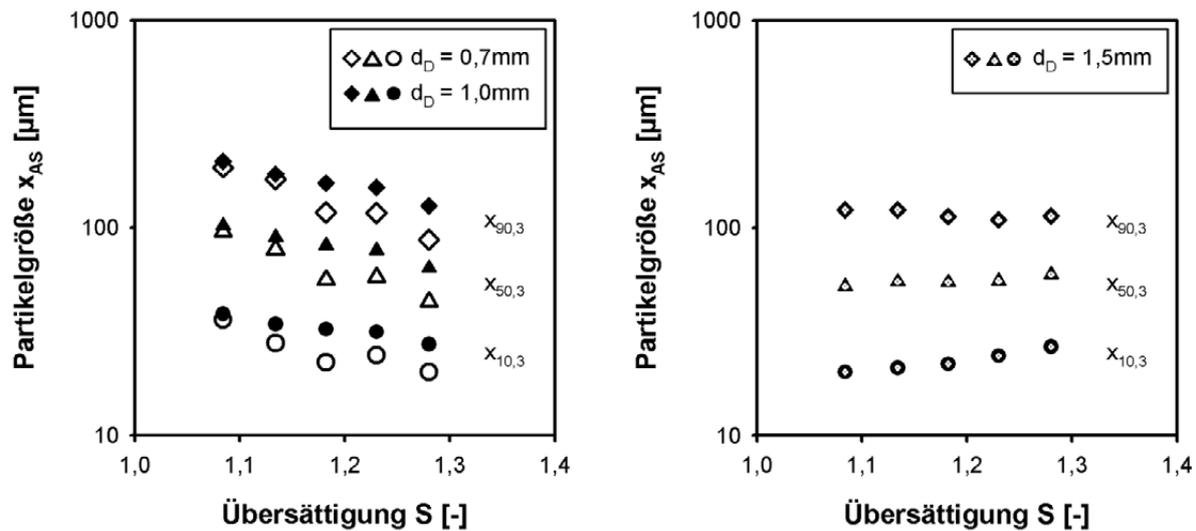


Bild 5.5: Partikelgröße von Ammoniumsulfat als Funktion der Übersättigung unter Verwendung von kurzen Kapillardüsen mit unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern

Bei der 1,5mm Düse nimmt im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Düsen die mittlere Partikelgröße mit steigender Übersättigung zu. Ein Grund für dieses Verhalten kann mit den hier durchgeführten Versuchen nicht gegeben werden. Da die im Folgenden beschriebenen Hohlkegeldüsen, als die für die Flash-Kristallisation am besten geeignet eingestuft wurden, sind die Ursachen für dieses Phänomen nicht weiter untersucht worden.

Die beiden Kapillare mit den kleineren Bohrungen erzeugen bei allen Übersättigungen viel zu große Kristalle, die für eine erfolgreiche Agglomeration nicht geeignet sind, so dass sich dieser Typ von Düsen nicht für die Flash-Kristallisation eignet. Die Vermeidung von Verstopfungen konnte auch mit den kurzen Kapillaren nicht verhindert werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Zulaufleitung an irgendeiner Stelle vor der Düse blockiert wird. Es scheint also, dass die Verstopfungen bei hohen Übersättigungen nicht durch die Düsen hervorgerufen werden sondern durch Bildung von Feststoff im Zulauf zur Düse. Dort bildet sich bei hohen Übersättigungen $S > 1,3$ sehr schnell eine kompakte Feststofffront, die den Massenstrom zur Düse zum Erliegen bringt. Übersättigungen kleiner $S < 1,05$ reichten, wie bei den langen Kapillaren, nicht für eine Keimbildung aus.

Die erzeugten Partikel weisen wieder die plättchenförmige bzw. stäbchenförmige Gestalt auf, wie in Bild 5.6 zu sehen ist. Man erkennt deutlich die Größenunterschiede der Partikel bei der Verwendung unterschiedlicher Bohrungsdurchmesser.

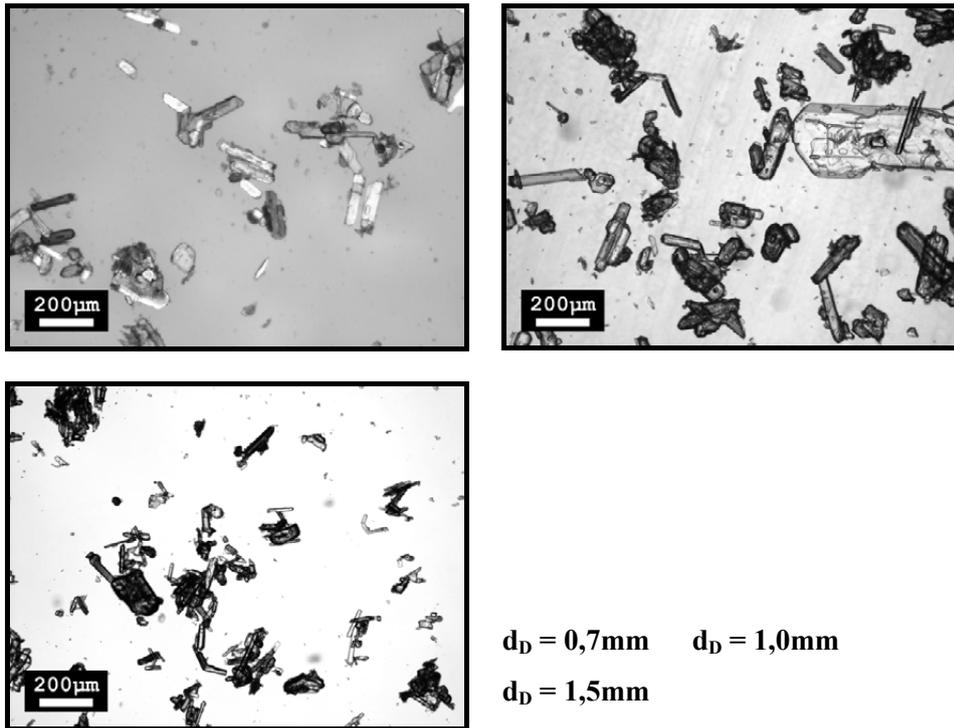


Bild 5.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ammoniumsulfatkristallen bei der Verwendung von kurzen Kapillardüsen mit verschiedenen Bohrungsdurchmessern bei einer Übersättigung von $S = 1,08$

Am Beispiel der 1,0mm gebohrten Kapillardüse wurde der Einfluss des Vordruckes auf die resultierende Partikelgröße bei der Flash-Kristallisation untersucht.

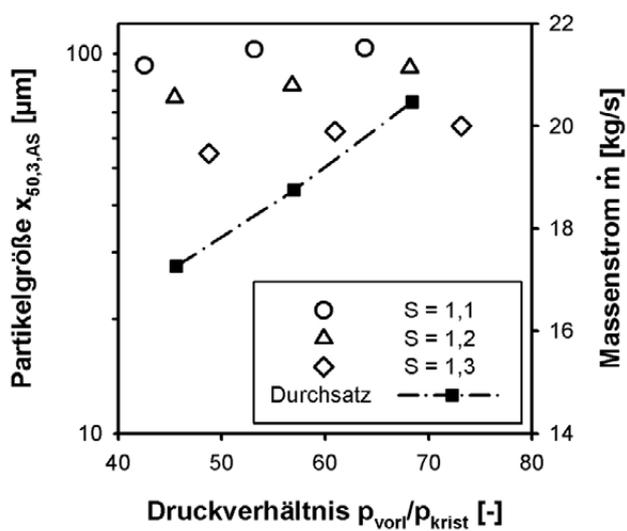


Bild 5.7: Einfluss des Vordruckes auf die mittlere Partikelgröße und den Massenstrom bei der Verwendung einer kurzen Kapillare mit einer Bohrung $d_D = 1,0\text{mm}$

Bild 5.7 zeigt, dass mit zunehmendem Vordruck die mittlere Partikelgröße unabhängig von der eingestellten Übersättigung leicht zunimmt. Grund dafür könnte sein, dass sich die wesentlich größeren Massenströme bemerkbar machen und den Übersättigungsaufbau behindern, in dem der gebildete Brüden nicht mehr schnell genug aus dem Kristallisator abgeführt werden kann.

5.1.2.3 Hohlkegeldüsen

Die drei verwendeten Hohlkegeldüsen unterscheiden sich lediglich in den Öffnungswinkeln α_D des Düsenstrahls. Tropfengrößenverteilung und Massenstrom sind identisch. Einfluss nimmt der Öffnungswinkel auf die Verweilzeit der Tropfen in der Flash-Zone. Je größer der Öffnungswinkel, desto früher treffen die Tropfen auf die Wand.

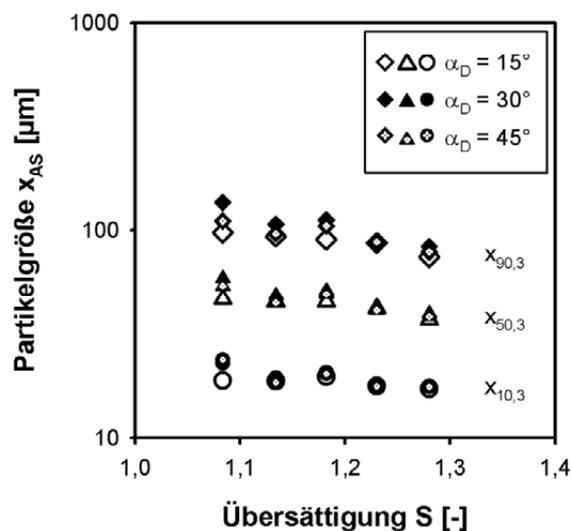
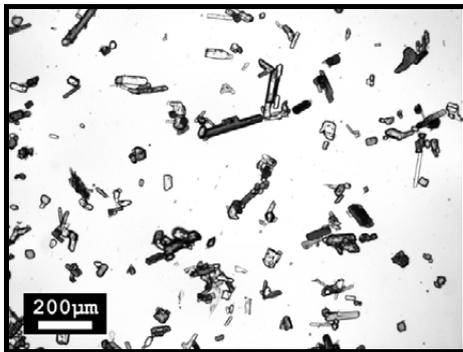
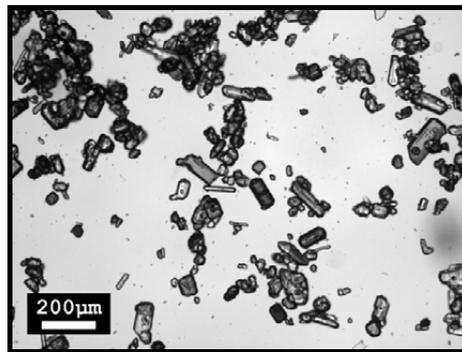
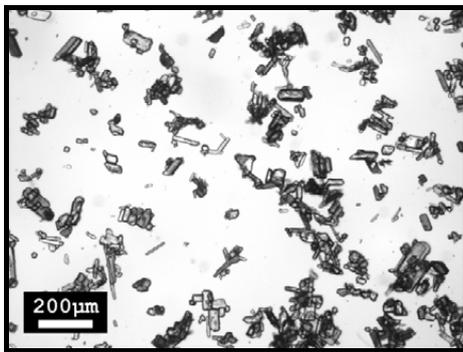


Bild 5.8: Partikelgröße von Ammoniumsulfat als Funktion der Übersättigung unter Verwendung von Hohlkegeldüsen mit unterschiedlichen Öffnungswinkeln

Der mittlere Partikeldurchmesser und die x_{10} bzw. x_{90} Durchmesser sind in Bild 5.8 für alle drei Öffnungswinkel dargestellt. Eine Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von der Übersättigung ist kaum zu erkennen. Die mittlere Partikelgröße nimmt unabhängig von der verwendeten Düse von ca. $50\mu\text{m}$ ($S = 1,08$) auf ca. $40\mu\text{m}$ ($S = 1,28$) ab. Im Gegensatz zu den langen und kurzen Kapillaren wird bei den Hohlkegeldüsen bei jeder eingestellten Übersättigung eine hinreichend kleine Partikelgrößenverteilung erreicht, welche eine erfolgreiche Agglomeration der Kristalle zulässt. Die aufgrund der speziellen Einbauten in der Hohlkegeldüse erzeugten kleineren Tropfen, bauen im Vergleich zu den Kapillardüsen, schneller die für die Keimbildung notwendige Übersättigung auf. Bei den Hohlkegeldüsen entstehen keine Tropfen die so groß sind, dass

in ihnen keine Keimbildung stattfindet. Es entsteht also bei allen Betriebsbedingungen nahezu die gleiche Anzahl an Keimen pro Fluidvolumen. Eine Erhöhung der Übersättigung erzeugt nur soviel mehr Keime, wie zum Abbau des zusätzlich ausfallenden Feststoffes notwendig sind.

Auch bei den Hohlkegeldüsen bildete sich erst oberhalb einer Übersättigung von $S = 1,05$ die ersten Feststoffkeime die zu Kristallen heranwachsen können. Übersättigungen größer $S > 1,35$ führen zu einer Verstopfung der Düse oder Zulaufleitung nach kurzer Betriebsdauer und sehr hohen Feststoffgehalten in der sich bildenden Suspension. Die entstandenen Kristalle weisen analog zu den Kapillardüsen eine plättchenartige bis stäbchenartige Form auf (siehe Bild 5.9).



Mod. 121 V 45°

Mod. 121 V 30°

Mod. 121 V 15°

Bild 5.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Ammoniumsulfatkristallen bei der Verwendung von Hohlkegeldüsen mit verschiedenen Öffnungswinkeln bei einer Übersättigung von $S = 1,08$

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen keinen Unterschied in Form und Größe der Partikel zwischen den einzelnen verwendeten Hohlkegeldüsen. Man kann also davon ausgehen, dass der Öffnungswinkel keine Rolle im Bezug auf die resultierende Partikelgröße spielt (**Kapitel 5.2**).

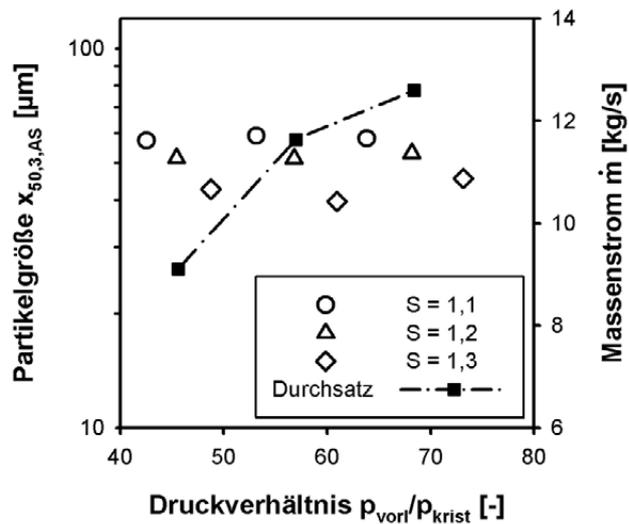


Bild 5.10: Einfluss des Vordruckes auf die mittlere Partikelgröße und den Massenstrom bei Verwendung einer 30° Hohlkegeldüse

Am Beispiel der 30° Düse wurde der Einfluss des Vordruckes auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Auch hier ergibt sich analog zu den Kapillardüsen kein wesentlicher Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung wie aus Bild 5.10 zu entnehmen ist. Die mittlere Partikelgröße und die Breite der Verteilung ändern sich nicht, so dass auch hier der Einfluss des Vordrucks auf die Tropfengröße und Sprayform vernachlässigbar ist.

Aus dem Vergleich der verschiedenen untersuchten Düsentypen zeigt sich, dass die Bauform der verwendeten Düse bei der Flash-Kristallisation einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Partikelgrößenverteilungen hat. Für den Einsatz einer Düse bei der Flash-Kristallisation sind jedoch neben der Partikelgrößenverteilung auch noch andere Aspekte wichtig. So muss eine Düse auch bei einer Unterbrechung des kontinuierlichen Prozesses gewährleisten, dass ein Wiederaufstart des Kristallisators ohne Probleme möglich ist. Die Hohlkegeldüse bietet von allen untersuchten Düsen das größte Potenzial für eine technische Anwendung (**Kapitel 4.3**). Alle folgenden Experimente im Labor wurden deshalb mit der 15° Hohlkegeldüse durchgeführt.

5.1.3 Variation der Übersättigung

Je nach Art der Keimbildung haben verschiedene Faktoren Einfluss auf die Keimbildung und somit auf die Partikelgrößenverteilung. Da bei der Flash-Kristallisation die Keime aus einer reinen Lösung entstehen, die frei von arteigenen Feststoffpartikeln ist, kann die Keimbildung nur heterogen an Fremdpartikeln oder homogen aus Lösung stattfinden. Bei der Heterogenen Keimbildung sind die Wechselwirkung zwischen dem

Fremdstoff, die Anzahl an Fremdpartikel und die Übersättigung die treibenden Kräfte. Bei der Homogenen Keimbildung ist vor allem die Übersättigung die entscheidende Triebkraft, welche die Endpartikelgröße bestimmt. Unterscheiden lassen sich die beiden Mechanismen dadurch, dass im Falle der Heterogenen Keimbildung die Partikelgröße nur sehr wenig von der Übersättigung beeinflusst wird. Dies liegt an der Tatsache, dass die Anzahl der Keime nur moderat mit steigender Übersättigung zunimmt. Die größere Anzahl an Keimen mit steigender Übersättigung wird durch das mehr an ausfallendem Feststoff kompensiert. Bei der Homogenen Keimbildung hingegen ist die Partikelgröße sehr stark von der Übersättigung abhängig und nimmt mit zunehmender Übersättigung sehr stark ab.

Wie in **Kapitel 4.1** beschrieben, ist bei der Flash-Kristallisation die Übersättigung sowohl von der Tropfengröße, der Verweilzeit als auch von den Betriebsbedingungen abhängig. Tropfengröße und Verweilzeit sind verteilte Größen, die es nicht ermöglichen, eine einheitliche Übersättigung zu berechnen. Vernachlässigt man jedoch diese verteilten Größen oder hält sie konstant, so kann man eine einheitliche Übersättigung definieren, die zu Beginn der Keimbildung theoretisch vorherrscht.

Für alle drei Stoffsysteme (AS, KN, ADS) ergibt sich bei der Variation der Übersättigung ein ähnliches Bild. Mit zunehmender Übersättigung wird die mittlere Partikelgröße $x_{50,3}$ moderat kleiner. Die Breite der Verteilung $x_{90,3} - x_{10,3}$ bleibt bezogen auf die mittlere Partikelgröße nahezu konstant.

Die Ergebnisse bei Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat sind im Bezug auf die mittlere Partikelgröße annähernd gleich. Die mittlere Partikelgröße liegt im Bereich 40 - 50 μm . Sie wird mit zunehmender Übersättigung minimal kleiner. Auch die relative Breite der Verteilung besitzt nahezu identische Werte. Bei der Adipinsäure werden mittlere Partikelgrößen von unter 10 μm erreicht. Dies liegt zum einen an den höheren realisierbaren Übersättigungen als auch an den spezifischen Stoffeigenschaften der Adipinsäure, die auch schon bei der herkömmlichen Kristallisation im Vergleich zu Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat, sehr kleine Kristalle bildet (Bild 5.14).

Übersättigungen $S < 1,05$ führten in allen getesteten Fällen zu einer klaren Produktlösung in der keine Kristalle detektiert werden konnten. Dies beruht auf der Tatsache, dass bei der Kristallisation der metastabile Bereich der Keimbildung bei den Stoffsystemen nicht überschritten wurde und es somit nicht zu einer Keimbildung kommt.

In Bild 5.11 sind die aus den einzelnen Versuchen erhaltenen Ergebnisse für die drei primären Modellstoffsysteme abgebildet.

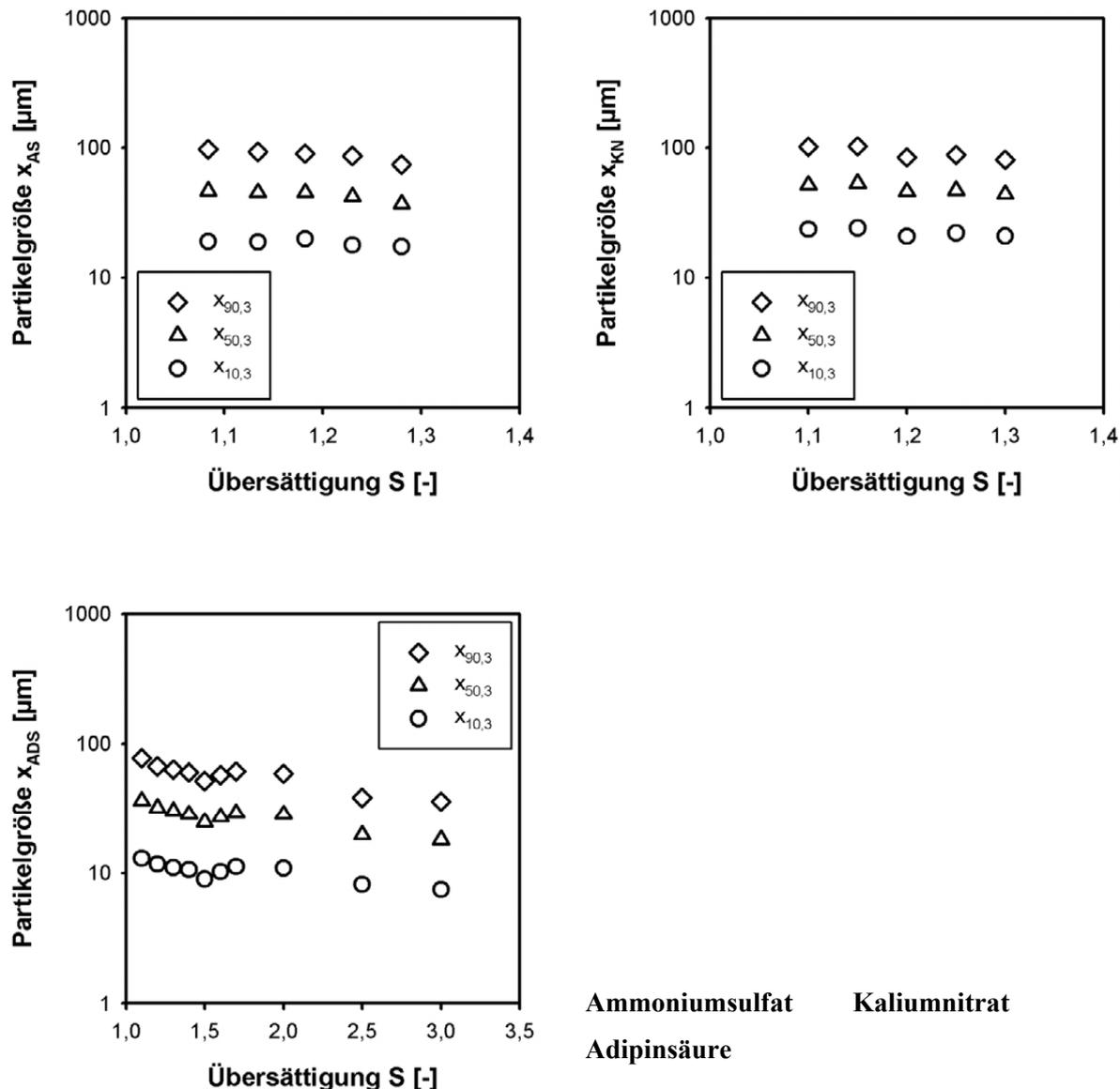


Bild 5.11: Partikelgrößen der verschiedenen Modellstoffsysteme als Funktion der Übersättigung bei konstanten Randbedingungen

Zu hohe Übersättigungen führen zwangsläufig zu Suspensionsdichten, die nicht mehr mit herkömmlichen Förderorganen aus dem Kristallisor ausgetragen werden können (**Kapitel 3.2**). Des Weiteren neigen die verwendeten Düsen bei hohen Übersättigungen zur Verstopfung während die Eduktlösung eingedüst wird. Auslöser für dieses Verhalten ist eventuell eine fehlende Begleitbeheizung der Düse. Dies führt dazu, dass bei hohen Übersättigungen im Zulauf zur Düse Feststoff auskristallisiert. Der gebildete Feststoff führt zu einer Verringerung des Rohrquerschnittes und somit zu einer Reduzierung des Massenstromes bis dieser vollständig zum Erliegen kommt. Bild 5.12 zeigt, dass der theoretisch berechnete Massenstrom durch die Düse in erster Näherung als

unabhängig von der Übersättigung angesehen werden kann. Die Messung des Massenstroms bei den Versuchen zeigt deutlich, dass dies bis zu einer Übersättigung von $S = 1,25$ gilt. Ab diesem Punkt nimmt der Massenstrom rasch ab und kommt bei einer Übersättigung von $S = 1,35$ schon nach wenigen Sekunden vollständig zum Erliegen.

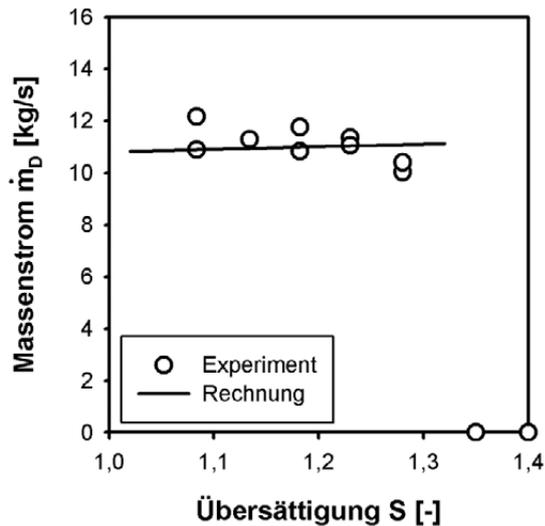


Bild 5.12: Gemessene und berechnete Massenströme durch eine Hohlkegeldüse 15° bei der diskontinuierlichen Flash-Kristallisation von Ammoniumsulfat bei verschiedenen Übersättigungen.

Die Berechnung des Massenstromes erfolgt nach der Berechnungsmethode des *VDI Wärmeatlas* [VDI97]. Man erkennt, dass erst bei einer Übersättigung von $S > 1,25$ der gemessene Massenstrom geringer als vorausberechnet wird. Erst ab diesem Zeitpunkt scheint sich im Zulauf zur Düse während des Versuches Feststoff abzulagern, was letztendlich zu einem Verstopfen des Zulaufes führt. Da bis zur höchsten realisierbaren Übersättigung jedoch die Reduzierung des Massenstromes noch sehr gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Partikelgröße der Kristalle durch diesen Effekt nicht entscheidend beeinflusst wird.

Aufgrund der Tatsache, dass in der Eduktlösung keine arteigenen Kristalle vorhanden sind und dass die Partikelgröße nur sehr schwach von der Übersättigung abhängig ist, kann davon ausgegangen werden, dass der entscheidende Keimbildungsmechanismus bei der Flash-Kristallisation die Heterogene Keimbildung ist. Die nur sehr schwache Abnahme der Partikelgröße mit der Übersättigung kommt dadurch zustande, dass mit zunehmender Übersättigung zwar mehr Keime gebildet werden (**Kapitel 6.2**), es sich aber auch viel mehr Masse im System auf die einzelnen Keime verteilen muss (**Kapitel 3.2**) und somit die resultierende mittlere Partikelgröße annähernd konstant bleibt.

Im Rahmen dieser Versuche wurden auch die sekundären Stoffsysteme auf ihre mögliche Eignung zur Flash-Kristallisation getestet. Aus Bild 5.13 sind die Ergebnisse für die einzelnen getesteten Stoffsysteme zu entnehmen.

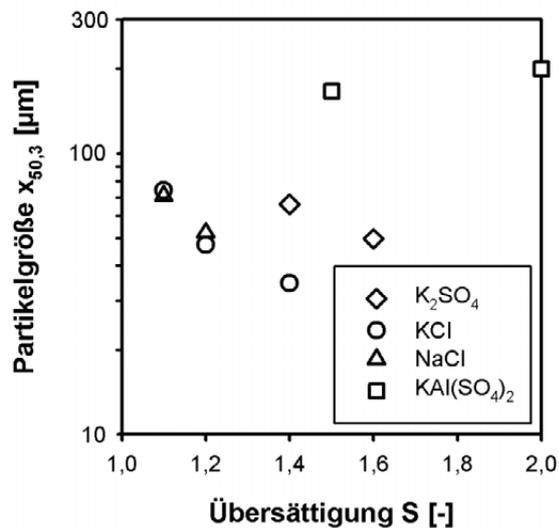


Bild 5.13: Mittlere Partikelgrößen als Funktion der Übersättigung von verschiedenen Stoffsystemen bei der Flash-Kristallisation

Es zeigt sich, dass sowohl Kaliumsulfat, Kaliumchlorid als auch Natriumchlorid hervorragend in einem Flash-Kristallisator kristallisiert werden können. Dabei wird die für den Gesamtprozess als notwendig erachtete mittlere Partikelgröße erreicht. Beim Kaliumaluminiumsulfat zeigt sich, dass es sich zwar kristallisieren lässt, aber die gebildeten Kristalle viel zu groß sind, damit sie in einem Agglomerationsschritt zu festen Agglomeraten geformt werden können. Bei der Verwendung von Laktose als Modellstoffsystem konnten nach dem Flash-Kristallisieren im Sumpf des Flash-Kristallisators bei keiner Übersättigung Kristalle detektiert werden. Dies liegt an den langen Induktionszeiten bei der Keimbildung von Laktose. Die Verweilzeit der Laktoselösung im Flash-Teil des Kristallisators reicht bei weitem nicht aus, damit es zur Keimbildung kommt.

5.1.4 Partikelmorphologie

Die aus der Flash-Kristallisation gewonnenen Partikel sind unter sehr extremen Bedingungen (hohe Übersättigungen, große Temperatur- und Konzentrationsgradienten) entstanden, wie sie in bisherigen Kristallisationsverfahren nicht anzutreffen sind. Dass solche extreme Bedingungen Einfluss auf die Partikelmorphologie haben ist aus der Fällung bekannt [KUC06]. Klassisch produzierte Kristalle der eingesetzten Modellstoffsysteme sind in Bild 5.14 abgebildet.

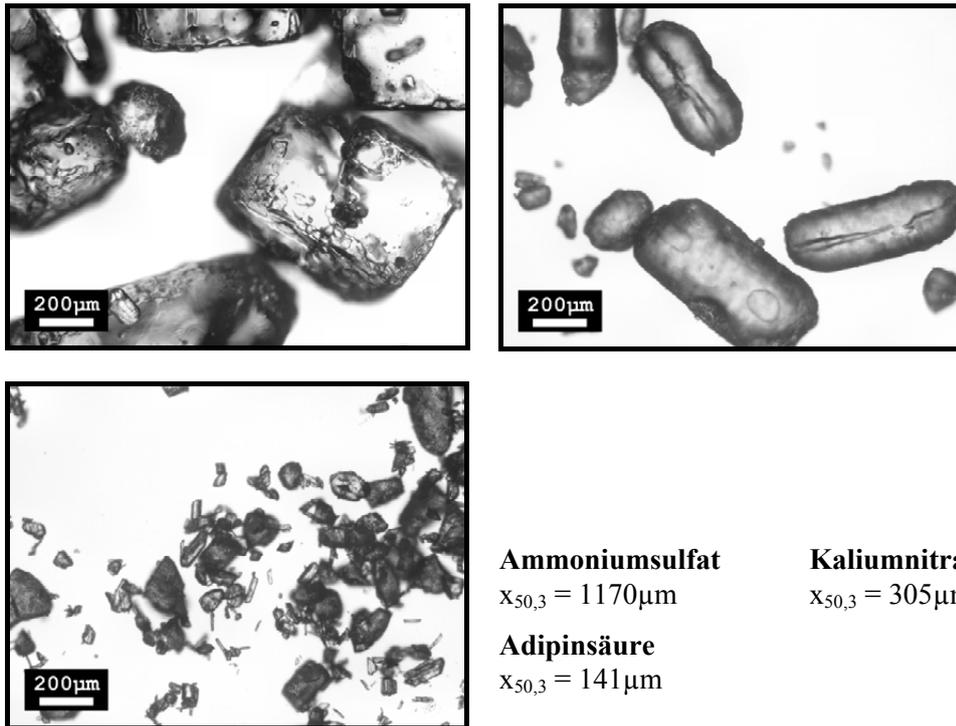
**Ammoniumsulfat** $x_{50,3} = 1170\mu\text{m}$ **Adipinsäure** $x_{50,3} = 141\mu\text{m}$ **Kaliumnitrat** $x_{50,3} = 305\mu\text{m}$

Bild 5.14: Kommerziell bezogenes Kristallinat der eingesetzten primären Modellstoffsysteme verschiedener Hersteller

Man erkennt die typischen Kristalle, wie sie bei der Grobkornkristallisation entstehen. Die Ecken und Kanten der Kristalle sind durch den Kontakt mit den Rührerblättern, Strömungsbrechern oder anderen Kristallen stark abgerundet. Die Form der Kristalle reicht von abgerundeten Würfeln ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) bis zu kaffeebohnenartigen Gebilden (KNO_3).

Bei Adipinsäure und Kaliumnitrat sind die Kristalle deutlich kleiner als bei Ammoniumsulfat. Die Partikelgröße reicht hier in Kombination mit der vorhandenen Restfeuchte nicht aus, damit Adipinsäure und Kaliumnitrat lagerstabil sind. Die kommerziell bezogenen Produkte sind deshalb stark verbacken (**Kapitel 1.1**). Abhilfe kann hier nur die Zugabe eines Fließhilfsmittels oder die Kornvergrößerung bringen. So kann man speziell bei Kaliumnitrat entweder mit Fließhilfsmittel versetzte oder geprüllte Qualitäten kommerziell beziehen.

Die aus der Flash-Kristallisation gewonnenen Kristalle sind um einiges kleiner als die kommerziell hergestellten Kristalle. Die mit Hilfe eines Elektronenmikroskops gemachten Aufnahmen der geflashten Partikel sind in Bild 5.15/Bild 5.16/Bild 5.17 zu sehen. In den Abbildungen sind jeweils zwei verschiedene Übersättigungen bei zwei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Die Aufnahmen zeichnen sich gegenüber den lichtmikroskopischen Aufnahmen vor allem durch die große Tiefenschärfe aus.

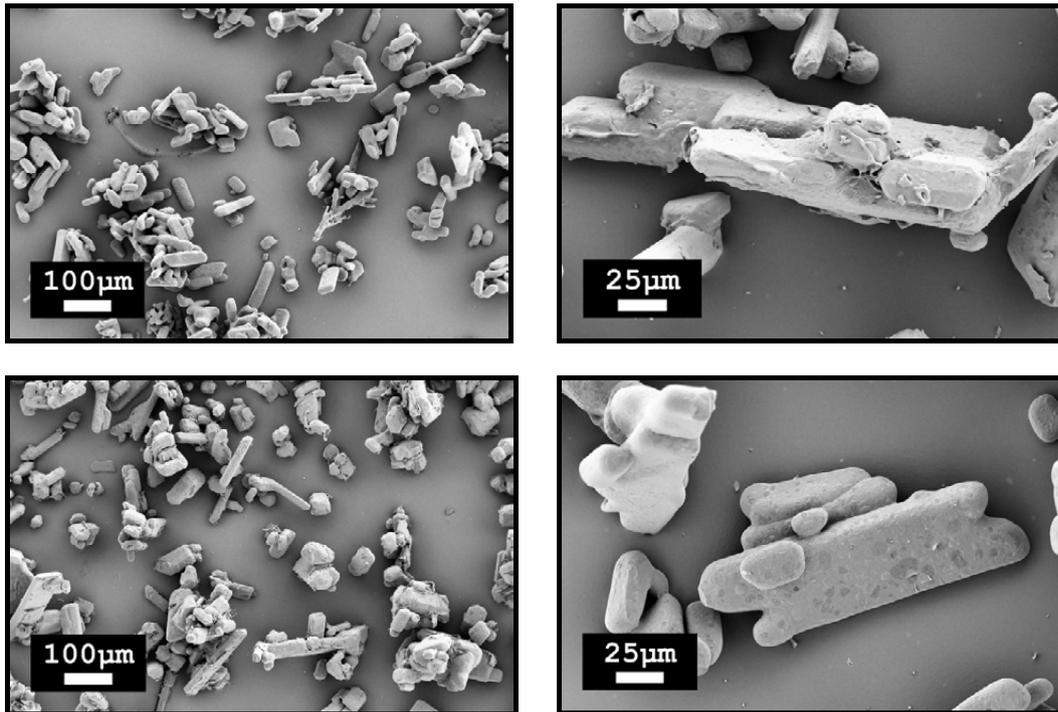


Bild 5.15: Ammoniumsulfatkristalle aus der Flash-Kristallisation; die beiden oberen Bilder zeigen Kristalle, die bei einer Übersättigung von $S = 1,1$; die beiden unteren bei einer Übersättigung von $S = 1,3$ hergestellt wurden

Es zeigt sich bei den geflashten Ammoniumsulfatkristallen eine völlig andere Morphologie als beim kommerziellen Produkt. Die Ammoniumsulfatkristalle besitzen eine stäbchenförmige bis plättchenförmige Gestalt. Man erkennt deutlich, dass sich einige der gebildeten Kristalle bereits zusammengelagert haben und durch Feststoffbrücken miteinander verbunden sind. Vor allem sehr kleine Partikel scheinen sich bevorzugt auf den größeren anzulagern. Die raue Oberfläche der Kristalle stammt aus der Verdrängung der Mutterlauge mit Isopropanol. Ein Teil des in der Mutterlauge gelösten Ammoniumsulfates fällt durch die Verdrängungsreaktion mit Isopropanol aus und schlägt sich auf der Kristalloberfläche nieder. Das gleiche Phänomen kann man auch bei den Kaliumnitratkristallen beobachten (Bild 5.16). Dagegen sind die Oberflächen der Adipinsäurekristalle ganz glatt (Bild 5.17). Die Adipinsäure wird nicht mit Isopropanol gewaschen, weil sie eine relativ hohe Löslichkeit in Isopropanol besitzt. Aufgrund der sehr geringen Restlöslichkeit bei niedrigen Temperaturen ($\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$) im Lösemittel (Wasser) der Adipinsäure, kann auf eine Verdrängung der Mutterlauge mit Isopropanol verzichtet werden, ohne dass das Adipinsäure-Pulver während dem Trocknen durch auskristallisierenden Feststoff verbackt.

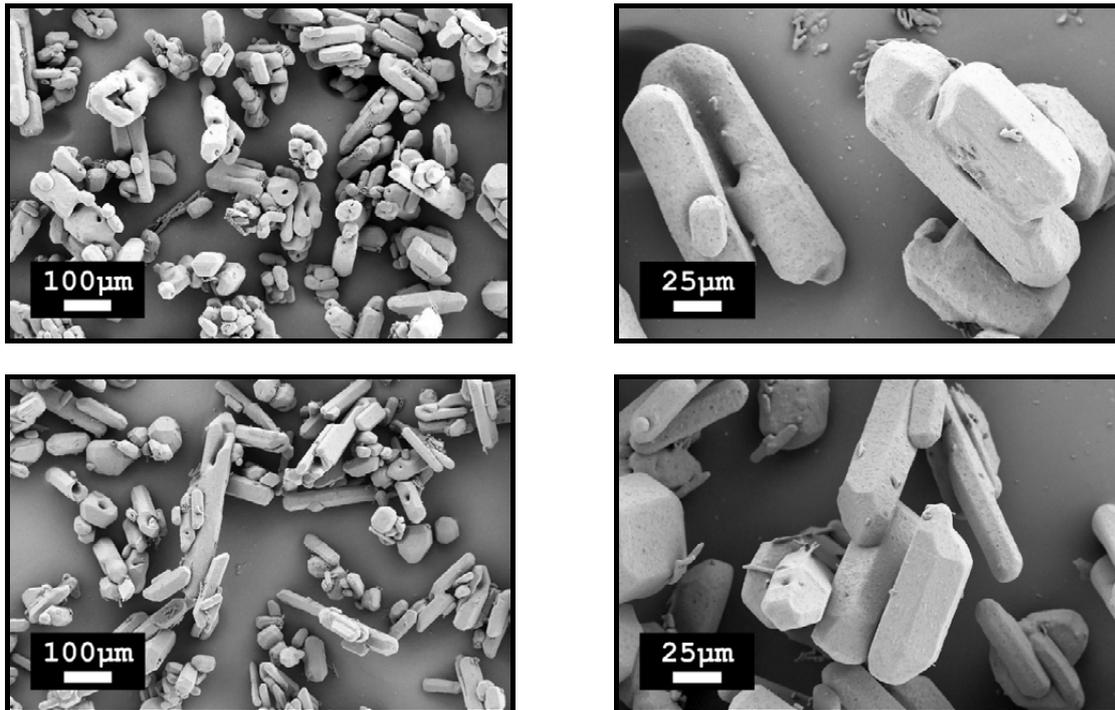


Bild 5.16: Kaliumnitratkristalle aus der Flash-Kristallisation; die beiden oberen Bilder zeigen Kristalle, die bei einer Übersättigung von $S = 1,1$; die beiden unteren bei einer Übersättigung von $S = 1,3$ hergestellt wurden

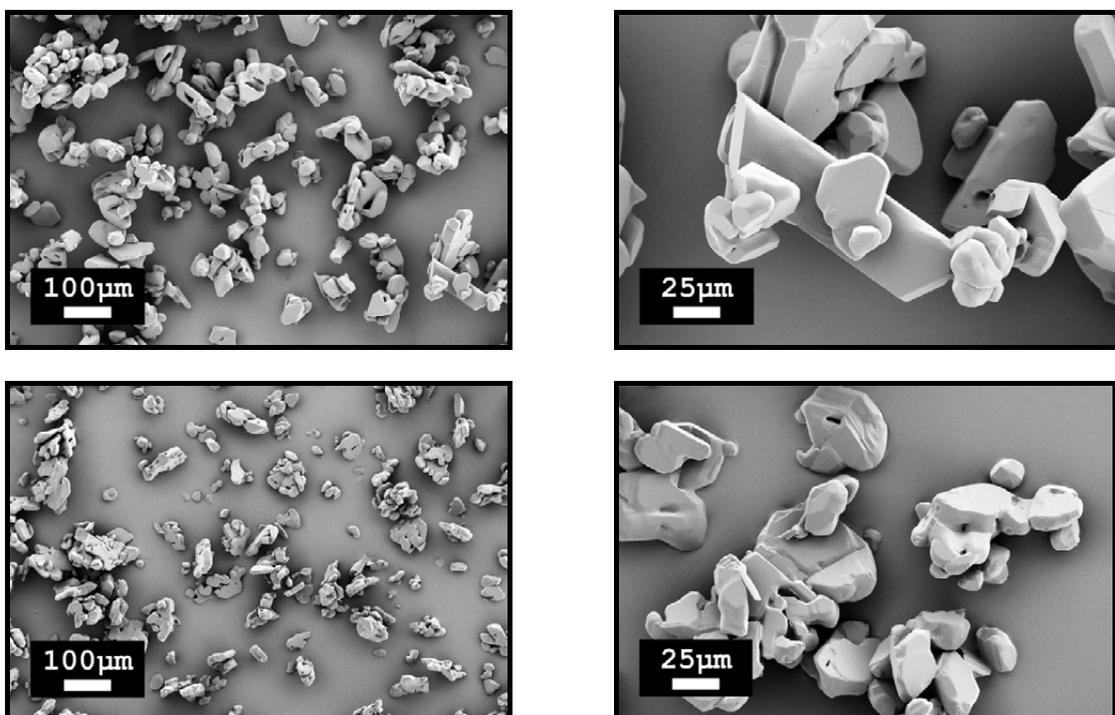


Bild 5.17: Adipinsäurekristalle aus der Flash-Kristallisation; die beiden oberen Bilder zeigen Kristalle, die bei einer Übersättigung von $S = 1,1$; die beiden unteren bei einer Übersättigung von $S = 2,5$ hergestellt wurden

Bei den Kaliumnitratpartikeln ist eine sechseckige, lang gezogene Form der Grundkörper der Kristalle. Auffällig bei diesen Kristallen ist, dass in einigen Partikeln kreisrunde Löcher auftauchen, deren Herkunft nicht exakt erklärt werden kann. Die Adipinsäure bildet in der Flash-Kristallisation sehr kleine meist plättchenförmige Kristalle, die sehr häufig miteinander verwachsen sind. Allgemein zeigen sich solche Zusammenbackungen recht häufig bei allen Stoffsystemen, die untersucht worden sind.

Die Aufnahmen bestätigen auch nochmals die in **Kapitel 4.3** getroffene Aussage, dass der, mittels statischer Lichtstreuung gemessene Feinanteil $x < 10\mu\text{m}$, ein Artefakt ist. Auf den Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop sind solch kleine Partikel bei keinem Stoffsystem zu finden.

5.1.5 Variation der Kristallisatortemperatur

Verändert man den Druck im Kristallisator, so stellt sich eine neue Kristallisationstemperatur ein. Diese Temperatur kann bei sonst konstanten Bedingungen (Übersättigung und Abdampfanteil) frei gewählt werden. Bei der Wahl der Kristallisationstemperatur muss darauf geachtet werden, dass zu niedrige Temperaturen ($\vartheta_{\text{krist}} < 30^\circ\text{C}$) sehr kleine Drücke ($p_{\text{krist}} < 50\text{mbar}$) im Kristallisator nach sich ziehen. Aufgrund des reziproken exponentiellen Zusammenhanges zwischen Dampfdruck und Temperatur bewirkt dann eine kleine Änderung des Druckes, eine große Änderung in der Kristallisationstemperatur. Somit wird es bei kleinen Kristallisatordrücken sehr aufwendig, die Kristallisatortemperatur konstant zu halten. Eine hohe Kristallisationstemperatur hat den Nachteil, dass die dafür notwendige Eintrittstemperatur der Eduktlösung hoch wird. So erhält man bei Kristallisationstemperaturen größer $\vartheta_{\text{krist}} > 80^\circ\text{C}$ je nach Stoffsystem und Eintrittskonzentration Eintrittstemperaturen von weit über $\vartheta_{\text{ein}} > 160^\circ\text{C}$. Dies hat sowohl energetische Nachteile (zum Beispiel erhöhte Wärmeverluste) als auch praktische Nachteile (zum Beispiel dicke Isolierschichten). Bei hohen Kristallisationstemperaturen, muss auch die nachgeschaltete Fest-Flüssig Trennung auf diesem hohen Temperaturniveau stattfinden, da ansonsten die nachfolgenden Prozessschritte durch Feststoffbildung gestört werden. Weiter bleiben in der Mutterlauge große Mengen an Produkt gelöst. Dies stellt vor allem bei gut löslichen Stoffsystemen ein Problem dar. Dort wird mit Reduzierung der Temperatur viel Masse zum weiteren Wachstum der Kristalle zur Verfügung gestellt. Für die Versuche in der Laboranlage wurde standardmäßig eine Kristallisationstemperatur von $\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$ gewählt.

Die in Bild 5.18 dargestellten Ergebnisse zeigen für die drei primären Modellstoffsysteme die Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Kristallisatortemperatur. Es zeigt sich, dass mit sinkender Kristallisationstemperatur die mittlere Partikelgröße kleiner wird. Die Größenabnahme liegt für alle Stoffsysteme im Bereich von $\Delta x \sim 30\mu\text{m}$ bei einer Temperaturerniedrigung von $\Delta\vartheta_{\text{krist}} = 30^\circ\text{C}$. Die relative Breite der Verteilung bleibt dabei annähernd konstant. Es zeigt sich auch hier, wie bei der Variation der Übersättigung, dass der absolute Einfluss auf die Endpartikelgröße relativ

gering ist, so dass sich eventuelle Schwankungen der Kristallisationstemperatur während eines kontinuierlichen Betriebs, sich wenig auf die Partikelgröße auswirken. Dieses Verhalten trägt enorm zu einem stationären Betrieb der Flash-Kristallisation bei.

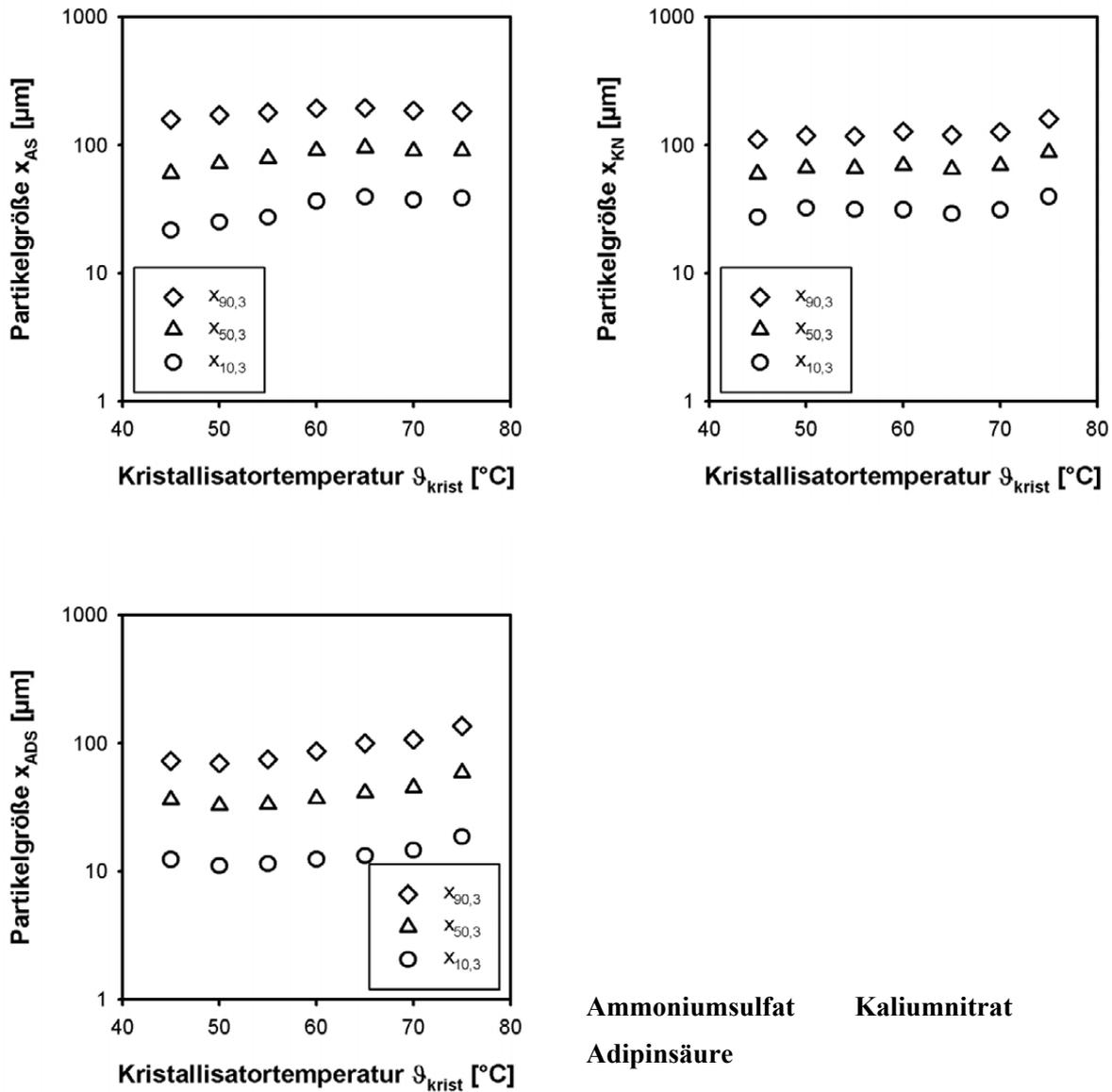


Bild 5.18: Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die Partikelgrößenverteilung von Ammoniumsulfat ($S = 1,08$), Kaliumnitrat ($S = 1,1$) und Adipinsäure ($S = 1,3$) bei konstanter Übersättigung und einer Abdampfrate im Bereich von 5 - 10%

Der Grund für die Abnahme der mittleren Partikelgröße liegt in der reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle bei niedrigeren Temperaturen. Zwar geht man in der Modellvorstellung der Flash-Kristallisation davon aus, dass die Keimbildung im Flash-Bereich und das Wachstum im Sumpf stattfindet, doch lässt sich dies in

der Realität nicht exakt trennen. Denn ist ein Keim erstmal gebildet, so beginnt er auch sofort zu wachsen. Gerade bei den hohen vorherrschenden Übersättigungen, kurz nach der Keimbildung, treten hohe Wachstumsgeschwindigkeiten auf, die merklich zum Abbau der Übersättigung beitragen. So wird aufgrund der langsameren Wachstumsgeschwindigkeit der gebildeten Keime bei niedrigen Kristallisationstemperaturen, die Übersättigung langsamer abgebaut als bei hohen Temperaturen. Es bleibt daher bei niedrigeren Kristallisationstemperaturen die für die Keimbildung notwendige Übersättigung länger erhalten und es können mehr Keime entstehen.

5.1.6 Variation der Abdampfrate

Neben Übersättigung und Kristallisationstemperatur ist der Anteil an abgedampftem Lösemittel der dritte unabhängige Betriebsparameter bei der Flash-Kristallisation. Wie schnell das Lösemittel von der Oberfläche eines Tropfens abdampft und welche Kinetiken dabei limitierend wirken, wird in **Kapitel 6.2** separat betrachtet. Je mehr Lösemittel abgedampft wird, desto stärker werden die einzelnen Tropfen aufkonzentriert und desto stärker kühlen sich die Tropfen ab.

Die minimale Menge an abzudampfendem Lösemittel ergibt sich durch den Schnittpunkt der Line konstanter Endübersättigung mit der Löslichkeitskurve (**Kapitel 4.2**). Ab diesem Punkt ist es nicht mehr möglich, die Eintrittstemperatur weiter zu senken ohne eine zweiphasige Eduktlösung zu erhalten. Für die Flash-Kristallisation ist eine feststofffreie Eduktlösung jedoch unerlässlich. Für die drei Modellstoffsysteme ergeben sich, für die in den Versuchen verwendeten Übersättigungen, die folgenden minimalen Abdampfverhältnisse:

Ammoniumsulfat:	$\psi = 6,3\%$ ($S = 1,18$)
Kaliumnitrat:	$\psi = 1,7\%$ ($S = 1,50$)
Adipinsäure:	$\psi = 1,3\%$ ($S = 1,20$)

Die Werte ergeben sich aus der maximalen Eintrittstemperatur, die bei der vorhandenen Laborapparatur auf 150°C festgelegt ist.

Aus Bild 5.19 ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Abdampfrate die mittlere Partikelgröße immer kleiner wird. Dabei ist der Einfluss bei der Adipinsäure kaum sichtbar. Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat zeigen eine deutlichere Abhängigkeit. Mit dem Modell des ideal durchmischten Tropfens kann dieses Phänomen nur sehr unzureichend erklärt werden. Betrachtet man allerdings den nicht ideal vermischten Tropfen, so bildet sich im Bereich der Tropfenoberfläche mit größer werdendem Abdampfverhältnis eine immer größer werdende maximale Übersättigung auf (**Kapitel 6.2**). Aufgrund dieser Überhöhung im Randbereich des Tropfens bilden sich mehr Keime in den einzelnen Tropfen und somit wird die resultierende Endpartikelgröße kleiner.

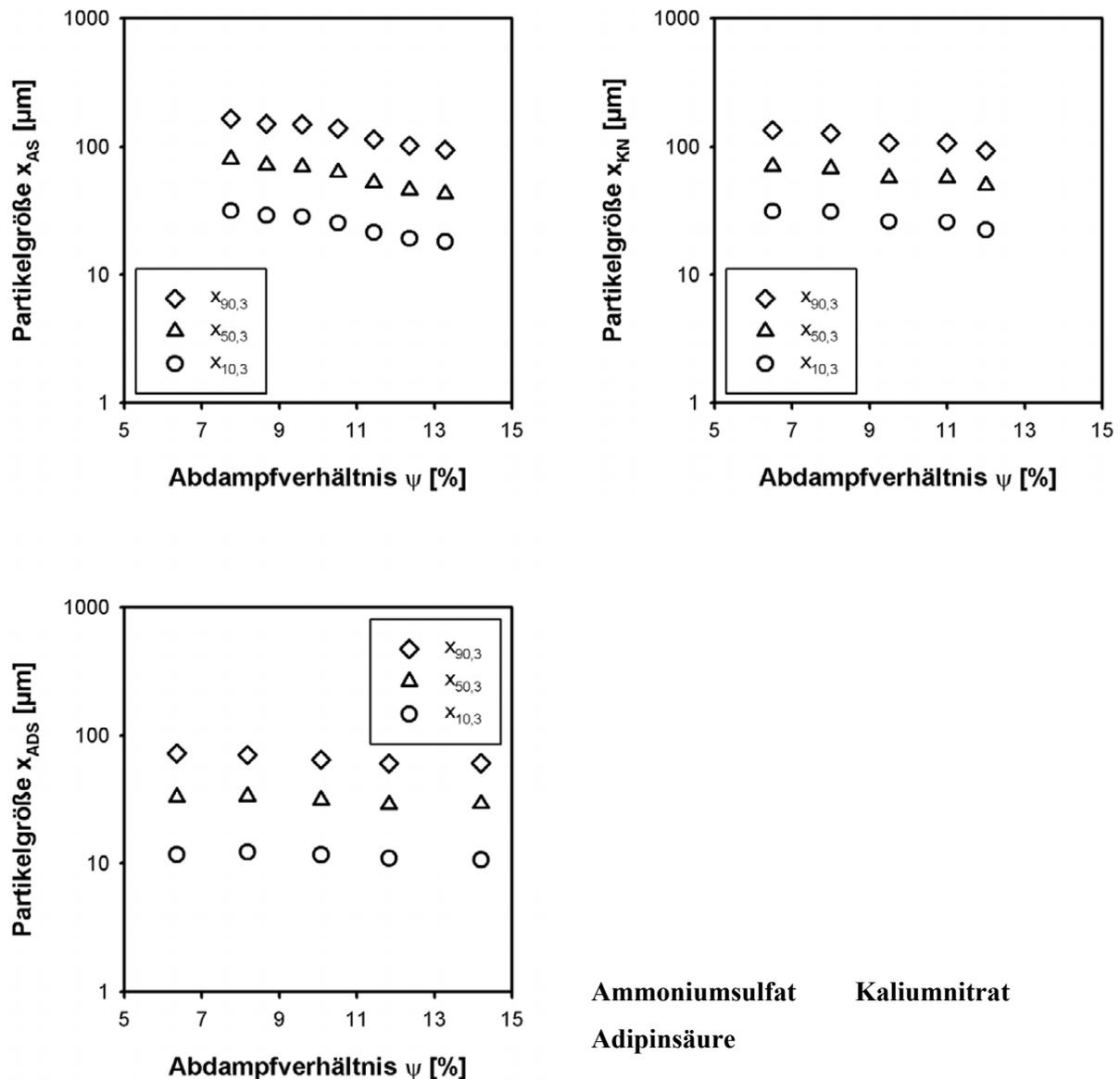


Bild 5.19: Einfluss des Abdampfverhältnisses auf die Partikelgrößenverteilung von Ammoniumsulfat ($S = 1,18$), Kaliumnitrat ($S = 1,20$) und Adipinsäure ($S = 1,50$)

5.1.7 Bestimmung der Reinheit geflashter Kristalle

Die Versuche zur Bestimmung der Verunreinigung von Kaliumnitratkristallen aus einer $\text{KNO}_3 + \text{NaCl}$ Lösung zeigen, wie stark sich Natriumchlorid während der Kristallisation in die Kaliumnitratkristalle einbaut. Der Ausgangspunkt für die Versuche ist eine reine Kaliumnitratlösung, in die schrittweise mehr und mehr Natriumchlorid als Verunreinigung zugegeben wird. Die Betriebsparameter der Versuche wurden dabei konstant gehalten und nicht an die sich aufgrund der dritten Komponente ändernden Lösungsbedingungen angepasst. Die Verunreinigung der Ausgangslösung wurde von

sehr geringen Massenanteilen an Natriumchlorid $x_{\text{NaCl}} < 0,1\%$ bis auf Massenanteile von $x_{\text{NaCl}} \sim 16\%$ erhöht. Dabei ist zu beachten, dass man bei der angestrebten Kristallisationstemperatur nicht das Gebiet der Kaliumnitrat-Kristallisation verlässt und Kaliumchlorid gezielt auskristallisiert. In Bild 5.20 sind die einzelnen Versuche in das Jänecke Diagramm des Stoffsystems eingetragen. Ebenfalls zu sehen sind die Gleichgewichtslinien für die Temperaturen von 130°C und 50°C . Diese beiden Temperaturen entsprechen zum einen der Eintrittstemperatur $\vartheta_{\text{ein}} = 130^\circ\text{C}$ der Eduktlösung in den Flash-Kristallisator, zum anderen der Kristallisationstemperatur $\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$ im Kristallisator. Geht man davon aus, dass die gebildeten Tropfen nahezu unmittelbar nach dem Verlassen der Düse auf Kristallisationstemperatur abgekühlt sind, wie die Simulation der Tropfentemperatur (**Kapitel 6.2**) und der Messung der Temperaturverteilung im Kristallisator (**Kapitel 5.2**) gezeigt haben, kann die Keimbildung aufgrund der vorhandenen Induktionszeiten erst nach Erreichen der Kristallisator-Temperatur einsetzen. Demnach dürfte in keinem Falle Kaliumchlorid oder Natriumchlorid gebildet werden. Auch nicht bei den Versuchen, bei denen die Linie $\overline{\text{AP1}}$ oder $\overline{\text{BP1}}$ bei der Eintrittstemperatur bereits überschritten wird.

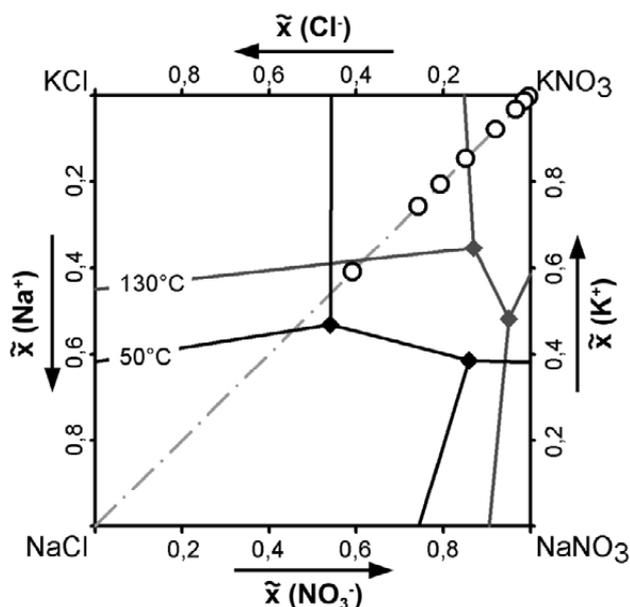


Bild 5.20: Ausgangsverunreinigungen der Mutterlauge für die Untersuchung der Reinheit geflashter Kaliumnitratpartikel

Es zeigt sich in Bild 5.21, dass mit zunehmender Anfangskonzentration der Lösung die Verunreinigung der erhaltenen Kaliumnitratkristalle zunimmt. Dargestellt ist die im Kristallisat bestimmte Menge an Natriumchlorid pro Gesamtmenge an vorhandenem Feststoff (Ordinate) über der in der Mutterlauge theoretisch vorhandenen Menge (Abszisse). Die gemessene Natriumchlorid-Konzentration in der Mutterlauge liegt nahezu exakt auf der Diagonale $\text{NaCl} - \text{KNO}_3$ im Diagramm. Das Kristallisat wurde nach der Fest-Flüssig Trennung auf einer Saugnutsche von der Mutterlauge getrennt. Das erhal-

tene Pulver wurde in zwei Fraktionen aufgeteilt. Eine Probe mit Isopropanol die zweite Probe mit Wasser gewaschen. Es zeigt sich, dass die Kristalle die nur mit Isopropanol gewaschen wurden, einen höheren Anteil an Natriumchlorid besitzen, als welche die mit Wasser gewaschen wurden. Der Grad der Verunreinigung nimmt mit steigender Konzentration in der Eduktlösung zu. Es wird also, entsprechend der vorhandenen Anzahl an Fremdionen, das Produkt (Kristallinat) verunreinigt.

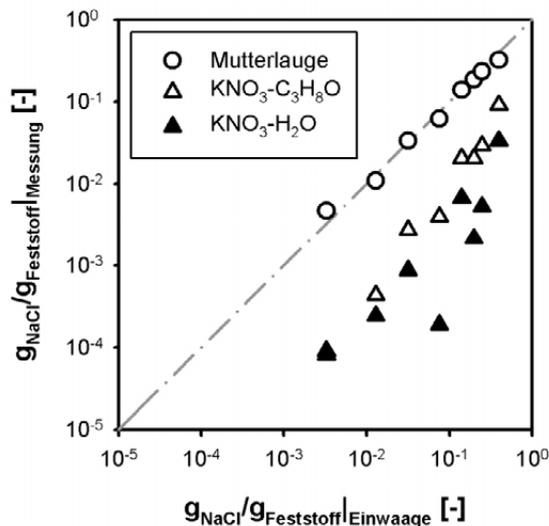


Bild 5.21: Verunreinigung im Kristallinat als Funktion der Verunreinigung in der Mutterlösung bei Beginn der Kristallisation (Waschmittel C_3H_8O = Isopropanol, H_2O = Wasser)

Um einen Vergleich zu erhalten, wie stark bei gleicher Eduktverunreinigung ein Kristallinat in einem herkömmlichen Prozess verunreinigt würde, sind Experimente an dem am Institut vorhandenen Laborkristallisator (**Anhang A.2**) durchgeführt worden. Dabei wurde die verunreinigte Lösung angeimpft und mittels einer progressiven Abkühlkurve, die aus den Daten für eine entsprechende reine Kaliumnitratlösung gewonnen wurde, abgekühlt. Der Kristallisator wurde bevor das Abkühlprogramm initiiert worden ist, mit einer ausreichenden Menge an Impfkristallen bestückt. So wurde der Aufbau von hohen Übersättigungen während des Kristallisationsvorganges vermieden. Die Probenaufbereitung erfolgte analog zu den Proben aus der Flash-Kristallisation. Wie der in Bild 5.22 dargestellte Vergleich der Ergebnisse zeigt, gibt es keinen erkennbaren Vorteil, für das eine oder andere Verfahren in Bezug auf die Reinheit des kristallinen Produktes.

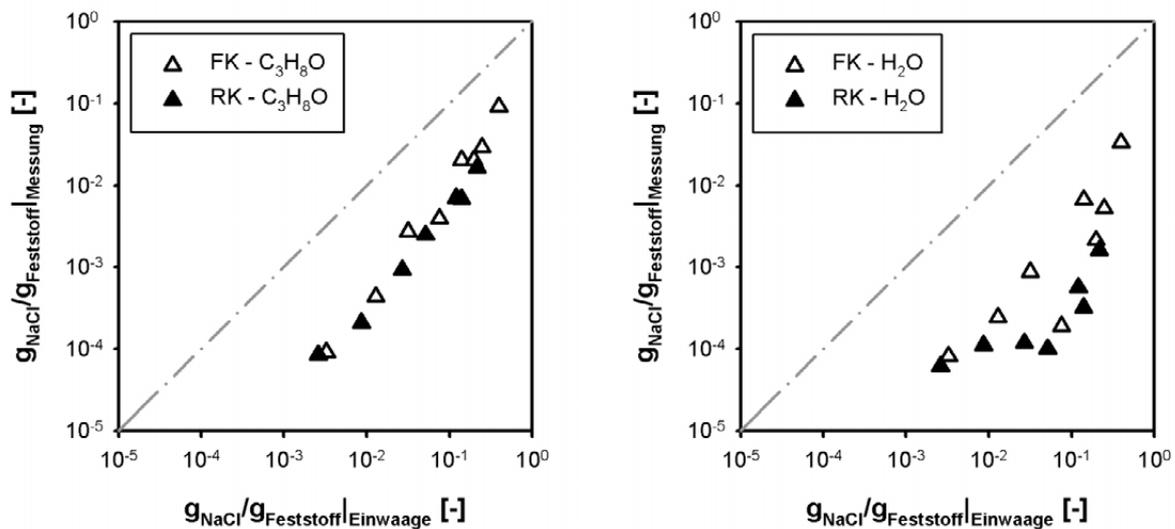


Bild 5.22: Vergleich des im Feststoff enthaltenen Natriumchloridanteils zwischen Flash-Kristallisation (FK) und Leitrohrkristallisator (RK); die Proben werden nach der Fest-Flüssig Trennung mit Isopropanol (links) oder mit Wasser (rechts) gewaschen

Die Kristalle aus dem Laborkristallisator weisen trotz ihrer wesentlich geringeren Wachstumsgeschwindigkeit, die bei ihrer Bildung aufgetreten ist, eine annähernd gleiche Verunreinigung auf, wie die aus der Flash-Kristallisation. Die Tatsache, dass die aus dem Rührkessel stammenden Kristalle aufgrund der großen Partikelgröße vermehrt Mutterlauge eingeschlossen haben [MIK02], kann bei einer mittleren gemessenen Partikelgröße von $x_{50,3} \sim 200\text{-}300\mu\text{m}$ weitestgehend ausgeschlossen werden. Beim Stoffsystem Kaliumnitrat - Natriumchlorid können mit der neuen Methode der Flash-Kristallisation genau so reine Kristalle erzeugt werden, wie mit den bisher angewandten Kristallisationsmethoden. Es zeigte sich in keiner Weise, dass die aus der Flash-Kristallisation stammenden Kristalle aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeiten mehr verunreinigt sind, als die aus der herkömmlichen langsamen Kristallisation.

Entscheidend für die technische Verwendung der Flash-Kristallisation ist aber auch, wie gut sich, von der im Verhältnis zur Grobkornkristallisation großen spezifischen Kristallobersfläche, die anhaftenden Verunreinigungen abwaschen lassen. In Bild 5.23 ist dargestellt, wie sich die Reinheit der Kaliumnitratkristalle mit zunehmender Waschmittelmenge verhält.

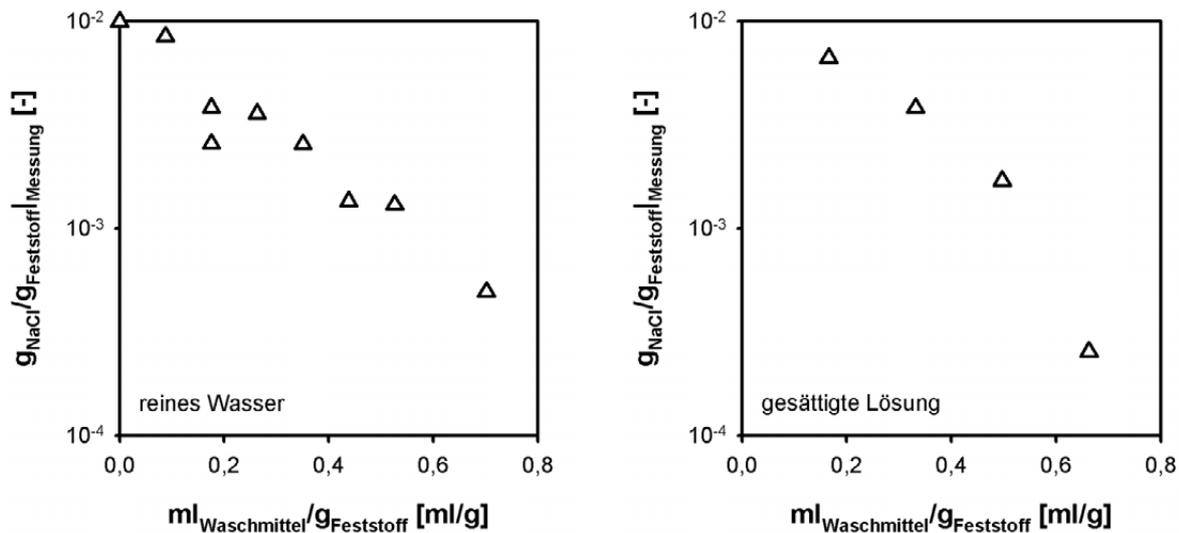


Bild 5.23: Verunreinigung der Kaliumnitratkristalle als Funktion der verwendeten Menge an Waschflüssigkeit

Es zeigt sich, dass mit vermehrtem Einsatz von Waschwasser (VE-Wasser) die Kristalle immer weniger Verunreinigung (NaCl) beinhalten. Ein Waschwasseranteil von etwa $0,8 ml/g_{produkt}$ ergab eine Chloridionenkonzentration im Kaliumnitrat, die unterhalb der Nachweisgrenze der angewandten Bestimmungsmethode lag. Dabei muss jedoch ein Optimum zwischen eingesetztem Waschwasser und Reinheit gefunden werden, denn aufgrund der hohen Löslichkeit von Kaliumnitrat in Wasser ist nur ein begrenzter Anteil an Waschwasser möglich. So löst sich 1g Kaliumnitrat bei Raumtemperatur in ca. 4,2ml reinem Wasser, bei $50^\circ C$ löst sich bereits 1g Kaliumnitrat in 2,2ml Wasser vollständig auf. Daher wurde untersucht, wie sich eine reine gesättigte Kaliumnitratlösung zur Reinigung der Kristalle eignet. Es zeigt sich, dass identische Reinheitsgrade erreicht werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Verunreinigungen lediglich an der Oberfläche der Kristalle anhaften oder in Form von Mutterlaugeeinschlüssen in den zwischen den Kristallen gebildeten Zwickeln vorliegen. Diese Zwickel sind aber nicht verschlossen, dadurch kann das eingesetzte Waschmittel die Zwickelflüssigkeit verdrängen und die Reinheit des Produktes erheblich steigern.

5.1.8 Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes

Da das Filtermedium bei der Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes eine entscheidende Rolle spielt, wurden zuerst die reinen Filtermedienwiderstände bestimmt, die sich bei der Verwendung von Wasser ergeben. Die Filtertuchwiderstände werden entsprechend der zunehmenden Porengröße der einzelnen Tücher kleiner. Für die Versuche wurden übliche, im Labor eingesetzten Filterpapiere verwendet.

Für die Versuche wurden im Folgenden:

- **Schwarzband** **Porengröße ca. 12 - 25 μm**
- **Rotband** **Porengröße ca. 8 μm**
- **Weißband** **Porengröße ca. 4 - 12 μm**
- **Blauband** **Porengröße ca. 2 μm**

Filterpapiere verwendet. In Bild 5.24 sind die für die Filtermedien experimentell bestimmten Widerstände dargestellt.

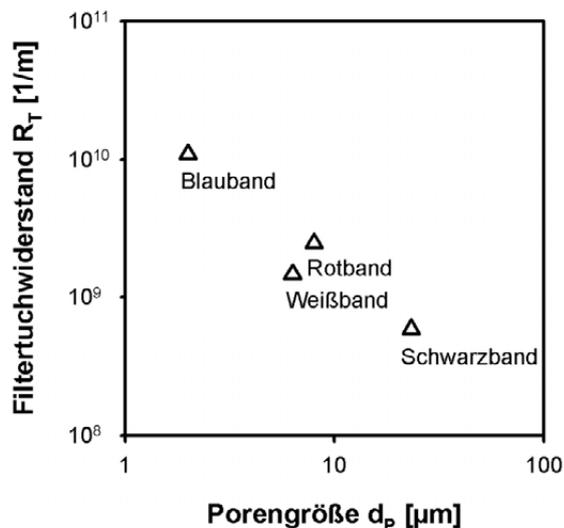


Bild 5.24: Filtermediumwiderstände für verschiedene Filterpapiere; gemessen mit destilliertem Wasser und einem konstanten Vordruck von 0,5bar

Laut *VDI Richtlinie 2762* soll der Filtertuchwiderstand deutlich geringer als der Filterkuchenwiderstand sein. Es zeigte sich aber bei der Durchführung der einzelnen Versuche, dass bei der Verwendung der Rotband-, Weißband- und Schwarzbandfilter die Filtration so schnell abläuft, dass eine sinnvolle Auswertung nicht möglich ist. Die Bestimmung der Filterkuchenwiderstände wurde deshalb mit dem Blaubandfilterpapier vorgenommen, obwohl dabei der Filtertuchwiderstand einen erheblichen Beitrag zum Gesamtwiderstand liefert.

Für die aus der Flash-Kristallisation erhaltenen Kristalle wurden die in Bild 5.25 gezeigten Messergebnisse, zur Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes verwendet. Es sind dabei der Kehrwert der zeitlichen Änderung des Volumens des Filtrates auf der Ordinate und das ausgeströmte Filtratvolumen auf der Abszisse aufgetragen.

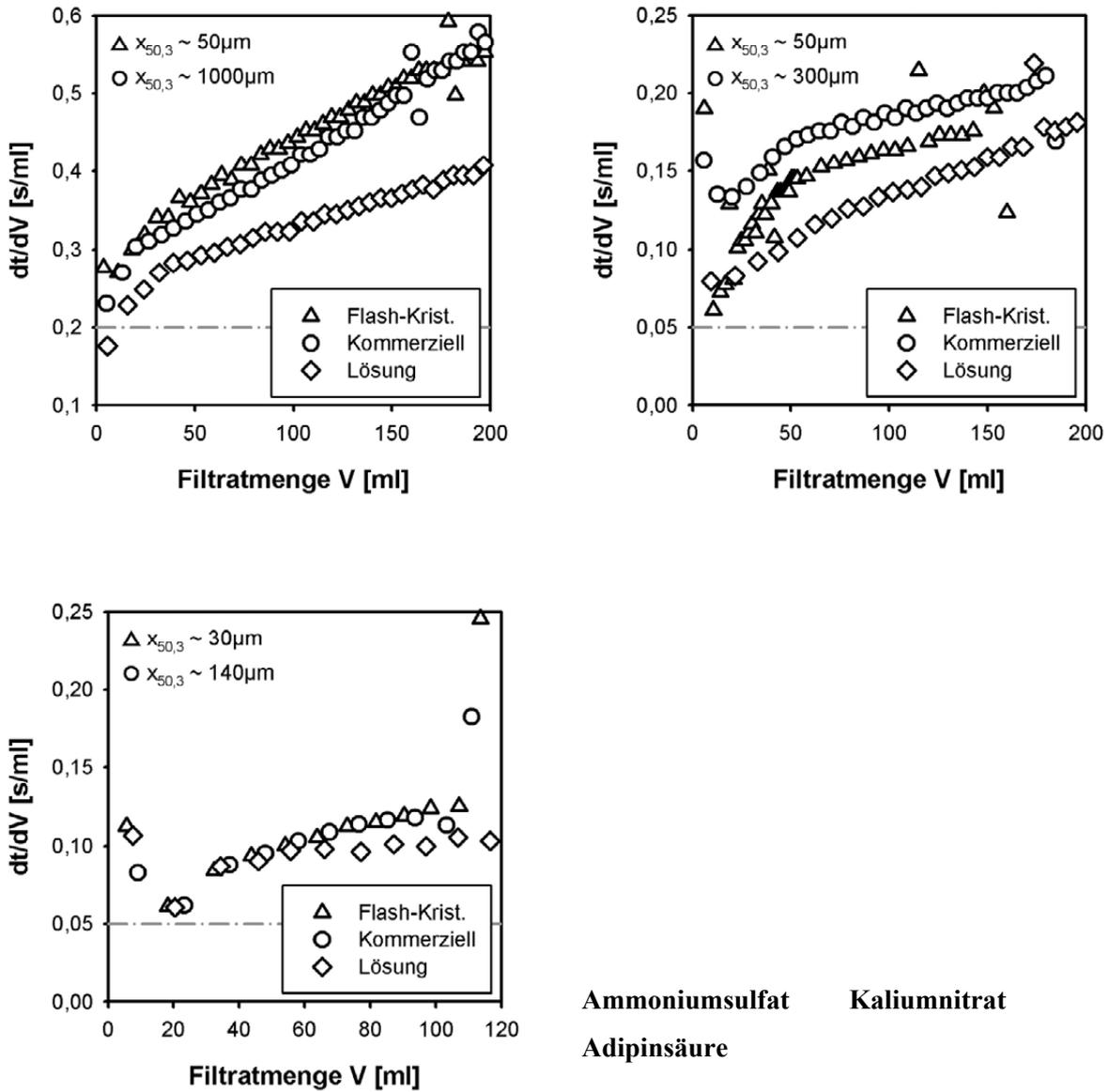


Bild 5.25: Messungen zur Bestimmung des Filterkuchenwiderstands für die drei Stoffsysteme Ammoniumsulfat Adipinsäure und Kaliumnitrat, bei einem Differenzdruck von 0,5bar; die grau eingezeichnete Linie gibt den für die Bestimmung notwendigen Filtertuchanteil wieder

Es zeigt sich bei der Auswertung des Filterkuchenwiderstandes, dass er für alle drei Stoffsysteme, für den auf die Kuchenhöhen bezogenen Widerstand, im Bereich von $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^{-2}$ liegt.

Ammoniumsulfat: $\alpha_H = 9 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$; Kuchenhöhe $\sim 15 \text{ mm}$; Restfeuchte $\sim 8\%$

Kaliumnitrat: $\alpha_H = 7 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$; Kuchenhöhe $\sim 20 \text{ mm}$; Restfeuchte $\sim 15\%$

Adipinsäure: $\alpha_H = 4 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$; Kuchenhöhe $\sim 50 \text{ mm}$; Restfeuchte $\sim 50\%$

Suspensionen, deren Filterkuchenwiderstände im Bereich von 10^{11} - 10^{12} m⁻² liegen, werden als sehr gut von der Mutterlauge abtrennbar angesehen. Es ist somit nach einer Flash-Kristallisation nicht damit zu rechnen, dass aufgrund der kleinen Kristalle die Suspension nur mit einem erhöhten technischen und somit finanziellen Aufwand in einer Fest-Flüssig Trennstufe abgetrennt werden kann. Dies zeigt auch ein Vergleich mit den Filterkuchenwiderständen der kommerziellen Produkte. Diese zeigen, obwohl sie eine wesentlich gröbere Partikelgrößenverteilung besitzen, kaum bessere Filtrationseigenschaften. Bei den kommerziellen Produkten ist jedoch die verbleibende Restfeuchte meistens etwas niedriger als bei den geflashten Kristallen. Für den Flash-Kristallisationsprozess bedeutet dies einen erhöhten Aufwand in der Trocknung. Die höhere Restfeuchte kann sich bei der Herstellung der Agglomerate jedoch als vorteilhaft erweisen, da dort die Mutterlösung als Bindemittel benötigt wird.

5.1.9 Agglomeration

Die von *Gottlieb* [GOT02] durchgeführten Versuche zeigen die generelle Machbarkeit der Agglomeration für geflashtes Kristallinat. Da zum Zeitpunkt dieser Versuche noch keine funktionierende Flash-Kristallisationsanlage zur Verfügung stand wurden verschiedene Siebfractionen von Ammoniumsulfat und Adipinsäure verwendet, die durch Mahlung aus kommerziellem Produkt hergestellt wurden. Aus Bild 5.26 können die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen für die beiden Stoffsysteme entnommen werden.

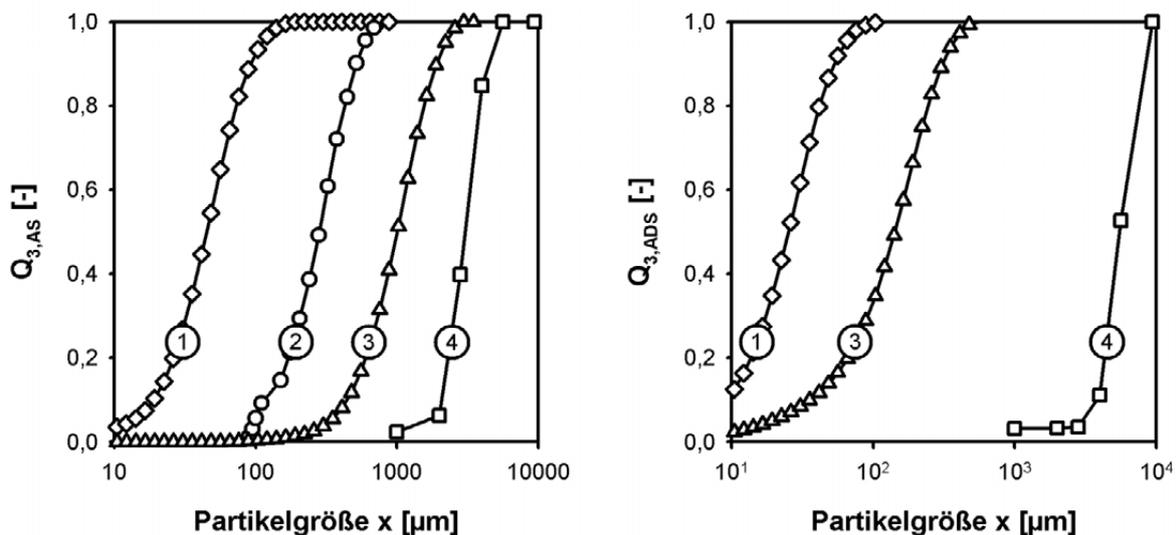


Bild 5.26: Unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen der eingesetzten Stoffsysteme Ammoniumsulfat (links) und Adipinsäure (rechts); 1: Flash-Kristallinat; 2: gemahlene Produkt; 3: kommerzielles Produkt; 4: hergestellte Agglomerate

Es zeigt sich deutlich, dass mit den erzeugten Granalien (Bild 5.27) völlig neue Produkte geschaffen werden können, die große Vorteile gegenüber den bisherigen kommerziell erhältlichen Produkten haben.

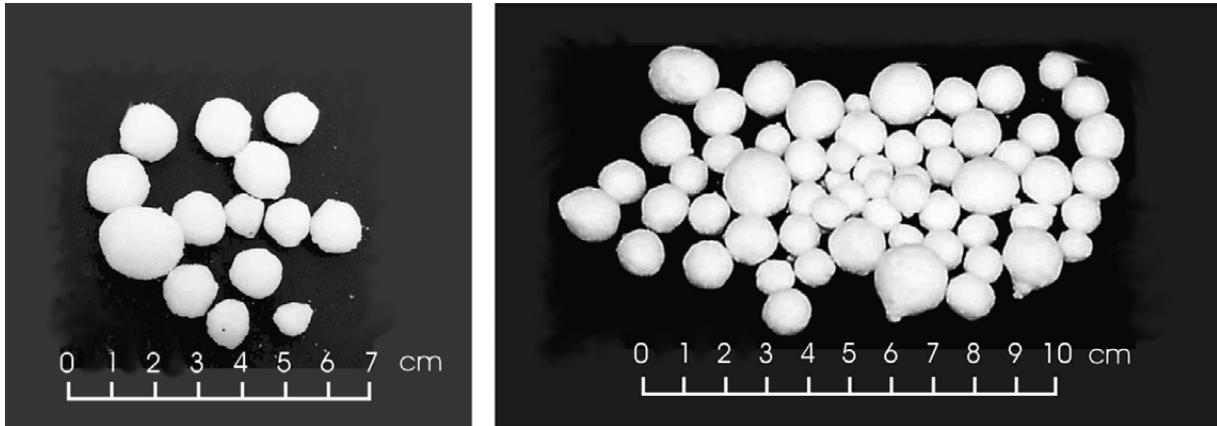


Bild 5.27: Aus der Agglomeration erhaltene Granalien von Ammoniumsulfat (links, Fraktion 2) und Adipinsäure (rechts, Fraktion 3)

Die Festigkeit der einzelnen Agglomerate wurde auf einer Universalprüfmaschine (Frank 81816) untersucht. Es zeigte sich dabei, dass die Festigkeit der Agglomerate mit Zugabe von gesättigter Lösung während des Agglomerationsvorganges stark verbessert werden kann. So wurden Bruchfestigkeiten für die Agglomerate im Bereich von $F_B = 40\text{N}$ ($F_{B,\text{max}} = 75\text{N}$) erreicht. Man erhält schließlich am Ende des Flash-Kristallisations Prozesses ein Produkt beliebiger Größe mit besten Fließeigenschaften, das staubarm und lagerstabil ist.

5.1.10 Fazit

Mit der im Labor aufgebauten, diskontinuierlich arbeitenden Versuchsanlage konnten grundlegende Erkenntnisse über die Einflüsse von Betriebsparameter, Düsengeometrie, Verunreinigungen, Filterwiderstände, usw. auf die Produktqualität gewonnen werden. Es zeigte sich, dass bei der Verwendung von Hohlkegeldüsen der Einfluss der Übersättigung auf die resultierende Partikelgrößenverteilung sehr gering ist. Dies deutet letztendlich auf die Tatsache hin, dass der entscheidende Keimbildungsmechanismus bei der Flash-Kristallisation die Heterogene Keimbildung ist. Denn nur dort bleibt bei einer Erhöhung der Übersättigung die Partikelgröße annähernd konstant. Die anderen verwendeten Düsentypen zeigen hingegen einen deutlichen Einfluss der Übersättigung auf die Partikelgröße. Es kann daraus abgeleitet werden, dass die Tropfengröße bzw. Tropfengrößenverteilung einen entscheidenden Einfluss auf den gesamten Kristallisationsprozess hat.

Die mittleren Partikelgrößen, die bei den primären Stoffsystemen in der Laboranlage erreicht werden, liegen alle im Bereich von $20\text{-}60\mu\text{m}$. Die maximalen Übersättigungen

können zwischen $S = 1,35$ (Ammoniumsulfat) und $S = 9$ (Adipinsäure) variieren. Bei allen getesteten Stoffsystemen musste eine Übersättigung von $S > 1,05$ gewählt werden, damit sich Kristallisat bildet. Der Variation von Betriebsparametern sind häufig technologische Grenzen gesetzt. Zu hohe Kristallisationstemperaturen und Dampfanteile führen zu sehr hohen Eintrittstemperaturen, die mit der vorhandenen Versuchsanlage nicht realisiert werden können aber auch ökonomisch unsinnig sind. Niedrige Kristallisationstemperaturen führen innerhalb des Kristallisators zu sehr niedrigen Drücken. Es genügen dann kleine Druckschwankungen im Vakuumsystem, damit die Kristallisationstemperatur stark instationär wird.

Die hohe Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle bei der Flash-Kristallisation hat keinen Einfluss auf den Einbau von Verunreinigungen in das Kristallisat. So konnte am Beispiel von Kaliumnitrat nachgewiesen werden, dass die Verunreinigung von Flash-Kristallisat nicht größer ist als bei konventionell hergestellten Kristallen. Ein Großteil der vorhandenen Verunreinigungen des Flash-Kristallisats konnte durch Waschen mit geringem Waschmittelanteil entfernt werden.

In den der Flash-Kristallisation nachfolgenden Prozessschritten steht der Weiterverarbeitung des geflashten Pulvers nichts im Wege. Der sehr geringe Filterkuchenwiderstand der Proben ermöglicht die Fest-Flüssig Trennung auf denselben Apparaten wie bei der herkömmlichen Grobkornkristallisation. Mit kristallinen Pulvern, die eine wesentliche größer Partikelgröße besitzen als Flash-Kristallisat, konnten bei der richtigen Wahl von Restfeuchte und Zugabe von Bindemittel, in Form von gesättigter Lösung, feste, kugelförmige Agglomerate als Produktmuster erzeugt werden.

5.2 Pilotanlage

Da die Pilotanlage komplett neu errichtet worden ist, wurde sie im Rahmen einer Wasserfahrt in Betrieb genommen. Während dieser Inbetriebnahme wurden vorhandene Mängel beseitigt und erste wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt. So wurden der Düsenspray und die Gegebenheiten (Druck und Temperatur) im Inneren des Kristallisator genauer betrachtet. Als Stoffsystem für die Kristallisationsexperimente wurde Kaliumnitrat-Wasser gewählt. Dieses Stoffsystem zeichnet sich besonders durch seine optimalen Ergebnisse in der Laboranlage und dem breiten Betriebsfenster (**Kapitel 3.2**) aus.

5.2.1 Untersuchung des Sprühstrahles

Bei den Untersuchungen in der diskontinuierlichen Laboranlage konnte gezeigt werden, dass die Geometrie der Düse einen großen Einfluss auf die resultierende Partikelgrößenverteilung besitzt. Jedoch zeigt sich auch, dass bei den verwendeten Hohlkegeldüsen unabhängig vom angegebenen Öffnungswinkel α_D die gleiche Partikelgröße

erzielt wurde. Aus der Modellbildung (**Kapitel 6.2**) geht hervor, dass die überhitzte Lösung nach dem Austritt aus der Düse, oder auch schon teilweise innerhalb der Düse, verdampft. Die sich bildende Zweiphasenströmung verhält sich dann sehr abweichend im Vergleich zu einer einphasigen Strömung.

Zur Bestimmung des Einflusses der Eintrittstemperatur ϑ_{ein} und des Kristallisatordrucks p_{krist} auf die Form des Düsensprays, wurde der Spray während des Eindüsen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (Kodak Motion Corder Analyzer, Series SR 1000 Bilder/s) gefilmt und daraus den Öffnungswinkel α_D bestimmt. Die Bestimmung erfolgte bei verschiedenen Eintrittstemperaturen und Kristallisatordrücken mit VE-Wasser.

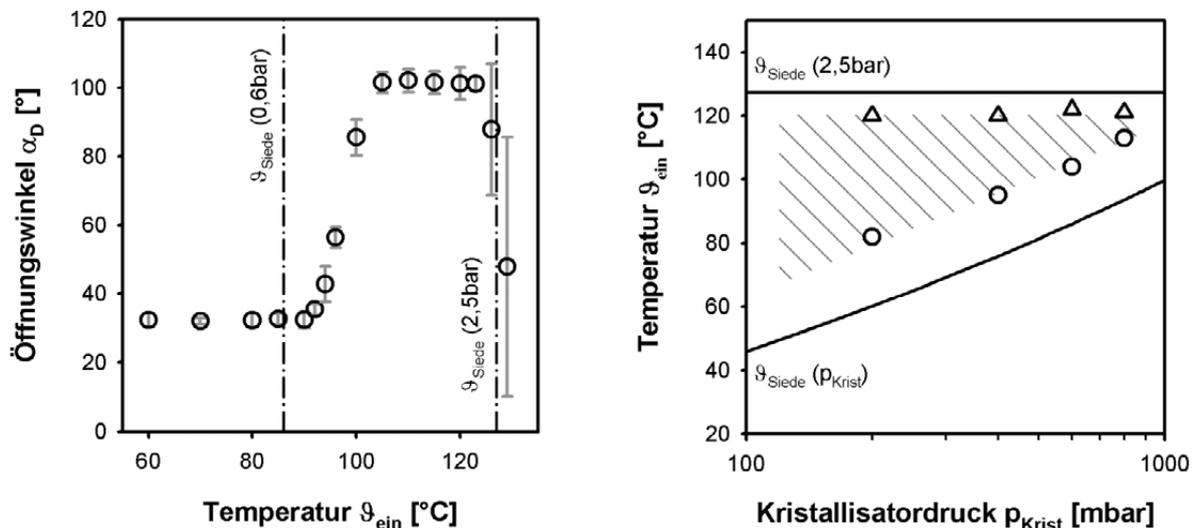


Bild 5.28: links: Öffnungswinkel als Funktion der Eintrittstemperatur von VE-Wasser bei variabler Eintrittstemperatur und einem konstanten Kristallisatordruck von 600mbar
rechts: Eintrittstemperatur vs. Kristallisatordruck; die runden Symbole markieren die minimale, die dreieckigen die maximale Eintrittstemperatur bei einem gegebenen Kristallisatordruck, damit ein konstanter Öffnungswinkel vorherrscht

Es zeigt sich aus den Ergebnissen in Bild 5.28, dass mit Erreichen der Siedetemperatur (bei p_{krist}) der eingedüsten Lösung, der Öffnungswinkel des Düsensprays sprunghaft ansteigt. Erhöht man die Temperatur weiter, so erreicht man einen Bereich, in dem der Öffnungswinkel konstant bleibt. Wird die Temperatur weiter erhöht, überschreitet die Temperatur im Zulauf der Düse den Siedepunkt und es kommt aufgrund des sich bildenden Lösemitteldampfes zu einer stark pulsierenden Strömung. Dieser Zustand muss beim Betrieb der Anlage mit Feststoff unbedingt vermieden werden, da es sonst zu einer Feststoffbildung vor der Düse kommt und die Rohrleitungen zugesetzt werden und der kontinuierliche Prozess zum Erliegen kommt.

Für den Betrieb der Flash-Kristallisation sollte man sich im Bereich des konstanten Öffnungswinkels bewegen, damit man vergleichbare Ergebnisse bekommt. Für Wasser stellt dies der grau straffierte Bereich in Bild 5.28 (rechts) dar. Da sich die Dampfdrücke von VE-Wasser und wässriger Kaliumnitratlösung nicht gravierend unterscheiden, können diese Erkenntnisse aus Bild 5.28 auch auf das Modellstoffsystem Kaliumnitrat-Wasser angewendet werden.

Auslöser für das Aufweiten des Düsenstrahls ist der sich bildende Lösemitteldampf im Spray. Teilweise bildet sich je nach Tropfengröße im Inneren der Tropfen eine Dampfphase, die zum Zerplatzen der Tropfen führt [BRO62] [MIY81] [OWE91] [PET94]. Dabei werden die sich bildenden Tropfenfragmente in beliebige Raumrichtungen beschleunigt. So weitet sich der Strahl immer weiter auf, je mehr Tropfen zerplatzen. Ab einer gewissen Eintrittstemperatur zerplatzen fast alle gebildeten Tropfen und der Strahl kann sich trotz steigender Eintrittstemperaturen nicht weiter aufweiten. Noch höhere Eintrittstemperaturen führen dann zur Bildung einer gasförmigen Phase im Wärmetauscher. Dies führt unweigerlich zu einer starken Pulsation des Sprays.

In Bild 5.29 sind exemplarisch einzelne Stadien der Strahlaufweitung fotografiert. Man erkennt deutlich, wie sich der Düsenstrahl mit zunehmender Eintrittstemperatur aufweitet. Ebenso ist zu erkennen wie die sich bildenden Tröpfchen immer kleiner werden, bis sie bei 123°C nur noch als diffuser Nebel erkennbar sind.

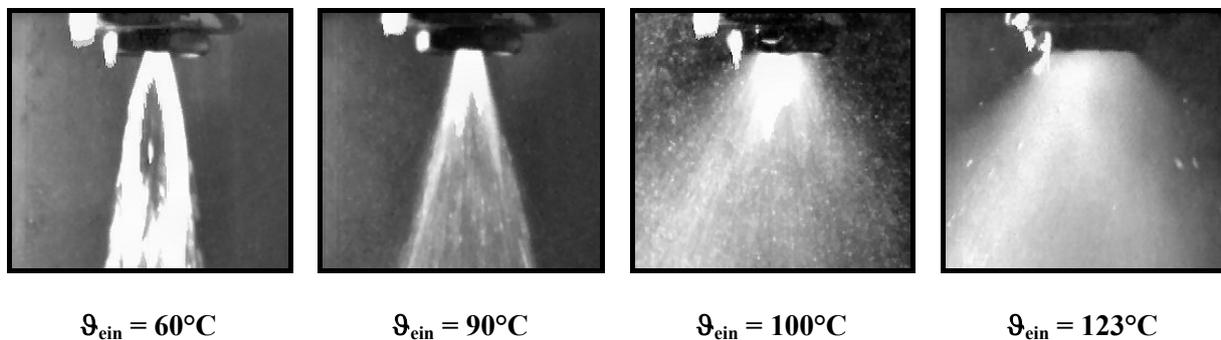


Bild 5.29: Aufnahmen eines Sprühstrahls aus Wasser kurz nach dem Düsenaustritt bei einem Kristallisationsdruck von 600mbar, die entsprechenden Eintrittstemperaturen sind unterhalb der Bilder vermerkt

Bei der Betrachtung der Filmaufnahmen kann neben der Aufweitung des Sprays die Bildung eines feinen Nebels beobachtet werden, der mit dem nach oben strömenden Brüden mitgerissen wird. Gerade bei den hohen Eintrittstemperaturen tritt dieser Effekt verstärkt in Erscheinung. Eine Bestimmung der Tropfengrößenverteilung wäre hier für die Interpretation aller experimentellen Ergebnisse wünschenswert. Es stellte sich aber bei der Diskussion mit den Düsenherstellern und Fachleuten der speziellen Messverfahren heraus, dass eine solche Messung nur mit großem Aufwand realisierbar ist. Sie konnte deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

5.2.2 Messung der Druck- und Temperaturfelder im Kristallisator

Aus der Modellbildung und Simulation des Einzeltropfens ergibt sich (**Kapitel 6.2**), dass die Tropfen bereits nach sehr kurzen Verweilzeiten auf die Kristallisatortemperatur abgekühlt sein müssten. Ist dies wirklich der Fall, so dürften innerhalb des Kristallisators schon bei geringen Abständen zur Düse keine merklichen Druck- und Temperaturgradienten zu messen sein. Um dies zu prüfen, wurden in die Wand des Kristallisators 10 Anschweißstutzen eingebaut. Mit Hilfe der Anschweißstutzen können die Temperatur- und Druckmesssonden an verschiedenen Koordinaten im Kristallisator positioniert werden. Aus Bild 5.30 sind die exakten Positionen der vertikalen Zugänge in den Kristallisator zu entnehmen.

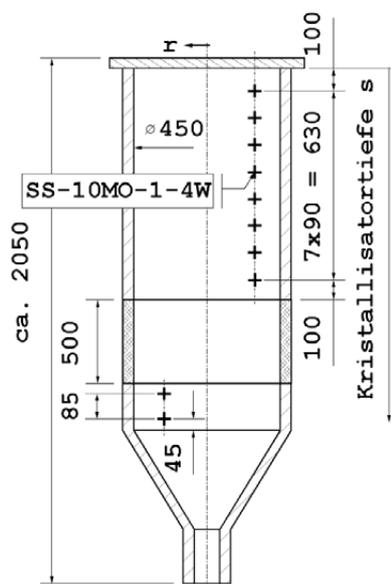


Bild 5.30: Positionen der Anschweißnippel für die Druck- und Temperaturmessung im Inneren des Kristallisator

Die Drücke und Temperaturen wurden jeweils an drei verschiedenen horizontalen Positionen ($r_1 = 0\text{mm}$ „Zentrum“, $r_2 = 112,5\text{mm}$ „Mitte“ und $r_3 = 220\text{mm}$ „Wand“) an den 10 vertikalen Positionen gemessen. Es zeigt sich, sowohl bei den Druckmessungen (Bild 5.31) als auch bei den Temperaturmessungen (Bild 5.32), dass sich keine, mit den verwendeten Messwertaufnehmern, messbaren Gradienten im Kristallisator ausbilden. Es ergab sich an allen Positionen im Kristallisator der gleiche Druck. Die Schwankungen von Messung zu Messung liegen im Bereich von $\Delta p \leq 5\text{mbar}$ und können somit vernachlässigt werden. Die Auflösung der Messung reicht jedoch nicht aus um die genauen Verhältnisse im düsen nahen Bereich des Sprays zu untersuchen. Dort kann es lokal zur Ausbildung von größeren Druckgradienten kommen.

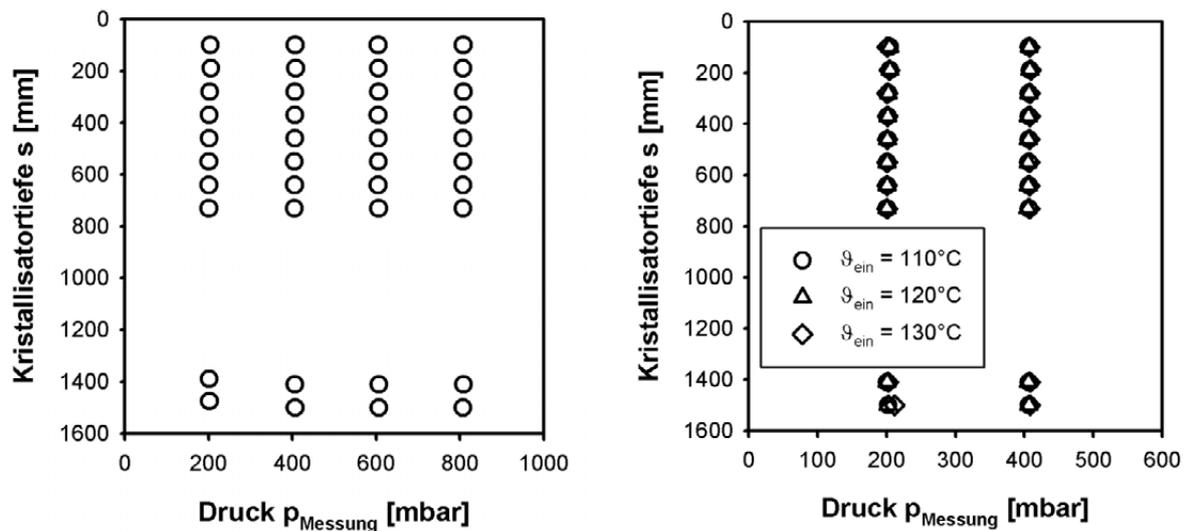


Bild 5.31: Messung des Druckes im Kristallisator bei verschiedenen, Kristallisatordrücken (links) und Eintrittstemperaturen (rechts)

Bei der Messung der Temperaturverteilung (Bild 5.32) bei verschiedenen Kristallisatordrücken zeigt sich, dass mit höher werdendem Druck, die gemessene Temperatur im Kristallisator von der berechneten, theoretischen Gleichgewichtstemperatur mehr und mehr abweicht. Grund hierfür ist der immer größer werdende Verlustwärmestrom über die Kristallisatorwand. Da die Kristallisatorwand nicht isoliert ist, wird der Wärmeverlust mit zunehmender Innentemperatur größer und somit nimmt die Abweichung der Kristallisator-temperatur vom thermodynamischen Gleichgewicht zu. Bei einem Kristallisator-Druck von weniger als 200mbar spielt dieser Effekt jedoch keine Rolle mehr, da dann die Differenz zwischen der Kristallisator-temperatur und Umgebung zu gering ist. Den gleichen Sachverhalt spiegelt auch die Messung der Temperatur an verschiedenen Positionen des Radius wieder. Bei einem Kristallisator-Druck von 600mbar ist deutlich zu erkennen, dass die Temperatur im Kern am höchsten ist und dann nach außen hin immer geringer wird. Die an der höchsten Position gemessene Temperatur, direkt an der Wand ist dabei deutlich geringer, als die tieferen Positionen. Diese Temperaturmessstelle wird nicht vom Flüssigkeitsspray benetzt. Es bildet sich somit kein kontinuierlicher Flüssigkeitsfilm, der die Wand an dieser Stelle heizt. Diese Stelle kühlt somit wesentlich stärker ab, als alle anderen Messpositionen.

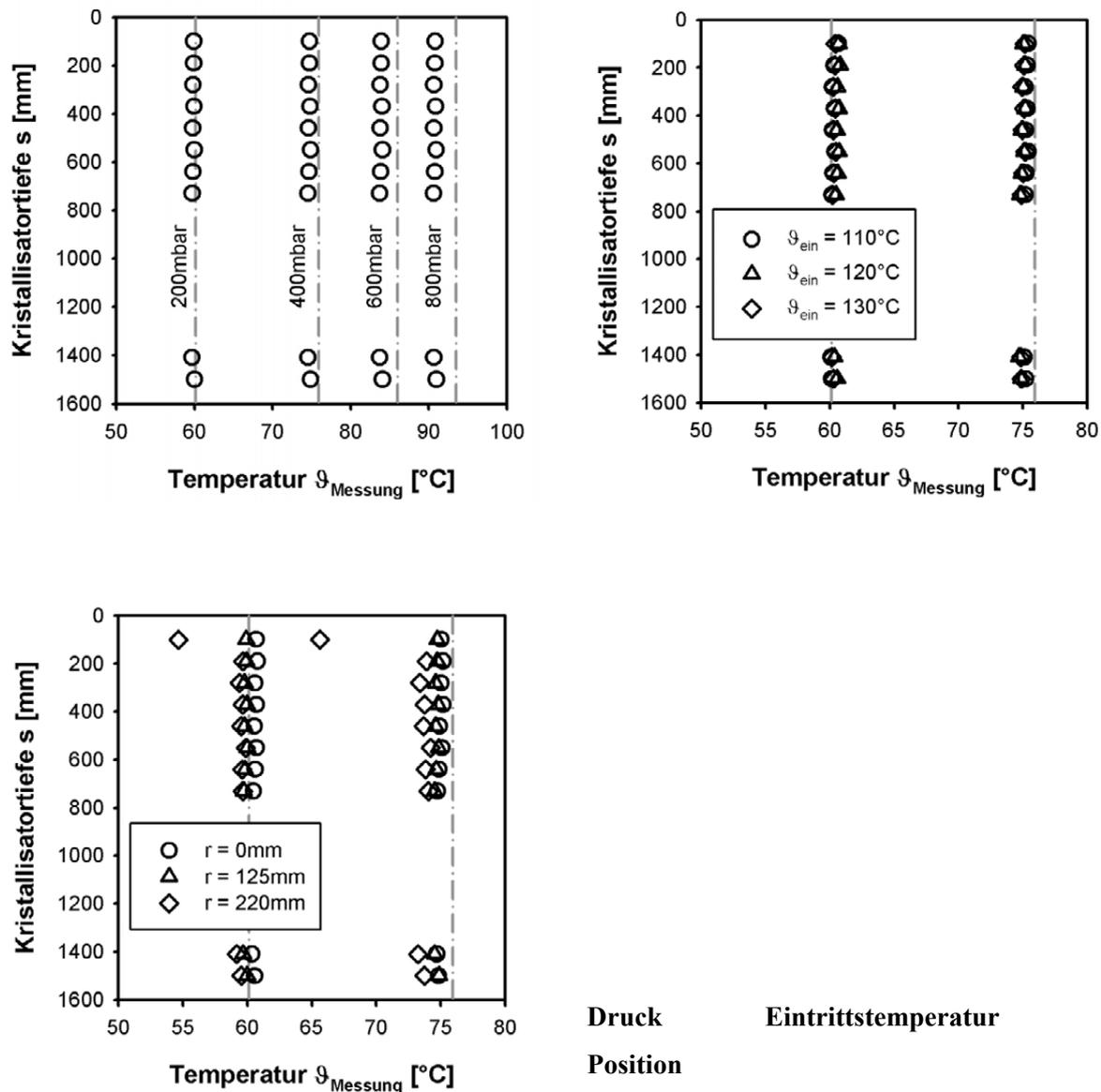


Bild 5.32: Im Kristallisator gemessene Temperaturen bei verschiedenen Versuchsbedingungen; die grauen Strichpunktlinien geben die zum vorgegebenen Druck gehörigen Gleichgewichtstemperatur

Betrachtet man sowohl die Druckverteilung als auch die Temperaturverteilung im Kristallisator, so kann davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Tropfen wie voraus gesagt, schon sehr kurz nach dem Verlassen der Düse ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand zwischen der Gas- und Flüssigphase erreicht haben.

5.2.3 Anfahrverhalten und stationärer Betrieb der Versuchsanlage

Technische, kontinuierlich arbeitende Kristallisatoren besitzen häufig das Problem, dass es sehr lange dauert, bis sie einen stationären Betriebspunkt erreicht haben. Wäh-

rend des Betriebes genügen oft kleine Störungen, damit der ganze Prozess den stationären Betriebspunkt verlässt und für eine gewisse Zeitspanne oder sogar dauerhaft, einen instationären Betriebszustand annimmt. Grund für dieses instationäre Verhalten ist das Zusammenspiel zwischen Keimbildung, Wachstum, Abrieb, usw. sowie den meist sehr großen Verweilzeiten bei den herkömmlichen Kristallisationsverfahren. Vor allem die Kopplung von Keimbildung und Wachstum führt leicht dazu, dass bei ungenügender Kontrolle der Kristallisator einen instationären Betriebszustand annimmt.

Bei der Flash-Kristallisation sind Keimbildung und Wachstum entkoppelt. Die Keimbildung erfolgt aus der klaren Eduktlösung. Bei annähernd gleichen Eintrittsbedingungen, bilden sich auch immer die gleiche Anzahl an Keimen. Aus der Tatsache, dass die Keimbildung bei der Flash-Kristallisation nur durch die Eintrittsbedingungen der Eduktlösung beeinflusst wird, ergibt sich eine sehr stabile Betriebsweise. Die durch Abrieb im Sumpf gebildeten Keime sind im Vergleich zur Keimbildung in den Tropfen vernachlässigbar. Daraus ergibt sich, dass bereits nach wenigen Verweilzeiten, wie in Bild 5.33 dargestellt, die mittlere Partikelgröße der Produktsuspension annähernd konstant ist.

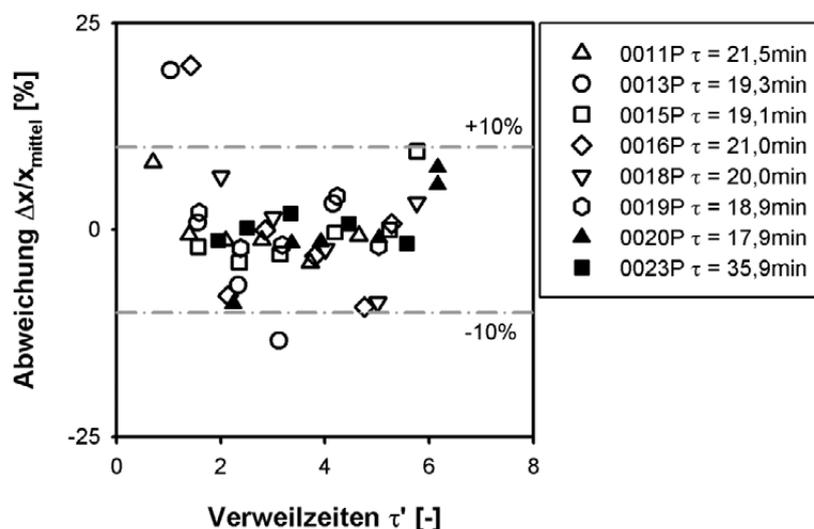


Bild 5.33: Prozentuale Abweichung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße vom zeitlichen Mittelwert als Funktion der Verweilzeiten

Die im Diagramm dargestellte Abweichung gibt an, wie stark sich die zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessene mittlere Partikelgröße von der zeitlich gemittelten entfernt hat. Schon nach weniger als zwei Vielfachen der Verweilzeit ist die Abweichung von der mittleren Partikelgrößen kleiner als 10% vom Mittelwert. Bei den im Diagramm dargestellten Versuchen beträgt die Verweilzeit $\tau \sim 20$ min., somit ergibt sich eine ungefähre Versuchsdauer der Experimente von 2 Stunden.

Die Verweilzeiten sind die Vielfachen, der aus dem Verhältnis von Sumpfvolumen zum Volumenstrom durch die Düse, gebildeten Verweilzeit. Die Verweilzeit liegt bei der Pilotanlage im Bereich von $\tau = 1000\text{s}$ bis $\tau = 1300\text{s}$. Dies bedeutet, dass bei einem Sumpfvolumen von 45l ein Massenstrom von ungefähr 3kg/s in den Kristallisator eintritt. Dabei wird der Anteil an abgedampftem Lösemittel vernachlässigt. Dieser macht je nach Versuch ca. 8-15% der gesamten in der Kristallisator eintretenden Masse aus. Würde dieser Anteil mit berücksichtigt, wird die Verweilzeit etwas kleiner. Die Verweilzeiten berechnen sich dabei nach Gleichung (5.1)

$$\tau' = \frac{t_{\text{Versuch}}}{\tau}, \quad \text{Verweilzeiten (5.1)}$$

wenn die Verweilzeit wie folgt definiert ist:

$$\tau = \frac{V_{\text{Sumpf}}}{\dot{V}_{\text{Düse}}}. \quad \text{Verweilzeit (5.2)}$$

Neben der Partikelgrößenverteilung spiegeln auch die während eines Versuches aufgezeichneten Betriebsparameter die sehr schnelle Anfahrphase und den schwingungsfreien Betrieb des Flash-Kristallisators wieder. So geht aus der beispielhaften Darstellung der Druck- und Temperaturverläufe in Bild 5.34 hervor, dass unmittelbar nach dem Beginn des Flashens die Messgrößen annähernd konstante Werte annehmen.

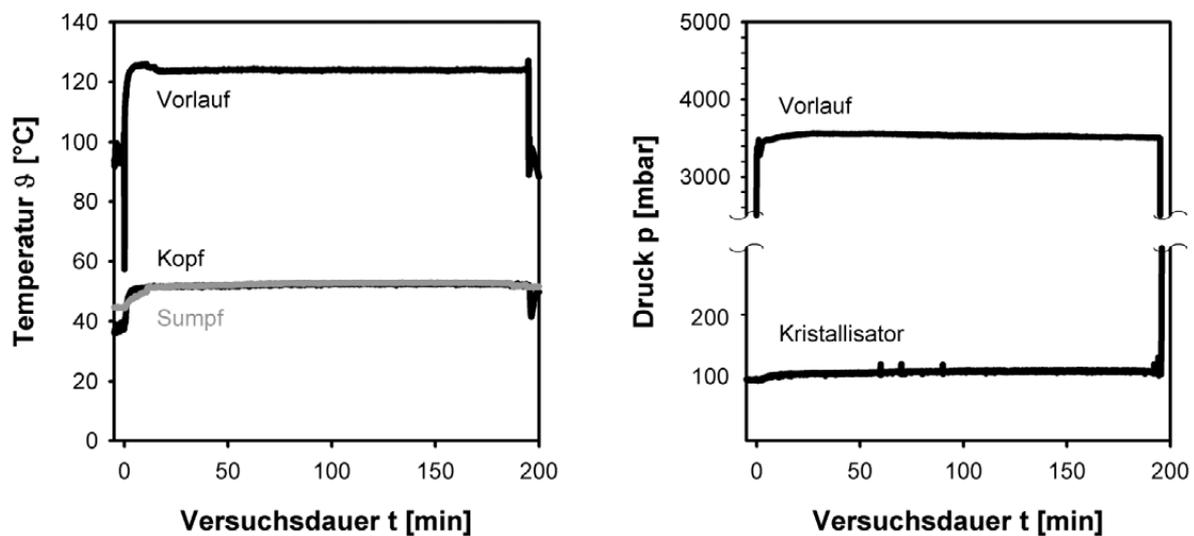


Bild 5.34: Typische Druck- und Temperaturverläufe bei einem Versuch in der Pilotanlage (0023P)

Deutlich zu erkennen ist, dass sich spätestens 20 Minuten nach Versuchsbeginn alle gemessenen Größen auf einem konstanten Niveau befinden. Selbst wenn während der

Versuchsdurchführung die Düse häufig geschlossen und wieder geöffnet wird, hat dies keinen negativen Einfluss auf die Produktqualität.

Dass bei der Flash-Kristallisation die notwendigen Zeiten bis zum stationären Betrieb sehr gering sind und während des Betriebes die mittlere Partikelgröße nahezu konstant ist, bestätigt die in **Kapitel 3.1** gemachten Annahmen, dass die einzelnen Mechanismen der Tropfenbildung, Keimbildung und Wachstum weitestgehend voneinander unabhängig ablaufen. Nur wenn sich diese Einzelschritte nicht gegenseitig beeinflussen, ist ein solches Verhalten zu erklären.

5.2.4 Einfluss der Prozessgrößen auf die Partikelgrößenverteilung

Analog zu den Versuchen in der Laboranlage wurde der Einfluss, der drei unabhängig Betriebsparameter der Flash-Kristallisation

- **Übersättigung**
- **Abdampfrate**
- **Kristallisationstemperatur**

untersucht. Bild 5.35 gibt die erhaltenen Ergebnisse wieder. Die Parameter wurden so gewählt, dass sie im Bereich der zuvor durchgeführten Laboruntersuchungen liegen. Als Vergleichsgröße der einzelnen Versuche untereinander dienen dabei die zeitlich über einen gesamten Versuch gemittelten Partikelgrößen. Im Schnitt wurden über die Versuchsdauer ca. 4-5 Proben aus dem Sumpf des Kristallisators entnommen und deren Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die Vorgehensweise zur Probenaufbereitung ist analog zu der im Labor.

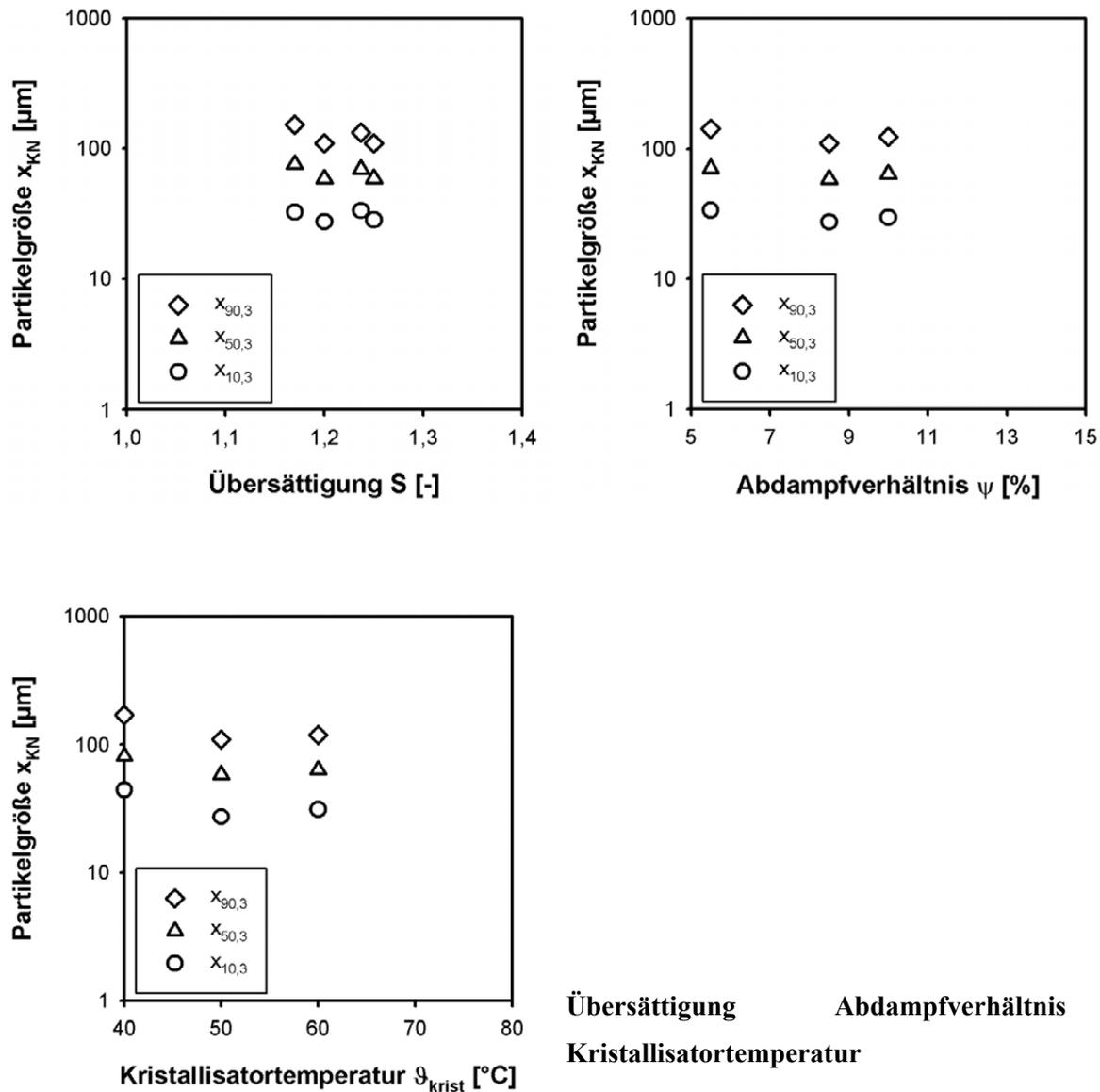


Bild 5.35: Einfluss der Betriebsparameter auf die Partikelgrößenverteilung bei der kontinuierlichen Flash-Kristallisation. Die dargestellten Größen stellen jeweils einen zeitlich gemittelten Messwert über die gesamte Versuchsdauer dar

Die Variation der einzelnen Betriebsparameter, beim kontinuierlichen Betrieb der Flash-Kristallisation hat nur einen mäßigen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung von Kaliumnitrat. Die mittlere Partikelgröße ändert sich in einem Bereich von $\Delta x = 10\text{-}20\mu\text{m}$, zwischen den einzelnen Betriebspunkten. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass der Keimbildungsmechanismus der letztendlich entscheidende Schritt für die resultierende Partikelgrößenverteilung ist. Da es sich bei der Flash-Kristallisation um einen heterogenen Keimbildungsmechanismus handelt und dieser

nur sehr gering von der Übersättigung im getesteten Bereich abhängt, ändert sich auch die Partikelgröße nur sehr wenig, wenn einzelne Betriebsparameter variiert werden.

5.2.5 Vergleich Laborkristallisator und Pilotanlage

Eine entscheidende Frage für eine technische Umsetzung der Flash-Kristallisation als kommerzielles Verfahren ist, wie gut die schnellen und einfachen Experimente aus der Laboranlage auf die Pilotanlage übertragen werden können. Die Versuche in der Laboranlage sind notwendig, um für neue, unbekannte Stoffsysteme eine Abschätzung zur Machbarkeit der Flash-Kristallisation in einem technischen Maßstab zu erhalten. Dabei ist es wünschenswert auch eine technische Umsetzung aus dem Labormaßstab abschätzen zu können.

Die Versuche in der Laboranlage unterscheiden sich trotz gleicher Ausgangsbedingungen in einigen Punkt stark von denen in der Pilotanlage. So verbringen im Labor die zuerst gebildeten Kristalle die längste Zeit im Sumpf und müssten theoretisch am größten aufwachsen. In der Pilotanlage besitzen im Idealfall alle Kristalle dieselbe Verweilzeit im Sumpf. Aufgrund des größeren Durchmessers der Pilotanlage im Vergleich zur Laboranlage, besitzen die gebildeten Tröpfchen eine größere theoretische Verweilzeit in der Flash-Zone bis sie auf die Behälterwand treffen. Die im Sumpf eingebaute Umwälzpumpe beeinflusst möglicher Weise durch Abrieb die Partikelgrößenverteilung der Pilotanlage. Das Fehlen der Begleitheizung im Sumpf und im Flash-Teil der Pilotanlage könnte ebenfalls Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung haben.

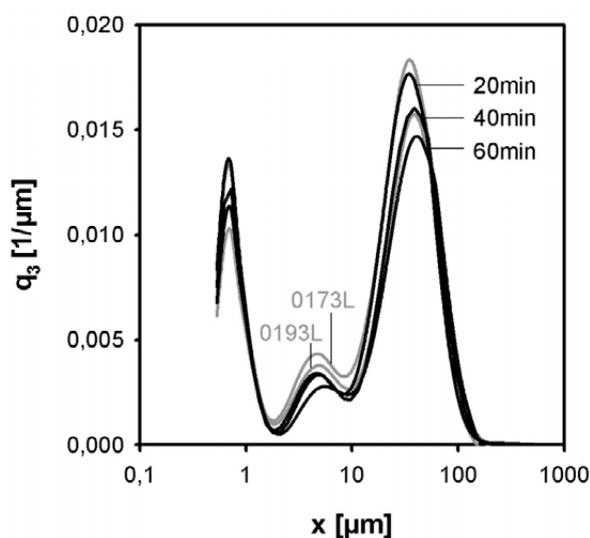


Bild 5.36: Vergleich der Partikelgrößenverteilung zwischen kontinuierlich und diskontinuierlich produziertem Kaliumnitrat, $S \sim 1,2$ (Versuch 0005P)

Beim Vergleich der Partikelgrößenverteilung zweier Versuche aus der Pilot- und Laboranlage, deren Herstellungsbedingungen (Eintrittskonzentration, -temperatur, Kristallisatortemperatur und Stoffsystem) annähernd gleich sind, zeigt sich, wie aus Bild 5.36 zu entnehmen ist, dass kaum Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung vorhanden sind.

Eine solch gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse kann nur dann zustande kommen, wenn die Entstehung der Partikel nahezu gleich verlaufen ist, egal welche Fahrweise (kontinuierlich oder diskontinuierlich) angewendet wurde. Die Keimbildung findet nach der Modellvorstellung der Flash-Kristallisation in den Tropfen statt. Sind die Tropfen nach dem Eindüsen so klein, dass ihre Flugzeit, bis sie auf die Wand oder den Sumpf des Kristallisators treffen, ausreichend groß ist, damit die Keimbildung abgeschlossen ist, kann bei der Flash-Kristallisation nicht zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Verfahren unterschieden werden. So haben die Tropfen bei beiden Betriebsweisen den gleichen Zustand, wenn sie in den Sumpf oder auf die Wand treffen. Im Sumpf wird dann nur noch die verbleibende Restübersättigung abgebaut. Da die Partikelgröße aber hauptsächlich durch die vorhandene Anzahl an Keimen pro Flüssigkeitsvolumen und der zur Verfügung stehenden Kristallisationsmasse bestimmt wird, müssen die Unterschiede zwischen beiden Betriebsweisen zwangsläufig gering sein.

Bei der kontinuierlichen Fahrweise des Kristallisators wird bei der Messung mittels statischer Lichtstreuung ebenso ein Feinanteil an Partikeln mit einer Größe unter $x < 10 \mu\text{m}$ detektiert (Bild 5.36). Hier kann, wie bei den diskontinuierlichen Versuchen (**Kapitel 4.2**), davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Artefakt handelt, das durch die scharfen Ecken und Kanten der kleinen Partikel hervorgerufen wird.

Vergleicht man die Versuche mit unterschiedlichen Betriebsbedingungen der beiden Versuchsanlagen, wird die gute Übereinstimmung in der Partikelgrößenverteilung noch deutlicher. Es zeigen sich kaum Unterschiede, egal welcher Parameter verändert wird. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass sowohl in der kleinen Laboranlage als auch in der Technikumsanlage die einzelnen Tropfen genügend Zeit für den Aufbau der Übersättigung und der Keimbildung haben.

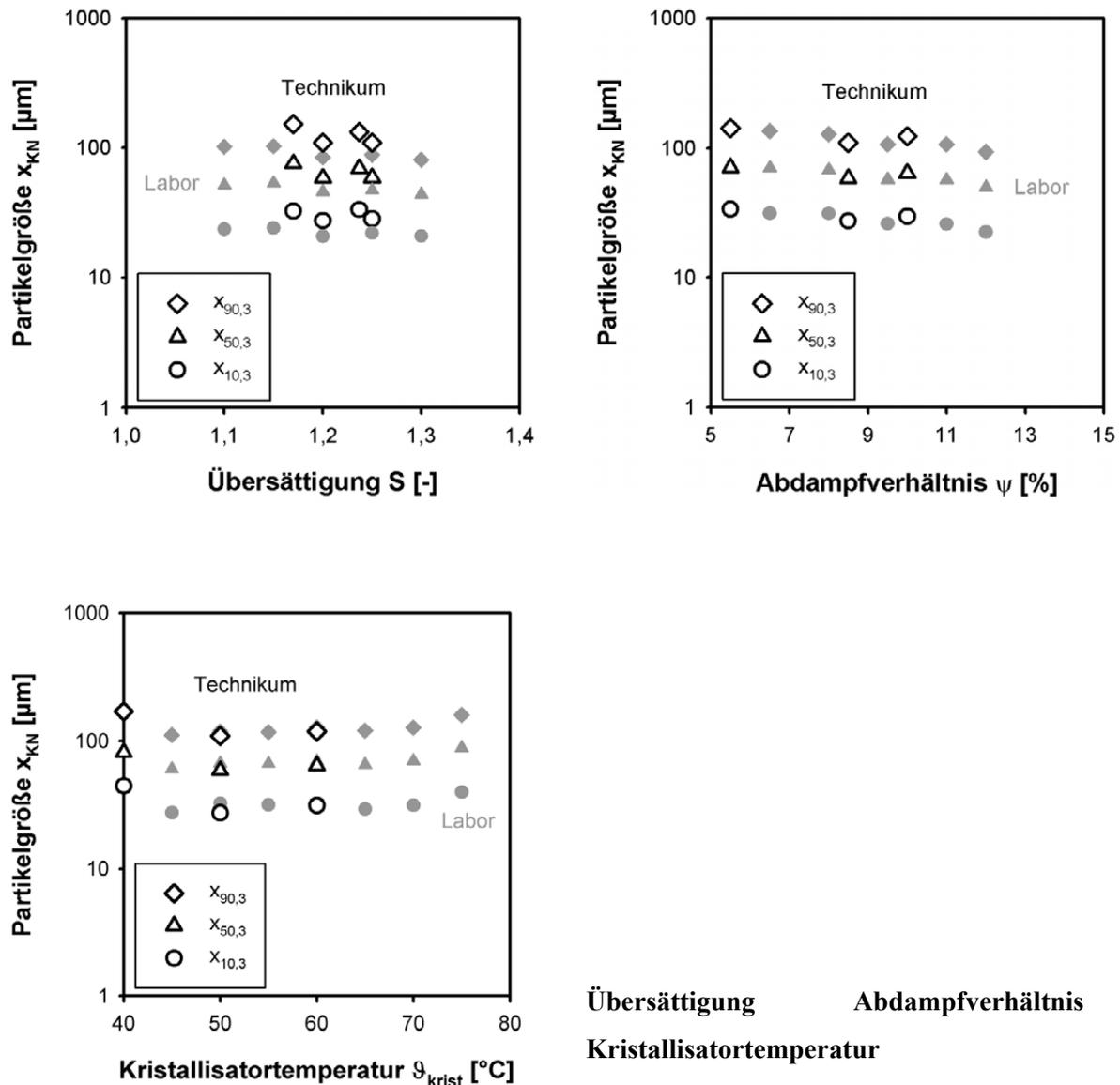


Bild 5.37: Vergleich des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Partikelgrößenverteilung zwischen diskontinuierlicher Laboranlage und kontinuierlicher Pilotanlage

Für das Stoffsystem Kaliumnitrat-Wasser können die Ergebnisse, die in der Laboranlage erzielt werden, direkt auf die Großanlage übertragen werden. Es gibt bei dem verwendeten Stoffsystem kein Scale-Up Faktor, der zur Berücksichtigung geänderter Geometrien benötigt wird. Voraussetzung dabei muss aber sein, dass den gebildeten Tropfen im Flash-Bereich nach der Düse genügend Zeit verbleibt, um ihre Übersättigung aufzubauen, bis sie an die Kristallisatorwand oder den Sumpf treffen. Sind diese Voraussetzungen gegeben, können im Labor mit einfachen und sehr schnell durchführbaren Versuchsreihen, Stoffsysteme auf ihre „Flash-Tauglichkeit“ geprüft und die

erhaltenen Ergebnisse auf eine kontinuierliche betriebene Großanlage übertragen werden.

5.2.6 Bildung und Reduzierung von Anbackungen

Ein Problem, das häufig zu Störungen bei kontinuierlich arbeitenden Kristallisatoren führt, ist die Bildung von festen Anhaftungen an Wärmeübertragungsflächen, Einbauten oder an Rührwerkzeugen. Aufgrund der sehr hohen Übersättigungen, die bei der Flash-Kristallisation auftreten können, sind alle Bauteile, die in Kontakt mit der Lösung treten, potenzielle Orte an denen sich Verkrustungen und Anhaftungen bilden können. Ganz besonders gefährdet ist der Düsenschaft. Da dieser beheizt ist, wird dort jedes Lösungströpfchen, das in Kontakt mit dem Düsenschaft kommt, so lange eingedampft, bis nur noch das darin gelöste Salz als trockener Feststoff zurückbleibt. Zur Vermeidung der Eindampfung von Flüssigkeitströpfchen wurde die Düse am Schaft, wie in Bild 5.38 gezeigt, mit einer nanoporösen Hochleistungsisolierung versehen.



Bild 5.38: Düse der kontinuierlichen Flash-Kristallisation mit wärmeisoliertem Düsenschaft, die Isolierung besteht aus einem 1cm dicken nanoporösen Isoliermaterial vom Typ WDS[®] Ultra ($\lambda = 0,02\text{W/mK}$); diese ist zum Schutz vor Feuchtigkeit mit Aluminiumfolie ummantelt

Aufgrund der gegebenen geometrischen Verhältnisse am Kopf des Kristallisators (**Anhang A.3**) ist nur eine ca. 1cm dicke Isolierschichtschicht möglich. Die Oberflächentemperatur des Düsenschaftes kann damit auf eine Temperatur im Bereich von $\vartheta_A \sim 70\text{-}90^\circ\text{C}$ abgesenkt werden ($\vartheta_{\text{ein}} \sim 130^\circ\text{C}$). Wie sich aber zeigte, ist diese Absenkung der Oberflächentemperatur nicht ausreichend. In Bild 5.39 ist rechts die Düse nach einer Betriebsdauer von über 2 Stunden abgebildet. Es ist eine, bis zu einem Zentimeter dicke, fest anhaftende Kristallschicht entstanden. Nach längerer Betriebsdauer können große Teile dieser kompakten Feststoffschicht abplatzen und fallen in den Sumpf. Dort kann es aufgrund der großen Bruchstücke zum Verstopfen von Rohrleitungen oder zur Schädigung von Pumpen kommen. Die Anhaftung beginnt sofort nach Beginn des EindüSENS auf der Düsenoberfläche an zu wachsen. Lediglich

der Düsenmund ist davon nicht betroffen, so dass die Düse auch nach der Bildung der Feststoffablagerung immer noch voll funktionsfähig ist.

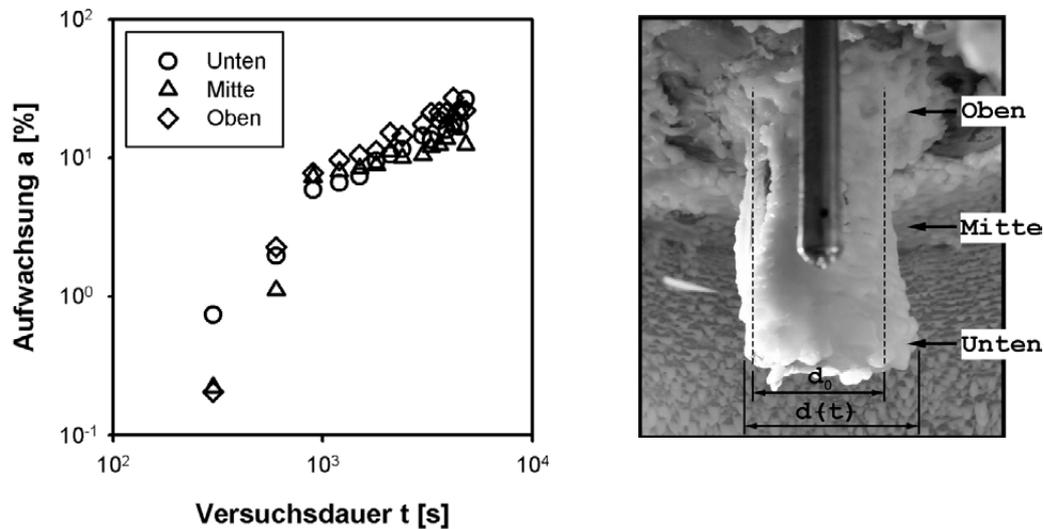


Bild 5.39: links: Ausbildung der Anhaftungen als Funktion der Versuchsdauer
rechts: Foto der isolierten Düse nach ca. 75min. Betriebsdauer

Für die Bestimmung der Ausbildung der Feststoffschicht an der Düse wurde bei einem Standard-Versuch alle fünf Minuten ein Foto der Düse gemacht. Die Auswertung der Fotografien erfolgte mittels eines Bildbearbeitungsprogramms. Die Düse wurde auf den Bildern in drei Bereiche unterteilt:

- **Unten:** die Position direkt oberhalb des Düsenmundes
- **Mitte:** die Mitte der Düse
- **Oben:** direkt unterhalb des Kristallisordeckels

Die Aufwachsung des Feststoffes an der Düse wird wie folgt berechnet:

$$a = \frac{d(t) - d_0}{d_0} \cdot 100\% \quad \text{Aufwachsung} \quad (5.3)$$

mit:

$$d_0 = 58\text{mm} \quad \text{Anfangsdurchmesser} \quad (5.4)$$

Es zeigt sich, dass kurz nach Beginn des Versuches eine fest haftende Schicht an Feststoff gebildet wird. Diese wächst dann stetig weiter. Ab einer Aufwachsung von ca. 20-30% beginnen sich erste größere Teile zu lösen und fallen in den Sumpf. Die Anhaftungen sitzen teilweise so fest, dass sie nicht mechanisch von der Düse entfernt

werden können. Nur durch eine ausreichende Spülung der Düse mit Wasser können solche Anhaftungen wieder entfernt werden.

Da aufgrund der vorhandenen Einbausituation der Düse eine dickere Isolierung nur sehr aufwendig zu realisieren ist, sollten Versuche ohne Isolierung zeigen, wie stark sich dabei feste Anhaftungen bilden. Auf Grund der hohen Oberflächentemperaturen ohne vorhandene Isolierung an der Düse, kommt es bei Kontakt der Tropfen mit dem Düsenschaft zur Bildung eines Dampffilmes zwischen Tropfen und Düse. Der sich bildende Feststoff kann sich so nicht auf der Wand festsetzen.

So zeigt sich, wie in Bild 5.40 zu sehen ist, dass mit einer nicht isolierten Düse die Feststoffbildung am Düsenschaft fast gänzlich vermieden werden kann.



Bild 5.40: Düse ohne Isolierung nach ca. 75min. Betriebsdauer

Die Düse ist auch nach längerem Betrieb vollkommen frei von Feststoffanhaftungen. Es bildet sich lediglich eine ganz dünne, nicht zusammenhängende Feststoffschicht aus. Der Grund für dieses Verhalten ist, wie oben beschrieben, dass die Tropfen und somit der Feststoff nicht wirklich in Kontakt mit der Düsenoberfläche kommen. Aufnahmen mit der Hochgeschwindigkeitskamera zeigen, wie die an den Düsenschaft gelangten Tropfen, durch die hohe Oberflächentemperatur und dem damit verbundenen schlagartigen Verdampfen des Lösemittels regelrecht von der Düsenoberfläche abgesprengt werden.

Anbackung an der Kristallisorwand und Decke bilden ein weiteres Problem bei der kontinuierlichen Flash-Kristallisation. Es bilden sich dabei vor allem oberhalb des auf die Wand treffenden Düsenstrahles dickere Schichten von Feststoff (Bild 5.41).

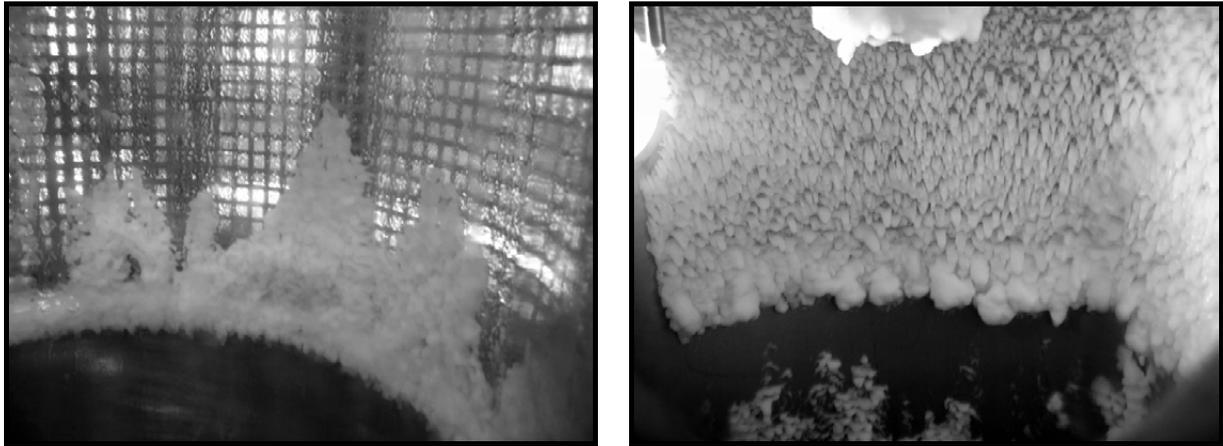


Bild 5.41: Kristallisanhaftungen im Inneren des Kristallisators; links: direkt unterhalb des eingesetzten Glasschusses; rechts: am Kopf des Kristallisators

Diese entstehen vor allem, wenn sehr kleine Tröpfchen vom Dampf entgegen der Schwerkraft zum Kopf des Kristallisators getragen werden. Diese Tropfen schlagen sich an der Decke und an der Wand nieder. An den Stellen, an denen der Düsenstahl auf die Wand trifft werden die sich bildenden Anhaftungen von diesem sofort wieder abgewaschen, so dass die Wand frei von Anhaftungen bleibt. An den Stellen, die nicht im direktem Kontakt mit dem Düsenstrahl stehen, können die anhaftenden Kristalle mit jedem weiteren Tropfen Eduktlösung, der an der Stelle auf die Wand trifft, weiter wachsen. Kristalle die von der Wand durch den Düsenstrahl abgewaschen werden, können sich bevorzugt an Kanten und Ecken innerhalb des Kristallisators anlagern. So bildet sich an den Dichtungen des Glasschusses deutliche Ansammlungen von Feststoff, wie auf der linken Aufnahme in Bild 5.41 zu sehen ist. Es stellt sich dabei die Frage, wie fest und bis zu welcher Größe bilden sich diese Anhaftungen an der Decke, der Wand oder am Glasschuss. Eine Analyse der Partikelgröße der Anhaftungen ergab, dass es sich dabei nicht um eine fest zusammenhängende Schicht handelt, sondern vielmehr um eine Zusammenlagerung feiner einzelner Kristalle, die leicht durch einen Flüssigkeitsstrahl von der Wand abgewaschen werden können. Die Messung der Partikelgröße dieser Anhaftungen ergab, wie aus Bild 5.42 zu entnehmen ist, einen mittleren Partikeldurchmesser von $x_{50,3} \sim 80-100\mu\text{m}$. Da es sich bei den Anhaftungen um kleine Einzelpartikel handelt und nicht um eine aufgewachsenen feste Kristallschicht, müssen die Tröpfchen, die auf die Wand oder Decke treffen, bereits vor dem Kontakt mit den Anhaftungen, Keime enthalten haben. Diese Keime sind dann schon soweit gewachsen, dass die Restübersättigung in den Tröpfchen nur noch sehr gering ist. Beim Kontakt eines Tröpfchens mit der Wand lagern sich die Feststoffteilchen an und die Mutterlauge läuft nach unten in den Sumpf ab. So kann sich nur eine leicht anhaftende Schicht von einzelnen Kristallen bilden. Aufgrund der relativ geringen

Größe der anhaftenden Partikel stellt es für die Produktqualität kein Problem dar, wenn während des Betriebes Teile davon in den Sumpf gespült werden.

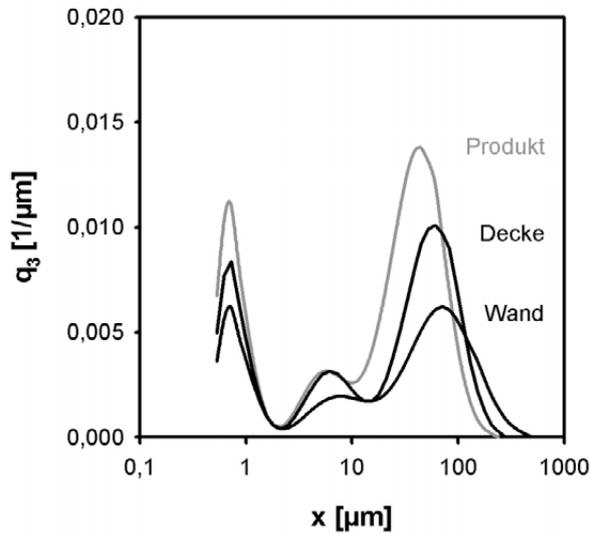


Bild 5.42: Partikelgrößenverteilungen von Flash-Kristallisat (Produkt) Anhaftungen an der Wand (Wand) und Kopf (Decke) des Kristallisators

Die Möglichkeit der Reduzierung der Anhaftungen an der Wand durch den gezielten Einsatz von Waschdüsen, die zum Beispiel mit Mutterlauge aus der Fest-Flüssig Trennung gespeist werden, wird durch diese kleine Partikelgröße unterstützt. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, gezielt Kondensat am Kopf und an der Wand des Kristallisators bilden zu lassen, welches die Anhaftungen abspült. Dazu kann man an den gewünschten Stellen die Wand des Kristallisators gezielt abkühlen, oder den Kristallisationsprozess bei einer höheren Kristallisationstemperatur durchführen. Die Kristallisatorwand ist dann im Verhältnis zum Innenraum kühler und aufgrund des erhöhten Temperaturgradienten wird ein größerer Wärmestrom über die Wand abgeführt. Dies bedingt, dass mehr Kondensat an den Kristallisatorwänden gebildet wird, welches die Anhaftungen verstärkt abspült. In Bild 5.43 ist das Ergebnis einer erhöhten Kristallisationstemperatur ($\vartheta_{\text{krist}} = 60^\circ\text{C}$) gegenüber einer um 20°C reduzierten Kristallisatortemperatur zu sehen.

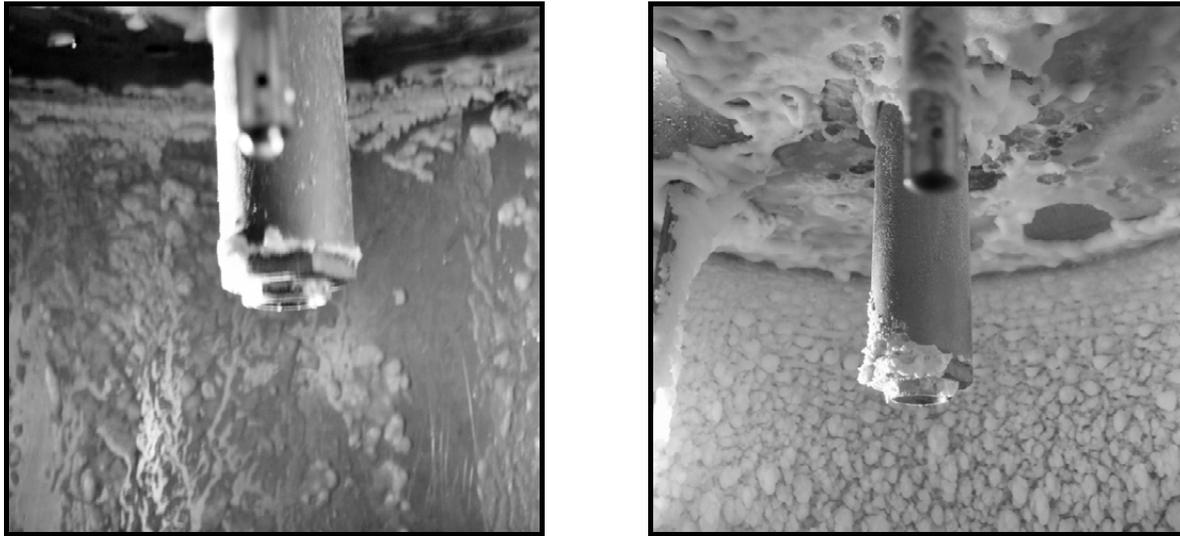


Bild 5.43: Einfluss der Kristallisationstemperatur auf die Bildung von Anhaftungen an der Kristallisationswand und Decke; links: Kristallisationstemperatur 60°C; rechts: Kristallisationstemperatur 40°C

Deutlich erkennt man, dass bei höheren Kristallisationstemperaturen (linkes Foto) die Anhaftungen an der Wand reduziert sind. Im Gegensatz dazu ist im rechten Bild erkennbar, wie die reduzierte Bildung von Kondensat an der Wand und an der Decke zu einer verstärkten Bildung von Feststoff führt. Die Erhöhung der Flash-Temperatur wirkt sich zwar positiv auf die Verminderung von Anhaftungen aus, benötigt aber höhere Eintrittstemperaturen und ist somit energetisch ungünstiger.

Eine denkbare Lösung für die Reduzierung der Anhaftungen, die sowohl energetisch als auch technologisch den meisten Erfolg verspricht, ist die Rückführung der umgewälzten Suspension nicht direkt in den Sumpf, sondern über die Höhe des Kristallisators verteilt, tangential entlang der Behälterwand einzuspeisen. Somit könnte die Kristallsuspension die Wände des Kristallisators kontinuierlich reinigen, ohne dabei die Prozessbedingungen und somit die Partikelgröße der Kristalle zu beeinflussen.

5.2.7 Fazit

Mit der aufgebauten Pilotanlage konnten erstmals kontinuierliche Flash-Kristallisationsversuche durchgeführt werden. Es zeigte sich bei der Inbetriebnahme die Notwendigkeit, dass alle Teile die im Kontakt mit den heißen, hochkonzentrierten Lösungen stehen, mindestens auf die Löslichkeitstemperatur des Fluids temperiert werden müssen. An Stellen die nicht diese Temperatur aufweisen, kommt es nach sehr kurzen Versuchszeiten zur Feststoffbildung und zur vollständigen Blockade des entsprechenden Anlagenteils. Meist ist daraufhin eine aufwendige Demontage von Rohrleitungen notwendig, da nach dem Verstopfen kein Spülen und Reinigen mit VE-Wasser mehr möglich ist.

Die während der Wasserfahrt gemessenen Temperatur- und Druckprofile bestätigen die bei der Modellbildung vorausgesagten Zustände im Kristallisator. Demnach erfolgt die Abkühlung der kleinen Tropfen so schnell, dass sie schon sehr kurz nach dem Verlassen der Düse die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur erreichen. Deshalb können im Kristallisator keine Temperaturprofile über der Höhe oder den Radius gemessen werden. Der Effekt, dass mit höher werdender Kristallisationstemperatur die Temperatur zur Wand hin leicht geringer wird, kann durch die Tatsache der nicht isolierten Kristallisatorwand erklärt werden, über die dann ein größerer Wärmestrom fließt.

Der Vergleich der Partikelgrößen, die aus der Pilotanlage erhalten werden, mit denen aus der Laboranlage zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. So können für das Stoffsystem Kaliumnitrat-Wasser die in der Laboranlage erhaltenen Partikelgrößen direkt auf die Pilotanlage übertragen werden. Auch diese Tatsache belegt die in der Modellbildung getroffenen Annahmen, dass der Aufbau der Übersättigung und die Keimbildung abgeschlossen sind, bevor die Tropfen die Wand oder den Sumpf des Kristallisators berühren. So ist bei der Verwendung einer Düse mit gleicher Tropfengrößenverteilung, unabhängig von der Behältergeometrie, mit gleichen Partikelgrößen zu rechnen.

Anbackungen im Kristallisator können durch geeignete Gegenmaßnahmen auf ein erträgliches Minimum begrenzt werden. Trotzdem kann und muss in diesem Bereich noch eine Weiterentwicklung stattfinden. So sollte intensiv die Möglichkeit der Spülung der Kristallisatorwände mit Lösemittel, Mutterlauge oder Suspension untersucht werden. Ein weiterer Punkt der im Bezug auf unerwünschte Feststoffbildung untersucht werden sollte ist der Brüdenaustritt des Kristallisators. Dort bilden sich nach längerer Versuchsdauer, aufgrund der vom Brüden mitgerissenen kleinen Tröpfchen, Feststoffablagerungen. Diese können mit der Zeit so groß werden, dass sie den kompletten Querschnitt zusetzen und somit der Prozess zum Erliegen kommt. Hierzu muss untersucht werden, in wie weit eine gezielte Spülung des Brüdenabzugs oder eine geänderte Führung des Brüdenstroms die Bildung von Feststoff reduzieren konnte.

6 Modellhafte Beschreibung der Flash-Kristallisation

Wie bereits in **Kapitel 3.1** beschrieben kann die Flash-Kristallisation in die Einzelschritte:

- **Verdüsung der Feedlösung**
- **Abdampfen des Lösemittels und die damit verbundene Abkühlung der erzeugten Tropfen**
- **Keimbildung in den Tropfen**
- **Abbau der Restübersättigung durch Wachstum der Keime**

unterteilt werden. Im Folgenden soll durch eine physikalische Betrachtung der einzelnen Prozessschritte geklärt werden, ob es zur mathematischen Beschreibung dieser Vorgänge modellhafte Ansätze gibt und diese auf die Flash-Kristallisation übertragen werden können.

6.1 Verdüsung der Feedlösung

Für die Zerstäubung von Flüssigkeiten steht eine Großzahl von technischen Düsen zur Verfügung. So können nach *Schmidt* [SCH80] die Zerstäuber grundsätzlich in:

- **Pipetten und Brausen**
- **Druckdüsen**
- **Zweistoffdüsen**
- **Zungen-, Scheiben- und Becherzerstäuber**
- **Desintegratoren**
- **Sonderzerstäuber**

eingeteilt werden. Die für die Flash-Kristallisation verwendeten Einstoff-Druckdüsen beziehen die zur Tropfenbildung benötigte Energie ausschließlich aus der Druckdifferenz der zu zerstäubenden Flüssigkeit vor und nach der Düse. Die Düse „wandelt“ den Druck in Geschwindigkeit um. Diese auch als Druckzerstäuber bekannten Düsentypen werden hauptsächlich durch folgende Kennzahlen charakterisiert [SCH02]:

Die **Reynolds-Zahl** stellt das Verhältnis zwischen Trägheits- und Zähigkeitskräften dar und charakterisiert die Strömungsform (laminar bzw. turbulent). Sie ist abhängig von den Stoffeigenschaften des Feeds, der Düsengeometrie und der Feedgeschwindigkeit.

Die **Weber-Zahl** stellt die Trägheitskraft in ein Verhältnis zur Oberflächenspannungskraft dar. Sie ist die wichtigste Kennzahl für die Beschreibung der Tropfenstabilität. Sie ist abhängig von den Stoffeigenschaften des Feeds, des Düsendurchmessers und der Feedgeschwindigkeit.

Die **Ohnesorge-Zahl** stellt die Relation zwischen den dämpfend wirkenden Zähigkeitskräften und den Oberflächenspannungskräften dar. Sie hängt nur von Stoffeigenschaften und der Düsengeometrie ab.

Ohnesorge [OHN37] stellt die am häufigsten gebrauchte Einteilung der Zerfallsmechanismen eines Düsenstrahls als Funktion der Reynolds- und Ohnesorge-Zahl, wie in Bild 6.1 gezeigt, dar.

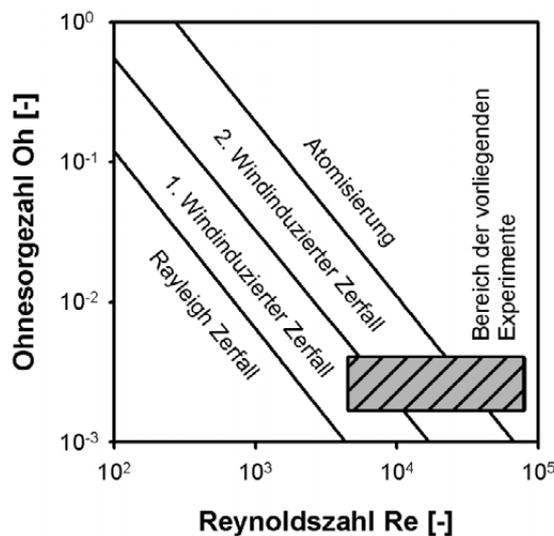


Bild 6.1: Unterteilung der Zerfallsarten von Druckzerstäubern nach *Ohnesorge*; grau hinterlegt der Arbeitsbereich der bei der Flash-Kristallisation verwendeten Düsen und Betriebsparametern

Es zeigt sich, dass bei den für die Flash-Kristallisation prognostizierten Bedingungen die Zerstäubung der Eduktlösung mit Druckzerstäuberdüsen zwischen dem 1. windinduzierten Zerfall und der Atomisierung liegt. Der im Diagramm eingezeichnete Bereich entspricht den unterschiedlichen Betriebszuständen der drei Modellstoffsysteeme, bei den Versuchen. Die Tropfengröße spielt bei der Flash-Kristallisation eine entscheidende Rolle. Grund ist hierfür die begrenzte Flugzeit, die ein Tropfen im Flash-Kristallisator hat. In dieser begrenzten Zeit muss der Tropfen durch Abdampfen von Lösemittel so weit abkühlen und aufkonzentrieren, bis die für die Keimbildung notwendige Übersättigung erreicht ist. Dies geschieht umso schneller, je kleiner ein Tropfen ist. Zur Abschätzung, wie groß in etwa die Tropfen bei der Druckzerstäubung wer-

den, wurde mit Ansätzen aus der Literatur die sich einstellende mittlere Tropfengröße abgeschätzt.

Obwohl schon seit mehr als 100 Jahren auf dem Gebiet der Atomisierung von Flüssigkeitsstrahlen geforscht wird, gibt es bis heute keine Korrelationen, welche die mittlere Tropfengröße einer Düse, in befriedigender Qualität voraussagen können. So ergibt sich bei der Eindüsung von Wasser für die folgenden Autoren eine mittlere Tropfengröße im Bereich von $d_T = 2-0,2\text{mm}^*$:

Tanasawa [TAN55]

$$d_{32} = 47 \cdot \left(\frac{d_N}{u} \right) \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_V} \right)^{0,25} \cdot \left[1 + 331 \cdot \left(\frac{\eta_L}{\sqrt{\sigma \cdot \rho_L \cdot d_N}} \right) \right] = 1,97\text{mm} \quad (6.1)$$

Elkobt [ELK82]

$$d_{32} = 3,08 \cdot v_L^{0,385} \cdot (\sigma \cdot \rho_L)^{0,737} \cdot \rho_V^{0,06} \cdot \Delta p_L^{-0,54} = 0,20\text{mm} \quad (6.2)$$

Lefebvre [LEB89]

$$d_{32} = 2,25 \cdot \sigma^{0,25} \cdot \eta_L^{0,25} \cdot \dot{m}_L^{0,25} \cdot \Delta p_L^{-0,5} \cdot \rho_V^{-0,25} = 0,19\text{mm} \quad (6.3)$$

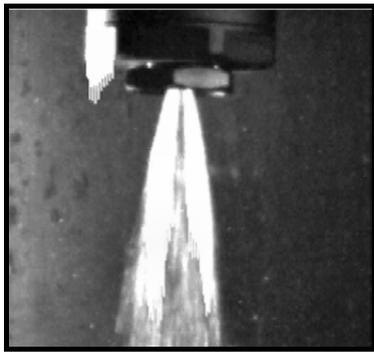
Bei den im Flash-Kristallisator vorherrschenden Bedingungen, ergibt sich nach *Tanasawa* ein sehr großer Tropfendurchmesser bei der Verwendung eines Druckzerstäubers. Neuere Korrelation wie die von *Elkobt* und *Lefebvre* sagen eine mittlere Tropfengröße in einem Bereich von $200\mu\text{m}$ voraus. Laut Herstellerangaben erzeugen die Hohlkegeldüsen bei diesen Bedingungen eine mittlere Tropfengröße im Bereich von $100 - 120\mu\text{m}$.

Die Bestimmung der realen Tropfengröße kann aber nur durch eine direkte Messung der Tropfengrößenverteilung während der Flash-Kristallisation erfolgen. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Bildung der Tropfen nicht nur durch die Geometrie der Düse vorgegeben wird, sondern ebenso sehr stark durch das anschließende fast schlagartige Abdampfen des Lösemittels, wie aus der Veränderung des Sprays aus Bild 6.2 zu entnehmen ist, beeinflusst wird.

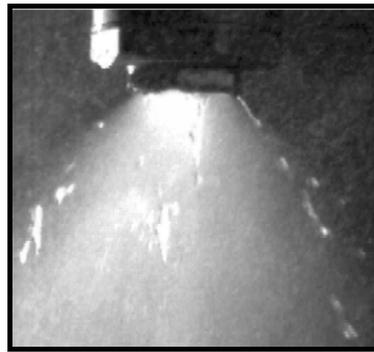
So ergaben die Untersuchungen von *Brown* [BRO62], *Owen* [OWE91] und *Mhina* [MHI94], dass die Überhitzung des Mediums sich sehr stark auf die Bildung der Tropfen auswirkt. Die Untersuchungen von Brown zeigen, dass bei der Verwendung von Kapillardüsen mit einem Durchmesser im Bereich von $d_D \sim 0,5-2\text{mm}$ bei einer Über-

* Die für die Berechnung notwendigen Daten (Wasser 50°C) sind im Anhang A4 verzeichnet

hitzung gegen über atmosphärischen Bedingungen mit Wasser die mittlere Tropfengröße kurz nach der Düse $s \sim 0-4$ mm in einer Größenordnung von $d_T \sim 20-50\mu\text{m}$ liegt. Er konnte ebenfalls zeigen, dass die Tropfen mit fortschreitender Weglänge mehr und mehr wieder beginnen miteinander zu koaleszieren, so dass sich die Tropfengrößenverteilung entlang des zurückgelegten Weges permanent ändert.



$\vartheta_{\text{ein}}=60^\circ\text{C}$, $p_{\text{krist}} = 1000\text{mbar}$



$\vartheta_{\text{ein}}=126^\circ\text{C}$, $p_{\text{krist}} = 1000\text{mbar}$

Bild 6.2: Unterschiedliche Sprayformen und Tropfengrößen einer Hohlkegeldüse aufgrund unterschiedlich hoher Eintrittstemperaturen in den Kristallisator bei dort konstanten Bedingungen; Feedlösung ist reines Wasser

Der Einfluss der Eintrittstemperatur auf die Morphologie des Düsenstrahles wird besonders deutlich bei der Betrachtung des Öffnungswinkels α_D (**Kapitel 5.2**). *Owen* [OWE91] stellt für das Stoffsystem Wasser die einzelnen Bereiche des Flashens als Funktion der Tropfengröße und Überhitzung vor. Es stellt sich dabei heraus, dass je nach Größe der Tropfen das Flashen (schlagartiges Verdampfen des Lösemittels mit zerplatzen der Tropfen) bei einer Überhitzung von 14K ($d_T > 10\text{mm}$) bzw. 30K ($d_T < 1\text{mm}$) einsetzt. Leider endet das Diagramm in dem für die Flash-Kristallisation interessanten Bereich der Tropfengröße von unter 1mm. Trotzdem wird deutlich, dass bei den Bedingungen, die in der Flash-Kristallisation vorherrschen ($\Delta T = T - T_{\text{siede}} = 70-80\text{K}$), die einzelnen Tropfen nicht stabil sein können. Daher kann die berechnete Tropfengröße nach den oben vorgestellten Korrelationen nur als ein Maximalwert angesehen werden. Die reale Tropfengröße ist wesentlich geringer.

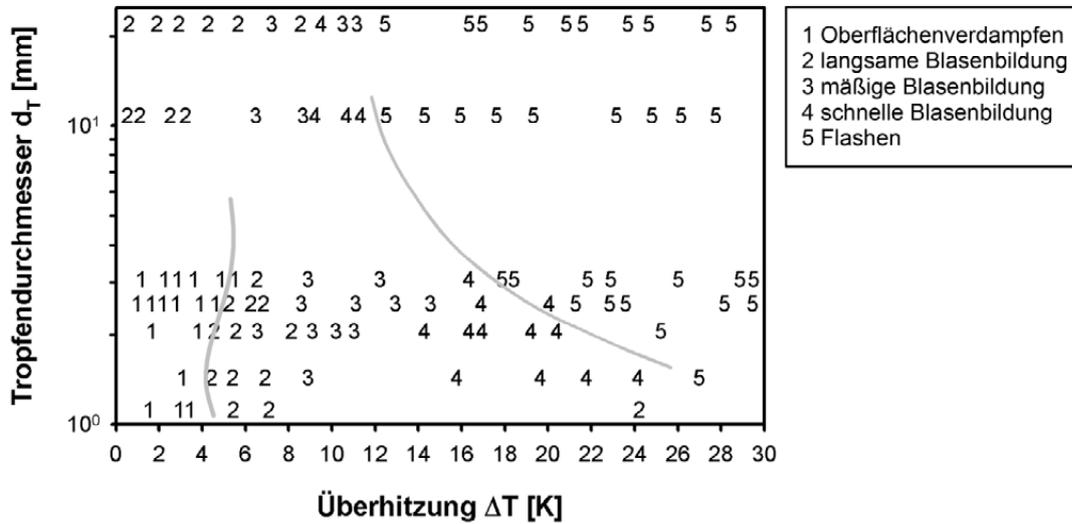


Bild 6.3: Bereiche der unterschiedlichen Mechanismen der Energieabgabe eines einzelnen Tropfens durch Abdampfen von Lösemittel nach *Owen*

Neben der Überhitzung und der Tropfengrößen spielen beim Flashen auch die auf die Tropfen wirkenden Scherkräfte eine wichtige Rolle. Die letztendliche Größe der sich bildenden Tropfenfragmente kann nicht vorausgesagt werden. Mit Hilfe der Young-Laplace Gleichung (6.4) kann lediglich in Abhängigkeit der Tropfengröße berechnet werden, wie klein ein Tropfen mindestens sein muss damit er bei der maximal auftretenden Überhitzung stabil ist.

$$p_T = p_\infty + \frac{2 \cdot \sigma}{r} \tag{6.4}$$

Der Druck im Inneren einer fluiden Kugel setzt sich zusammen aus dem von außen wirkendem Druck und einem Anteil, der durch die vorherrschende Oberflächenspannung σ und dem Tropfenradius r bestimmt wird. Bei Anwendung dieser Gleichung besitzen Wassertröpfchen ab einer Größe $d_T < 1\mu\text{m}$ einen Innerdruck, der in der Größenordnung des herrschenden Dampfdruckes beim Eindüsen liegt und somit stabil wäre.

Es gibt also bisher keine Möglichkeit die nach der Düse resultierende Tropfengrößenverteilung oder mittlere Tropfengröße prediktiv zu bestimmen. Man kann zwar von einer maximalen Größe im Bereich von $200\mu\text{m}$ und eventuell einer minimalen Größe von $1\mu\text{m}$ ausgehen, eine genauere Vorhersage ist aber nicht möglich. Vor allem das Zerplatzen der Tropfen kann bisher nur sehr unzureichend beschrieben werden. Auch das weitere Verhalten der Tropfen im Spray ist bisher kaum in der Literatur beschrieben worden.

6.2 Abdampfen des Lösungsmittels und Abkühlung des Sprays

Die Simulation des Abdampfens von Lösemittel und der damit verbundenen Abkühlung des Sprays kann nur für den einzelnen Tropfen durchgeführt werden. Die Beschreibung des kompletten Düsensprays, der eine Verteilung von Tropfengrößen enthält, wurde in Rahmen dieses Projekts nicht durchgeführt.

Grundsätzlich gibt es bei der Betrachtung des Einzeltropfens zwei Extremfälle zwischen denen sich die Realität bewegen muss. Zum einen kann sich ein Tropfen als ideal vermischter Tropfen verhalten, oder der Tropfen ist vollkommen nicht vermischt. Dabei werden sehr kleine Tropfen mehr dem ideal durchmischten Extrem entsprechen, da sie bei einem geringen Volumen viel Oberfläche besitzen. Große Tropfen nähern sich dem Modell des ideal nicht vermischten Tropfens an. Die Berechnung der beiden Extremfälle unterscheidet sich dadurch, dass beim ideal vermischten Tropfen integrale Bilanzen für den Wärme- und Stofftransport verwendet werden können. Die für die Berechnung notwendigen Bilanzgleichungen werden in Tabelle 6.1 und Tabelle 6.2 gegenüber gestellt. Für die Modellierung der beiden Fälle sind folgende Annahmen getroffen worden:

- **Die Tropfen bestehen aus nur zwei Komponenten (Salz und Lösemittel). Verunreinigungen wie sie in einem technischen Prozess auftreten können werden dabei nicht berücksichtigt.**
- **Das Salz besitzt keinen Dampfdruck und geht somit nicht in die Gasphase über. Der Stoffstrom des Salzes über die Phasengrenze (Tropfenoberfläche) ist somit gleich null.**
- **Es wird angenommen, dass das Abkühlen des Tropfens und das Abdampfen des Lösemittels so schnell abläuft, dass die Keimbildung aufgrund der großen Induktionszeit, erst sehr viel später einsetzt und somit vernachlässigt werden kann.**
- **Der Umgebungsdruck ist konstant. Der entstandene Lösemitteldampf wird kontinuierlich abgeführt, so dass die Umgebung einen stationären Zustand besitzt.**
- **Die Tropfen besitzen eine ideale Kugelform.**
- **Es bildet sich nur Dampf an der Tropfenoberfläche und nicht im Innern des Tropfens. Der Tropfen ist somit stabil und zerplatzt nicht.**

Tabelle 6.1: Bilanzgleichungen für den ideal vermischten Tropfen

ideal vermischter Tropfen	
$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot V \cdot c_p \cdot \vartheta)_L = -\dot{m}_v \cdot \Delta h_v$	Energiebilanz (6.5)
$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot V \cdot x_i)_L = -\dot{m}_i$	Massenbilanz (6.6)
$\dot{m}_{\text{ism}} = \beta \cdot \tilde{M} \cdot \frac{(p_{\text{GGW}} - p_\infty)}{RT}$	Stofftransport (6.7)
$\dot{m}_{\text{fest}} = 0$	Stofftransport (6.8)

Die Lösung des Gleichungssystems kann hier durch eine einfache Berechnung der einzelnen Zeitschritte aus dem vorherigen Zeitschritt erfolgen. Die Schrittweite sollte nicht zu groß gewählt werden, damit die Änderungen der einzelnen Größe von Zeitschritt zu Zeitschritt gering ist. Da vor allem zu Beginn der Berechnung hohe Triebkräfte wirken, sind dabei kleine Zeitschritte zu wählen, die mit fortschreitender Zeit dynamisch vergrößert werden können.

Der für die Berechnung notwendige Stoffübertragungskoeffizient kann aus verschiedenen Ansätzen bestimmt werden. In der Literatur finden sich jedoch keine Angaben, wie ein Stoffübergangskoeffizient unter den bei der Flash-Kristallisation vorherrschenden Bedingungen zu berechnen ist. Für die Berechnung des Einzeltropfens wurde der Stoffübertragungskoeffizient mit Hilfe der Sh-Korrelation und einem Eigendiffusionskoeffizient [LAN62] von Wasser berechnet.

Tabelle 6.2: Bilanzgleichungen für den nicht vermischten Tropfen

nicht vermischter Tropfen	
$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\kappa}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right)$	Energiebilanz (6.9)
$\left. \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right _{r=0, (\text{Mitte})} = 0$	Randbedingung (6.10)
$-\lambda \cdot \left. \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right _{r=R, (\text{Rand})} = \dot{m}_{\text{Lsm}} \cdot \Delta h_v$	Randbedingung (6.11)
$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial x_i}{\partial r} \right)$	Massenbilanz (6.12)
$\left. \frac{\partial x_i}{\partial r} \right _{r=0, (\text{Mitte})} = 0$	Randbedingung (6.13)
$-D \cdot \left. \frac{\partial x_i}{\partial r} \right _{r=R, (\text{Rand})} - \frac{dr}{dt} \cdot x_i = \frac{\dot{m}_i}{\rho_i}$	Randbedingung (6.14)
$\dot{m}_{\text{Lsm}} = \beta \cdot \tilde{M} \cdot \frac{(p_{\text{GGW}} - p_\infty)}{RT}$	Stofftransport (6.15)
$\dot{m}_{\text{Fest}} = 0$	Stofftransport (6.16)

Für die Berechnung der Temperatur- und Konzentrationsprofile im Falle des nicht vermischten Tropfens wird auf das explizite Differenzenverfahren [VDI97] zurückgegriffen. Dazu ist es notwendig, den Radius der Kugel konstant zu halten. Deshalb wird als charakteristische Größe bei der Berechnung auf einen dimensionslosen Durchmesser des Tropfens

$$r_{i, \text{norm}} = \frac{r_i}{R(t)} \quad \text{dimensionsloser Radius} \quad (6.17)$$

Zurückgegriffen. Bei der Verwendung dieser Normierung muss allerdings die Differentialgleichung (6.9) und (6.12) in folgender Art und Weise modifiziert werden.

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_r = \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{r_{\text{norm}}} + \frac{\partial r_{\text{norm}}}{\partial t} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{\text{norm}}} \quad (6.18)$$

$$\frac{\partial r_{\text{norm}}}{\partial t} = -\frac{r}{R^2} \cdot \frac{dR}{dt} = -\frac{r_{\text{norm}} \cdot R}{R^2} \cdot \frac{dR}{dt} = -\frac{r_{\text{norm}}}{R} \cdot \frac{dR}{dt} \quad (6.19)$$

$$\frac{\partial r_{\text{norm}}}{\partial r} = \frac{1}{R} \quad \mapsto \quad \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{\text{norm}}} \quad (6.20)$$

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\dot{m}_v}{A_T \cdot \rho} \quad (6.21)$$

Somit ergibt sich aus den Gleichungen (6.9) und (6.11)

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} = \frac{\kappa}{r_{\text{norm}}^2 \cdot R^3} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{\text{norm}}} \left(r_{\text{norm}}^2 \cdot R \cdot \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial r_{\text{norm}}} \right) \quad (6.22)$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{D}{r_{\text{norm}}^2 \cdot R^3} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{\text{norm}}} \left(r_{\text{norm}}^2 \cdot R \cdot \frac{\partial x_i}{\partial r_{\text{norm}}} \right) \quad (6.23)$$

Als Zusammenhang zwischen Schrittweite und Zeitschritt ergibt sich aus Gleichung (6.22) folgendes Stabilitätskriterium:

$$\Delta t \leq \frac{1}{2} \cdot R^2 \cdot \Delta r^2 \cdot \frac{1}{\kappa} \quad (6.24)$$

In den folgenden Abbildungen sind die berechneten Temperatur-, Konzentrations-, und Übersättigungsprofile der beiden Extremfälle (links: ideal vermischt; rechts: nicht vermischt) am Beispiel eines 100µm großen Tropfens, bestehend aus Ammoniumsulfat-Wasser ($x_{AS} = 48\%$), dargestellt. Die Eintrittstemperatur der Lösung beträgt dabei $\vartheta_{\text{ein}} = 141^\circ\text{C}$ und im Kristallisor herrscht ein Druck von $p_{\text{krist}} = 123\text{mbar}$ was zu einer Kristallisationstemperatur von $\vartheta_{\text{krist}} = 50^\circ\text{C}$ führt.

Dargestellt sind die einzelnen Profile über dem dimensionslosen Radius des Tropfens. Dabei ist zu beachten, dass in Bild 6.4, die Tropfenoberfläche nach vorne zeigt (auf der Zeitachse liegt), während in Bild 6.5 und Bild 6.6 die Tropfenoberfläche in den Diagrammen nach hinten zeigt. Diese Darstellung dient lediglich einer übersichtlicheren Darstellung.

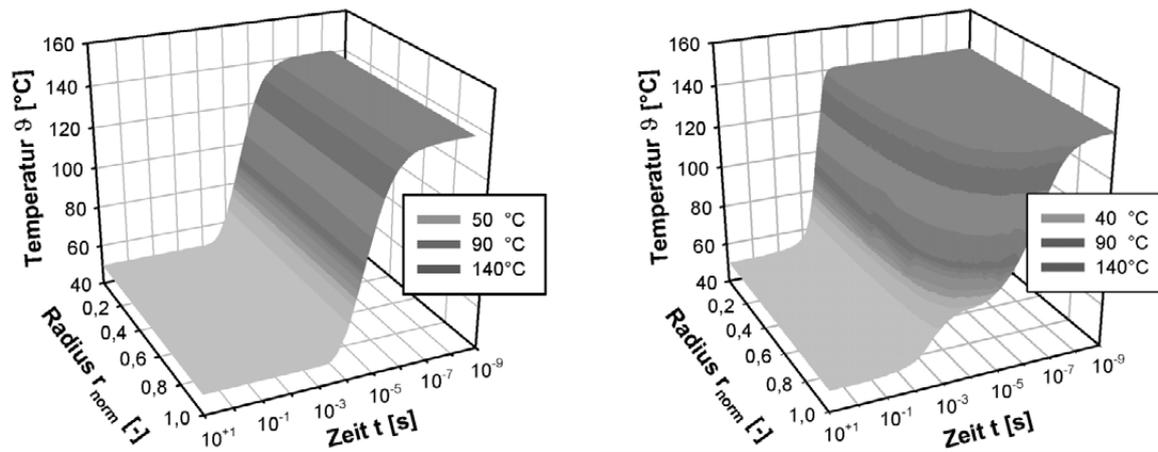


Bild 6.4: Berechnete Temperaturprofile

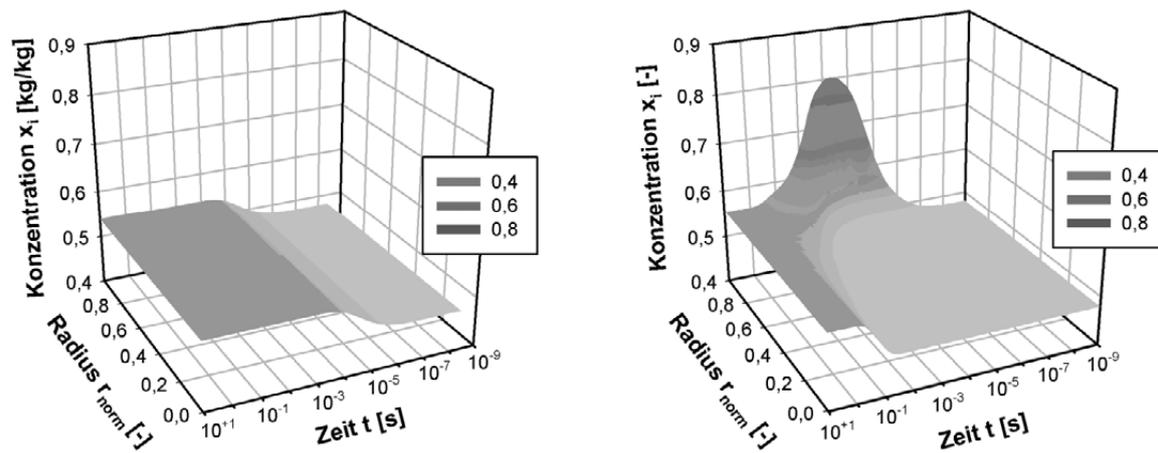


Bild 6.5: Berechnete Konzentrationsprofile

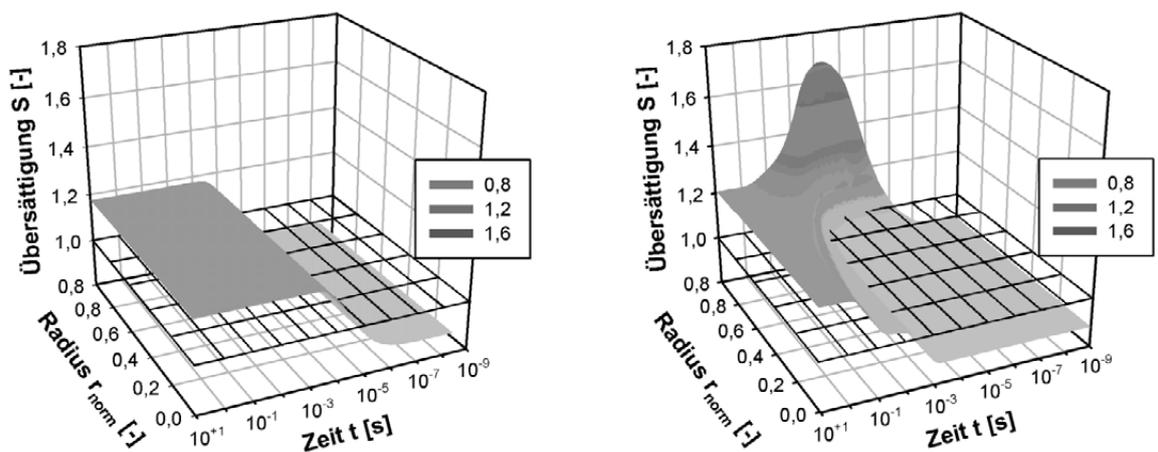


Bild 6.6: Berechnete Übersättigungsprofile

Es zeigen sich zwischen den beiden Modellen vor allem in den Randbereichen (nahe der Tropfenoberfläche) deutliche Unterschiede. So sinkt die Oberflächentemperatur beim nicht vermischtem Tropfen sehr schnell ab, der Kern hingegen bleibt lange Zeit konstant auf der Eintrittstemperatur. Weiteres Lösemittel kann nur verdampfen, wenn durch Wärmeleitung die noch im Kern verbliebene Energie in Form von Wärme an die Oberfläche transportiert wird. Dies führt dazu, dass der nicht vermischte Tropfen etwa 10-mal mehr Zeit zum Abkühlen benötigt, als der ideal vermischte Tropfen, bei dem es keine Limitierung des Dampfstromes durch den inneren Wärmetransport gibt. Noch deutlicher tritt dieser Unterschied beim Ausbilden des Konzentrationsprofils auf. Hier benötigt der ideal durchmischte Tropfen, bei den gegebenen Bedingungen, lediglich 1 ms bis das Konzentrationsprofil im Tropfen ausgeglichen auf dem Endniveau ist. Der nicht vermischte Tropfen benötigt dagegen ca. 1 s bis sich überall im Tropfen die Endkonzentration eingestellt hat. Dieser Unterschied in der Ausbildung der Temperatur- und Konzentrationsprofile ist in den deutlichen Unterschieden zwischen der Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{\text{wasser}} = 0,6 \text{ W/m}^2\text{K}$) und des Diffusionskoeffizient ($D_{\text{fest}} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) begründet. Durch das Abdampfen von Lösemittel kommt es beim nicht durchmischtem Tropfen, aufgrund der langsamen Diffusion zu dem Effekt, dass für kurze Zeit der Feststoff in der Nähe der Tropfenoberfläche stark aufkonzentriert wird. Diese Überhöhung der Konzentration wird dann erst mit fortschreitender Zeit wieder durch Diffusion abgebaut.

Aus der Kombination von Konzentration- und Temperaturfeld kann mit Kenntnis der Löslichkeitskurve das Übersättigungsfeld berechnet werden. Beim ideal vermischtem Tropfen baut sich sehr schnell die Übersättigung bis zu ihrem Maximum, das auch dem Endzustand entspricht, auf. Beim nicht vermischtem Tropfen zeigt sich hingegen ein ganz anderes Bild. Aufgrund der schnellen Abkühlung der Oberfläche und der Aufkonzentrierung des Feststoffes in diesem Bereich bildet sich kurz nach dem Eindüsen eine Übersättigungsspitze unter der Tropfenoberfläche aus. Diese ist in dem oben gezeigten Fall 40% größer als die letztendliche Endübersättigung.

Für die Keimbildung bedeutet dies, dass im Falle des ideal vermischtem Tropfens schon nach kurzer Verweilzeit im Kristallisator überall die gleiche Übersättigung vorhanden ist. Theoretisch können sich an jeder Stelle im Tropfen Keime bilden. Aufgrund der kurzen Zeit, die bis zum Aufbau der Übersättigung notwendig ist, genügt die Verweilzeit des Tropfens im Flash-Bereich aus Keime zu bilden, bevor der Tropfen auf die Wand oder den Sumpf trifft. Bei dem nicht vermischtem Tropfen erreicht die Übersättigung unter der Tropfenoberfläche schon nach sehr kurzen Verweilzeiten im Kristallisator ein Maximum. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Zeit in der dieses Maximum besteht ausreicht, damit die Keimbildung entscheidend beeinflusst wird.

Eine entscheidende Frage bei der Auslegung der Flash-Kristallisation ist, ob die Tropfen genügend Zeit haben, um eine genügend hohe Übersättigung für die Keimbildung

aufzubauen, bevor sie auf die Kristallisatorwand oder den Sumpf treffen. Dort werden die Tropfen beim Auftreffen mit vorhandenem Kondensat oder Suspension vermischt und somit schlagartig die Übersättigung minimiert, so dass es in dem Tropfenvolumen nicht mehr zur weiteren Keimbildung kommen kann. Zur Abschätzung, wie weit sich die Übersättigung im Tropfen aufgebaut hat, bevor dieser in Kontakt mit der Wand oder dem Sumpf gelangt, ist es notwendig, die Übersättigung im Tropfen als Funktion des zurückgelegten Weges zu berechnen. Die zurückgelegte Strecke kann aus einer Kräftebilanz am Partikel berechnet werden [HAM03]. In Bild 6.7 sind die Tropfengeschwindigkeit und der zurückgelegte Weg verschieden großer Tropfen dargestellt. Die Austrittsgeschwindigkeit der Tropfen aus der Düse kann mit der Bernoulligleichung abgeschätzt werden.

$$\frac{1}{2} \rho \cdot v^2 + \rho \cdot g \cdot h + p = \text{konst.} \quad \text{Bernoulligleichung (6.25)}$$

Geht man davon aus, dass der Rohrquerschnitt vor der Düse im Verhältnis zum Düsenquerschnitt sehr groß ist, kann die Annahme getroffen werden, dass die Fluidgeschwindigkeit vor der Düse annähernd Null ist. Somit können auch die Druckverluste im Zulauf der Düse als vernachlässigbar angesehen werden. Die Düsenaustrittsgeschwindigkeit berechnet sich dann aus Gleichung (6.27).

$$v_D = \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}} \quad (6.26)$$

Bei einer mittleren Druckdifferenz von $\Delta p = 4\text{-}6\text{bar}$ und einer Dichte der Eduktlösung im Bereich von $\rho_L = 1000\text{-}1400\text{kg/m}^3$ ergibt sich eine Eintrittsgeschwindigkeit der Tropfen in den Kristallisator im Bereich $v_N = 25\text{-}35\text{m/s}$. Diese Eintrittsgeschwindigkeit wird durch die Reibung der Tropfen, je nach Tropfengröße und umgebender Atmosphäre reduziert. Die Geschwindigkeit als Funktion der Zeit der Tropfen im Kristallisator kann unter der Annahme, dass es sich um einen einzelnen Tropfen im unendlich ausgedehnten Raum handelt, aus einer Kräftebilanz berechnet werden. Diese setzt sich im allgemeinen Fall aus der Gewichtskraft F_g , der statischen Auftriebskraft F_a und der Widerstandskraft F_w zusammen [GRA82] [STI95].

$$F_g - F_a = F_w \quad \text{Kräftegleichgewicht (6.27)}$$

Die einzelnen Kräfte können in folgender Weise dargestellt werden:

$$F_g = V_T \cdot \rho_T \cdot g \quad \text{Gewichtskraft (6.28)}$$

$$F_a = V_T \cdot \rho_g \cdot g \quad \text{Auftriebskraft (6.29)}$$

$$F_w = c_w (\text{Re}_T) \cdot A_T \cdot \frac{\rho_g}{2} \cdot v_{\text{rel}}^2 \quad \text{Widerstandskraft (6.30)}$$

Aus *Ham* [HAM03] ist zu entnehmen, dass der Widerstandsbeiwert c_w durch eine Korrelation in der Form von Gleichung (6.31) beschrieben werden kann. Dieser Widerstandsbeiwert ist dabei nur von der auf den Tropfen bezogenen Re-Zahl abhängig. Bei der Berechnung der Re-Zahl ist dabei allerdings der Formfaktor ψ zu berücksichtigen. Dieser ist aber im Falle eines kugelförmigen Partikels (bei der Flash-Kristallisation ein Tropfen, der in erster Näherung als eine ideale Kugel betrachtet werden kann) gerade $\psi = 1$ und kann somit vernachlässigt werden.

$$c_w = \frac{c_1}{\text{Re}_T} + \frac{c_2}{\text{Re}_T^{c_3}} + c_4 \quad \text{Widerstandsbeiwert (6.31)}$$

Die Parameter c_1 - c_4 besitzen für den Bereich $0,1 < \text{Re} < 1000$ nach *Putnam* [PUT61] folgende Werte:

$$\begin{aligned} c_1 &= 24 \\ c_2 &= 4 \\ c_3 &= 1/3 \\ c_4 &= 0 \end{aligned}$$

Für den Bereich sehr kleiner Re-Zahlen $\text{Re} < 0,25$ können die konstanten aus *Allen* [ALL99] entnommen werden

$$\begin{aligned} c_1 &= 24 \\ c_2 &= 0 \\ c_3 &= 0 \\ c_4 &= 0 \end{aligned}$$

Re-Zahlen kleiner $\text{Re} < 0,25$ treten vor allem bei sehr kleinen Tropfen und den damit verbundenen geringen stationären Endgeschwindigkeiten auf. Es kann gezeigt werden, dass bei der Verwendung der Parameter nach *Putmann* sich bei der stationären Endgeschwindigkeiten kaum unterschiede zu *Allen* zeigen, bei den in der Flash-Kristallisation vorherrschenden Bedingungen. So wurden, für die Berechnung der Widerstandsbeiwerte, für alle Tropfengrößen, die Parameter nach *Putmann* verwendet.

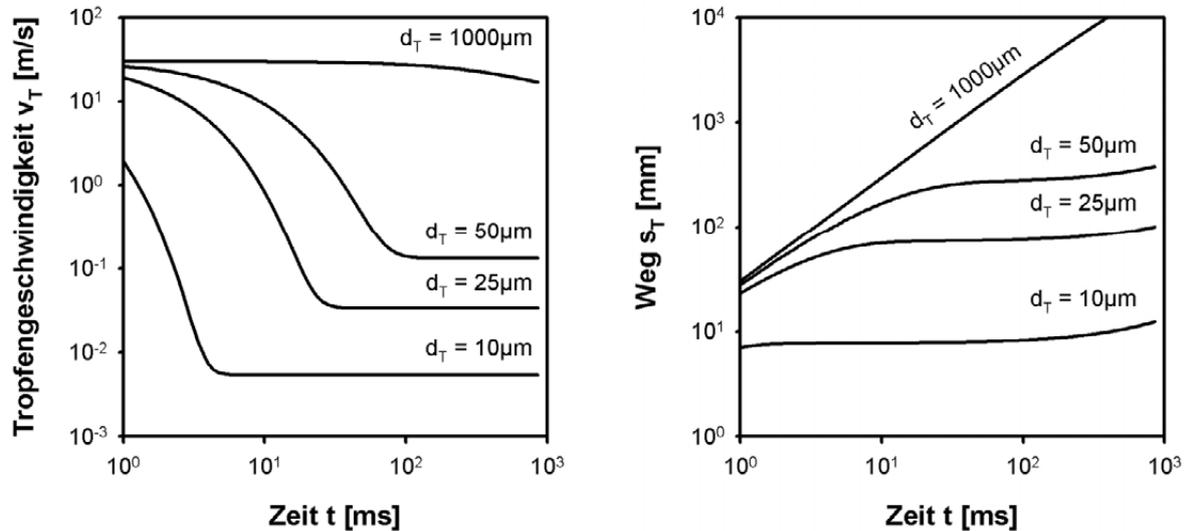


Bild 6.7: Berechnete Geschwindigkeit (links) und zurückgelegter Weg (rechts) eines einzelnen Wassertropfens als Funktion der Tropfengröße bei einer Kristallisationstemperatur von 53°C und einem Druck von 100mbar

Wie sich die Geschwindigkeit einzelner Tropfen im Kristallisator ändert und die damit verbundene zurückgelegte Wegstrecke entwickelt, kann aus Bild 6.7 entnommen werden. Die Dampfgeschwindigkeit innerhalb des Kristallisators die der Tropfengeschwindigkeit entgegengerichtet ist, wird dabei vernachlässigt. Sie führt letztendlich aber dazu, dass kleine Tropfen mit dem Brüden in den Kondensator ausgetragen werden. Die Geschwindigkeit des Brüdens ist jedoch nicht über die Höhe des Kristallisators konstant. Die Menge an abgedampften Brüden ist direkt proportional zur Abkühlung des Tropfens. Betrachtet man die in Bild 6.4 berechneten Temperaturverläufe eines Ammoniumsulfattropfens, so ist im ideal durchmischten Fall der Tropfen bereits nach ca. 1ms vollständig ausgekühlt und somit das Abdampfen von Lösemittel beendet. Im Falle des nicht vermischten Tropfens ist nach ca. 10ms kein Dampfstrom mehr von der Tropfenoberfläche zu erwarten. Durch die Abschätzung der im Kristallisator auftretenden Dampfgeschwindigkeiten kann berechnet werden, bis zur welcher Größe die Tropfen gefährdet sind, durch den Brüdenstrom aus dem Kristallisator mit ausgetragen zu werden. Geht man von einem Kristallisator mit einem Durchmesser von $d_{\text{krist}} = 450\text{mm}$ (Pilotanlage) bzw. $d_{\text{krist}} = 100\text{mm}$ (Laboranlage) aus und einem Massenstrom an Dampf $\dot{m}_g = 0,3\text{kg/min}$ (Pilotanlage) bzw. $\dot{m}_g = 0,06\text{kg/min}$ (Laboranlage) der sich im Kristallisator bildet, so ist die maximale Dampfgeschwindigkeit am Kopf des Kristallisators ca. $v_{\text{max}} = 0,5\text{m/s}$ (Pilotanlage) bzw. $v_{\text{max}} = 2\text{m/s}$ (Laboranlage). Da sich ca. 75% allen Dampfes in den ersten 10ms bilden, sind alle Tropfen die eine Größe von $x \leq 25\mu\text{m}$ haben potenziell gefährdet mit dem Brüdenstrom ausgetragen zu

werden. Diese Tropfen können sich am Kopf des Kristallisators oder im Kondensator niederschlagen und dort durch die Bildung von Feststoff zu Verstopfungen führen.

Für die Flash-Kristallisation ist aber die Frage entscheidend, ob den Tropfen genügend Zeit zum Aufbau der Übersättigung bleibt, bevor sie auf die Wand oder den Sumpf treffen. Durch die Verknüpfung von der Übersättigung als Funktion der Zeit und des zurückgelegten Weges als Funktion der Zeit, kann die Übersättigung als Funktion des zurückgelegten Weges bestimmt werden. Bild 6.8 zeigt für die beiden Extremfälle des ideal vermischten und des nicht vermischten Tropfen die Übersättigung als Funktion des zurückgelegten Weges für unterschiedlich große Tropfen.

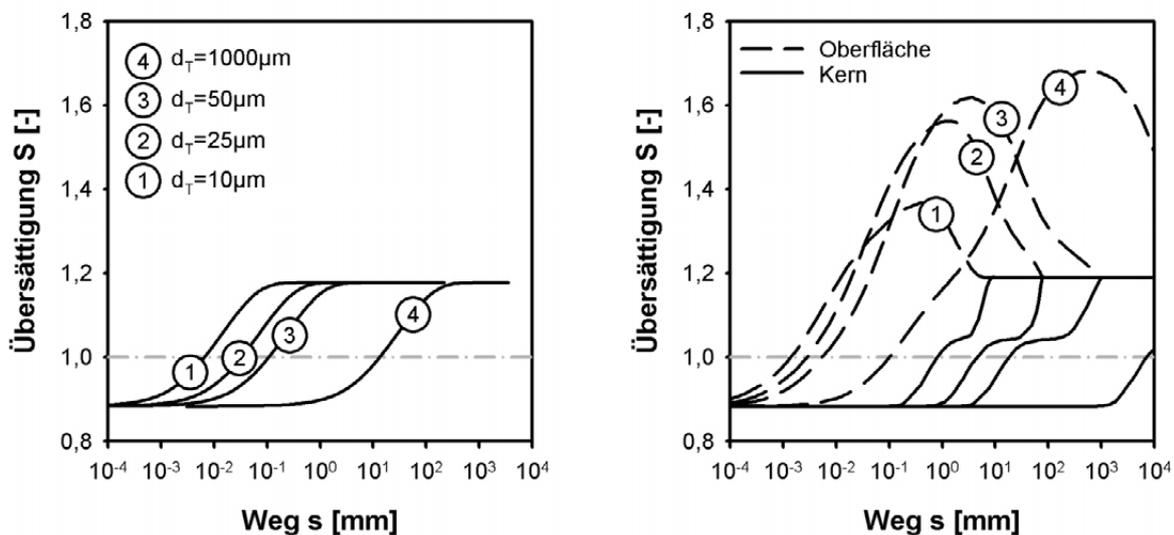


Bild 6.8: Berechnete Übersättigung als Funktion der zurückgelegten Wegstrecke eines Tropfens der mit $\vartheta_{\text{ein}} = 141^\circ\text{C}$ in den Kristallisator eintritt in dem ein Druck von $p_{\text{krist}} = 88\text{mbar}$ herrscht bei einer Eintrittsgeschwindigkeit von $v_0 = 20\text{m/s}$; links: ideal vermischter Tropfen; rechts: nicht vermischter Tropfen

6.3 Keimbildung

Heterogene Keimbildung findet laut Definition an fremden Oberflächen statt. Dies können Gasbläschen, feste Oberflächen oder Fremdpartikel sein. Die mathematische Beschreibung der Heterogenen Keimbildung erfolgt in vielfältigen Ansätzen [BUR70] [PLU72] [HAL75] [LAZ93]. Ein gebräuchlicher Ansatz zur Herleitung eines Modellansatzes für die Heterogene Keimbildung schlägt die analoge Vorgehensweise zur Homogenen Keimbildung vor, jedoch mit Berücksichtigung einer reduzierten, zur Bildung eines kritischen Keims notwendigen freien Enthalpie. Aus diesem Ansatz ergibt sich schließlich die Bestimmungsgleichung für die heterogene Keimbildung in folgender Form:

$$B_{\text{het}} = \frac{3}{2} \cdot D_{\text{AB}} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{7}{3}} \cdot S_a^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{f \cdot \frac{\gamma_{\text{cl}}}{kT}} \cdot V_m \cdot e^{-f \frac{16\pi}{3} v_m^2 \left(\frac{\gamma_{\text{cl}}}{kT}\right)^3 \frac{1}{(v \cdot \ln S_a)^2}} \quad (6.32)$$

Diese Gleichung besitzt allerdings den Nachteil, dass unterschiedliche Gehalte von Fremdstoffpartikeln nicht berücksichtigt werden. Die mit Gleichung (6.32) berechneten Keimbildungsraten konnte *Schubert* nicht durch Messungen bestätigen [SCH96] [SCH96b]. Schubert schlägt in [SCH98] einen Ansatz vor, der die Art und Menge der vorhandenen Fremdstoffpartikel berücksichtigt. Nach seiner Vorgehensweise ergibt sich die Gleichung (6.33) als mögliche Berechnungsgrundlagen für die heterogene Keimbildung.

$$B_{\text{het}} = \frac{1}{2\pi} \cdot a_v \cdot K_{\text{ad}} \cdot d_m \cdot (c_{\text{GGW}} \cdot N_A)^{\frac{7}{3}} \cdot S_a^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma}{f \cdot k \cdot T}} \cdot V_m \cdot \left[\frac{\sin\Theta \cdot D_s}{r_c} \cdot (K_{\text{ad}} \cdot d_m)^{\frac{3}{2}} \cdot (c_{\text{GGW}} \cdot N_A)^{\frac{1}{6}} \cdot S_a^{\frac{1}{6}} + \frac{3}{2} \pi \cdot D_{\text{AB}} (1 - \cos\Theta) \right] \cdot \exp\left\{ -f \frac{4\pi}{3} \frac{\gamma}{kT} r_c^2 \right\} \quad (6.33)$$

Der für die Berechnung notwendige kritische Keimradius kann aus Gleichung (6.34)

$$r_c = \frac{2\gamma_{\text{cl}} \tilde{M}}{\rho_s RT \cdot v \ln S_a} \quad (6.34)$$

bestimmt werden.

Grundlagen der Gleichungen sind Ansätze, die aus der Fällung schwerlöslicher Substanzen stammen, so dass diese Gleichung nicht ohne weiteres auf die bei der Flash-Kristallisation verwendeten Stoffsysteme angewendet werden kann. Weiter sind einige der benötigten Größen nicht direkt zugänglich und können nur durch experimentelle Untersuchungen bestimmt werden. Für die Flash-Kristallisation bedeutet dies, dass die Keimbildung nur über empirische Ansätze beschrieben werden kann, die an gefundene Messwerte angepasst werden. Aus der Bestimmung der Partikelgröße der Kristalle (**Kapitel 4.2**) kann auf die im Probenvolumen enthaltene Partikelanzahl geschlossen werden. Dazu wird, wie in Bild 6.9 exemplarisch dargestellt, die aus der statischen Lichtstreuung erhaltene Anzahldichteverteilung durch eine logarithmische Normalverteilung der Form

$$q_3(x) = a \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x/c)}{b} \right)^2 \right\} \quad (6.35)$$

angenähert. Dies ist notwendig damit der als Artefakt beschriebene Feinanteil (**Kapitel 4.2**) nicht mit berücksichtigt wird.

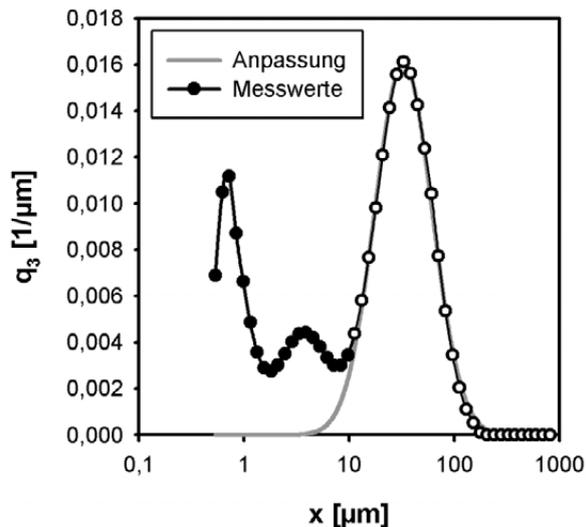


Bild 6.9: Beispielhafte Darstellung der Anpassung der Normalverteilung an die gemessene Anzahldichteverteilung. Die weiß gefüllten Symbole (Messpunkte) wurden für die Anpassung verwendet

Aus dieser angepassten Verteilung wird nun für jede Klasse der Volumenanteil aus dem Gesamtvolumen bestimmt.

$$V_n(x) = q_3(x) \cdot (x_n - x_{n-1}) \quad (6.36)$$

dabei muss gelten: $V_{\text{fest.}} = \sum_{n=1}^m V_n = 1$; mit m = Anzahl der Klassen.

Mit Kenntnis der mittleren Partikelgröße in der entsprechenden Klasse kann die Anzahl der Partikel in dieser Größenklasse berechnet werden.

$$N_n(x) = \frac{V_n(x)}{V_Z(\bar{x})} \quad (6.37)$$

Unter der Annahme, dass die Dichte aller Partikel konstant ist, kann die Masse des gesamten Kollektivs gerade der Feststoffdichte gleich gesetzt werden.

$$m_{\text{fest}} = V_{\text{fest}} \cdot \rho_{\text{fest}} \quad (6.38)$$

So erhält man Kenntnis darüber, wie viele Partikel, die jeweils aus einem Keim entstanden sind, wenn man Bruch und Agglomeration vernachlässigt, sich in einem Gramm Feststoff befinden.

$$N_p = \frac{\sum_{n=1}^m N_n(x)}{m_{\text{fest}}} \quad (6.39)$$

Da sowohl die Masse an trockenem Feststoff als auch die Masse an Suspension bei den Versuchen bestimmt wird, kann die Anzahl der Keime pro Kilogramm Produktsuspension berechnet werden.

$$N_m = \frac{N_p}{m_{\text{susp}}} \quad (6.40)$$

Geht man von der theoretischen Berechnung der Übersättigung aus, kann man die Dichte der übersättigten Lösung in der sich die Keime bilden, mit Hilfe einer Dichtekorrelation (**Kapitel 4.2**) bestimmen und somit die Anzahl der Keime pro Volumen bestimmen.

$$N_v = \frac{N_p}{m_{\text{susp}}} \cdot \rho_{\text{susp}} \quad (6.41)$$

Bei Kenntnis der Anzahl an Keimen, die in einem beliebigen Volumenelement entstehen, muss zur Berechnung einer Keimbildungsrate die dafür notwendige Zeit bestimmt werden. Geht man, wie in **Kapitel 3.1** beschrieben davon aus, dass Keimbildung nur in dem Teil des Kristallisators stattfindet, in dem die Tropfen sich frei durch die Dampfatosphäre bewegen, so entspricht die Zeit für die Keimbildung der Flugzeit der Tropfen. Diese ist jedoch stark von der Tropfengröße abhängig. Nimmt man eine mittlere Flugzeit der Tropfen von ca. 1s an, so ergeben sich für die Keimbildungsraten bei der Flash-Kristallisation die in Bild 6.10 abgebildeten Werte.

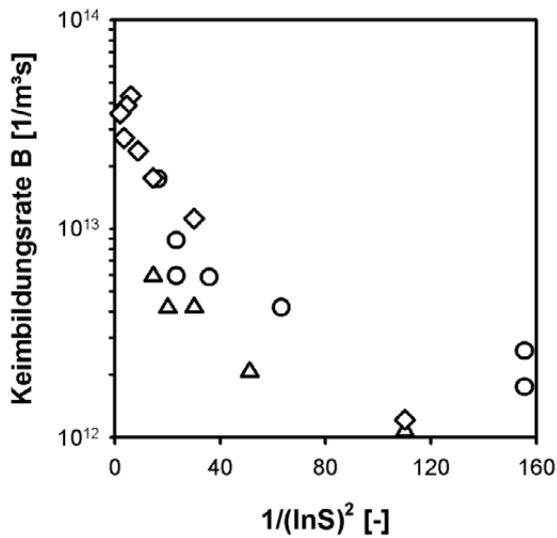


Bild 6.10: Berechnete Keimbildungsraten der Modellstoffsysteme bei der Flash-Kristallisation

Es zeigt sich bei der Betrachtung der Keimbildungsraten eine moderate Abhängigkeit von der Übersättigung, wie sie bei der Heterogenen Keimbildung typisch ist. Die Absolutwerte liegen in den Bereichen, wie sie auch bei Fällprodukten anzutreffen sind [SCH98]. Die Modellierung der Keimbildung für eine spätere einheitliche Simulation der Flash-Kristallisation kann über eine semiempirische Anpassung an die gemessenen Keimbildungsraten in der Form

$$B_{\text{het}} = b \cdot \exp\left\{-\frac{a}{(\ln S)^2}\right\} \tag{6.42}$$

erfolgen. Für die Parameter a und b werden die in Tabelle 6.3 abgebildeten Werte, bei Verwendung der 15° Hohlkegeldüse für die aus der Flash-Kristallisation hergestellten Stoffsysteme, gefunden.

Tabelle 6.3: Parameter zur Berechnung der Keimbildungsraten in der Flash-Kristallisation

	(NH ₄) ₂ SO ₄	KNO ₃	C ₆ H ₁₀ O ₄
A	2,66·10 ¹³	1,31·10 ¹³	6,44·10 ¹³
b [1/m³s]	1,54·10 ⁻²	1,76·10 ⁻²	3,59·10 ⁻²

Die in Bild 6.10 gegebenen Werte stellen einen integralen Mittelwert der Keimbildungsraten dar. So geht in die Berechnung der Keimbildung nicht ein, dass es sich

nicht um Tropfen einer einheitlichen Größe, sondern um ein Kollektiv mit verteilter Größe und Verweilzeit handelt. Diese Kombination aus Tropfengrößenverteilung und Verweilzeitverteilung kann nicht mit in die Auswertung der Keimbildungsrate einbezogen werden, da sie nicht bekannt ist. Dass diese Größen, tatsächlich einen Einfluss auf die Keimbildung haben, zeigt Bild 6.11. Hier ist ein Vergleich der Keimbildungsraten als Funktion der Übersättigung bei Ammoniumsulfat dargestellt. Als Parameter wird dabei die Geometrie der Düse verändert. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Tropfengrößenverteilung und Verweilzeitverteilung. Es zeigt sich dabei deutlich, dass je nach verwendeter Düse, die Keimbildungsrate bis zu einem Faktor 10 abweicht, obwohl das gleiche Stoffsystem und die gleichen Herstellungsparameter verwendet werden. Der Unterschied in den Keimbildungsraten kann also nur dadurch hervorgerufen werden, dass sich in den einzelnen Tropfen aufgrund unterschiedlicher Größe und Verweilzeit unterschiedliche Zustände einstellen, die zu mehr oder eben weniger Keimen führen, bis der Tropfen an die Wand oder in den Sumpf des Kristallisators treffen.

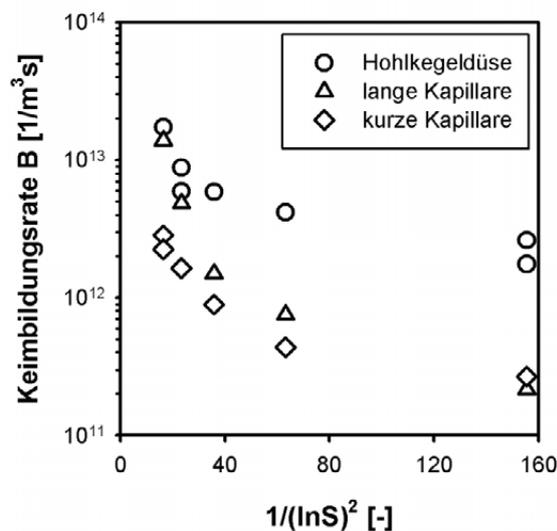


Bild 6.11: Berechnete Keimbildungsraten von Ammoniumsulfat bei Verwendung unterschiedlicher Düsengeometrien

Es zeigt sich bei den niedrigen Übersättigungen $S \sim 1,1$ ($1/(\ln S)^2 \sim 140$) ein deutlicher Unterschied in den Keimbildungsraten bei Verwendung unterschiedlicher Düsen. Bei größeren Übersättigungen scheint sich der Unterschied zu verringern. Dies zeigt sich besonders bei der langen Kapillare. Sie besitzt bei einer Übersättigung von $S \sim 1,3$ ($1/(\ln S)^2 \sim 15$) nahezu dieselbe Keimbildungsrate wie die Hohlkegeldüse. Zu erklären ist dieses Phänomen dadurch, dass bei höheren Übersättigungen große Tropfen, in denen bei kleinen Übersättigungen keine Keime gebildet werden, zur Keimbil-

derung angeregt werden. Es bilden sich somit mehr Keime pro Gesamtvolumen an E-duktilösung.

Eine Abschätzung, ob und wie viele Keime im Inneren eines Tropfens gebildet werden, kann man mit Hilfe der Gleichung (6.41) durchführen.

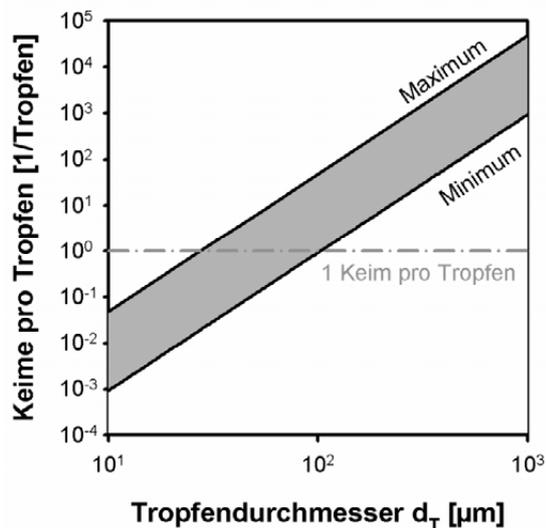


Bild 6.12: Abgeschätzte Anzahl an Keimen pro gebildetem Tropfen einer bestimmten Größe unter der Annahme, dass die Düse eine monodisperse Tropfengrößenverteilung liefert

In Bild 6.12 ist die Abhängigkeit der Keime pro Tropfen von der Tropfengröße für Ammoniumsulfat, Kaliumnitrat und Adipinsäure dargestellt. Es zeigt sich, dass ab einer Größe der Tropfen im Bereich von 20-80 μm die Grenze erreicht ist, ab der in jedem Tropfen nur ein einzelner Keim gebildet wird. Hätte man noch kleinere Tropfen, so müssten diese nur teilweise Keime bilden. Warum bei gleicher Tropfengröße in einem Tropfen Keime bildet und ein anderer nicht, erscheint unlogisch. Es ist viel wahrscheinlicher, dass die Tropfen so groß sind, dass mindestens ein oder auch mehrere Keime pro Tropfen gebildet werden. Dies spricht dafür, dass die Tropfen mindestens 50 μm groß sind.

6.4 Kristallwachstum

Für das diffusionslimitierte Wachstum ist der Stofftransport bedingt durch das Konzentrationsgefälle zwischen der Kristalloberfläche und der umgebenden Lösung der den Gesamtprozess des Wachstums limitierende Schritt. Die Kristallbausteine können nicht so schnell zur Kristalloberfläche transportiert werden, wie sie dort in die Gitterstruktur eingebaut werden. Die diffusionslimitierende Wachstumsgeschwindigkeit G_{diff} kann dann mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für den Stofftransport berechnet werden.

$$\dot{m} = \tilde{M} \cdot \beta_d \cdot (c - c_{GGW}) \quad \text{Massenstrom (6.43)}$$

$$G_{\text{diff}} = \frac{k_a}{3k_v} \cdot \beta_d \cdot \frac{\Delta c}{c_{GGW}} \quad \text{Wachstumsgeschwindigkeit (6.44)}$$

Der Stoffübertragungskoeffizient β_d setzt sich nach *Daudey* [DAU87] aus drei Komponenten Additiv zusammen. Die drei Anteile

- **Diffusion**
- **Relativbewegung**
- **Turbulenz**

können mit den Gleichungen (6.45)/(6.46)/(6.47) beschrieben werden.

$$\beta_{d,I} = \frac{2 \cdot D_{\text{eff}}}{L} \quad \text{Diffusion (6.45)}$$

$$\beta_{d,II} = 0,28 \cdot \left(g \cdot \frac{\Delta c}{c_{GGW}} \right) \cdot L^{0,07} Sc_{\text{eff}}^{1/3} v^{-0,72} D_{\text{eff}} \quad \text{Relativbewegung (6.46)}$$

$$\beta_{d,III} = 0,3 \cdot U^{0,58} L^{-0,16} d_R^{-0,26} v^{-0,58} Sc_{\text{eff}}^{1/3} D_{\text{eff}} \quad \text{Turbulenz (6.47)}$$

Die aus Gleichung (6.45)/(6.46)/(6.47) berechneten Werte sind in Bild 6.13 dargestellt.

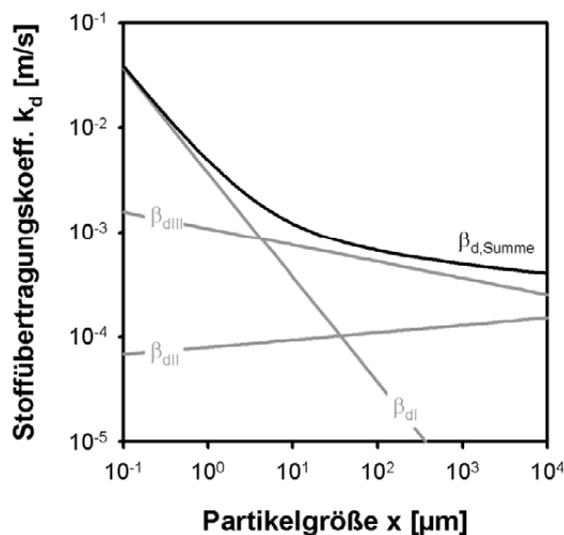


Bild 6.13: Nach *Daudey* [DAU87] berechnete Stoffübertragungskoeffizienten bei einer Übersättigung von $S = 1,2$ bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v = 3\text{m/s}$ und einem Rohrdurchmesser von $d_T = 0,02\text{m}$ für Ammoniumsulfat

Rechnet man mit diesem Stoffübergangskoeffizienten für einen typischen Partikel in der Flash-Kristallisation in der Größe von $x = 20\text{-}40\mu\text{m}$ die Wachstumsgeschwindigkeit aus, so stellt man fest, dass diese, bei den in der Flash-Kristallisation vorherrschenden Anfangsübersättigungen sehr groß sind, so dass es nur wenige Millisekunden dauert, bis die Kristalle auf ihre endgültige Größe angewachsen sind (Bild 6.14).

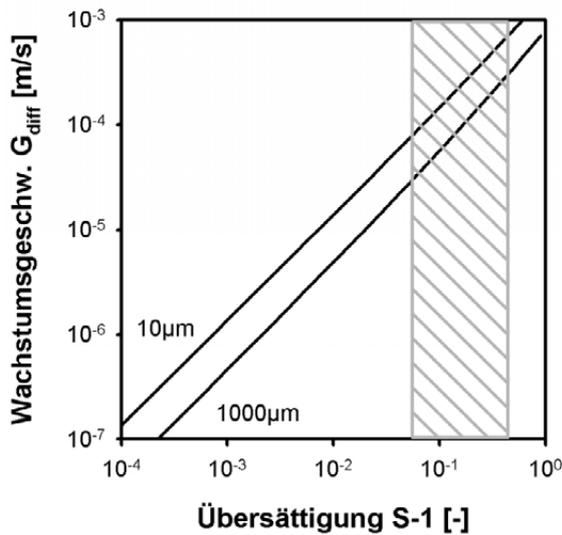


Bild 6.14: Diffusionslimitierte Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Übersättigung bei verschiedenen Kristallgrößen von Ammoniumsulfat

Der grau unterlegte Bereich gibt die zu Beginn der Flash-Kristallisation auftretenden Übersättigungen wieder. Vergleicht man die dort berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten mit denen aus der Literatur (Tabelle 4.1.3) so, sind diese um den Faktor 1000-10000 größer.

Tabelle 6.4: Gemessene Wachstumsgeschwindigkeiten von Ammoniumsulfat und Kaliumnitrat in Abhängigkeit der Temperatur und Übersättigung aus [MUL95]

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KNO_3
$S_B = 1,05 / 9 = 30^\circ\text{C}$ $G = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$	$S_B = 1,05 / 9 = 20^\circ\text{C}$ $G = 9 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$
$S_B = 1,05 / 9 = 60^\circ\text{C}$ $G = 8 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$	$S_B = 1,05 / 9 = 20^\circ\text{C}$ $G = 9 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$
$S_B = 1,05 / 9 = 60^\circ\text{C}$ $G = 8 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$	

Für die Abschätzung der Wachstumsgeschwindigkeit bei Einbaulimitierung gibt es eine Vielzahl von Ansätzen, welche die verschiedenen Ansätze beschreiben. Im Allgemeinen werden beim einbaulimitierten Wachstum folgende Modelle unterschieden:

- **Polynukleares Wachstum**
- **Birth and Spread**
- **Mononukleares Wachstum**
- **Wachstum an Schraubenversetzung**

Es sind zur Beschreibung dieser Vorgänge jedoch viele, nur aus Experimenten zugängliche Größen, notwendig. So beschreibt *Mersmann* [MER94] die Modellgleichungen für das Birth und Spread Modell in Form der Gleichung (6.48).

$$v_{B+S} = A \cdot \sigma^{5/6} \cdot \exp\left\{-\frac{B}{\sigma}\right\} \quad \text{B+S Theorie (6.48)}$$

mit

$$A = 2h^{1/6} V_m^{5/6} \left(\frac{\bar{v}}{\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{D_s n^* n_s^*}{x_s}\right)^{2/3} \quad (6.49)$$

$$B = \frac{\pi h V_m \gamma_{cl}^2}{3(kT)^2} \quad (6.50)$$

In den Gleichungen bedeutet, \bar{v} die Diffusionsgeschwindigkeit an der Kristalloberfläche, x_s die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit und D_s den Oberflächendiffusionskoeffizienten. Die Parameter n^* und n_s^* die Anzahl an Kristallbausteinen pro Kristalloberfläche wobei n^* sich auf das Gleichgewicht mit der Lösung bezieht und n_s^* auf das Gleichgewicht an der Kristalloberfläche. V_m ist das Volumen eines Kristallbausteines und h die Höhe einer Stufe. Da viele dieser Größen nicht bekannt sind, ist es schwer die Wachstumsgeschwindigkeit von Ammoniumsulfat bei den Übersättigungen wie sie bei der Flash-Kristallisation auftreten zu bestimmen.

Die Berechnung der Verweilzeit im Sumpf des Kristallisators kann unter der Annahme, dass die Kristalle nur im Sumpf wachsen und dort eine konstante niedrige Übersättigung herrscht, erfolgen. Geht man von einer Wachstumsgeschwindigkeit die im Bereich von $G = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ aus, so benötigt ein Kristall bis er die Größe von $50 \mu\text{m}$ erreicht hat ca. 500-50s. Bei einem Sumpfvolumen von ca. 50l darf somit der maximale Volumenstrom in den Kristallisator $\dot{V}_{\text{max}} = 6 - 60 \text{ l/min}$ nicht überschreiten.

6.5 Fazit

Es zeigt sich, bei dem Versuch die Flash-Kristallisation mit Modellansätzen zu beschreiben, dass die vorhandenen Modelle nur sehr bedingt auf die Flash-Kristallisation anwendbar sind. So gibt es kaum Möglichkeiten, den Zerfall von Tropfen aufgrund einer vorliegenden Überhitzung zu beschreiben. Der Abkühlvorgang der Tropfen kann sehr gut am Beispiel des Einzeltropfens betrachtet werden. Größtes Problem dabei ist die Berechnung des Dampfstromes. Hierfür gibt es in der Literatur keine verwertbaren Angaben zum Stoffübertragungskoeffizient. Keimbildung und Wachstum können für die Kristallisation bei niedrigen Übersättigungen bisher noch nicht prediktiv voraus berechnet werden.

Neben den unzureichenden Modellansätzen und Parametern stellen die große Anzahl an verteilten Größen (Tropfengrößen-, Verweilzeit-, Partikelgrößenverteilung, usw.) ein erhebliches Problem bei einer durchgehenden Modellierung und Simulation den in der Flash-Kristallisation ablaufenden Prozessen dar. Daher konnte im Rahmen dieser Arbeit nur Teilprozesse der Flash-Kristallisation modelliert werden. Trotzdem geben die erhaltenen Ergebnisse einen ersten Einblick in die phänomenologischen Abläufe bei der Flash-Kristallisation.

7 Schluss

7.1 Zusammenfassung

Mit der Bildung eines Modells der Flash-Kristallisation, dem Aufbau einer diskontinuierlich arbeitenden Laboranlage sowie einer kontinuierlichen Pilotanlage und den damit durchgeführten Untersuchungen konnten die verfahrenstechnischen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Durchführung des Feststoffbildungsprozesses bei der Flash-Kristallisation geschaffen werden.

Dabei konnte gezeigt werden, dass es natürliche Grenzen der Stoffsysteme gibt, die den Bereich der möglichen Betriebsparameter umschließen. So ist von entscheidender Bedeutung, wie groß die Löslichkeit bei der Kristallisationstemperatur und der weitere Verlauf der Löslichkeitskurve ist. Ein weiterer begrenzender Parameter ist die resultierende Suspensionsdichte im Produktstrom. Ist diese zu hoch, kann aufgrund der kleinen Partikel die Suspension mit herkömmlichen Pumpen nicht mehr gefördert werden.

Aus den Versuchen in der Laboranlage ging eindeutig hervor, dass auf die Partikelgrößenverteilung vor allem die Geometrie der Düse und die damit direkt verbundene Tropfengrößenverteilung einen Einfluss ausübt. So eignen sich besonders Hohlkegeldüsen zum Zerstäuben der Eduktlösung bei der Flash-Kristallisation. Die Untersuchungen des Filterwiderstandes zeigten, dass sich das Kristallisat aus der Flash-Kristallisation sehr gut von der Mutterlauge trennen lässt. Es stellt somit wirtschaftlich keinen Nachteil dar, ein feines Kristallisat zu erzeugen und dieses auf eine gewünschte Form und Größe zu agglomerieren. Der Einfluss von Übersättigung, Abdampfverhältnis und Kristallisationstemperatur ist im Vergleich zum Einfluss der Düsengeometrie für die getesteten Stoffsysteme gering. Am Beispiel von Kaliumnitrat konnte gezeigt werden, dass trotz der hohen vorherrschenden Übersättigungen und der damit verbundenen hohen Wachstumsgeschwindigkeiten, Verunreinigungen nicht mehr als in herkömmlichen Kristallisationsprozessen in das Produkt eingeschlossen werden. Ein Großteil der Verunreinigung, die direkt nach der Fest-Flüssig Trennung im Kristallisat noch detektierbar ist, kann durch geringe Mengen an Waschmittel zum Großteil entfernt werden. Somit besitzt die Flash-Kristallisation in punkto Reinheit keinen Nachteil gegenüber herkömmlichen Kristallisationsverfahren.

Zur Demonstration der Machbarkeit der Flash-Kristallisation in einem technischen Maßstab wurde eine Pilotanlage konzipiert und gebaut, die es erlaubt kontinuierlich nach dem Flash-Kristallisationsprinzip Feststoff zu erzeugen. Dabei mussten einige technologische Probleme gelöst werden. So wurde eine geeignete Düse entwickelt, die auch beim Ein- und Ausschalten während eines Versuches nicht mit Feststoff zuge-

setzt wird und ohne Probleme wieder eingeschaltet werden kann. Wie aus der entwickelten Modellvorstellung vorhergesagt, benötigt die Flash-Kristallisation nur wenige Verweilzeiten bis ein stationärer Betriebspunkt erreicht wird. Ein schwingendes Betriebsverhalten konnte in den bisher durchgeführten Versuchen nicht festgestellt werden. Die Vermeidung und Reduzierung von Anbackungen im Kristallisator wurde untersucht und erste Lösungswege zur Abhilfe konnten aufgezeigt werden.

Mit Hilfe erster Produktmuster wurde für Ammoniumsulfat und Adipinsäure die neue Produktqualität, die mit dem Flash-Kristallisationsprozess erreicht werden kann, eindrucksvoll dargelegt.

7.2 Fazit

Die erhaltenen Forschungsergebnisse leisten einen innovativen Beitrag hinsichtlich der Produktqualität und -handhabbarkeit bei kristallinen Massenprodukten. Kundenbedürfnisse können in einer neuen Art dadurch befriedigt werden, dass die Produkte in bisher nicht erreichbarer Weise an die individuellen Bedürfnisse (z.B. Form, Größe, Porosität, Reinheit) der Kunden angepasst werden können. Beispielsweise können dem Kunden kugelförmige, mehrere Millimeter große, Partikelsysteme mit großer innerer Oberfläche angeboten werden. Durch den erhöhten Kundennutzen (Lager- und Dosierfähigkeit, Redispergierbarkeit, Staubarmut, usw.) wird bei annähernd gleichen Herstellungskosten für das Produkt eine höhere Wertschöpfung erzielt.

Bei den „konventionellen“ Produktionsprozessen kristalliner Massengüter erfolgt der Partikel Aufbau in der Kristallisation. Die nachfolgenden Prozessschritte (Fest-Flüssig Trennung, Trocknung, Lagerung) müssen deshalb so ausgelegt werden, dass die kristallisierten Partikel möglichst wenig zerstört werden, damit am Ende immer noch ein Produkt mit ausreichend großen Partikeln und geringem Feinanteil entsteht. Im Gegensatz dazu ermöglichen es die Forschungsergebnisse dieser Arbeit, den Herstellungsprozess wesentlich flexibler zu gestalten, da der vorgesehene Agglomerations-schritt ein sehr weites Spektrum an Produktqualitäten (Größe und Form) zulässt. Es können in einer Produktionsanlage ohne einschneidende Änderungen Produktagglomerate unterschiedlichster Größe, Porosität, Festigkeit und Zusammensetzung (incl. Coating) erzeugt werden.

Die Forschungsergebnisse erlauben einen bedeutenden Paradigmenwechsel in der Prozessgestaltung. Bisher galt es, Prozesse zur Herstellung kristalliner Massengüter so zu gestalten, dass der Kristallisationsschritt ein so grobes Produkt erzeugt, dass nach den folgenden, die Kristalle schädigenden Prozessschritten, schließlich ein für den Kunden noch akzeptables Produkt erhalten wird. Das neue Paradigma stellt diese Vorgehensweise „auf den Kopf“. Nun gilt es, in der Kristallisation feines Reinprodukt zu erzeugen.

gen, welches dann am Ende des Prozesses zu der vom Kunden gewünschten Qualität agglomeriert werden kann.

Die technisch-wissenschaftlichen Herausforderungen des Vorhabens lagen in der Erforschung eines neuartigen Prozesses zur Erzeugung einer Suspension, die agglomerierfähiges Feinkristallinat enthält. Dazu wurden sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Flash-Kristallisationsanlagen betrieben, mit denen die technische Durchführbarkeit des bisher nicht untersuchten Verfahrens und der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Eigenschaften des Feinkristallinates (Partikelgröße und -form, Reinheit) untersucht wurden. Bei der Ausarbeitung der Flash-Kristallisation für die industrielle Anwendung wurden technologische Problemstellungen (u.a. Schutz vor Verkrustung) bewältigt. Es wurden verschiedene Stoffsysteme charakterisiert und hinsichtlich der Tauglichkeit für die Flash-Kristallisation bewertet.

7.3 Ausblick

Die aufgebauten Versuchsanlagen basieren auf Daten und Modellvorstellung die aus einer rein phänomenologischen Betrachtung des Flash-Kristallisationsprozesses gewonnen wurden. Für die Überführung des Verfahrens in eine technische Anwendung in der Industrie ist es jetzt unablässig die Versuchsanlagen so weiter zu entwickeln, dass sie potenziellen Kunden als Testanlagen zur Verfügung stehen.

Notwendig für ein solches Vorgehen ist, dass ein Testprogramm für neue Stoffsysteme entwickelt wird, welches zuverlässig, die Tauglichkeit dieser Stoffsysteme für die Flash-Kristallisation, wiedergibt. Dazu müssen die aus dieser Arbeit gewonnen Erkenntnisse in eine Verbesserung der Versuchsanlage einfließen. So sollten folgende Umbauten an der Laboranlage vorgenommen werden:

- **Die Düse sollte analog zur Großanlage komplett begleit beheizbar und am Düsenmund verschließbar sein.**
- **Der Vorlagebehälter sollte oberhalb des Kristallisators angebracht werden, so dass eine vollständige Entleerung des Behälters möglich ist.**
- **Die Höhe des Flash-Bereiches sollte variabel einstellbar sein.**
- **Der Abzug des Brüdens sollte zwischen Kopf und Sumpf des Kristallisators frei wählbar sein.**
- **Der Sumpf des Kristallisators sollte mittels einer Pumpe während des Versuches kontinuierlich umgewälzt werden.**

Mit diesen Maßnahmen könnten in der Laboranlage neue Stoffsysteme umfangreich getestet werden und mit den bekannten Stoffsystemen weitere Versuche durchgeführt werden, die notwendig sind, um die bisher entwickelten Modellvorstellungen und Si-

mulationsansätze zu bestätigen und weiter zu entwickeln. Denn nur wenn die Flash-Kristallisation zusammenhängend simuliert werden kann, kann sie mit Zielrichtung Energieeffizienz, Ausbeute und Produktqualität prediktiv optimiert werden.

Ebenso wie die bisher gemachten Ergebnisse zur Verbesserung der Laboranlage genutzt werden können, sollten auch die bisher gewonnen Erkenntnisse für die Weiterentwicklung der Pilotanlage genutzt werden. Hierbei sind vor allem folgende Punkte, die an der bisher bestehenden Anlage verbessert werden sollten, zu erwähnen:

- **Der Abstand der Düse zur Sumpfoberfläche sollte variabel einstellbar sein.**
- **Es sollte die Möglichkeit bestehen, den Brüden nicht nur am Kopf des Kristallisators abzuziehen.**
- **Die im Sumpf umgewälzte Suspension sollte genutzt werden, um die Innenseite des Kristallisators zu spülen. Dazu muss ein Teil der umgewälzten Suspension an verschiedenen Positionen im Kristallisator tangential zur Wand wieder eingespeist werden können.**
- **Zur Kontrolle des Kondensates sollte in der Kondensatrücklaufleitung der Massenstrom und die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen werden.**
- **Der bisher eingebaute Glasschuss ist für eine technische Anwendung nicht notwendig und kann durch einen Metallschuss ersetzt werden.**

Mit diesen Umbauten kann die Pilotanlage deutlich umfangreicher für Forschungszwecke aber auch als Demonstrationsobjekt genutzt werden.

Neben der Optimierung der Versuchsanlagen sind auch weitere Untersuchungen notwendig, die zum einen das Prozessverständnis (z.B. Tropfenverteilung, Verweilzeitverteilung der Partikel im Sumpf, Eindüsung direkt in den Sumpf, usw.) oder aber der Weiterentwicklung des Verfahrens (z.B. Nachverdampfung von Lösung im Sumpf, Rückführung von Mutterlauge in den Sumpf, usw.) vorantreiben können. Mit diesen weiteren Untersuchungen würde der Flash-Kristallisation Prozess einer technischen Umsetzung im industriellen Maßstab erheblich näher gebracht, so dass in naher Zukunft dieses Verfahren Einzug in die industrielle Produktion kristalliner Feststoffe halten kann.

Literatur

- [ALL99] **Allen T.:** „Particle size measurement“, Vol. 1: Powder sampling and particle size measurement, 5. Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Boston London, 1999
- [ANL86] **Anlauf H.:** „Entfeuchtung von Filterkuchen bei der Vakuum-, Druck- und Druck-/Vakuum-Filtration“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), VDI-Fortschrittsberichte Reihe 3, Nr. 114, 1986
- [APE93] **Apelblat A.J.:** „The vapour-pressure of saturated aqueous-solutions of potassium-bromide, ammonium-sulfate, copper(II) sulfate, iron(II) sulfate and manganese(II) dichloride, at temperatures from 283K to 308K“, Journal of Chemical Thermodynamics 25 (12), 1513 - 1520, 1993
- [BAR88] **Barry J.C., Richter J., Stich E.:** „Vapor-pressures and ionic activity-coefficients in the system $\text{KNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ from dilute-solutions to fused-salts at 425K, 452K and 492K“, Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics 92 (10), 1118 - 1122, 1988
- [BEN26] **Bencowitz I., Hotchkiss H.T. Jr.:** „Vapor pressure of saturated solutions as a function of a degree of saturation“, Journal of Physical Chemistry 30, 643 - 657, 1926
- [BER03] **Bermingham S.K.:** „A design procedure and predictive models for solution crystallisation processes-development and application“, Proefschrift, Technical University Delft, Delft University Press 2003
- [BGI07] **BGIA** Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, GESTIS-Stoffdatenbank, www.dguv.de/bgia/stoffdatenbank, 2007
- [BOH03] **Bohnet M.:** „Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry“, Wiley-VCH, Weinheim, 2003

- [BOR91] **Borho** K., Polke R., Wintermantel K., Schubert H., Sommer K.: „Produkt-eigenschaften und Verfahrenstechnik“, Chemie Ingenieur Technik 63 (8), 792 - 808, 1991
- [BRO62] **Brown** R., York J.L.: „Sprays Formed by Flashing Liquid Jets“, A.I.Ch.E. Journal, 8 (2) 149 - 153, 1962
- [BUR70] **Burton** J.J.: „Anomalous Entropy of Small Clusters of Atoms“, Chemical Physical Letters 7(6), 567 - 568, 1970
- [BUR51] **Burton** W.K., Cabrera F.C., Frank F.C.: „The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces“, Philosophical Transaction of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Science 243 (866), 299 - 358, 1951
- [CAP80] **Capes** C.E.: „Handbook of Powder Technology - Particle Size Enlargement“, Elsevier, Amsterdam, 1980
- [CHE01] **Cheremisinoff** N.P.: „Liquid filtration“, Butterworth-Heinemann, 2001
- [DAN67] **D'Ans Lax** J.: „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1967
- [DAU87] **Daudey** P.J.: „Crystallization of Ammonium Sulfate - Secondary Nucleation and Growth kinetics in Suspension“, Proefschrift, Technical University Delft, 1987
- [DEA79] **Dean** J.A.: „Lange's Handbook of Chemistry“, Mc Graw Hill. 12th Edition, 1979
- [DEB93] **Debenedetti**, P.G., Tom, J.W., Kwauk W., Yeo S.-D.: „Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS): Fundamentals and Applications“, Fluid Phase Equilibria 82, 311 - 321, 1993
- [DEN66] **Denbigh**, K.G., White, E.T.: „Studies on liquid inclusions in crystals“, Chemical Engineering. Science 21 (9), 739 - 754, 1966
- [DIC97] **Dickenson** T.C.: „Filter and filtration handbook“, 4th Edition Elsevier, Oxford, 1997

- [DUF53] **Duffie** J.A., Marshall W.R.: „Factors Influencing the Properties of Spray Dried Materials“, Chemical Engineering Progress 49(8), 417 - 423, 1953
- [EDG22] **Edgar** G., Swan W.O.: „The Factors determining the hygroscopic properties of soluble substances I the vapor pressure of saturated solutions“, Journal of the American Chemical Society 44 , 570 - 575, 1922
- [ELK82] **Elkottb** M.M.: „Fuel atomization for spray modeling“, Progress in Energy and Combustion Science 8 (1), 61 - 91, 1982
- [GAR85] **Garside** J.: „Industrial Crystallization from Solution“, Chemical Engineering Science 40 (1), 3 - 26, 1985
- [GAR80] **Garside** J., Shah M.B.: „Crystallization kinetics from MSMPR Crystallizers“, Industrial & Engineering Chemistry Process Desing and Development 19 (4), 509 - 514, 1980
- [GNI96] **Gnielinski** V., Mersmann A., Thurner F.: „Verdampfung, Kristallisation, Trocknung“, Vieweg Verlagsgesellschaft Braunschweig/Wiesbaden, 1996
- [GRA82] **Grassmann** P.: „Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik“, 3.Auflage, Verlag Sauerländer, Arau-Frankfurt/Main, 1982
- [GEB96] **Gebhard**, P.: „Zerfall und Verdampfung von Einspritzstrahlen aus lamellenbildenden Düsen“, genehmigte Dissertation, Bremen, 1996
- [GOR70] **Gorelik** S.B., Taranenko L.D., Gaevkli P.F., Blyumberg Y.B., Suetinov A.A.: „Production of Granular Ammonium sulphate“, Coke and Chemistra USSR 5, 28 - 31, 1970
- [GOT02] **Gottlieb** S.O.: „Untersuchung zur Herstellung kristalliner Produkte durch eine neuartige Kombination von Kristallisation und mechanischen Prozessschritten“, Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe 2002
- [GRU07] **Gruszkiewicz** M.S., Palmer AD.A., Springer R.D., Wang P., Anderko A.: „Phase Behavior of Aqueous Na-K-Mg-Ca-Cl-NO₃ Mixtures: Isopiestic Measurements and Thermodynamic Modeling“, Journal of Solutions Chemistry 36 (6), 723 - 765, 2007

- [HAL75] **Hale** B. N., Kiefer J.: „Partition Function Model for Nucleation on Surfaces“, Journal of Statistical Physics. 12 (5), 437 - 444, 1975
- [HAM03] **Ham** J.H.: „Zur Berechnung der Verweilzeitverteilung von Partikeln“, genehmigte Dissertation, Chemnitz 2003
- [HEI00] **Heinze** G.: „Handbuch der Agglomerationstechnik“, Wiley-VCH, Weinheim 2000
- [HIC69] **Hicks** G.C., Kelso T.M., Stumpe J.J.: „Development of a granular ammonium sulfate process“, Journal Agricultural and Food Chemistry, 17 (2), 306 - 311, 1969
- [HÜB93] **Hübschmann** U., Links E.: „Tabellen zur Chemie“, Verlag Handwerk und Technik GmbH, Hamburg 1993
- [HOF04] **Hofmann** G.: „Kristallisation in der industriellen Praxis“, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2004
- [HOL68] **Holt** J.F., Farley P.J.: „Ammonium sulfate trends“, Chemical Engineering Progress 64(5), 54 - 58, 1968
- [IBA07] **Ibach** A.: „Verminderung der Verbackungsneigung von sprühgetrockneten laktosehaltigen Pulvern“, genehmigte Dissertation, Karlsruhe 2007
- [JAN90] **Jander** G.: „Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum“, 13. Auflage, Stuttgart 1990
- [JAN74] **Jones** A.G.: „Optimal operation of a batch cooling crystallizer“, Chemical Engineering Science 29, 1075 - 1087, 1974
- [JAN78] **Janse** A.H., De Jong E.J.: „On the width of the meta-stable zone“, Trans IChemE 56, 187 - 193, 1978
- [JON78] **De Jong** E.J.: „Nucleation – a review“, Proceedings of the 7. Symposium on Industrial Crystallization, Warschau, 1978
- [KAN62] **Kango** W., Goeneveld A.: „Konzentrierte wässrige Lösungen“, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 32, 110 - 126, 1962

- [KIN89] **Kind M.:** „Über die Übersättigung während der Kornkristallisation aus Lösungen“, Dissertation TU München, München 1989
- [KIN82] **Kind M.:** „Untersuchung über den Bereich der metastabilen Übersättigung von wässrigen Lösungen“, Diplomarbeit TU München, München, 1982
- [KLA90] **Klasen C.J.:** „Die Agglomeration partikelförmiger Feststoffe in Matrizenpressen“, VDI Verlag, Düsseldorf 1990
- [KRA06] **Krämer T.:** „Implementierung einer Füllstandsmessung nach der Gaseinperlmethode an einer kontinuierlichen Flash-Kristallisations-Anlage“, Seminararbeit Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe 2006
- [KUC06] **Kucher M., Babic D., Kind M.:** „Precipitation of barium sulphate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation“, Chemical Engineering and Processing 45, 900 - 907, 2006
- [LAL07] **Laliberté M.:** „Model for Calculating the Viscosity of Aqueous Solutions“, Journal of Chemical Engineering Data, 52, 321 - 335, 2007
- [LAL04] **Laliberté M., Cooper E.W.:** „Model for Calculating the Density of Aqueous Electrolyte Solutions“, Journal of Chemical Engineering Data, 49, 1141 - 1151, 2004
- [LAN62] **Landolt-Börnstein:** „Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik“, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, New York, 1962
- [LAR81] **Larson M.B.:** „Secondary Nucleation – An Analysis“, Chemical Engineering Communications 12 (1-3): 161 - 169, 1981
- [LAZ93] **Lazaridis M., Ford I.J.:** „A Statistical-Mechanical Approach to Heterogeneous Nucleation“, Journal of Chemical Physics 99 (7), 5426 - 5429, 1993
- [LEF89] **Lefebvre A.H.:** „Atomization and sprays“, Taylor and Francis, Hemisphere Publishing Cooperation, New York 1989

- [LIE05] **Lieb A.:** „Untersuchung der sekundären Keimbildung zur Beschreibung technischer Suspensionskristallisatoren“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe 2005
- [LID94] **Lide D.R.:** „Handbook of Chemistry and Physics“, CRC Press, 74th Edition, 1993 - 1994
- [MAT78] **Matz G.:** „Kristallisation - ein Thermisches Trennverfahren“, Chemie Ingenieur Technik 50 (1), 13 - 23, 1978
- [MER06] **Mersmann A.:** „GVT Hochschulkurs Kristallisation - Stoffdaten“, Karlsruhe 2006
- [MER05] **Mersmann A., Stichlmair J., Kind M.:** „Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen und Methoden“, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
- [MER96] **Mersmann A.:** „Supersturation an Nucleation“, Trans IChemE 74 Part A, 1996
- [MER95] **Mersmann A.:** „Crystallization Technology Handbook“, Marcel Dekker Verlag, New York 1995
- [MER90] **Mersmann A.:** „Calculation of interfacial tensions“, Journal of crystal growth, 102, 841 - 847, 1990
- [MER88] **Mersmann A., Kind M.:** „Chemical engineering aspects of precipitation from solution“, Chemical Engineering and Technology 11, 264 - 276, 1988
- [MER85] **Mersmann A., Kind M.:** „Design principles of crystallizers“, Chemie Ingenieur Technik 57(3), 190 - 200, 1985
- [MHI94] **Mhina P., Takimoto A., Hayashi Y.:** „Flashing and shattering Phenomena of Superheated Liquid Jets“, JSME International Journal, Series B, 37 (2) 1994

- [MIK02] **Miki H.**, Fukumoto K., Fukui K., Maeda K.: „NaCl impurity distribution as a function of KCl crystal size in MSMR crystallizer“, Proceedings of the 15th International Symposium of Industrial Crystallization, Sorrent 2002
- [MIY81] **Miyatake O.**, Tomimura T., Ide Y., Fujii T.: „An experimental study of spray flash evaporation“, Desalination 36, 113 - 128, Amsterdam 1981
- [MUL93] **Mullin J.W.**: „Crystallization“, Butterworth-Heinemann, Oxford 1993
- [MUL79] **Mullin J.W.**, Jancic S.J.: „Interpretation of metastable zone widths“, Trans IChemE 57, 188 - 193, 1979
- [MYE84] **Myerson A.S.**, Saska M.: „Formation of solvent inclusions in terephthalic acid crystals“, AIChE Journal 30, 865 - 867, 1984
- [NIL80] **Nilson A.E.**: „Transport control in crystal Growth from solution“, Croatica Chemica Acta 53 (2), 255 - 279, 1980
- [NIE64] **Nielsen A.E.**: „Kinetics of precipitation“, Oxford 1964
- [NYV85] **Nývlt J.**: „The Kinetics of Industrial Crystallization“, Amsterdam 1985
- [OBR48] **O'Brien F.E.M.**: „The control of humidity by saturated salt solutions“ Journal of Scientific. Instruments of Physics in Industry, 25 (3), 73 - 76; 1948
- [OWE91] **Owen I.**, Jalil J.M.: „Heterogeneous Flashing in Water Drops“, International Journal of Multiphase Flow, 17 (5), 635 - 660, 1991
- [PET94] **Peter E.M.**, Takimoto A., Hayashi Y.: „Flashing and shattering phenomena of superheated liquid jets“, JSME International Journal, Series B, 37 (2), 1994
- [PIE05] **Pietsch W.**: „Agglomeration in industry“, Viley-VCH, Weinheim 2005
- [PLU72] **Plummer P.L.M.**, Hale B.N.: „Molecular model for prenucleation water clusters“, Journal of Chemical Physics, 56 (9), 1972

- [PUT61] **Putnam A.:** „Integratable form of droplet drag coefficient“, ARS Journal, 1467 - 1468, 1961
- [RAU00] **Rauls M., Bartosch K., Kind M., Kuch S., Lacmann R., Mersmann A.:** „The influence of impurities on crystallization kinetics - a case study on ammonium sulphate“, Journal of crystal growth, 2000
- [ROM58] **Rombock L.:** „Ein Beitrag zum System NaCl-KCl-NaNO₃-KNO₃-H₂O beim Eindampfen im Temperaturgefälle“, Dissertation Humboldt Universität Berlin, Berlin 1958
- [SAK39] **Sakai W.:** „The study of urea“, Journal of the Society of Chemical Industry Japan, 43 (4), Supplement Binding, 104B - 106B, 1939
- [SCH02] **Schneider B. M.:** „Experimentelle Untersuchungen zur Spraystruktur in transienten, verdampfenden und nicht verdampfenden Brennstoffstrahlen unter Hochdruck“, Dissertation ETH Zürich; Zürich 2002
- [SCH98] **Schubert H.:** „Keimbildung bei der Kristallisation schwerlöslicher Feststoffe“, Dissertation TU München, München 1998
- [SCH96] **Schubert H., Mersmann A.:** „Kinetik für die Keimbildung außerhalb des metastabilen Bereichs unter besonderer Berücksichtigung des heterogenen Mechanismus“, Chemie Ingenieur Technik, 68 (9), 1123 - 1124, 1996
- [SCH96b] **Schubert H., Mersmann A.:** „Determination of Heterogeneous Nucleation rates“, Trans IChemE, Vol 74, Part A7, 821 - 827, 1996
- [SEI79] **Seifert D.:** „Untersuchung der Kristallisation von Kaliumchlorid aus wässriger Lösung“, VDI-Forschungsheft 591, VDI Verlag Düsseldorf, Düsseldorf 1979
- [SHA68] **Shashumrina L.A., Tsikin S.P., Lebedeva G.N., Abdrafikov G.I.:** „The granulation of ammonium sulfate by Pelletisation“, Coke and Chemistry USSR 10, 33 - 36, 1968
- [SHE53] **Shearon W.H., Dunwoody W.B.:** „Ammonium Nitrate“, Industrial and Engineering Chemistry 45 (3), 496 - 504, 1953

- [SIM79] **Simonson J.M.**, Pitzer K.S.: „Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: the system $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ “ Journal of Physical. Chemistry 90, 3009 - 3013, 1986
- [SJE52] **Sjenitzer F.**: „Spray drying“, Chemical Engineering Science, 1(3), 1952
- [SPE12] **Speranski A.**: „Über den Dampfdruck der gesättigten Lösungen“, Zeitschrift für Physikalische Chemie 78, 1912
- [STA01] **Stahl W.**, Bentz M.: „Abschlußbericht zum AiF-Projekt 11958N Kornbruchverhalten von kristallinen Schüttgütern in Laborexperimenten und in industriellen Prozessen“, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe 2001
- [STI95] **Stieß M.**: „Mechanische Verfahrenstechnik 1“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1995
- [STR00] **Strohrmann G.**: „Messtechnik im Chemiebetrieb“, 9. Auflage, Oldenburg Industrieverlag, München/Wien 2000
- [TAN55] **Tanasawa Y.**, Toyoda S.: „On the atomization of a liquid jet issuing from a cylindrical nozzle“, Technical Report Tohoku Universität, Japan 1955
- [UHL00] **Uhlemann H.**, Mörl L.: „Wirbelschichtsprühgranulation“, Springer Verlag, 2000
- [VDI97] **VDI Wärmeatlas**: „Berechnungsblätter für den Wärmeübergang“, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1997
- [VDI97b] **VDI Richtlinie 2762**: „Filterierbarkeit von Suspensionen Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes“, Düsseldorf 1997
- [VOL08] **Volmer M.**, Weber A.: „Keimbildung in übersättigten Gebilden“, Annalen der Physik 25 (205), 277 - 301, 1908
- [WAK05] **Wakemann R.J.**, Tarleton E.S.: „Principles of industrial filtration“, Elsevier, Oxford 2005

- [WAS28] **Washburn** E.W.: International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, Vol.- III, 1928
- [WEX54] **Wexler** A., Hasegawa S.: „Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0° to 50°C“, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 53 (1), 19 - 26, 1954
- [WIR97] **Wirges** H.P.: Apparate für die Kristallisation, Chemieingenieur Technik, 69, 1997
- [WÖH87] **Wöhlk** W., Hofmann G.: „Types of crystallizers“, International Chemical Engineering 27(2), 1987
- [ZAC95] **Zacher** U.: „Die Kristallwachstumsdispersion in einem kontinuierlichen Suspensionskristallisator“, genehmigte Dissertation TU München, München 1995

Anhang

A.1 Stoffeigenschaften

A.1.1 Reinstoffdaten

Tabelle A.1.1: Reinstoffdaten der sekundären Feststoffe

	KCl	NaCl	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	KAl(SO ₄) ₂	K ₂ SO ₄
molare Masse [kg/mol]	0,07455	0,058443	0,34229	0,25820	0,17426
Feststoffdichte [kg/m ³]	1984	2170	1525	1750	2662
Schmelzpunkt [°C]	790	810	130/223	92,5	1069
Siedepunkt [°C]	1500	1461	---	---	1689
Zersetzungstemperatur [°C]	---	---	---	---	---

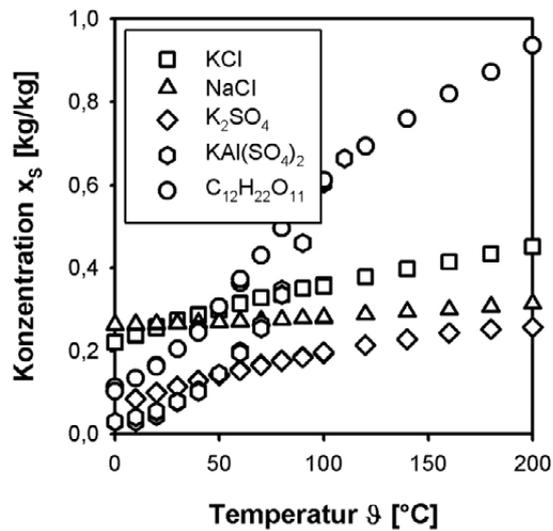


Bild A.1.1: Löslichkeiten der sekundären Modellstoffsysteime in Wasser als Funktion der Temperatur

A.2 Skizzen und Zeichnungen der Laboranlage

A.2.1 Kopf des Laborkristallisators

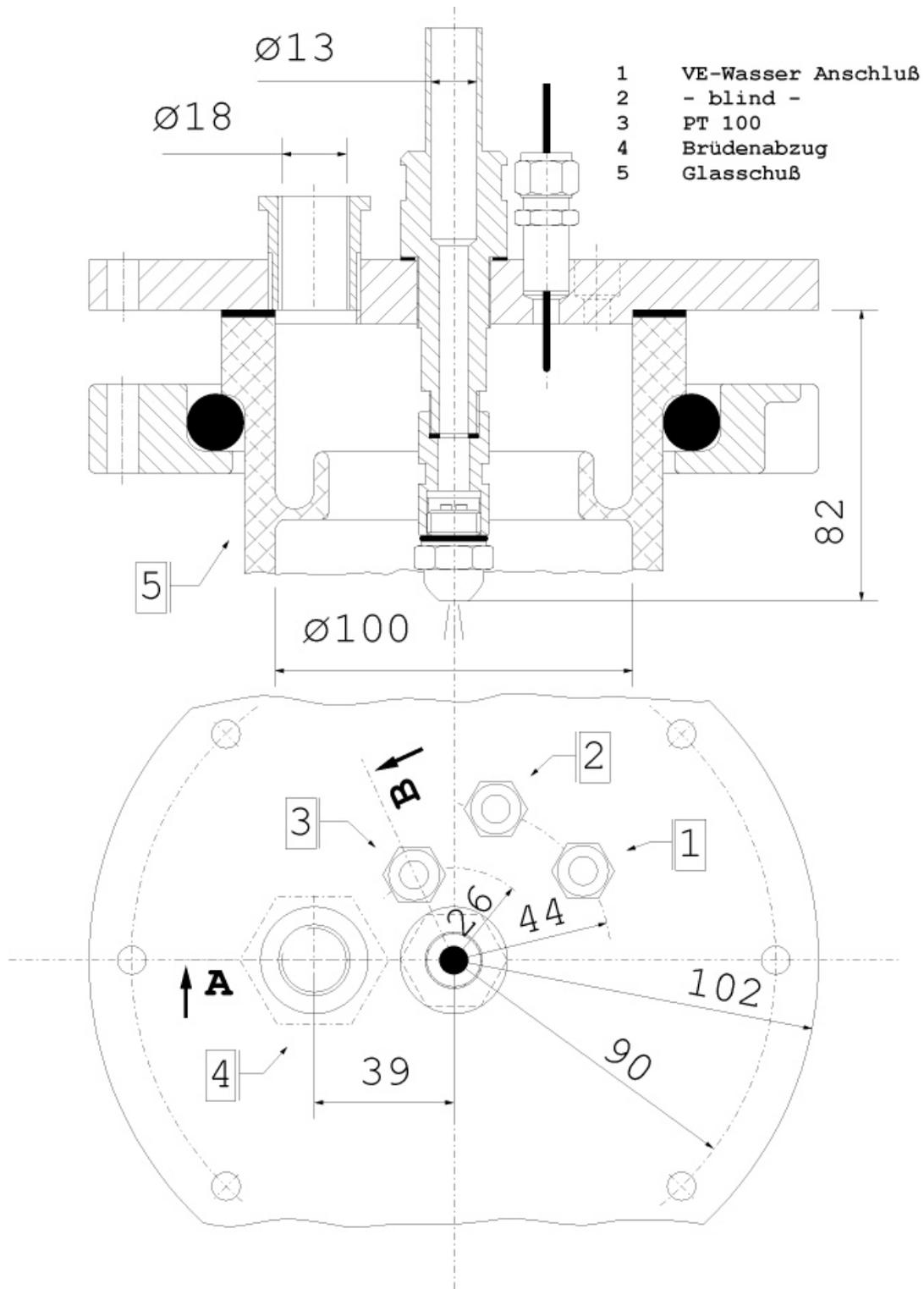


Bild A.2.1: Kopf des Laborkristallisators

A.2.3 Labor Flash Kristallisator

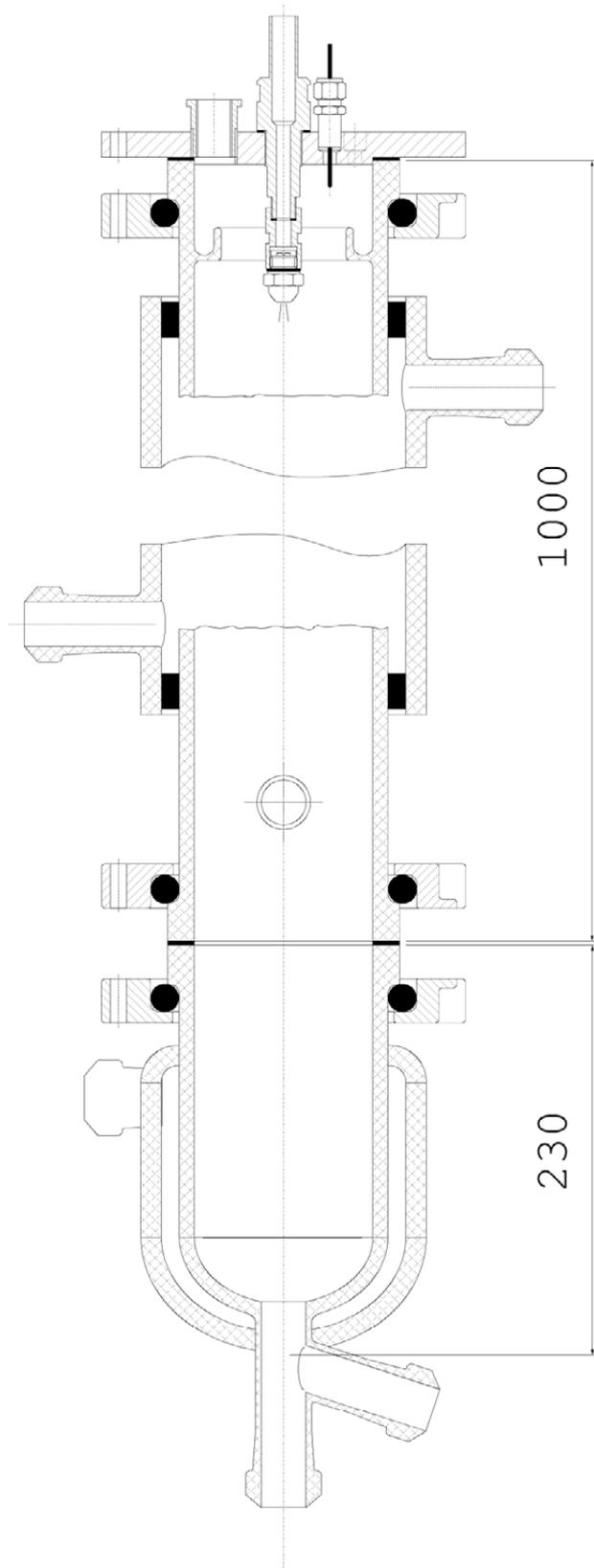


Bild A.2.3: Laborkristallisator aus Glas

A.2.4 Labor DTB Kristallisator

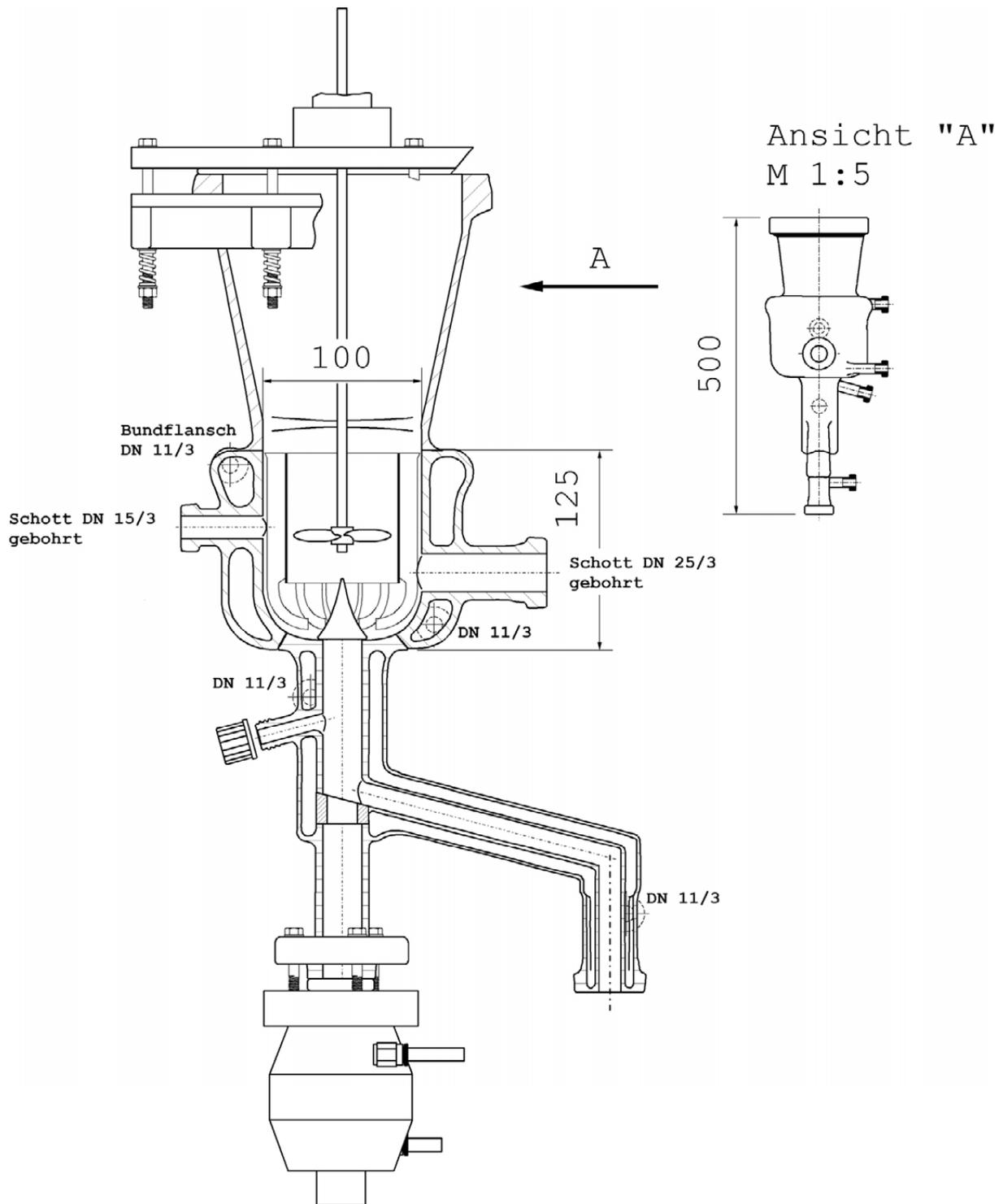


Bild A.2.4: Reaktionsgefäß 1000ml (DTB Kristallisator) aus Glas

A.3 Skizzen und Zeichnungen der Pilotanlage

A.3.1 Flash Kristallisator

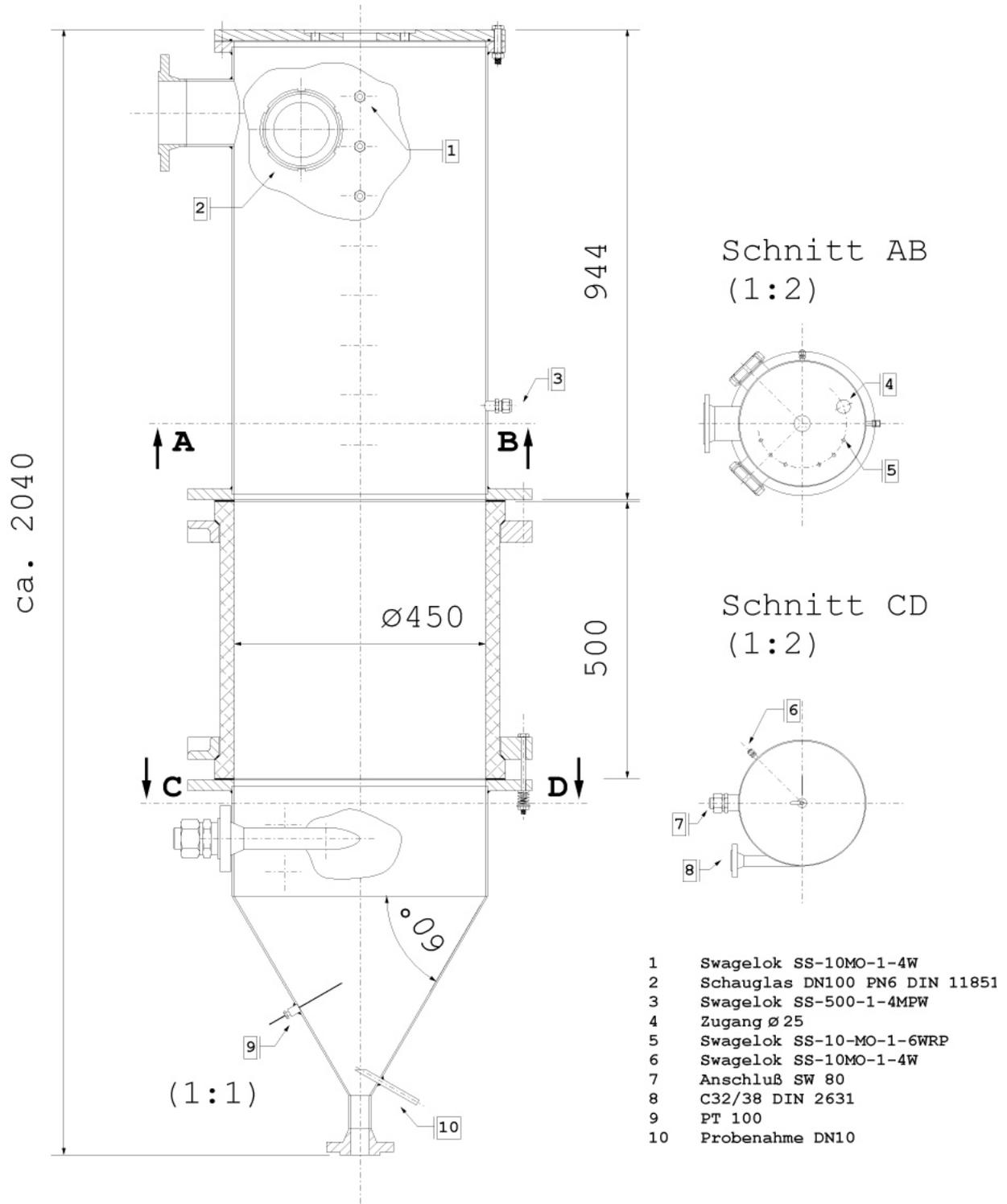


Bild A.3.1: Flash Kristallisator der Pilotanlage

A.3.2 Kopf des Kristallisators

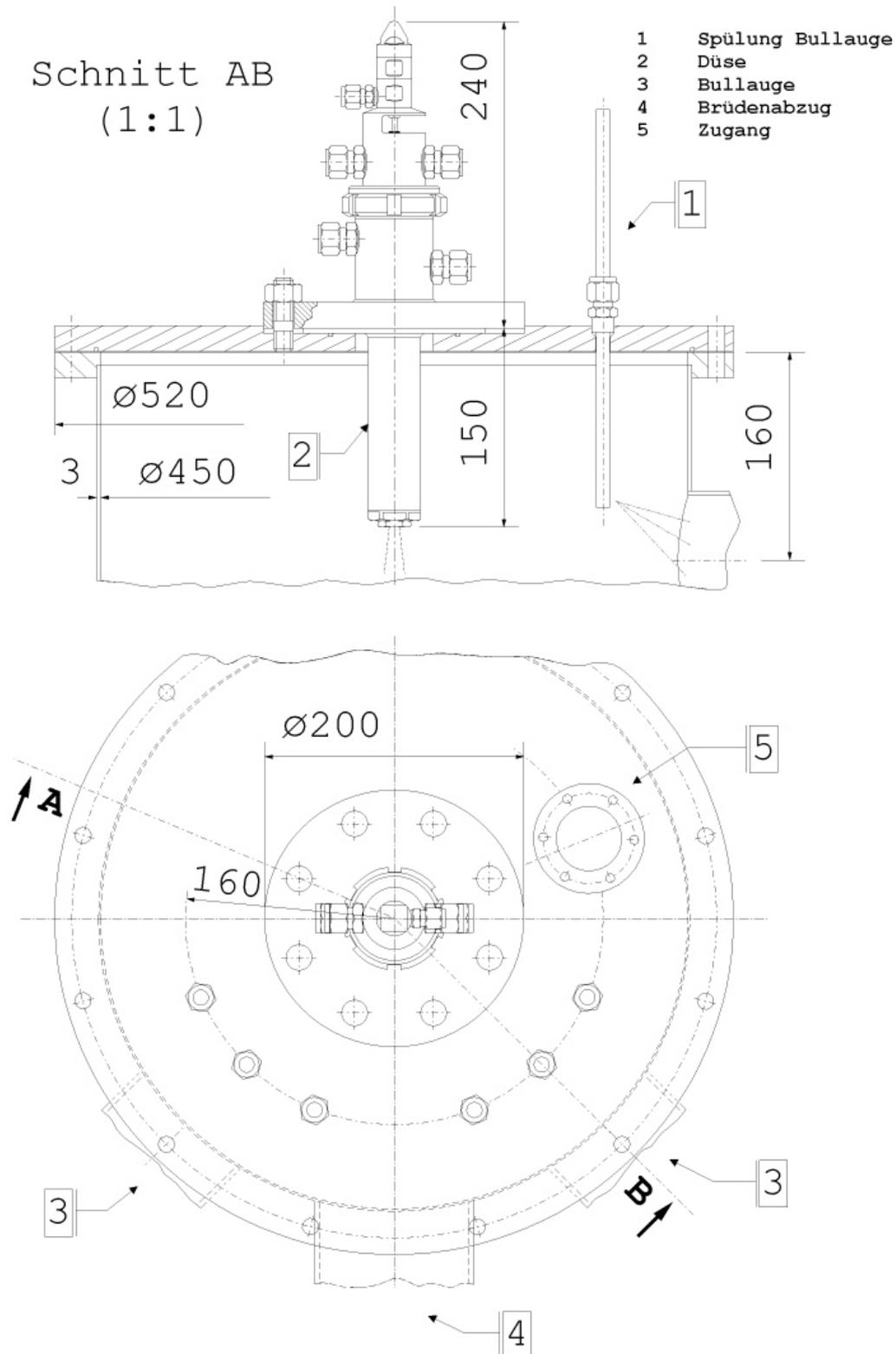


Bild A.3.2: Kopf des Kristallisators

A.3.3 Düse

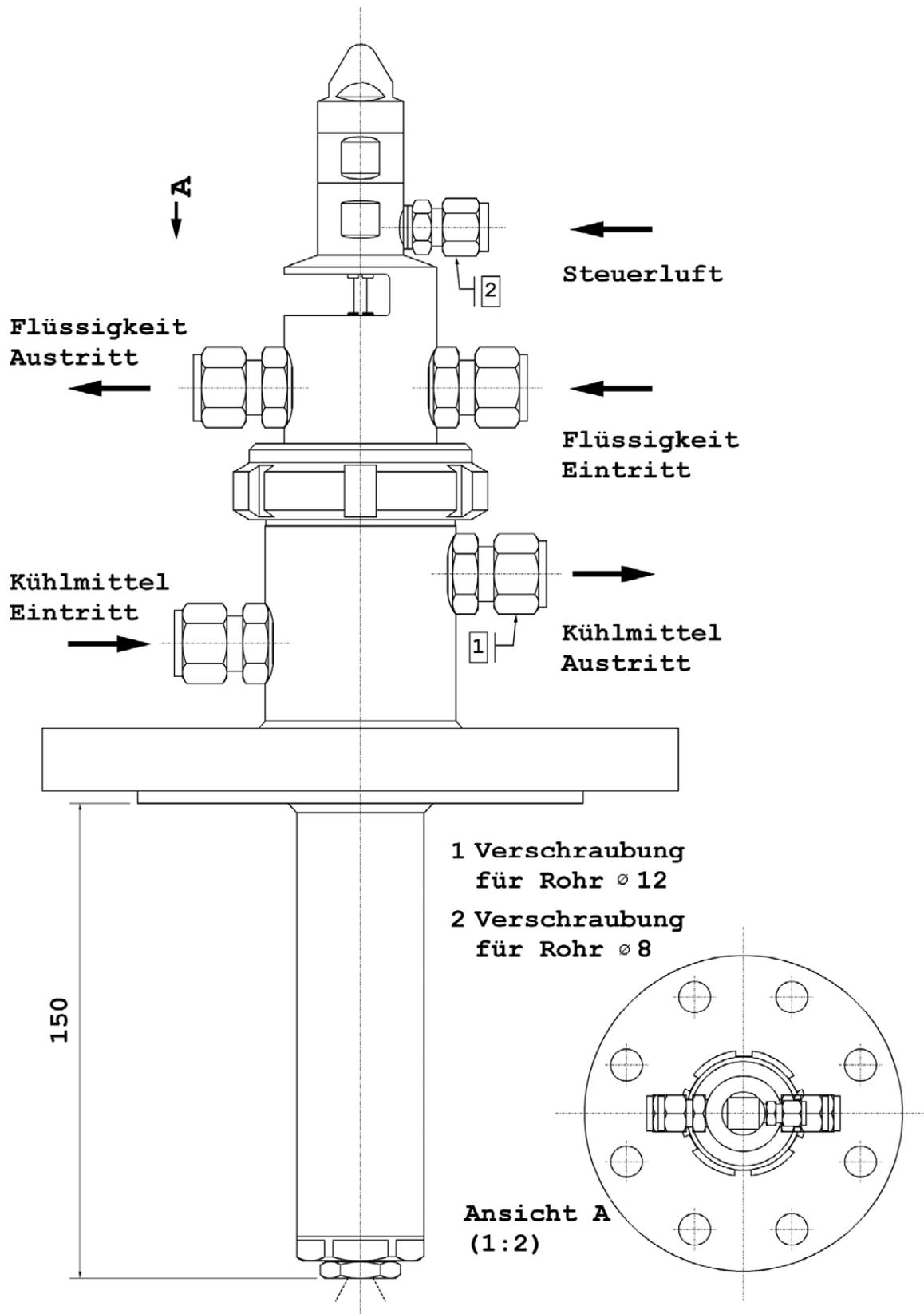


Bild A.3.3: Technische Zeichnung der verwendeten Hohlkegeldüse

A.3.5 Füllstandssonde

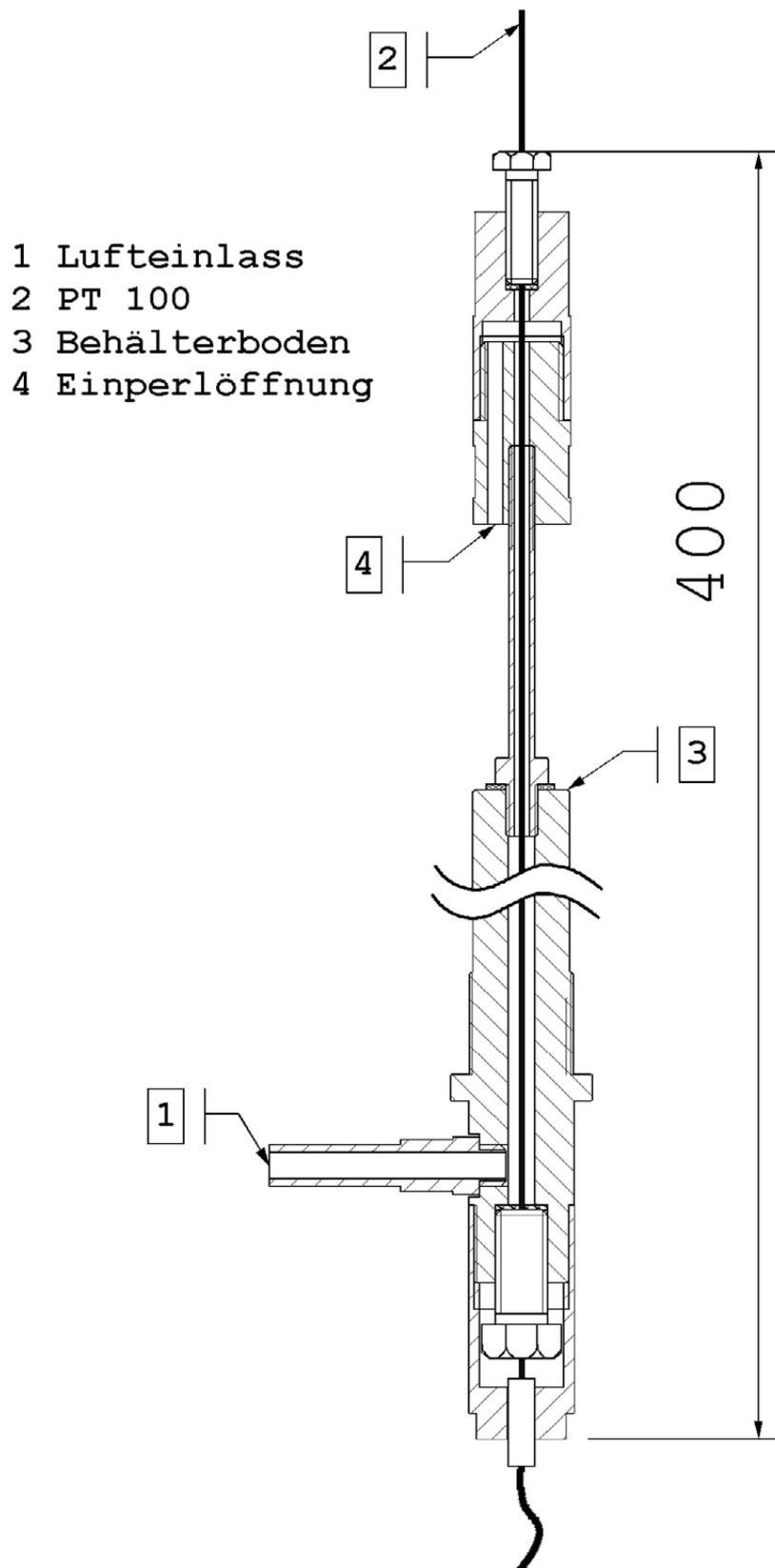


Bild A.3.5: Füllstandssonde nach Krämer [KRA06]

A.4 Messreihen

A.4.1 Laboranlage

Tabelle A.4.1: Versuche mit Hilfe der Laboranlage*

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krit} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0001L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,5	53	25	20,0	9,5	lange Kap.
0002L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,27	50	3,0	42	25	20,2	8,9	lange Kap.
0003L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,14	194	3,0	67	25	18,6	7,4	lange Kap.
0004L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,14	194	3,0	67	25	19,1	8,0	lange Kap.
0005L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,19	140	4,0	60	25	21,2	10,0	lange Kap.
0006L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0007L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0008L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0009L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0010L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0011L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0012L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0013L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,7	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0014L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.

-
- * S Übersättigung
 p_{krist} Druck im Kristallisor
 p_{vorl} Druck in der Vorlage
 ϑ_{krist} Temperatur im Kristallisor
 ϑ_{sumpf} Temperatur im Sumpf
 x_{fest} Feststoffgehalt der Suspension
 ψ Anteil an abgedampftem Lösemittel pro Eduktlösung

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0015L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0016L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,7	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0017L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0018L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0019L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0020L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0021L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0022L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0023L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0024L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0025L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	2,8	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0026L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	5,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0027L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	3,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0028L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	100	5,0	53	25	20,0	9,6	lange Kap.
0029L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	82	4,0	50	25	26,8	11,4	30° Schlick
0030L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	4,0	50	25	19,0	11,4	30° Schlick
0031L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	92	4,0	50	25	10,9	11,4	30° Schlick
0032L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,03	96	4,0	50	25	6,8	11,4	30° Schlick
0033L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,37	77	4,0	50	25	34,5	12,7	30° Schlick
0034L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,33	80	4,0	50	25	30,8	11,4	30° Schlick
0035L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	4,0	50	25	14,8	11,4	30° Schlick
0036L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	4,0	50	25	22,8	11,4	30° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vori} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0037L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	82	4,0	50	25	26,8	11,4	30° Schlick
0038L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	4,0	50	25	19,0	11,4	30° Schlick
0039L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	4,0	50	25	10,0	11,4	30° Schlick
0040L									
0041L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	4,0	50	45	20,2	11,4	30° Schlick
0042L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	4,0	50	25	22,8	11,4	kurze Kap.
0043L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,37	75	4,5	50	25	34,5	12,7	kurze Kap.
0044L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0045L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0046L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0047L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0048L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0049L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	5,0	50	25	10,9	11,4	15° Schlick
0050L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	82	5,0	50	25	26,8	11,4	15° Schlick
0051L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	15° Schlick
0052L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	15° Schlick
0053L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	82	5,0	50	25	26,8	11,4	45° Schlick
0054L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	45° Schlick
0055L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	5,0	50	25	10,9	11,4	45° Schlick
0056L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	45° Schlick
0057L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	45° Schlick
0058L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	45° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0059L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	5,0	50	25	10,9	11,4	45° Schlick
0060L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	45° Schlick
0061L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	45° Schlick
0062L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	45° Schlick
0063L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	45° Schlick
0064L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	45° Schlick
0065L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	45° Schlick
0066L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	5,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0067L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	kurze Kap.
0068L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	kurze Kap.
0069L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	kurze Kap.
0070L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	5,0	50	25	10,9	11,4	kurze Kap.
0071L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	5,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0072L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	5,0	50	25	26,8	11,4	lange Kap.
0073L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	lange Kap.
0074L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	5,0	50	25	10,9	11,4	lange Kap.
0075L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	lange Kap.
0076L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	lange Kap.
0077L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	4,0	50	25	26,8	11,4	lange Kap.
0078L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	4,0	50	25	19,0	11,4	lange Kap.
0079L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	92	4,0	50	25	10,9	11,4	lange Kap.
0080L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	4,0	50	25	22,8	11,4	lange Kap.

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0081L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	4,0	50	25	14,8	11,4	lange Kap.
0082L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	6,0	50	25	26,8	11,4	lange Kap.
0083L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	6,0	50	25	19,0	11,4	lange Kap.
0084L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	6,0	50	25	10,9	11,4	lange Kap.
0085L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	6,0	50	25	22,8	11,4	lange Kap.
0086L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	6,0	50	25	14,8	11,4	lange Kap.
0087L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	6,0	50	25	26,8	11,4	lange Kap.
0088L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	6,0	50	25	19,0	11,4	lange Kap.
0089L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	6,0	50	25	10,9	11,4	lange Kap.
0090L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	lange Kap.
0091L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	lange Kap.
0092L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	5,0	50	25	26,8	11,4	30° Schlick
0093L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,0	11,4	30° Schlick
0094L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	5,0	50	25	10,9	11,4	30° Schlick
0095L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	5,0	50	25	22,8	11,4	30° Schlick
0096L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	30° Schlick
0097L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	6,0	50	25	26,8	11,4	30° Schlick
0098L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	6,0	50	25	10,9	11,4	30° Schlick
0098bL	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	5,0	50	25	10,9	11,4	30° Schlick
0099L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	6,0	50	25	19,0	11,4	30° Schlick
0100L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	6,0	50	25	10,9	11,4	30° Schlick
0101L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	85	6,0	50	25	22,8	11,4	30° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0102L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	6,0	50	25	14,8	11,4	30° Schlick
0103L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	3,9	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0104L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	83	4,0	50	25	18,9	11,4	kurze Kap.
0105L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	83	4,0	50	25	10,9	11,4	kurze Kap.
0106L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	83	4,0	50	25	22,8	11,4	kurze Kap.
0107L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	83	4,0	50	25	14,8	11,4	kurze Kap.
0108L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	4,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0109L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	83	5,0	50	25	18,9	11,4	kurze Kap.
0110L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	83	5,0	50	25	10,9	11,4	kurze Kap.
0111L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	83	5,0	50	25	22,8	11,4	kurze Kap.
0112L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	83	5,0	50	25	14,8	11,4	kurze Kap.
0113L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	6,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0114L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	6,0	50	25	18,9	11,4	kurze Kap.
0115L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	6,0	50	25	10,9	11,4	kurze Kap.
0116L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	86	6,0	50	25	22,8	11,4	kurze Kap.
0117L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	6,0	50	25	14,8	11,4	kurze Kap.
0118L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	4,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0119aL	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	5,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0119L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	83	5,0	50	25	26,8	11,4	kurze Kap.
0120L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,23	86	5,0	50	25	22,8	11,4	kurze Kap.
0121L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	18,9	11,4	kurze Kap.
0122L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,13	92	5,0	50	25	14,8	11,4	kurze Kap.

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0140L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	18,9	11,4	15° Schlick
0140L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	19,6	11,4	15° Schlick
0140L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	18,2	11,4	15° Schlick
0140L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	16,8	11,4	15° Schlick
0140L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	15,4	11,4	15° Schlick
0150L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	10,5	15° Schlick
0151L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	9,6	15° Schlick
0152L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	8,7	15° Schlick
0153L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	7,7	15° Schlick
0154L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	13,2	15° Schlick
0155L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	12,4	15° Schlick
0156L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	5,0	50	25	18,9	11,4	15° Schlick
0157L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	25	18,9	11,4	15° Schlick
0158L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	70	5,0	45	25	17,9	10,5	15° Schlick
0159L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	113	5,0	55	25	19,9	12,3	15° Schlick
0160L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	73	5,0	45	25	10,0	3,4	15° Schlick
0161L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	93	5,0	50	25	10,9	11,4	15° Schlick
0162L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	119	5,0	55	25	11,8	5,3	15° Schlick
0163L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	150	5,0	60	25	12,7	6,3	15° Schlick
0164L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	187	5,0	65	25	13,6	7,2	15° Schlick
0165L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	232	5,0	70	25	14,5	8,1	15° Schlick
0166L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	285	5,0	75	25	15,4	9,3	15° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0167L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	20	19,6	11,4	15° Schlick
0168L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	30	18,2	11,4	15° Schlick
0169L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	40	16,8	11,4	15° Schlick
0170L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	5,0	50	50	15,4	11,4	15° Schlick
0171L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	25	36,8	10,0	15° Schlick
0172L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	22,0	10,0	15° Schlick
0173L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	22,0	10,0	15° Schlick
0174L	KNO ₃	1,3	103	4,0	50	45	30,0	10,2	15° Schlick
0175L	KNO ₃	1,1	106	4,0	50	45	13,5	9,6	15° Schlick
0176L	KNO ₃	1,1	106	4,0	50	45	13,5	9,6	15° Schlick
0177L	KNO ₃	1,25	104	4,0	50	45	25,7	10,1	15° Schlick
0178L	KNO ₃	1,15	105	4,0	50	45	17,6	9,8	15° Schlick
0179L	KNO ₃	1,1	84	4,0	50	31	20,6	10,0	15° Schlick
0180L	KNO ₃	1,1	106	4,0	50	37	20,7	9,2	15° Schlick
0181L	KNO ₃	1,1	134	4,0	55	44	20,0	8,3	15° Schlick
0182L	KNO ₃	1,1	84	4,0	45	35	17,1	11,0	15° Schlick
0183L	KNO ₃	1,1	167	4,0	60	50	20,2	7,6	15° Schlick
0184L	KNO ₃	1,1	206	4,0	65	57	19,6	6,9	15° Schlick
0185L	KNO ₃	1,1	252	4,0	70	63	20,0	6,1	15° Schlick
0186L	KNO ₃	1,1	307	4,0	75	69	20,4	5,5	15° Schlick
0187L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	35	29,7	11,0	15° Schlick
0188L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	40	25,8	11,0	15° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0189L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	40	25,8	8,0	15° Schlick
0190L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	40	25,8	6,5	15° Schlick
0191L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	40	25,8	4,9	15° Schlick
0192L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	40	25,8	12,3	15° Schlick
0193L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	40	25,8	4,9	15° Schlick
0194L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	22,0	10,0	15° Schlick
0195L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	22,0	10,0	15° Schlick
0196L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	22,0	10,0	15° Schlick
0197L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	25	12,1	13,3	15° Schlick
0198L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	22,0	10,0	15° Schlick
0199L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	30	10,9	13,3	15° Schlick
0200L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	30	10,9	13,3	15° Schlick
0201L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	30	10,9	13,3	15° Schlick
0202L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	30	10,9	13,3	15° Schlick
0203L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	30	10,9	13,3	15° Schlick
0204L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	88	4,0	46	30	10,9	13,3	15° Schlick
0205L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,1	108	4,0	50	30	9,7	12,9	15° Schlick
0206L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,2	107	4,0	50	30	10,9	12,6	15° Schlick
0207L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	106	4,0	50	30	12,0	13,0	15° Schlick
0208L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,4	104	4,0	50	30	13,1	12,7	15° Schlick
0209L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	12,4	15° Schlick
0210L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,6	102	4,0	50	30	15,4	12,2	15° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0211L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,7	100	4,0	50	30	16,5	12,0	15° Schlick
0212L	C ₆ H ₁₀ O ₆	2	96	4,0	50	30	19,9	12,0	15° Schlick
0213L	C ₆ H ₁₀ O ₆	3	83	4,0	50	30	31,0	10,9	15° Schlick
0214L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,6	102	4,0	50	30	15,4	12,2	15° Schlick
0215L	C ₆ H ₁₀ O ₆	2,5	89	4,0	50	30	25,5	11,3	15° Schlick
0216L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	11,8	15° Schlick
0217L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	12,4	15° Schlick
0218L	C ₆ H ₁₀ O ₆	2,5	89	4,0	50	30	25,5	11,3	15° Schlick
0219L	C ₆ H ₁₀ O ₆	2,5	89	4,0	50	30	25,5	11,3	15° Schlick
0220L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	10,1	15° Schlick
0221L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	8,2	15° Schlick
0222L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	14,2	15° Schlick
0223L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	11,8	15° Schlick
0224L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,5	103	4,0	50	30	14,2	6,4	15° Schlick
0225L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	239	4,0	50	70	17,2	6,6	15° Schlick
0226L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	239	4,0	50	70	17,2	6,6	15° Schlick
0227L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	211	4,0	50	65	14,3	7,5	15° Schlick
0228L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	182	4,0	50	60	11,8	8,5	15° Schlick
0229L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	154	4,0	50	55	9,7	9,5	15° Schlick
0230L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	129	4,0	55	50	8,0	10,3	15° Schlick
0231L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	102	4,0	50	45	6,4	11,6	15° Schlick
0232L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,3	82	4,0	45	40	5,1	12,6	15° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0233L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	88	4,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0234L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,1	93	4,0	50	25	12,3	10,4	15° Schlick
0235L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,3	82	4,0	50	25	28,6	9,6	15° Schlick
0236L	KNO ₃	1,1	106	4,0	50	30	26,4	10,2	15° Schlick
0237L	KNO ₃	1,3	103	4,0	50	35	37,0	9,4	15° Schlick
0238L	C ₆ H ₁₀ O ₆	1,1	108	4,0	50	30	9,7	13,7	15° Schlick
0239L	C ₆ H ₁₀ O ₆	2,5	89	4,0	50	30	25,4	12,1	15° Schlick
0240L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,1	93	4,0	50	25	12,3	10,4	15° Schlick
0241L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,08	94	4,0	50	25	10,9	11,4	15° Schlick
0242L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,28	82	4,0	50	25	26,8	11,4	15° Schlick
0243L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	88	4,0	50	25	20,4	11,9	15° Schlick
0244L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	88	4,0	50	25	20,4	11,9	15° Schlick
0245L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	88	4,0	50	25	20,4	11,9	15° Schlick
0245bL	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	88	4,0	50	25	20,4	11,9	15° Schlick
0246L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,2	88	4,0	50	25	20,4	11,9	15° Schlick
0247L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	4,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0248L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	4,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0249L	(NH ₄) ₂ SO ₄	1,18	89	4,0	50	25	19,0	11,4	15° Schlick
0250L	K ₂ SO ₄	1,2	118	4,0	50	25	7,1	14,4	15° Schlick
0251L	K ₂ SO ₄	1,6	116	4,0	50	25	13,4	11,5	15° Schlick
0252L	KCl	1,5	85	4,0	50	25	25,0	10,7	15° Schlick
0253L	KCl	1,2	95	4,0	50	45	12,8	11,6	15° Schlick

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vori} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
0254L	KCl	1,4	87	4,0	50	45	20,9	11,6	15° Schlick
0255L	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1,2	77	4,0	50	45	24,1	11,7	15° Schlick
0256L	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1,5	66	4,0	50	45	35,4	11,8	15° Schlick
0257L	KAl(SO ₄) ₂	2	87	4,0	50	45	23,1	12,4	15° Schlick
0258L	NaCl	1,2	88	4,0	50	45	7,9	11,9	15° Schlick
0259L	K ₂ SO ₄	1,4	117	4,0	50	45	10,2	11,6	15° Schlick
0260L	KAl(SO ₄) ₂	1,5	97	4,0	50	25	8,1	12,7	15° Schlick
0261L	KCl	1,1	98	4,0	50	25	8,7	11,8	15° Schlick
0262L	NaCl	1,1	91	4,0	50	25	4,2	12,0	15° Schlick
0263L	KNO ₃ NaCl 1%*	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0264L	KNO ₃ NaCl 5%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0265L	KNO ₃ NaCl 9%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0266L	KNO ₃ NaCl 17%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0267L	KNO ₃ NaCl 0,1%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0268L	KNO ₃ NaCl 0,4%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0269L	KNO ₃	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick

* Gew% von NaCl in der gesamten Lösung; der Einfluss auf die Übersättigung von KNO₃ wurde nicht berücksichtigt

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p_{Krist} [mbar]	p_{vorl} [bar]	ϑ_{krist} [°C]	ϑ_{sumpf} [°C]	x_{fest} [kg/kg]	ψ [%]	Düse
	NaCl 2,4%								
0270L	KNO ₃ NaCl 7%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0271L	KNO ₃ NaCl 5%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0272L	KNO ₃ NaCl 5%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick
0273L	KNO ₃ NaCl 5%	1,2	105	4,0	50	45	21,7	10,0	15° Schlick

A.4.2 Laborkristallisator

Tabelle A.4.2: Versuche im Laborkühlungskristallisator

Lfd. Nummer	Feststoff	ϑ_{start} [°C]	ϑ_{ende} [°C]	m_{ISM} [g]	x_{fest} [kg/kg]
0001K	KNO ₃ NaCl 15%	56	45	566	21,7
0002K	KNO ₃ NaCl 8,3%	56	45	566	21,7
0003K	KNO ₃ NaCl 1,8%	56	45	566	21,7
0004K	KNO ₃ NaCl 0,1%	56	45	566	21,7
0005K	KNO ₃ NaCl 26%	56	45	566	21,7
0006K	KNO ₃ NaCl 15%	56	45	566	21,7
0007K	KNO ₃ NaCl 0,6%	56	45	566	21,7
0008K	KNO ₃ NaCl 3,4%	56	45	566	21,7
0009K	KNO ₃ NaCl 9,6%	56	45	566	21,7

A.4.3 Druckfilter

Tabelle A.4.3: Laborexperimente zur Bestimmung des Filterkuchenwiderstandes

Lfd. Nummer	Feststoff	Versuchs Nummer	Filtermedium	Vordruck [bar]	Suspensionsmenge [ml]
0001F	---	---	---	---	---
0002F	---	---	---	---	---
0003F	(NH ₄) ₂ SO ₄	0242L	Blauband	0,6	250
0004F	(NH ₄) ₂ SO ₄	kommerziell	Blauband	0,55	250
0005F	---	---	Blauband	0,55	250
0006F	---	---	Blauband	0,54	250
0007F	---	---	Blauband	0,55	250
0008F	---	---	Weißband	0,55	250
0009F	---	---	Weißband	0,5-0,6	250
0010F	---	---	Blauband	0,55	250
0011F	---	---	Schwarzband	0,55	250
0012F	---	---	Rotband	0,55	250
0013F	KNO ₃	0011P	Weißband	0,7	160
0014F	KNO ₃	0011P	Blauband	0,5	275
0015F	---	---	Blauband	0,5	278
0016F	---	---	Blauband	0,54	242
0017F	C ₆ H ₁₀ O ₆	0239L	Blauband	0,5	224
0018F	C ₆ H ₁₀ O ₆	kommerziell	Blauband	0,5	302
0019F	KNO ₃	kommerziell	Blauband	0,5	250

Lfd. Nummer	Feststoff	Versuchs Nummer	Filtermedium	Vordruck [bar]	Suspensions- menge [ml]
0020F	KNO ₃	kommerziell	Blauband	0,4	300

A.4.4 Pilotanlage

Tabelle A.4.4: Versuche mit Hilfe der Pilotanlage

Lfd. Nummer	Feststoff	S [-]	p _{krsit} [mbar]	p _{vori} [bar]	ϑ _{krist} [°C]	ϑ _{vori} [°C]	t _{vers} [min]	x _{fest} [kg/kg]	ψ [%]
0001L	H ₂ O								
0002L	H ₂ O								
0003L	H ₂ O								
0004L	H ₂ O								
0005L	KNO ₃	1,21	104	8	50	120	42	18,0	8,5
0006L	KNO ₃	1,18	105	8	50	120	33	15,7	8,6
0007L	KNO ₃	1,18	105	8	50	125	134	15,7	9,3
0008L	KNO ₃	1,23	104	7,5	50	137	75	19,6	10,7
0009L	KNO ₃	1,21	104	7,5	50	136	100	18,0	10,6
0010L	KNO ₃	1,19	105	7,5	50	136	142	16,7	10,7
0011L	KNO ₃	1,25	104	7,5	50	120	120	21,6	8,4
0012L	KNO ₃	1,21	105	7,5	50	120	50	17,7	8,6
0013L	KNO ₃	1,17	105	7,5	50	120	84	14,8	8,7
0014L	KNO ₃	1,23	104	7,5	50	120	50	20,0	8,5
0015L	KNO ₃	1,24	104	7,5	50	120	100	20,4	8,4
0016L	KNO ₃	1,19	163	7,5	60	130	117	28,7	8,3
0017L	KNO ₃	1,2	105	7,5	50	95	100	17,1	5,4
0018L	KNO ₃	1,2	105	7,5	50	130	117	17,4	9,9
0019L	KNO ₃	1,2	105	7,5	50	120	100	17,4	8,6

Lfd.	Feststoff	S	p_{krsit}	p_{vori}	ϑ_{krist}	ϑ_{vori}	t_{vers}	x_{fest}	ψ
Nummer		[-]	[mbar]	[bar]	[°C]	[°C]	[min]	[kg/kg]	[%]
0020L	KNO ₃	1,2	65	7,5	40	110	117	6,0	12,1
0021L	KNO ₃	1,25	104	7,5	50	120	50	20,4	8,4
0022L	KNO ₃	1,23	104	7,5	50	120	65	19,8	8,8
0023L	KNO ₃	1,25	104	3,5	50	120	240	21,5	8,9

A.5 Ergänzungen zur Modellierung

A.5.1 Randbedingungen für die Berechnung der mittleren Tropfen- größenverteilung

Tabelle A.5.1: Eingesetzte Zahlenwerte

Werte bezogen auf eine Temperatur von 50°C und 123,35mbar*			
Massenstrom	\dot{m}_L	0,03	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
Differenzdruck	Δp	5	bar
Düsenlochdurchmesser	d_N	0,001	m
Strahlgeschwindigkeit	u	38,7	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
Oberflächenspannung	σ	0,0697	$\frac{\text{N}}{\text{m}}$
Gasdichte	ρ_v	0,0827	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Flüssigdichte	ρ_L	988	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
dynamische Viskosität	η_L	0,000055	$\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$

Lebenslauf

Rafael Kaiser

geboren am 04. Mai 1974 in Buchen
nicht verheiratet, römisch katholisch

Schulbildung

1980 - 1984 Grund- und Hauptschule Seckach
1984 - 1990 Ganztagesrealschule Osterburken
1990 - 1993 Technisches Gymnasium, Gewerbeschule Mosbach
11. Mai 1993 Fachgebundene Hochschulreife

Grundwehrdienst

07/93 - 06/94 Panzerjägerkompanie 360, Kilsheim

Ausbildung

09/94 - 02/97 Berufsausbildung zum Chemikant bei der
Henkel-Teroson GmbH, Heidelberg
31. Januar 1997 Gesellenprüfung bei der IHK Mannheim

Studium

10/97 - 10/02 Studium des Chemieingenieurwesens an der Universität
Karlsruhe (TH)
Vertiefung: - Chemische Verfahrenstechnik
- Thermische Verfahrenstechnik

04. Oktober 2002 Diplom Chemieingenieurwesen

Berufstätigkeit

12/02 - 11/07 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische
Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH)
seit 02/08 Verfahrensingenieur bei der Lonza AG, Walliser Werke,
Visp (VS/CH)



ISBN: 978-3-86644-338-9

www.uvka.de