

***Chargenkristallisation und Wachstumsdispersion -
Experimentelle und theoretische Untersuchungen***

Dissertation

*zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)*

genehmigt durch die

*Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät
(Ingenieurwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg*

*von Herrn Frank Schmerwitz
geb. am 1. Oktober 1967 in Schönebeck (Elbe)*

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. M. Sommerfeld

Gutachter:

- 1. Prof. Dr.-Ing. K.-H. Baumann*
- 2. Prof. Dr.-Ing. J. Ulrich*
- 3. Prof. Dr.-Ing. A. Seidel-Morgenstern*

Halle (Saale), 22. Oktober 1999

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen | 3 |
| 2.1 Kristallisationskinetik | 3 |
| 2.1.1 Thermodynamische Grundlagen | 3 |
| 2.1.2 Keimbildung | 4 |
| 2.1.3 Kristallwachstum | 7 |
| 2.1.4 Wachstumsdispersion | 10 |
| 2.2 Modellierung | 15 |
| 2.2.1 Kristallisation als thermische Grundoperation | 16 |
| 2.2.2 Bilanzierung der Kristallanzahl | 19 |
| 3 Modellierung der erweiterten Anzahlverteilung | 25 |
| 3.1 Erweiterung der Populationsbilanz | 26 |
| 3.1.1 RF- und CCG-Modell | 26 |
| 3.1.2 Erweiterung des CCG-Modells | 28 |
| 3.1.3 Zweidimensionale Populationsbilanz | 31 |
| 3.2 Lösungsmethoden und Parameterbestimmung | 34 |
| 3.2.1 Methoden zur Lösungen der Populationsbilanz | 34 |
| 3.2.2 Bestimmung der Modellparameter | 36 |
| 4 Experimentelle Untersuchungen | 39 |
| 4.1 Aufgabenstellung | 39 |
| 4.1.1 Meßverfahren | 39 |
| 4.1.2 Kennzeichnung von Korngrößenverteilungen | 40 |
| 4.1.3 Charakterisierung des Stoffsystems | 44 |
| 4.2 Apparativer Aufbau und Versuchsbetrieb | 47 |
| 4.2.1 Aufbau der Anlage | 47 |
| 4.2.2 Versuchsbetrieb | 52 |
| 4.3 Messung der Korngrößenverteilung | 56 |
| 4.3.1 Digitale Bildbearbeitung und -analyse | 56 |
| 4.3.2 Simulation der Bildverarbeitung | 59 |
| 4.3.3 Auswertung der Meßdaten | 62 |
| 4.3.4 Fehlerbetrachtung | 64 |
| 5 Ergebnisse | 67 |
| 5.1 Experimentelle Ergebnisse | 67 |

| | |
|--|------------|
| 5.2 Simulation der zweidimensionalen Anzahlverteilung | 69 |
| 5.2.1 Numerische Lösung der erweiterten Populationsbilanz..... | 69 |
| 5.2.2 Anpassung der Modellparameter | 76 |
| 6 Diskussion | 83 |
| 6.1 Vergleich mit Literaturdaten..... | 83 |
| 6.1.1 Keimbildung..... | 83 |
| 6.1.2 Wachstumsgeschwindigkeit..... | 84 |
| 6.1.3 Vergleich mit MSMPR-Daten..... | 88 |
| 6.2 Statistische Beschreibung der Wachstumsdispersion | 90 |
| 6.3 Wachstumseigenschaften von Impfkristallen | 94 |
| 7 Zusammenfassung | 97 |
| Summary | 101 |
| Symbolverzeichnis | 105 |
| Literaturverzeichnis | 109 |
| Anhang | 117 |
| A1 Analytische Lösungen der erweiterten Anzahlbilanz | 117 |
| A1.1 Kontinuierliche Kristallisation | 117 |
| A1.2 Diskontinuierliche Kristallisation | 118 |
| A2 Momente der zweidimensionalen Anzahlverteilung..... | 124 |
| A3 Simulationsschemata..... | 127 |
| A3.1 Digitale Bildverarbeitung | 127 |
| A3.2 Parameteroptimierung | 128 |
| A4 Versuchsergebnisse | 129 |

1 Einleitung

Die Fähigkeit, kristalline Substanz zu erzeugen und aufzubauen, kann in der Natur vielfach beobachtet werden. Vergleichsweise einfache Lebewesen wie Korallenpolypen sind in der Lage, eine außerordentlich kontrollierte Kristallisation durchzuführen (Abb. 1-1). Bei Muscheln kann man die virtuose Beherrschung der Keimbildung und des Kristallwachstums studieren [Man 88]. Auch die Ursprünge der Massenkristallisation lassen sich direkt auf Naturbeobachtungen zurückführen. So werden durch natürliche Verdunstung infolge starker

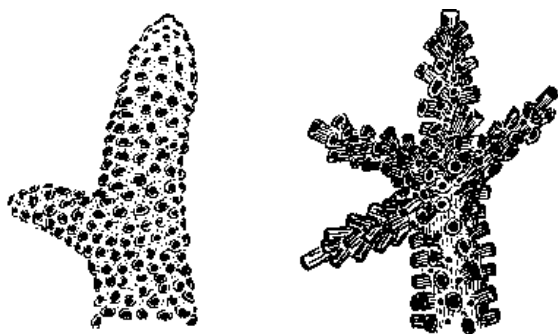


Abb. 1-1 Kalkskelette einer *Madrepora pulchra*-Korallenkolonie in unterschiedlichen Strömungsumgebungen [Jon 07]: Links im klaren Wasser, rechts in einer Zone mit einem hohen Schwebstoffgehalt.

erhöhter Sonneneinstrahlung seit Jahrtausenden Salze aus Meerwasser gewonnen. Das Anlegen von Salzgärten, kombiniert mit einer systematischen Meerwasserzufuhr, stellt eine Urform der heutigen Massenkristallisationstechnik dar.

Aus verfahrenstechnischer Sicht ist Kristallisation eine thermische Grundoperationen und ein häufig angewandtes Trennverfahren zur Reindarstellung oder Aufkonzentrierung sowohl von organischen als auch von anorganischen Stoffen. Kristallisation umfaßt ganz allgemein die Überführung eines Stoffes aus einer fluiden Phase in den kristallinen Zustand. Der

kristalline Zustand in Form idealer Kristalle stellt - analog zum idealen Gas - einen Grenz- zustand der Materie dar. Ideale Kristalle repräsentieren den Zustand höchster Ordnung der Materie. Dies ist für die Einzelkristallzüchtung von großer Bedeutung. Bei der technischen Massenkristallisation sind jedoch starke Abweichungen von den Eigenschaften idealer Kristalle die Regel.

Von der Vielzahl der Kristalleigenschaften sind bei der technischen Massenkristallisation chemische Reinheit, Kristallform und Korngrößenverteilung von besonderem Interesse, da von diesen wesentliche Gebrauchseigenschaften abhängen. Die Kristallform kann durch Zusatzstoffe beeinflusst werden und hängt von der mechanischen Beanspruchung im Kristallisor ab. Die Größenverteilung der Kristalle wird von der Keimbildung sowie der Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt und ist weitgehend stoffspezifisch und prozeßabhängig. Die kinetischen Mechanismen von Keimbildung und Kristallwachstum sind wesentlicher Gegenstand der verfahrenstechnischen Modellierung. Damit befindet sich die technische Massenkristallisation im Spannungsfeld zwischen der Physik kristalliner Stoffe und den fluiddynamischen Vorgängen der Verfahrenstechnik, wie Impuls-, Stoff- und Wärmetransport. Das gleichzeitige Wirken dieser Mechanismen ergibt das komplexe Bild der technischen Massenkristallisation.

Für eine Reihe von Stoffsystemen weisen die Kristalle eines Haufwerkes trotz gleicher experimenteller Bedingungen - Übersättigung, Temperatur und Fluiddynamik - unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten auf (Abb. 1-2). Diese Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit innerhalb des Haufwerkes - die Wachstumsdispersion - kann statistisch als eine Verteilung um eine mittlere Wachstumsgeschwindigkeit aufgefaßt werden. Experimentelle Untersuchungen an Keimkristallen [Zik 96] zeigen, daß die Wachstumsdispersion mit Hilfe einer Häufigkeitsverteilung beschrieben werden kann. Das indi-

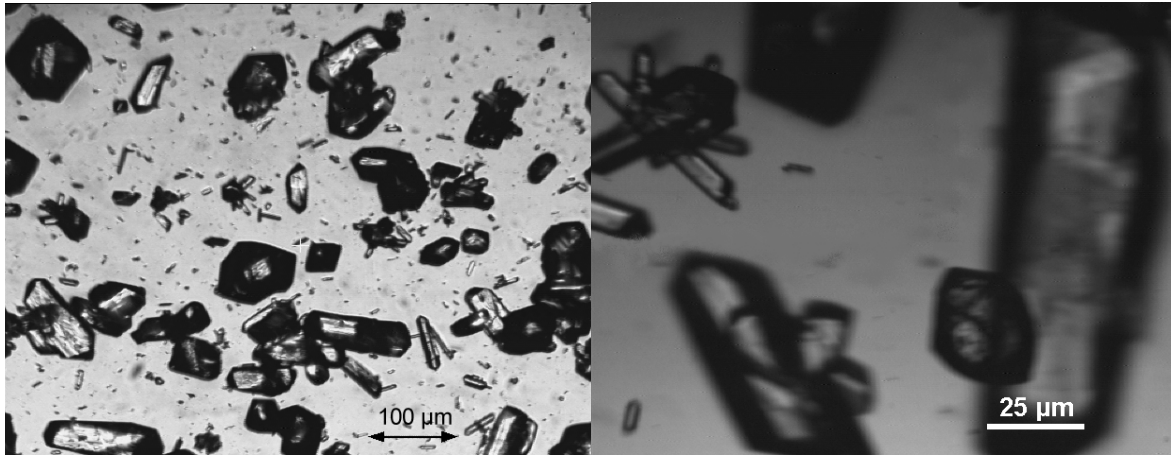


Abb. 1-2 Technische Massenkristallisation: K_2SO_4 -Kristalle in einer übersättigten wässrigen Lösung. Unter gleichen experimentellen Bedingungen besitzen Kristalle unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten. Es bilden sich verschiedenartige Kristallformen heraus, u.a. dendritische Auswachsungen im Bild rechts.

viduelle Wachstumsverhalten der Kristalle wird weitestgehend im Prozeß ihrer Entstehung geprägt und verändert sich während der Wachstumsphase kaum. Das bedeutet, daß große Kristalle immer auch schnell wachsende Kristalle sind. Als augenscheinlichstes Merkmal der Wachstumsdispersion weitet sich die Kristallgrößenverteilung auf.

Aus der besonderen Bedeutung der Kristallisationskinetik für die Modellierung resultiert der Bedarf, kinetische Parameter eines Stoffsystems schnell und zuverlässig gewinnen zu können. Dazu werden sowohl diskontinuierliche als auch kontinuierliche Experimente durchgeführt. Die Parametergewinnung aus diskontinuierlichen Experimenten - oder auch als Chargenexperimente bezeichnet - ist mit wesentlich kürzeren Versuchszeiten und einem geringeren Materialaufwand verbunden. Demgegenüber steht die Komplexität der zeitabhängigen Modellierung sowie der ebenfalls zeitabhängigen experimentellen Messungen. Im Fall der Chargenkristallisation kann der Effekt der Wachstumsdispersion allerdings besonders gut isoliert werden, da es nicht zu einer Überlagerung des Kristallwachstums mit dem Verweilzeitverhalten der Kristalle in der Suspension kommt. In kontinuierlichen Prozessen hingegen dominiert das Verweilzeitverhalten die Kristallgrößenverteilung.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Gewinnung kinetischer Parameter aus Chargenexperimenten auf der Grundlage eines erweiterten Modellansatzes für die Populationsbilanz. Dabei sind die Einbindung der Wachstumsgeschwindigkeit in das Modell sowie die Vorschläge zur Gestaltung von Experimenten zur Gewinnung kinetischer Daten von originärer Bedeutung. Prozesse wie Agglomeration und Kornzerstörung bleiben zunächst unberücksichtigt. Die verwendete Modellstruktur ist die Fortführung des von Janse und de Jong [Jan 75] eingeführten „Constant-Crystal-Growth“-Modells. Das ursprüngliche Modell wird durch die Einführung einer individuellen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle um eine zusätzliche unabhängige Variable erweitert. Auf diese Weise ist es möglich, dem Einfluß der Wachstumsdispersion und damit einer sich ändernden Wachstumsgeschwindigkeit auf die Kornzahlverteilung Rechnung zu tragen. In dieser Arbeit werden die erweiterte Modellstruktur auf die Chargenkristallisation angewendet, die zeitliche Entwicklung der Korngrößenverteilung simuliert sowie die aus dem Modellansatz abgeleiteten Parameter für das Stoffsystem K_2SO_4 -Wasser ermittelt.

2 Grundlagen

2.1 Kristallisationskinetik

2.1.1 Thermodynamische Grundlagen

Für die Modellierung der technischen Massenkristallisation ist das Lösungsgleichgewicht von besonderer Bedeutung. Das Phasengleichgewicht fest-flüssig kann zweckmäßig in einem Löslichkeits-Temperatur-Diagramm dargestellt werden. Die verwendeten Stoffsysteme lassen sich in binäre Systeme und Mehrkomponentensysteme unterteilen, wobei letztere sehr komplizierte Lösungsgleichgewichte ausbilden können. Binäre Stoffsysteme teilt man in eutektische Systeme (z.B. Kaliumsulfat-Wasser) und in solche mit einer lückenlosen Mischkristallbildung ein. Wirtschaftlich bedeutsam sind insbesondere die eutektischen Stoffsysteme. Hier wird die reine Komponente in einem Schritt durch Abkühlung gewonnen. Bei Systemen mit lückenloser Mischkristallbildung ist die Aufkonzentrierung der Komponenten nur stufenweise möglich.

Definition der Übersättigung

Eine Lösung, welche mit der festen Phase im thermodynamischen Gleichgewicht steht, wird als gesättigt bezeichnet. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das chemische Potential beider Phasen gleich. Eine übersättigte Lösung besitzt eine gegenüber der gesättigten Lösung höhere Konzentration der gelösten Substanz. Die Übersättigung kann durch Temperaturänderung, die Entfernung des Lösungsmittels oder durch die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes erreicht werden. Dabei wirkt die Differenz des chemischen Potentials des auskristallisierenden Stoffes in der Lösung und in der kristallinen Phase $\Delta\mu$ als thermodynamische Triebkraft der Phasenänderung flüssig-fest. Auf die Verwendung der Aktivitäten a und a^* kann man zugunsten der Konzentrationen c und c^* verzichten, wenn man die Aktivitätskoeffizienten γ und γ^* gleichsetzt.

$$\frac{-\Delta\mu}{RT} = \nu \ln \frac{a}{a^*} = \nu \ln \frac{c}{c^*} \frac{\gamma}{\gamma^*} \approx \nu \ln \frac{c}{c^*} \quad (2-1)$$

Im Fall der in dieser Arbeit benutzten Modellschubstanz Kaliumsulfat ist der mit dieser Vereinfachung übernommene Fehler kleiner als 4 % [Jon 86]. Mit der Definition für die dimensionslose relative Übersättigung $s_c = (c - c^*)/c^*$ und $\nu = 1$ gilt für kleine relative Übersättigungen mit $s_c < 0.1$: $\ln(c/c^*) \approx s_c$. Neben der relativen Übersättigung wird aber auch die Übersättigung $S_c = c - c^*$ verwendet. In der Literatur findet man sehr unterschiedliche Angaben für die Berechnung der Übersättigung. Die Wahl des Konzentrationsmaßes bei der Definition der Übersättigung beeinflusst deren Temperaturabhängigkeit [Bau 96, S.693]. In dieser Arbeit wird mit der Massenkonzentration x in [kg Salz kg⁻¹ Lösung] gearbeitet. Die meisten Autoren, die das System Kaliumsulfat-Wasser untersucht haben und deren Ergebnisse als Vergleichsbasis dieser Arbeit genutzt werden, verwendeten dieses Konzentrationsmaß [Jon 86][Jon 74]. Die relative Übersättigung s wird auf dieser Basis definiert.

$$s = \frac{x - x^*}{x^*} \quad (2-2)$$

Metastabiler Bereich

Für übersättigte Lösungen ist ein Konzentrationsbereich beobachtbar, in dem vorhandene Kristalle wachsen, aber keine neuen Keime bzw. nur sehr wenige gebildet werden. Dieser Bereich wird im Temperatur-Löslichkeits-Diagramm (Abb. 2-1) nach unten durch die Löslichkeitskurve und nach oben durch die Überlöslichkeitskurve begrenzt und als metastabiler Bereich bezeichnet. Beim Überschreiten der Überlöslichkeitskurve tritt spontan Keimbildung, sogenannte homogene Keimbildung, auf. Die Überlöslichkeitskurve ist thermodynamisch nicht eindeutig beschreibbar und wird durch die Abkühlgeschwindigkeit und Verunreinigungen beeinflusst. Tabelle 2-1 zeigt die Breite des metastabilen Bereiches für K_2SO_4 -Wasser und $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Der metastabile Bereich unterteilt das Temperatur-Löslichkeitsdiagramm (Abb. 2-1) in zwei Teilbereiche. Der Bereich unterhalb der Sättigungskurve ist thermodynamisch stabil, während sich der oberhalb liegende thermodynamisch labil verhält.

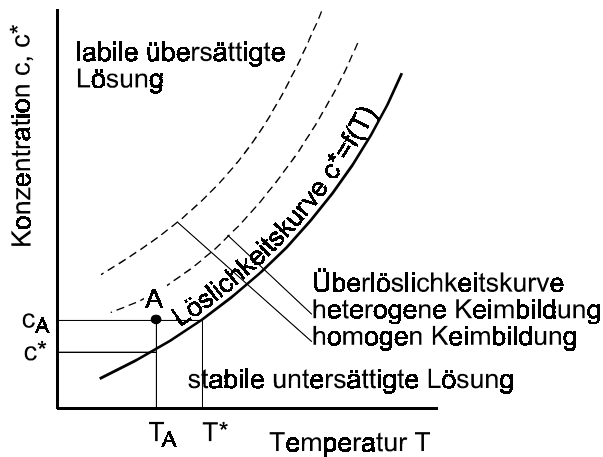


Abb. 2-1 Schematische Darstellung des metastabilen Bereiches [Bau 96, S. 692]

thermodynamisch nicht eindeutig beschreibbar und wird durch die Abkühlgeschwindigkeit und Verunreinigungen beeinflusst. Tabelle 2-1 zeigt die Breite des metastabilen Bereiches für K_2SO_4 -Wasser und $30\text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit. Der metastabile Bereich unterteilt das Temperatur-Löslichkeitsdiagramm (Abb. 2-1) in zwei Teilbereiche. Der Bereich unterhalb der Sättigungskurve ist thermodynamisch stabil, während sich der oberhalb liegende thermodynamisch labil verhält.

Tab. 2-1 Breite des metastabilen Bereiches ΔT für K_2SO_4 -Wasser und $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ [Bau 96, S. 692]

| Abkühlgeschwindigkeit [K/h] | 2 | 5 | 20 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|
| ΔT [K] | 10.27 | 11.08 | 12.42 |

Um ein grobes kristallines Produkt zu erreichen, ist in der Technik oft ein kontrollierter Wachstumsprozeß innerhalb des metastabilen Bereiches erforderlich. In Abbildung 2-1 ist ein Arbeitspunkt $A(c_A, T_A)$ eingetragen. Der Arbeitspunkt ist durch die Gleichgewichtskonzentration c^* und die Gleichgewichtstemperatur T^* gekennzeichnet.

2.1.2 Keimbildung

Die Voraussetzungen für die Bildung stabiler und wachstumsfähiger Kristalle sind das Vorhandensein von Kristallisationskeimen sowie einer übersättigten Lösung. Grundsätzlich wird zunächst zwischen primärer und sekundärer Keimbildung unterschieden. Die primäre Keimbildung umfaßt alle Mechanismen der Kristallkeimentstehung in einer klaren Lösung. Sekundäre Keimbildung setzt das Vorhandensein eigener Kristalle voraus, welche durch die Einwirkung fluiddynamischer und mechanischer Kräfte neue Partikel generieren.

Primäre Keimbildung

Ausgangspunkt zur Betrachtung der homogenen Keimbildung ist die klassische Keimbildungstheorie [Vol 26]. In einer übersättigten Lösung werden dabei infolge stochastischer Zusammenstöße einzelner Moleküle Molekülverbände gebildet. Haben diese eine kritische, minimale Größe erreicht, so sind sie thermodynamisch stabil. Mit zunehmender Übersättigung sinkt die kritische Keimgröße und die Bildung entsprechend großer Molekülverbände wird wahrscheinlicher. Diese homogene Keimbildung ist stoffspezifisch und setzt in Abhängigkeit von Temperatur und Übersättigung ein. Bei der technischen Kristallisation gut löslicher Stoffe ist jedoch nicht mit einer homogenen Keimbildung zu rechnen, da sich in technischen Umgebungen immer eine große Anzahl von Fremdstoffpartikeln befindet. Diese Fremdstoffpartikel dienen als heterogene Keime für die aufwachsende Kristallsubstanz.

Analog zur homogenen Keimbildung kann die zur heterogenen Keimbildung notwendige Übersättigung mit einer Überlöslichkeitskurve beschrieben werden (siehe Abb. 2-1). Die zur heterogenen Keimbildung notwendige Übersättigung ist jedoch geringer als im Fall der primären Keimbildung, da die notwendige Keimbildungsarbeit durch die vorhandene Fremdstoffoberfläche erniedrigt wird. Die Fremdstoffoberfläche kann durch Rostteilchen oder auch durch raue Oberflächen von Rührereinbauten bereitgestellt werden. Insgesamt ist die primäre Keimbildung bei schlecht löslichen Stoffsystemen und hohen Übersättigungen dominant. Dies kann zum Beispiel bei Fällungs- oder Reaktionskristallisation der Fall sein. Die Folge sind sehr feinkörnige Produkte.

Sekundäre Keimbildung

Überall dort, wo Kristallsuspensionen bewegt werden, tritt neben primärer Keimbildung auch sekundäre Keimbildung auf. Die sekundäre Keimbildung setzt bereits innerhalb des metastabilen Bereiches ein. Hauptmechanismen sind Kollisionen zwischen den Kristallen sowie zwischen Kristallen und Kristallisatoreinbauten. Sekundärkeimbildung kann zunächst in eine scheinbare und in eine echte sekundäre Keimbildung unterteilt werden [Bau 96, S. 713]. Zur scheinbaren Sekundärkeimbildung zählt der Kristallkeimeintrag mit der Impfkristallzugabe durch den den Kristallen anhaftenden Kristallstaub („Initial breeding“ in Abb. 2-2). Auch dendritische Auswachsungen können durch fluiddynamische Scherkräfte abgebrochen werden und als Sekundärkeimquelle zur Verfügung stehen („Needle breeding“).

Bei der echten Sekundärkeimbildung werden Mechanismen ohne und Mechanismen mit Berücksichtigung von Kollisionen unterschieden. Zur ersten Gruppe gehört das Abscheren vorgeordneter Strukturen („Fluid shear“), welche von der Oberfläche wachsender Kristalle in die Lösung gelangen [Bot 76] [Tai 92]. Bei Kollisionen zwischen Kristallen oder zwischen Kristallen und Kristallisatoreinbauten („Attrition breeding“ bzw. „Contact nucleation“) können Bruchstücke entstehen, die als Abrieb bezeichnet werden. Die dafür notwendigen mechanischen Kräfte sind oft sehr gering und können auch in inerten Medien (keine Löslichkeit der kristallisierenden Substanz) nachgewiesen werden [Aya 90]. Man unterscheidet weiter zwischen Abriebsbildung an einer Oberfläche sowie an Kanten oder Ecken von Kristallen. Insbesondere mechanische Kontakte an Kristallecken führen zu einem starken Abrieb. In letzter Zeit wird mit Hilfe bruchmechanischer Überlegungen versucht, Ab-

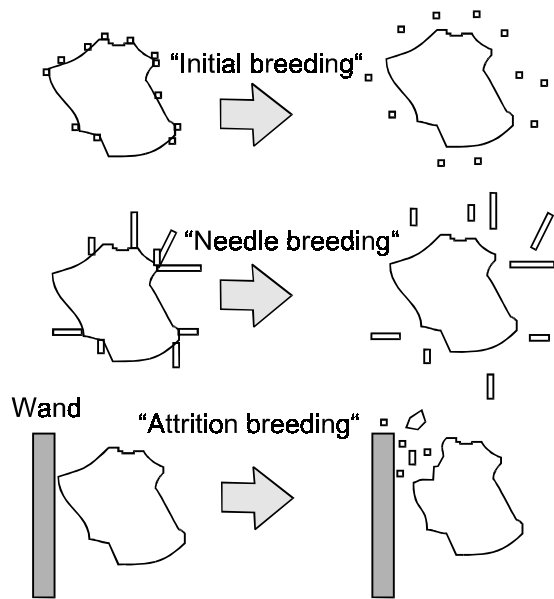


Abb. 2-2 Ausgewählte Mechanismen der sekundären Keimbildung

riebsvolumina und Abriebsgeschwindigkeiten zu modellieren und eine spezifische Kinetik der Abriebsfragmente zu formulieren [Mer 90][Gah 95] [Chi 96].

Modellierung der Keimbildung

Die Voraussetzung für heterogene Keimbildung - das Vorhandensein von Fremdpartikeln - ist in technischen Kristallisationsprozessen praktisch immer vorhanden. Insbesondere bei Prozessen ohne Impfkristallzugabe spielt dieser Mechanismus in der Anfangsphase die dominierende Rolle. Die heterogene Keimbildungsgeschwindigkeit B_0 [$\# s^{-1} m^{-3}$] ist proportional der Anzahl der Fremdpartikel.

$$B_0 = K s^m \quad (2-3)$$

Der Einfluß der Übersättigung wird in einem Exponentialterm modelliert. Der Anteil der einzelnen Mechanismen der Sekundärkeimbildung an der gesamten Keimbildung ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Beispielsweise ermittelten Mayer und Lacmann [May 97] mit Hilfe asymmetrischer Kristallisation¹ eine Proportionalität der Sekundärkeimbildung zur vierten Potenz der Kristallgröße. Qian und Botsaris [Qia 98] konnten mit dem gleichen Verfahren zwei unterschiedliche Mechanismen der Sekundärkeimbildung isolieren. In Gleichung 2-4 sind Sekundärkeimbildung und primär heterogene Keimbildung zusammengefaßt. Die Kollisionswahrscheinlichkeit der Kristalle findet in Form der Suspensionsdichte φ_S Berücksichtigung, wobei die Suspensionsdichte gleichzeitig ein spezielles Moment der Kornzahlverteilung repräsentiert.

$$B_0 = K_B \varphi_S^j s^m \quad (2-4)$$

Der Einfluß der Fluidynamik auf die Sekundärkeimbildung wird im allgemeinen mit der spezifischen Energiedissipation korreliert. In Rührbehältern ist diese lokal sehr unterschiedlich verteilt und weist in Rührernähe ein Maximum auf. Für die Modellierung verwendet man einen exponentiellen Ansatz für die mittlere spezifische Energiedissipation. Im Ansatz 2-4 wird der Einfluß der mittleren spezifischen Energiedissipation nicht explizit modelliert und ist in der Konstante K_B enthalten.

¹ Das Verfahren beruht auf dem Vorhandensein von Stereoisomeren (Enantiomere) einer Substanz. Enantiomere besitzen identische chemischen Eigenschaften. Aufgrund ihrer verschiedenartigen optischen Aktivität können sie jedoch voneinander unterschieden und ihr Mengenanteil gemessen werden.

2.1.3 Kristallwachstum

Aus makroskopischer Sicht verändert sich infolge Wachstum die Größenverteilung eines Kristallhaufwerkes. Zu einer detaillierten Untersuchung der Vorgänge muß auf die mikroskopische Ebene zurückgegriffen werden. Kristallwachstum vollzieht sich an der Oberfläche der Kristalle. Aus der Lösung gelangen Gitterbausteine - einzelne Atome aber auch vorgeordnete Molekülverbände - durch konvektiven Transport, Volumen- und Oberflächendiffusion an den Einbauort auf der Kristalloberfläche. Im Gegensatz zur flüssigen Phase ist die Transportgeschwindigkeit innerhalb der festen Phase vernachlässigbar klein. Die Elemente an der Phasengrenze können nicht mit dem Phaseninneren korrespondieren und lokale Unterschiede ausgleichen. Aus dieser Tatsache resultieren eine Anzahl von Besonderheiten hinsichtlich der Verteilung der Eigenschaften in der kristallinen Phase.

Definition der Wachstumsgeschwindigkeit

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird auf verschiedene Weise charakterisiert:

- als lineare Verschiebung einer Kristallfläche, beobachtet an einer Kristallfläche eines Einzelkristalls v [m s^{-1}],
- als lineare Wachstumsgeschwindigkeit, basierend auf der Messung der Volumenänderung einzelner Kristalle G [m s^{-1}] und
- als Massenwachstumsgeschwindigkeit R_G [$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$].

Im allgemeinen sind die Kristallflächen die größten Strukturen mit einer einheitlichen Wachstumsgeschwindigkeit. Kristallographisch verschiedene Flächen können unterschiedlich schnell wachsen und bestimmen die Form eines perfekten Kristalls. Aufgrund der unregelmäßigen Form realer Kristalle ist die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmter Kristallflächen nur bedingt in einer Massenbilanz darstellbar. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit G eines Kristalls bezieht sich auf den Durchmesserzuwachs einer volumengleichen Kugel. Sie repräsentiert die Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallflächen. Für ein kugelförmiges Teilchen mit einer einheitlichen Flächenwachstumsgeschwindigkeit v gilt

$$G = 2 v. \quad (2-5)$$

Für den Massenstrom der kristallinen Phase mit N Kristallen ergibt sich

$$\dot{M}_K = \sum_{i=1}^N \rho_K \frac{dV_i}{dt} = \rho_K \sum_{i=1}^N \frac{\pi L_i^2}{2} \frac{dL_i}{dt} = \rho_K \sum_{i=1}^N \frac{\pi L_i^2}{2} G_i, \quad (2-6)$$

wobei die Kristallgröße L der Durchmesser der volumengleichen Kugel ist. Für den Fall, daß die individuelle, lineare Wachstumsgeschwindigkeit G_i konstant ist, kann auch die Massenwachstumsgeschwindigkeit R_G in [$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$] eines Kristallhaufwerkes der Masse M_K angegeben werden.

$$R_G = \frac{1}{A_O} \frac{dM_K}{dt} \quad (2-7)$$

A_0 ist die Gesamtoberfläche des Kristallhaufwerks. Durch die Einführung von Volumen- bzw. Oberflächenformfaktoren α und β können Abweichungen von der Kugelform berücksichtigt werden. Volumen und Oberfläche der Kristalle sind als Funktionen einer charakteristischen Länge L_1 definiert.

$$V = \alpha L_1^3 \text{ und } A_0 = \beta L_1^2 \quad (2-8)$$

Besitzen alle Kristalle eine ähnliche Form, d.h. gleiche Formfaktoren, sowie eine gleiche Wachstumsgeschwindigkeit G , so gilt folgender Zusammenhang:

$$R_G = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho_K G. \quad (2-9)$$

Konvektiver Stofftransport und Einbaureaktion

Zur Formulierung der Wachstumsgeschwindigkeit werden zwei Wachstumsschritte unterschieden (Abb. 2-3). Der erste Schritt umfaßt den Stoffübergang und die Adsorption auf der Kristalloberfläche. Dabei werden die Gitterbausteine zunächst durch konvektiven und diffusiven Stofftransport an die Kristalloberfläche herantransportiert. Man geht davon aus, daß der Kristall von einer Diffusionsgrenzschicht umgeben ist, welche von der Strömungssituation der umgebenden Lösung beeinflußt wird. Damit wirkt das Konzentrationsgefälle $c - c_0$ als Triebkraft für den Diffusionsschritt. Im zweiten Schritt kommt es zu einer Oberflächendiffusion der Wachstumseinheit, die durch den Einbau an einer energetisch günstigen Stelle oder durch die Desorption in die Lösung beendet wird. Im thermodynamischen Gleichgewicht findet kein Wachstum statt, Adsorption und Desorption sind gleich. Für die

Einbaureaktion gilt die Triebkraft $c_0 - c^*$. Neben der Übersättigung ist der Stoffübergang im ersten Schritt von den Eigenschaften der Lösung abhängig (Viskosität, Diffusionskoeffizient, Strömungsgeschwindigkeit). Hingegen ist die Geschwindigkeit der Einbaureaktion neben Übersättigung und Temperatur vor allem an die Kristallstruktur gebunden. Der Stoffübergang und die Einbaureaktion sind über die Konzentration c_0 miteinander gekoppelt.

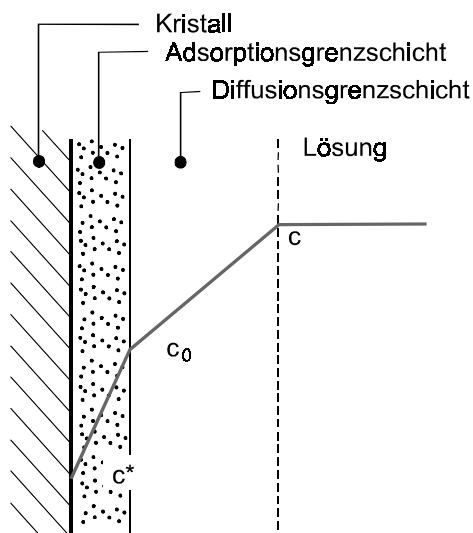


Abb. 2-3 Schematische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse [Bau 96, S. 697]

- c : Konzentration in der übersättigten Lösung
- c_0 : Konzentration an der Phasengrenze Kristall-Lösung
- c^* : Gleichgewichtskonzentration

Der Stoffübergang des ersten Wachstumsschrittes kann für die Diffusionsgrenzschicht einer Kugel analytisch beschrieben werden. Für Kristalle muß man jedoch die stark von der Kugelform abweichende Gestalt sowie die Vielzahl der Teilchen mit ihren Wechselwirkungen berücksichtigen. Eine vereinfachte Beschreibung des Stoffübergangs kann mit dem Ansatz $R_G = \beta(c - c_0)$ gewählt

werden, wobei β der Stoffübergangskoeffizient ist. Mit Gleichung 2-9 wird der Zusammenhang zur Wachstumsgeschwindigkeit G hergestellt.

Der Einbau von Elementen in die Kristallstruktur erfordert ein gewisses Angebot an energetisch günstigen Einbauplätzen in die Gitterstruktur. Ausgangspunkt der Modellierung der Einbaureaktion ist die Vorstellung von Flächenkeimen als Ausgangspunkt der Bildung einer neuen Lage von Gitterbausteinen auf der Kristalloberfläche. Reale Kristalle besitzen eine Vielzahl von Störstellen, die zu Versetzungen im Gitteraufbau führen. Die Austrittsstellen dieser Versetzungen an der Kristalloberfläche stellen energetisch günstige Flächenkeime dar. Burton, Cabera und Frank [Bur 51, S. 299-322] haben für das Wachstum einer mit Schraubenversetzungen bedeckten Kristalloberfläche ein Modell abgeleitet (BCF-Modell).

$$G = A_1 \frac{s^2}{A_2} \tanh \frac{A_3}{s} \quad (2-10)$$

Die Konstanten in Gleichung 2-11 repräsentieren Funktionen verschiedener Parameter des Stoffsystems, welche meist nicht direkt ermittelbar sind. Eine Weiterentwicklung des BCF-Modells ist das „Birth-and-Spread-Model“. Hier werden die Bildung und die Ausbreitung zweidimensionaler Flächenkeime bei mäßigen Übersättigungen und einer versetzungsfreien Kristalloberfläche untersucht. Es gilt vereinfacht folgender Zusammenhang:

$$G = A_4 s^{\frac{5}{6}} e^{-\frac{A_5}{s}} \quad (2-11)$$

Ähnlich wie beim BCF-Modell müssen die Parameter in Gleichung 2-11 an experimentelle Ergebnisse angepaßt werden. Da reale Kristalle eine Vielzahl von Versetzungen aufweisen, findet Kristallwachstum bei geringen Übersättigungen jedoch nur an Schraubenversetzungen statt. Bei höheren Übersättigungen ist eine Kopplung beider Mechanismen denkbar.

Modellierung des Kristallwachstums

In Abhängigkeit vom geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt wird das Wachstum eines Stoffsystems als einbau- oder diffusionslimitiert betrachtet. Auf die Einbaulimitierung des Kristallwachstums eines Stoffsystems kann durch die Untersuchung von perfekten sowie von oberflächlich beschädigten Kristallen geschlossen werden. Der Ausheilvorgang der beschädigten Kristalle führt hier zu einem kurzzeitigen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit. Umgekehrt weisen Unterschiede der meßbaren Wachstumsgeschwindigkeit in bewegten und unbewegten Suspensionen auf ein diffusionslimitiertes Wachstum hin. Eine gleichberechtigte Behandlung beider Teilschritte führt zur Gleichsetzung der Geschwindigkeiten von Diffusions- und Einbauschritt. Der Stofftransport des ersten Wachstumsschrittes hängt stark von der Bauart und Größe des Kristallisators ab. Er kann über Ähnlichkeitskennzahlen berechnet werden [Mer 86]. Die Temperaturabhängigkeit der Einbaureaktion wird mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben.

Trotz der vielfältigen Bemühungen, weiterführende theoretische Konzepte für die Wachstumsgeschwindigkeit zu entwickeln (gegenwärtig z.B. [Kub 96][Liu 96]), hat sich in der Massenkristallisation ein in weiten Teilen empirisches Gesetz behauptet. Analog zur Se-

kundärkeimbildung sind Potenzproduktansätze zur Beschreibung der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristallhaufwerkes üblich [Mer 95][Tav 93][Bau 96]. Tavare [Tav 93, S. 108] gibt dafür eine generalisierte Form des kinetischen Ansatzes für die Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion von Teilchengröße L , Übersättigung s , Temperatur T , Teilchenzahl N und Verunreinigung I an.

$$G = A_6 L^{A_7} s^{A_8} e^{-\frac{A_9}{RT}} N^{A_{10}} e^{A_{11}I} \quad (2-12)$$

In Anlehnung an die theoretisch begründeten Modelle (Gl. 2-10 und 2-11) wird hier ein exponentieller Ansatz für die Übersättigung s gewählt. Der Exponent der Triebkraft s ist im allgemeinen kleiner als 2.5 [Tav 93]. Die in Gleichung 2-12 ebenfalls postulierte Größenabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit kann auf Wachstumsdispersion zurückgeführt werden und ist Gegenstand der Diskussion des nächsten Abschnitts. Eine Untersuchung des Einflusses von Verunreinigung und Teilchenzahl erfolgt in dieser Arbeit nicht. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird mit dem Ansatz

$$G = K_G s^m \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \quad (2-13)$$

beschrieben. Aus Gleichung 2-13 ist ersichtlich, daß der Einfluß der Fluidodynamik in der Konstanten K_G berücksichtigt und nicht in einem weiteren Ansatz modelliert wird. Die Fluidodynamik besitzt besonders dann großen Einfluß auf die Wachstumsgeschwindigkeit, wenn die Kristalle ein diffusionslimitiertes Wachstum aufweisen. Da die Wachstumsgeschwindigkeit von K_2SO_4 -Kristalle jedoch von der Einbaureaktion dominiert wird [Ulr 91][Lüh 93], erfolgt auch innerhalb des experimentellen Teils dieser Arbeit keine Variation der hydrodynamischen Randbedingungen.

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Teilschritte des Kristallwachstums ist die Beobachtung der Auflösung eines Kristalls, da die Auflösungsgeschwindigkeit annähernd dem ersten Wachstumsschritt entspricht. Damit ist die Auflösungsgeschwindigkeit G direkt proportional zur Übersättigung s [Bau 96, S. 715].

$$G = K_D s \quad (2-14)$$

2.1.4 Wachstumsdispersion

Kristalle gleicher Größe können unter identischen Bedingungen unterschiedlich schnell wachsen. Diese Erscheinung, die Wachstumsdispersion, ist seit langem bekannt [Kuc 22]. Wachstumsdispersion wird in unterschiedlichen Ausmaßen sowohl bei Kristallen mit einbau- als auch bei Kristallen mit diffusionslimitierter (z.B. Zucker [Lia 87]) Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet. Aus der Sicht der Massenkristallisation begann die systematische Untersuchung mit den Veröffentlichungen von White und Wright [Whi 71] sowie Janse und de Jong [Jan 75]. Allgemein wird angenommen, daß Wachstumsdispersion mehrere Ursachen haben kann.

Wachstumsdispersion wurde an Einzelkristallen und kleinen Kristallkollektiven experimentell untersucht. Insbesondere Bruchstücke gleicher Herkunft aus angeschlagenen oder

an einer Wand geriebenen Kristallen wachsen unterschiedlich schnell. Zacher gibt eine Literaturübersicht über das disperse Wachstumsverhalten kleiner und großer Kristalle [Zac 95, S. 34]. Die Wachstumsdispersion wurde bei wechselnden Übersättigungen sowie unter mechanischer Belastung des Kristallgitters untersucht. Dabei konnten Unterschiede um das 25-fache bei kleinen (40 μm) und das 2,5-fache bei größeren (550 μm) Kristallen beobachtet werden [Wan 92][Zac 95]. Dies bedeutet, daß nur schnell wachsende Kristalle merklich über ihre Entstehungsgröße hinauswachsen können. Nach einiger Zeit des Wachstums ist somit die Kristallgröße Ausdruck der individuellen Wachstumsgeschwindigkeit. Gleichzeitig verringert sich mit zunehmender Kristallgröße die Streuung der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit.

Die eindeutige Charakterisierung der Wachstumsdispersion in realen Prozessen erweist sich aufgrund der vielfältigen Ursachen als schwierig. In einem realen Kristallisator kann man von räumlichen Konzentrations- und Temperaturprofilen ausgehen. Aufgrund der hydrodynamischen Verhältnisse und der Schwerkraft stellt sich außerdem eine relative Separierung der Kristalle entsprechend ihrer Größe und Form ein. Demzufolge sind die Kristalle während ihrer Verweilzeit im Kristallisator unterschiedlichen Übersättigungen ausgesetzt, was primär zu individuellen und um einen Mittelwert schwankenden Wachstumsgeschwindigkeiten führt. Auch zusätzliche Stoffe, die sich in der Lösung befinden können, beeinflussen die Wachstumsgeschwindigkeit. Diese Stoffe können sowohl eine lokale Veränderung der Löslichkeit bewirken als auch direkt in das Kristallgitter eingebaut werden. Hinzu kommen Probleme meßtechnischer Natur. Agglomeration, Kristallzerstörung und Unregelmäßigkeiten in der Kristallform werden durch Korngrößenanalysen nicht oder falsch erfaßt und als Wachstumsdispersion interpretiert.

Wachstumsdispersion und Übersättigung

Um den Einfluß der Übersättigung auf die Wachstumsdispersion zu ermitteln, wurden Kristalle wechselnden Übersättigungen ausgesetzt. Zacher [Zac 95] führte beispielsweise Untersuchungen an $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Flächen von 47 Kalialaunkristallen durch. Dabei wurde die Übersättigung nach einem Zeitintervall von 90 min für die gleiche Zeitspanne erhöht oder erniedrigt und danach wieder auf das Anfangsniveau zurückgeführt. Im Durchschnitt verminderte sich nach dem zweiten Wechsel der Übersättigung die Wachstumsgeschwindigkeit um 15 %. $\{111\}$ -Flächen wurden durch den Übersättigungssprung weniger beeinflußt als $\{100\}$ -Flächen. Während Kalialaun gleichmäßig wächst, zeigen die $\{010\}$ -Flächen von Kaliumnitrat ständig um einen Mittelwert schwankende Wachstumsgeschwindigkeiten. Die Fluktuation der Wachstumsgeschwindigkeit einer Kristallfläche kann sich über eine Zehnerpotenz erstrecken. Die Wechsel vom relativ langsamen zum relativ schnellen Wachstum liegen bei Zacher [Zac 95] für Kaliumnitrat im Zeitrahmen von 15 min. Tulke und Offermann [Tul 93] finden derartige Fluktuationen auch bei Kalialaun mit Zeitkonstanten von 5 bis 6 min.

Jones und Larson [Jon 96] untersuchten die Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Kristallflächen von Natriumnitrat- und Kaliumsulfatkristallen in einer Kristallisationszelle unter dem Mikroskop. Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle sind individuell verschieden. Der Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit folgt in den meisten Fällen der Erhöhung der Übersättigung (siehe Abb. 2-4). Eine Besonderheit stellt der Kristall #10 dar, welcher seine Wachstumsgeschwindigkeit sprunghaft nach etwa 12 min ändert. Abbildung 2-4

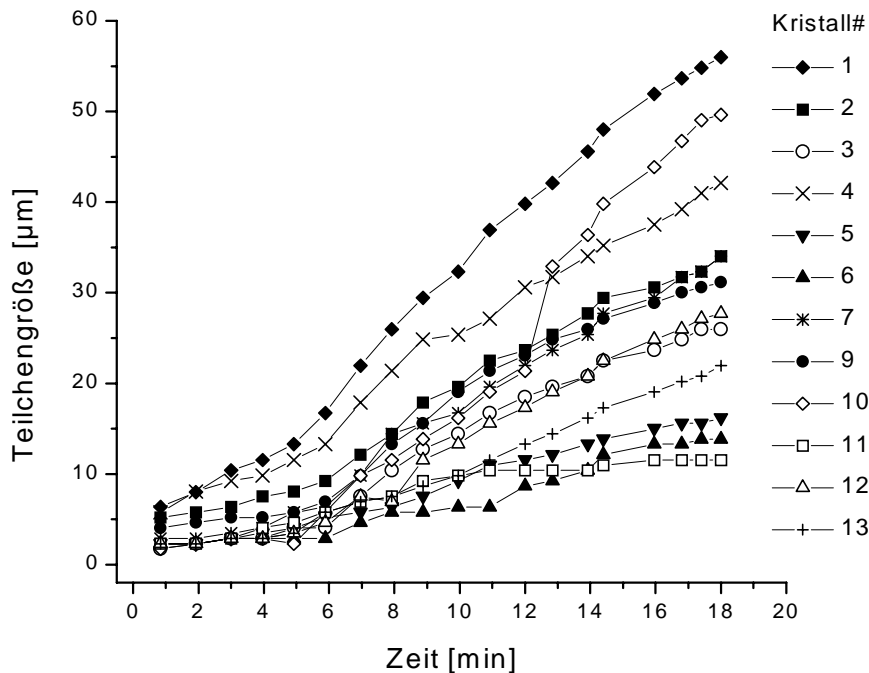


Abb. 2-4 Untersuchungen an K_2SO_4 -Bruchstücken [Jon 96, Abb. 5]

Die Einzelkristalle wurden durch Reibung eines wachsenden Kristalls an einer Glasplatte in einer Wachstumzelle hergestellt. Die Übersättigung, angegeben in der Temperaturdifferenz der Unterkühlung der Suspension, beträgt bei $t = 0$ 3.6 K, ab $t = 5$ min 7.1 K (bezogen auf eine Ausgangstemperatur von 26.6 °C).

zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen der Änderung der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Übersättigung.

Wachstumsdispersion und Kristallperfektion

Auch der Einfluß von Spannungen und Versetzungen im Kristallgitter sowie von möglichen Verformungen an der Kristalloberfläche auf das Wachstumsverhalten wurde untersucht. Die Summe dieser Kristalleigenschaften kann als Abweichung von der Kristallperfektion beschrieben werden. Einen besonders hohen Grad der Imperfektion weisen Bruchstücke von Kristallen aufgrund ihrer Entstehungsgeschichte auf. Untersuchungen [Wan 92] zeigen, daß ein großer Teil dieser Bruchstücke nur sehr langsam wachsen kann. Relativ wenige Kristalle besitzen eine so große Wachstumsgeschwindigkeit, daß sie als effektive Kristallkeime angesehen werden können. Die Beurteilung der inneren Perfektion eines einzelnen Kristalls ist mit dem röntgenographischen Laue-Verfahren möglich. Dazu hat Zacher [Zac 95] an Kalialaunkristallen Lauespektren aufgenommen. Zuvor waren die Kristalle einem Rührkristallisator entnommen worden und wiesen Abmessungen zwischen 40 und 500 μm auf. Es konnte festgestellt werden, daß der Mosaikausbreitungswinkel - als Maß für den Störungszustand eines Kristalls - mit der Übersättigung wächst und mit der Kristallgröße sinkt. Die Streuungen sind bei kleinen Kristallen größer als bei großen und wachsen mit der Übersättigung und dem Rührerleistungseintrag.

Herden und Tanneberger [Her 95][Tan 96] haben Einzelkristalle unter dem Mikroskop untersucht, deren Wachstumsflächen zuvor mechanisch verändert wurden. (Die Verspannungen im Kristallgitter wurden dabei mit einem Werkzeug ähnlich einer Schraubzwinge

erzeugt.) Tanneberger [Tan 96] fand an {111}-Facetten von Kaliumaluminiumalaun, daß aufgerauhte Oberflächen etwa 60 % schneller wachsen als unverletzte. Dies korrespondiert auch mit Ergebnissen von Ulrich [Ulr 85][Ulr 91] sowie von Tulke und Offermann [Tul 93], die an Kaliumsulfat und Kaliumaluminiumalaun gefunden wurden. Tanneberger weist besonders darauf hin, daß verletzte Kristalle eine Ausheilphase durchlaufen, die bis zu einer Stunde andauert und in der die {111}-Flächen sehr schnell wachsen. Danach sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit auf einen niedrigeren Wert. Nach mehreren Stunden hat sich der Kristall erholt und wächst mit einer neuen Geschwindigkeit weiter, die größer oder kleiner sein kann, als die ursprüngliche. Bei starken Verspannungen treten Facettenbildungen auf. Positive und negative Abweichungen gleichen sich aus [Tan 96].

Ein Zusammenhang zwischen Wachstumsdispersion, Versetzungsdichte und Mikrohärtigkeit konnte nicht eindeutig hergestellt werden [Her 95][Tan 96]. (Die Versetzungsdichte an Kristalloberflächen wurde über die Bestimmung der Ätzgrubendichten und die Mikrohärtigkeit mittels des Prüfverfahrens nach Vickers ermittelt.) Die Korrelation zwischen Wachstumsgeschwindigkeiten und Versetzungsdichte wird von den Autoren als nicht hinreichend signifikant ermittelt. Insbesondere stellte Tanneberger [Tan 95, S. 88] fest, daß die Dichte der Versetzungen nicht als Parameter der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle geeignet ist, sobald nicht mit Kristallen hoher Perfektion gearbeitet wird.

Das Wachstumsverhalten von Einzelkristallen, die in einer Wirbelschicht von Quarzkörnern oder arteigenen Teilchen bombardiert werden, wurde von Tulke und Offermann [Tul 93] untersucht. Die Wirkung der Wirbelschicht führte immer zu einem Anstieg der Streuung um die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit. Die Varianz der Korngrößenverteilung stieg mit der Versuchszeit für Kalialaun stärker an als für Kochsalz. Ulrich kam bei seinen Untersuchungen zu ähnlichen Ergebnissen [Ulr 93].

Statistische Analyse der Wachstumsdispersion

Insgesamt zeigt sich die Wachstumsdispersion unter technischen Bedingungen vor allem als spezifische Eigenschaft des Kristalls. Aufgrund der Vielzahl der Individuen wird sie zu einer stochastischen Erscheinung. Wachstumsdispersion kann als eine statistische Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Kristalle um einen häufigsten Wert betrachtet werden. Zur Zeit gelingt es jedoch noch nicht, einen Zusammenhang zwischen den Ursachen der Wachstumsdispersion und dem Charakter der Geschwindigkeitsverteilung herzustellen.

Die Wachstumsdispersion wird verursacht durch innere Spannungen im Kristallgitter und Gitterverformungen an der Oberfläche. Dabei gilt:

- Versetzungszahl und Oberflächenkeimzahl sind an großen Flächen meist so groß, daß immer genügend Wachstumszentren vorhanden sind. Es ist jedoch möglich, daß diese Zentren unterschiedlich aktiv sind. Werden die aktivsten blockiert, müssen andere weniger aktive deren Rolle übernehmen, und es stellen sich neue Wachstumsgeschwindigkeiten ein. Die Aktivitätsverteilung der Wachstumszentren ändert sich während des Wachstums in Zeiträumen, die meist länger sind als die Aufenthaltszeiten in Kristallisatoren [Tan 96, S. 107].
- Innere Spannungen führen an Kristalloberflächen, an denen sie wirksam werden, zu einer Erhöhung des chemischen Potentials. Damit vermindert sich die wirksame Trieb-

kraft für den Einbauschritt und die Wachstumsgeschwindigkeit verringert sich [Zac 95][Ris 91].

- Wachstumsdispersion kann auch durch lokale Temperatur- und Konzentrationsgradienten sowie Formveränderungen gefördert werden.

Zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung sind eine Reihe von mathematischen Verteilungsfunktionen verwendet wurden, die auf experimentellen Ergebnissen basieren [Myd 95]. So analysierte u.a. Mitrovic die Häufigkeitsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallflächen [Mit 95][Mit 97]. Dabei wurden bekannte Wahrscheinlichkeitsverteilungen wie Gamma-, Normal- oder logarithmische Normalverteilung verwendet. Zikic und Mitrovic [Zik 96] stellten fest, daß eine dreiparametrische Gammaverteilung ihre experimentellen Ergebnisse besser widerspiegelt als eine zweiparametrische.

2.2 Modellierung

Kristallisationsprozesse sind meist Bestandteil umfassender Prozesse der Stofftrennung und -wandlung. Zur detaillierten Untersuchung wird die Kristallisation als thermische Grundoperation separat betrachtet. Klassische Arbeiten auf dem Gebiet der Modellierung der Chargenkristallisation stammen von Larson und Garside [Lar 73], Nyvlt [Nyv 73] [Nyv 76] sowie von Jones und Mullin [Jon 74a]. Eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Modellentwicklung gibt Tavare [Tav 93]. Die Grundlagen jeder Kristallisatorauslegung bilden die Stoff-, Energie- und Impulsbilanzen für jede beteiligte Phase oder für das Phasengemisch sowie die Populationsbilanz - oder auch Kornzahlbilanz - für die kristalline Phase. Daneben existieren die kinetischen Gleichungen für den Transport von Stoff, Energie und Impuls in einer Phase oder zwischen den Phasen, sowie die das Phasengleichgewicht beschreibenden Lösungsgleichgewichte. Bei der Kristallisatormodellierung wird im allgemeinen von einem ideal durchmischten Volumen ausgegangen. Temperaturen und Konzentrationen werden als gleichverteilt angesehen. Änderungen im Bilanzraum werden ausschließlich über Ströme an den Bilanz- oder Phasengrenzen bewirkt. Die Stoff- und Energiebilanzen sind nur unter vereinfachenden Annahmen analytisch lösbar, da ihre Kopplung mit den kinetischen Gleichungen zu stark nichtlinearen Verknüpfungen führen [Bau 96].

Im Mittelpunkt des Interesses bei der Kristallisation stehen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der kristallinen Phase. Ein wichtiges Hilfsmittel zu deren Charakterisierung ist die Bilanzierung der Kristallzahl, die Kornzahl- oder auch Populationsbilanz. Mit Hilfe der Anzahlverteilung der Kristalle kann die Häufigkeit einer interessierenden Eigenschaft im Haufwerk beschrieben werden. Die wichtigste und am besten zugängliche Eigenschaft ist die Partikelgröße. Die Bilanzierung von Kristallzahl und Masse sind eng miteinander verknüpft. Abbildung 2-5 zeigt den vereinfachten Zusammenhang. Änderungen der Konzentration der kristallisierenden Substanz in der Lösung bewirken Änderungen in der Massenbilanz und damit in der Übersättigung der Lösung (links). Die Übersättigung

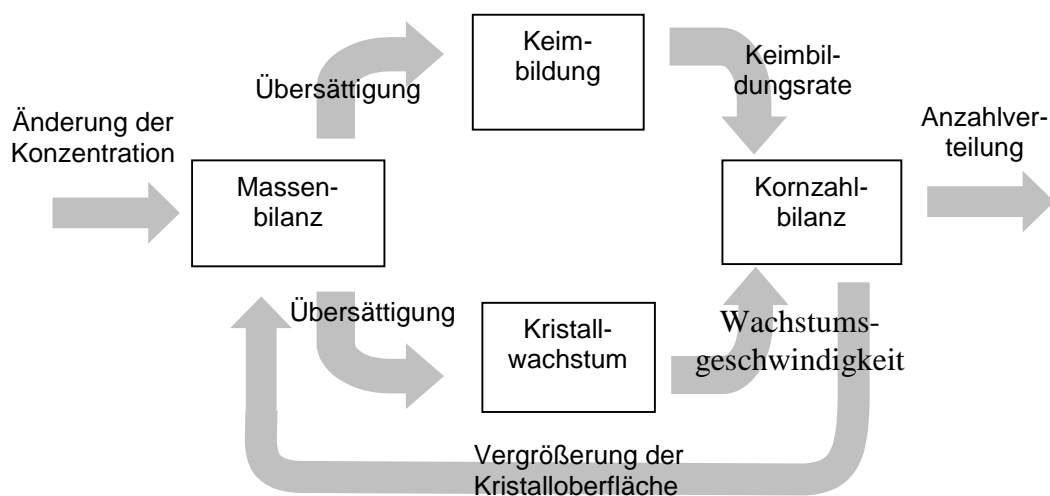


Abb. 2-5 Schematischer Zusammenhang zwischen Massen- und Anzahlbilanz [Ran 71, S. 77]

wirkt auf die Generierung neuer Kristallkeime sowie auf das Wachstum vorhandener Kristalle. Keimbildung und Keimwachstum werden in der Kornzahlbilanz berücksichtigt und modifizieren die Anzahlverteilung (rechts). Eine veränderte Anzahlverteilung bedingt schließlich eine Änderung der für das weitere Wachstum zur Verfügung stehenden Kristalloberfläche (unten) und wirkt somit auf die Massenbilanz zurück.

2.2.1 Kristallisation als thermische Grundoperation

Bei der Gestaltung von Kristallisationsprozessen müssen vor allem die Forderungen nach gleichbleibender Reinheit und physikalischer Qualität des Kristallisates erfüllt werden. Um diesen Forderungen angesichts der Vielfalt der Stoffsysteme gerecht zu werden, existieren eine Reihe unterschiedlicher Kristallisatorbauformen. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Art und Weise der Erzeugung der Übersättigung sowie der hydrodynamischen Gestaltung. Die Kristallisation kann dabei aus einer Lösung oder aus einer Schmelze heraus erfolgen. Bei einer starken Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des kristallisierenden Stoffes wird die Erzeugung der Übersättigung meist durch Abkühlung realisiert.

Massen- und Energiebilanz

Für die Auswahl und Auslegung von Kristallisatoren sind Informationen über Stoff- und Wärmeströme sowie über physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit, Hydrodynamik und Kristallisationskinetik unerlässlich. Analog zur allgemeinen Vorgehensweise in der Verfahrenstechnik werden für die Kristallisation Bilanzen zur Berechnung unbekannter Teilströme, Konzentrationen und Temperaturen aufgestellt. Im folgenden wird die in dieser Arbeit betrachtete Kühlungskristallisation untersucht. Da nur eine Komponente ohne Hydratisierung kristallisiert, kann eine vereinfachte Betrachtung erfolgen. Eine allgemeine Vorgehensweise zur Formulierung der Bilanzgleichungen wird beispielsweise von Baumann und Gramlich [Bau 96] angegeben.

Die Gesamtmassenbilanz sowie die Massenbilanz der kristallisierenden Komponente für einen kontinuierlich betriebenen Kristallisator mit ideal durchmischter Suspension lauten

$$\dot{M}_E = \dot{M}_A + \dot{M}_K \quad \text{und} \quad (2-15)$$

$$\dot{M}_E x_E = \dot{M}_A x_A + \dot{M}_K. \quad (2-16)$$

Hierbei sind \dot{M}_E und \dot{M}_A die Eintritts- bzw. Austrittsströme einer Lösung mit der Massenkonzentration x_E bzw. x_A . \dot{M}_K ist der austretende Kristallstrom. Eine wichtige Größe zur Beschreibung des Kristallisationsprozesses ist die Suspensionsdichte φ_S [kg m^{-3}]. Sie beschreibt den Anteil der kristallinen Phase in der Suspension und ist als Verhältnis der Masse der Kristalle im Kristallisator M_K pro Suspensionsvolumen V_S definiert.

$$\varphi_S = \frac{M_K}{V_S} \quad (2-17)$$

Unter Verwendung der Dichte der kristallfreien Lösung ρ setzt sich der Austrittsvolumenstrom \dot{V}_A aus dem Lösungstrom \dot{M}_A / ρ und dem Kristallstrom \dot{M}_K / ρ_K zusammen. Mit

den Gleichungen 2-15 bis 2-17 erhält man für die Suspensionsdichte eines kontinuierlich betriebenen Kristallisators im stationären Zustand

$$\varphi_S = \frac{1}{\rho} \frac{1 - x_E}{x_E - x_A} + \frac{1}{\rho_K}. \quad (2-18)$$

Im Fall eines diskontinuierlich betriebenen Chargenkristallisators ohne ein- oder austretende Stoffströme kann man die Massenbilanz für die Änderung der Masse der gelösten bzw. der auskristallisierenden Substanz aufstellen. Es ergibt sich

$$\frac{d[M_S x(t)]}{dt} + \frac{dM_K}{dt} = 0. \quad (2-19)$$

Zum Zeitpunkt $t=0$ liegt die Lösung mit einer Gesamtmasse M_S sowie der Ausgangskonzentration $x(t=0)=x^0$ vor. Für den Zeitpunkt t kann man die gelöste Substanz im Kristallisator mit $M_S x(t)$ und die kristalline Phase mit $M_K = \varphi_S(t) V_S(t)$ beschreiben. Das Suspensionsvolumen läßt sich als Funktion der Massenkonzentration $x(t)$ und der Dichte der Lösung $\rho(t)$ (Gl. 2-20 und 2-21) darstellen:

$$V_S(t) = V_L(t) + \frac{M_K(t)}{\rho_K} \quad \text{mit} \quad (2-20)$$

$$V_L(t) = \frac{M_{LM} + M_S x(t)}{\rho(t)} \quad \text{und} \quad M_K(t) = M_S x^0 - M_S x(t) \quad (2-21)$$

Die Masse des Lösungsmittels M_{LM} - meist Wasser - bleibt während des Kühlungsprozesses konstant. In einem diskontinuierlich betriebenen Kühlungskristallisator sind Übersättigung $s(t)$, Lösungsdichte $\rho(t)$ und Massenkonzentration $x(t)$ von der Suspensionstemperatur $T(t)$ abhängig. Die Suspensionstemperatur kann durch die Steuerung der Kühlung des Kristallisators direkt beeinflußt werden. Der Abbau der Übersättigung wird jedoch von der Kristallisationskinetik bestimmt, so daß eine analytische Beschreibung des zeitlichen Verlaufs im allgemeinen nicht möglich ist. Bei Kenntnis der Werte für $x(t)$ und $\rho(t)$ sowie unter Verwendung der Gleichungen 2-20 und 2-21 ist jedoch eine Berechnung der Suspensionsdichte

$$\varphi_S(t) = \frac{M_K(t)}{V_S(t)} \quad (2-22)$$

zum Zeitpunkt t möglich.

Die Energiebilanz ist durch den Wärmestrom, welcher dem Kristallisator durch Kühlung entzogen wird, die durch den Rührer eingebrachte Arbeit sowie durch den Enthalpiestrom der Phasenänderung gekennzeichnet. Im kontinuierlichen Fall treten die Enthalpieströme der eintretenden Lösung und der austretenden Suspension hinzu. Betrachtet man die Lösungskristallisation, so ist der Enthalpiestrom, der durch die Kristallisationswärme in den Kristallisator eingebracht wird, sehr gering. Aus diesem Grund kann die Kristallisationswärme zur Bilanzierung des Kristallisationserfolges vernachlässigt werden.

Betriebsarten von Kühlungskristallisatoren

Von der Betriebsweise eines Kristallisators wird u.a. die physikalische Qualität des Kristallitates (z.B. Korngröße und Reinheit) maßgeblich beeinflusst. Wichtigste Regelgröße ist die Übersättigung. Zur Charakterisierung des Verlaufes der Übersättigung in einem Kühlungskristallisor verwendet man zweckmäßig ein Temperatur-Löslichkeits-Diagramm. Um eine enge Korngrößenverteilung mit einem definierten mittleren Korndurchmesser zu erreichen, ist es oft günstig, die Übersättigung im metastabilen Bereich konstant einzustellen und primäre Keimbildung zu vermeiden [Mer 92]. Im Fall der instationären Prozesse von diskontinuierlichen Kühlungskristallisatoren ist dazu eine Regelung der Übersättigung notwendig. Man unterscheidet zwischen natürlicher Abkühlung mit einer konstanten Wandtemperatur, einer linearen Abkühlung bezogen auf den zeitlichen Verlauf der Suspensionstemperatur und schließlich der kontrollierten Abkühlung. In Abb. 2-6 sind die Verläufe der unterschiedlichen Kühlungsarten für einen diskontinuierlich betriebenen Kristallisator eingetragen.

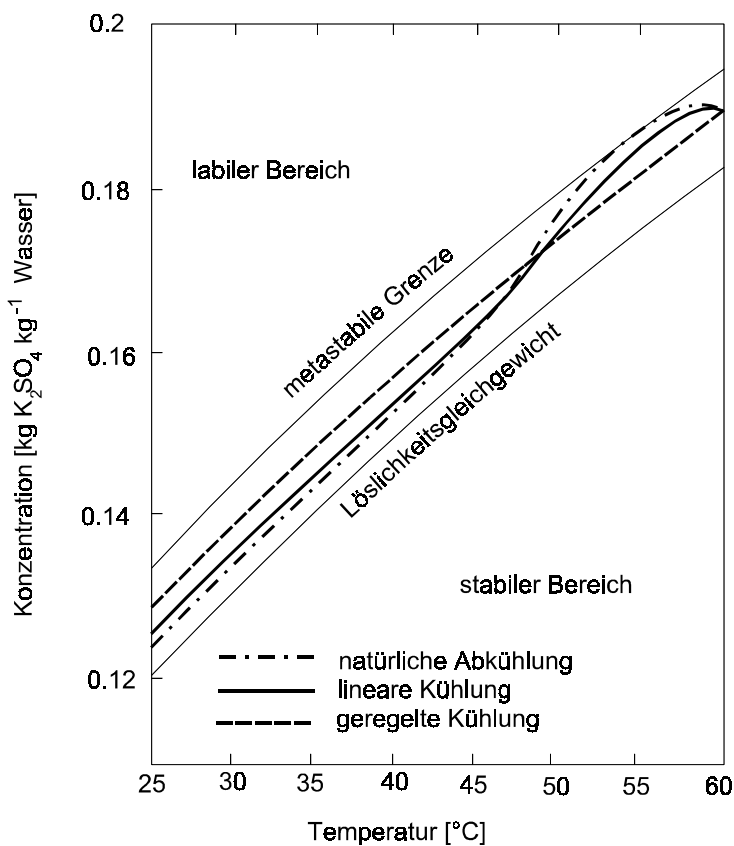


Abb. 2-6 Diskontinuierliche Kühlungskristallisation im metastabilen Bereich:
Darstellung verschiedener Betriebsarten aus [Jon 74]

Man unterscheidet zwischen natürlicher Abkühlung mit einer konstanten Wandtemperatur, einer linearen Abkühlung bezogen auf den zeitlichen Verlauf der Suspensionstemperatur und schließlich der kontrollierten Abkühlung. In Abb. 2-6 sind die Verläufe der unterschiedlichen Kühlungsarten für einen diskontinuierlich betriebenen Kristallisator eingetragen.

Im Fall der natürlichen Kühlung wird aufgrund der großen Temperaturdifferenz zur kühlenden Wand zu Beginn der größte Wärmestrom abgeführt. Es kommt zu einem starken Anstieg der Übersättigung, der nicht durch das Wachstum der Kristalle abgefangen werden kann. Die Übersättigung erreicht die Grenze

des metastabilen Bereiches und eine starke Keimbildung setzt ein. Diese Keime wachsen und reduzieren die Übersättigung weiter, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Übersättigungsaufbau durch Abkühlung und Abbau der Übersättigung infolge Wachstum einstellt. Aufgrund der starken Keimbildung ist mit einer geringen mittleren Kristallgröße zu rechnen. Im Gegensatz zur natürlichen Abkühlung bleibt die abgeführte Wärmemenge für den linearen Abkühlungsverlauf konstant. Der anfängliche Sprung der Übersättigung bei der natürlichen Kühlung wird etwas gemildert, aber nicht prinzipiell vermieden. Die resultierende mittlere Kristallgröße ist größer.

Im Fall einer geregelten Kühlung kann man während des Prozesses eine konstante Übersättigung einstellen. Voraussetzung ist, daß die Suspensionstemperatur bei Versuchsbeginn sehr sensibel auf die Übersättigung reagiert. Je kleiner die Übersättigung gestaltet wird, um so weniger Kristalle werden gebildet und um so größer ist die mittlere Kristallgröße des Endproduktes. Verschiedene Autoren haben sich mit der Realisierung der Übersättigungsregelung befaßt. Mit Hilfe eines mathematischen Modells konnte Jones [Jon 74] den Temperaturverlauf einer kontrollierten Kühlung berechnen und eine Steuerung der Übersättigung realisieren. Eine Regelung der Übersättigung basierend auf einer Messung der Übersättigung wurde von Gutwald [Gut 90] und Kühberger [Küh 97] untersucht.

2.2.2 Bilanzierung der Kristallanzahl

Die Bildung und das Wachstum von Kristallen ermöglicht eine weitere Diversifizierung der festen Phase. Mit Hilfe der Kornzahlbilanz können bestimmte Eigenschaften von Kristallpopulationen bilanziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Modellierung der Kristalleigenschaften auf die Korngröße sowie auf die Wachstumsgeschwindigkeit beschränkt.

Formulierung der Populationsbilanz

Verteilungsfunktionen zur Beschreibung der Kristallzahl haben sich als sehr nützlich bei der empirischen Beschreibung der Massenkristallisation erwiesen. Eine einfache Verbindung der relevanten Verteilungsparameter mit den Parametern des Prozesses ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Auf verschiedenen Gebieten wurden deshalb Anstrengungen unternommen, Teilchenbilanzgleichungen für die Prozeßbeschreibung zu nutzen. Eine fundierte Darstellung der Bilanzierung der Teilchenzahl haben Hulbert und Katz [Hul 64] formuliert. Die Massenkristallisation auf der Grundlage der Teilchenzahlbilanz wird ausführlich von Randolph und Larson [Ran 71] behandelt.

Die allgemeine Bilanzierung der Kristallzahl erfolgt in einem n-dimensionalen Raum R, der die 3 Raumkoordinaten ξ_1 , ξ_2 und ξ_3 sowie weitere Eigenschaftskordinaten ξ_4 , ξ_5 , ... besitzt. Die Eigenschaftskordinaten oder auch interne Koordinaten sind dabei die für den Prozeß interessanten Charakteristika der Partikel, z.B. Größe, Fremdstoffanteil oder Farbe von Teilchen. Die Anzahlverteilung $\Phi(\xi_i)$ beschreibt die Häufigkeit des Auftretens verschiedener Teilchen.

$$N = \int_R \Phi(\xi_i) dR \quad (2-23)$$

Im weiteren wird die zeitliche Änderung der Kristallzahl durch Teilchenströme über die Grenzen des Bilanzraumes eingeführt. Die Gleichung, die dabei entwickelt wird, ist formal analog zur Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik. Um mechanische und kinetische Prozesse (z.B. Zerstörung oder Keimbildung) erfassen zu können, werden zwei Funktionen D und B (Death und Birth) eingeführt. Die so entstandene Populationsbilanz in differentieller Form lautet

$$\frac{\partial \Phi(\xi_i)}{\partial t} + \text{div}[\mathbf{v}_i \Phi(\xi_i)] + D(\xi_i) - B(\xi_i) = 0, \quad (2-24)$$

wobei v_i die Änderungsgeschwindigkeit der Eigenschaft ξ_i darstellt. Für die Betrachtung eines realen Systems muß man sich auf eine Anzahl von wesentlichen und experimentell zugänglichen Eigenschaften beschränken. Entsprechend der dargestellten Phänomene der technischen Kristallisationskinetik sind Kristallgröße und Kristallwachstumsgeschwindigkeit individuelle Eigenschaften ξ_i .

Im folgenden wird eine ideal durchmischte Suspension betrachtet. Die Teilchen sind gleichmäßig im Volumen verteilt. Temperatur, Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit sind nicht ortsabhängig. Unter diesen Umständen ist die Divergenz in Gleichung 2-24 gleich Null. Weiterhin werden ein konstantes Suspensionsvolumens V_S sowie ein- und austretende Suspensionsströme $\dot{V}_j \Phi_j / V_S$ berücksichtigt.

$$\frac{\partial \Phi(\xi_i)}{\partial t} + \text{div}[v_i \Phi(\xi_i)] + D(\xi_i) - B(\xi_i) + \sum \frac{\dot{V}_j \Phi_j}{V_S} = 0, i = 4, 5 \dots \quad (2-25)$$

Betrachtet man nun nur eine Eigenschaft der Kristallpopulation, die Kristallgröße, so ergibt sich mit $\Phi(\xi_4) = n(L)$ eine eindimensionale Populationsbilanz.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L}[G n] + D(L) - B(L) + \sum \frac{\dot{V}_j n_j}{V_S} = 0 \quad (2-26)$$

$v_4(L,t) = dL/dt$ ist die Änderung entlang der Eigenschaft L und wird als Wachstumsgeschwindigkeit $v_4 = G$ definiert. Damit gilt für die Wachstumsgeschwindigkeit $G = \text{const}$ bzw. $G = G(L,t)$. Für einen kontinuierlich ablaufenden Prozeß mit einem austretenden Strom ergibt sich $\dot{V}_j \Phi_j / V = \Phi / \tau$ und $\partial \Phi(\xi_i) / \partial t = 0$.

$n(L)$ ist eine Anzahlverteilungsdichte, die auch als Oberflächen- oder Massenverteilung der Kristalle ausgedrückt werden kann. Gleichung 2-26 beschreibt die zeitliche Änderung dieser Populationsdichte, d.h. die zeitliche Änderung der Kristallanzahl pro Längenklasse in einem bestimmten Suspensionsvolumen [$\# \text{ m}^{-1} \text{ m}^{-3}$]. Die Änderung der Kristallzahl ist durch die Kristallisationskinetik und die Prozeßführung bedingt. Im einzelnen werden folgende Terme berücksichtigt:

$\partial(n(L)G(L))/\partial L$: Hinein- oder Herauswachsen einer bestimmten Anzahl von Kristallen in oder aus einer Längenklasse

$D(L)$ und $B(L)$: Death- und Birth-Rate - Kristalle, die durch Keimbildung, Agglomeration und Zerstörung bzw. ähnliche Prozesse aus einer Längenklasse herausfallen oder in eine Längenklasse hineingelangen

$\sum \dot{V}_j n_j(L) / V_S$: In den Bilanzraum ein- und austretende Kristallströme

Eindimensionale Populationsbilanz der kontinuierlichen Kristallisation

Für kontinuierlich betriebenen Kristallisator werden meist weiter, vereinfachende Annahmen getroffen, die sogenannten „Mixed Suspension Mixed Product Removal“-Bedingungen (MSMPR).

- Kontinuierlich betriebener Kristallisator im stationären Betriebszustand mit einer mittleren Verweilzeit der Suspension τ
- Ideale Durchmischung im Kristallisator sowie ein nicht klassierender Produktabzug
- Konstantes Kristallisatorfüllvolumen und kristallfreier Zulauf

Außerdem werden Abrieb, Zerstörung und Agglomeration im Modell nicht berücksichtigt. Es wird weiterhin angenommen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit keine Funktion der Kristallgröße ist. Diese Annahme wird in der Literatur auch als Gesetz von McCabe bezeichnet [McC 29]. Gleichung 2-26 vereinfacht sich zu:

$$G \frac{dn(L)}{dL} + \frac{n(L)}{\tau} - B(L) = 0 \quad (2-27)$$

Gleichung 2-27 ist eine lineare inhomogene Differentialgleichung, die durch Variation der Konstanten $B(L)$ gelöst werden kann. Definitionsgemäß berücksichtigt der Term $B(L)$ [$\# \text{ m}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$] alle Kristalle, die in eine Größenklasse L gelangen - in diesem Fall durch Keimbildung in die Größenklasse $L = L_N$. Die Funktion $B(L)$ ergibt sich aus der Keimbildungsrate $B_0 = dN_0 / dt$ [$\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$] multipliziert mit der Größenverteilung der Keimkristalle $\varphi(L)$. Die Größenverteilung wird mit einer Dirac-Delta-Funktion $\varphi(L) = \delta(L - L_N)$ beschrieben. N_0 ist die Anzahl der Kristallisationskeime. Die Lösung der zugeordneten homogenen Differentialgleichung ergibt zunächst einen exponentiellen Verlauf der Anzahlverteilung in Abhängigkeit von der Kristallgröße:

$$n(L) = C_1 e^{-\frac{L}{G\tau}} \text{ für } L \geq L_N \quad (2-28)$$

Durch „Variation der Konstanten“ erhält man die allgemeine Lösung der Gleichung 2-27:

$$n(L) = \frac{B_0}{G} e^{-\frac{L}{G\tau}} + C \quad (2-29)$$

Da für die Verteilung $n(L < L_N) = 0$ gilt, ergibt sich die Konstante zu $C = 0$. In halblogarithmischer Darstellung ist $n(L)$ eine Gerade mit dem Anstieg $-1 / (G \tau)$ und dem Achsenabschnitt B_0 / G . Die Anzahlverteilungsdichte der Kristallkeime beträgt $n(L = L_N) = B_0 / G$. In realen Kristallisatoren weisen Korngrößenverteilungen meist starke Abweichungen vom idealen Verlauf einer MSMPR-Gerade auf (siehe Abb. 2-7). Besonders im Feinkornbereich werden größere Anzahldichten beobachtet. Als Ursache kommen neben den prozeßtechnischen Gegebenheiten die vielfältigen Erscheinungen der Wachstumskinetik, die zu einem individuell unterschiedlichen Wachstum der Kristalle führen, in Frage.

MSMPR-Versuche besitzen große Bedeutung als Standardversuch zur Gewinnung kristallisationskinetischer Daten. Im stationären Betriebszustand können die kinetischen Parameter aus einer Korngrößenverteilung bestimmt werden. Die Nachteile gegenüber Batch-Experimenten liegen vor allem in dem hohen Material- und Zeitaufwand zur Einstellung des stationären Zustandes. Von Vorteil sind insbesondere die Konstanz von Temperatur und Übersättigung, wenn diese durch die Prozeßführung garantiert werden können. Generell wird die Zeitabhängigkeit der Kristallisationskinetik jedoch nicht aufgehoben, sondern durch ein Verweilzeitverhalten ersetzt.

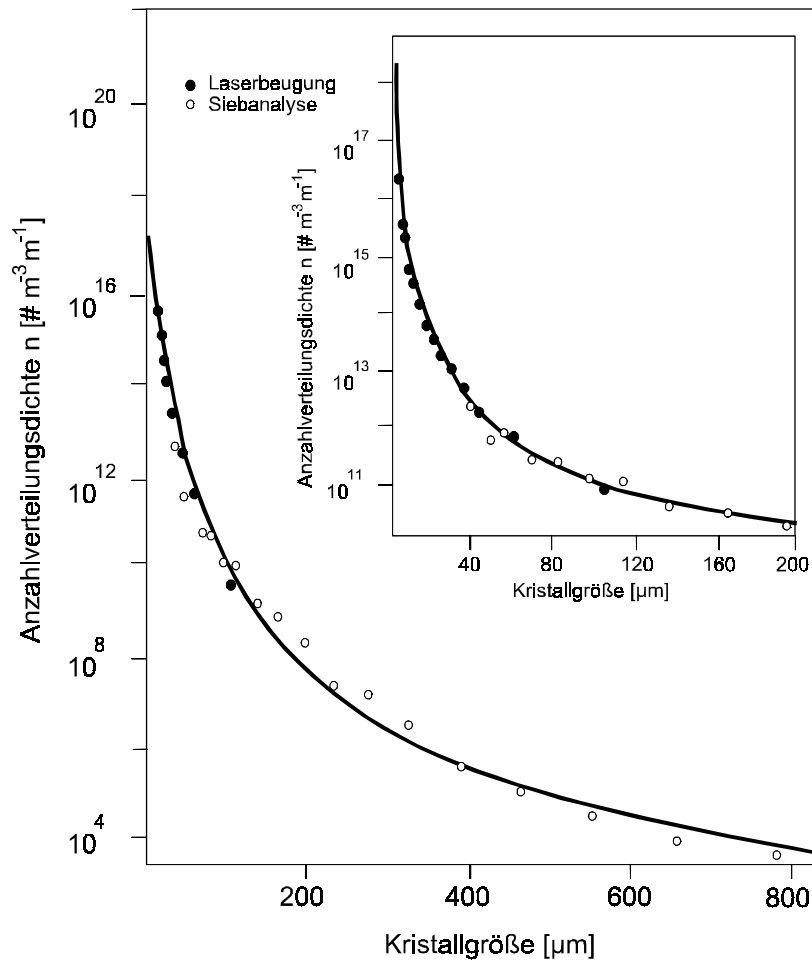


Abb. 2-7 Halblogarithmische Darstellung der Anzahlverteilung $n(L)$

Die experimentelle Ergebnisse wurden von Jones [Jon 86] mit dem System K_2SO_4 -Wasser in einem kontinuierlichen Kristallisator gewonnen. Die eingetragenen Kurven $\ln n(L) = K_1 \exp(K_2 L^{0.5} + K_3 L)$ sind empirische Ausgleichkurven und verdeutlichen den nicht idealen Verlauf der Anzahlverteilung.

Eindimensionale Populationsbilanz der diskontinuierlichen Kristallisation

Für den Fall einer diskontinuierlichen Versuchsanordnung vereinfacht sich Gleichung 2-26 zu:

$$\frac{\partial n(L, t)}{\partial t} + G \frac{\partial n(L, t)}{\partial L} - B(L, t) = 0 \quad (2-30)$$

Voraussetzung für diese Vorgehensweise sind die Annahmen ideale Durchmischung im Kristallisator und konstantes Suspensionsvolumen. Im Modell werden Abrieb, Zerstörung und Agglomeration nicht berücksichtigt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist keine Funktion der Kristallgröße. Gleichung 2-30 ist eine lineare inhomogene partielle Differentialgleichung (PDG). Im Fall einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit G kann man für die

zugeordnete Rumpfdifferentialgleichung eine charakteristische Kurve angeben¹, entlang derer die Lösungen der PDG konstant sind. Für Gleichung 2-30 gilt:

$$L - G t = \text{const.} \quad (2-31)$$

Gleichung 2-31 besagt, daß die Verteilung $n(L-G t)$ für beliebige Zeiten konstant ist. Damit wird die Anzahlverteilung nur durch den zeitlichen Verlauf der Keimbildung bestimmt und entsprechend der Wachstumsgeschwindigkeit G in Richtung größerer Kristallabmessungen verschoben. Durch die Reduzierung der Gleichung 2-30 auf eine gewöhnliche DGL und anschließender „Variation der Konstanten“ erhält man folgende Lösung:

$$n(L) = \frac{B_0}{G} \quad \text{für } t < L/G \text{ und } L \geq L_N \quad (2-32)$$

Analog zur kontinuierlichen Betrachtung gilt $B(L,t) = B_0 \varphi(L)$ mit $\varphi(L) = \delta(L-L_N)$. Für die Rand- bzw. Anfangsbedingung ergeben sich $n(L=0,t) = 0$ sowie $n(L,t=0) = 0$. Im Fall der zeitlich konstanten Keimbildung $B_0 \neq f(t)$ erhält man somit einen konstanten Wert für die Korngrößenverteilung in Abhängigkeit von Kristallgröße und Zeit.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf reale Meßergebnisse bereitet größere Schwierigkeiten als im kontinuierlichen Fall. Mit einer Reihe experimenteller Techniken wird versucht, Keimbildung und Kristallwachstum getrennt bzw. simultan zu erfassen. Die Verwendung von Impfkristallen führt zu einer veränderten Anfangsbedingung $n(L,t=0)$. Tavare [Tav 93, S. 123] gibt eine Übersicht der gebräuchlichen Methoden. Besondere Bedeutung haben hierbei die kontrollierte Abkühlung bei konstanter Übersättigung [Gut 90] sowie die isotherme differentielle Technik.

¹ Charakteristikenverfahren zur Lösung linearer PDG [Mey 91, S. 367]

3 Modellierung der erweiterten Anzahlverteilung

Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Lösungen der Populationsbilanz beschreiben eine Verschiebung der Ausgangsverteilung der Kristalle entlang der Charakteristiken in Richtung größerer Kristallabmessungen. In Abbildung 3-1 (links) ist der Sachverhalt für eine konstante sowie eine zeitlich ansteigende Wachstumsgeschwindigkeit $G(t)$ dargestellt. Die durch die Wachstumsdispersion bewirkte Aufweitung der Verteilung kann zunächst durch die Einführung einer Korngrößenabhängigen Wachstumsgeschwindigkeit $G = G(L)$ beschrieben werden. In Abbildung 3-1 (rechts) wird hierzu ein linearer Ansatz mit einem Koeffizienten y verwendet. Für diesen Modellansatz der eindimensionalen Populationsbilanz ergibt sich eine Aufweitung der Verteilung. Diese Aufweitung wird im Fall einer zeitlich ansteigenden Wachstumsgeschwindigkeit $G = G(t, L)$ weiter verstärkt (gestrichelte Linie in Abb. 3-1 rechts).

Experimentelle Untersuchungen zur Wachstumsdispersion zeigen jedoch, daß die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten von Kristallen unter gleichen äußeren Bedin-

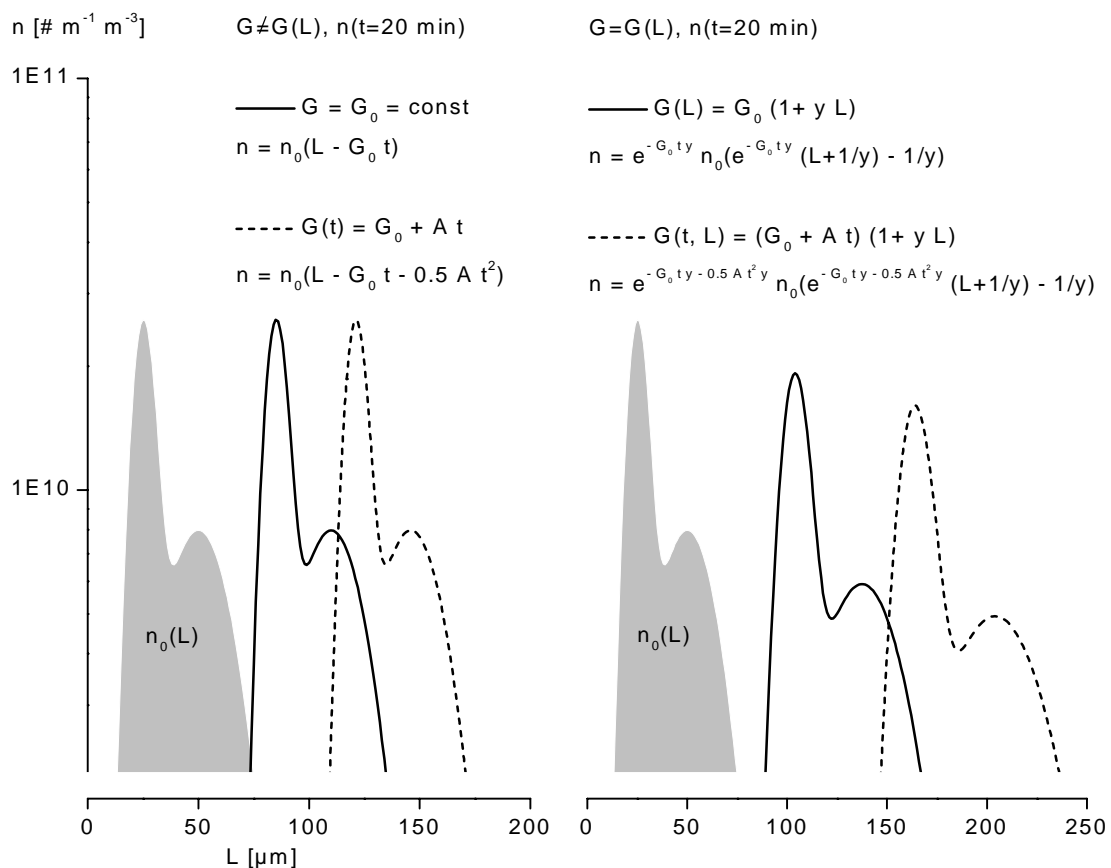


Abb. 3-1 Beispielverteilung I: Zeitliche Entwicklung einer Verteilung $n_0(L)$ für eine Korngrößenunabhängige bzw. Korngrößenabhängige Wachstumsgeschwindigkeit $G(t, L)$ als Lösung der eindimensionalen Populationsbilanz im Abschnitt 2.2.2 (Lösung mittels Charakteristikenverfahren).

Beispielrechnung mit $G_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$, $A = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m/s}^2$ und $y = 5000 \text{ 1/m}$. Die Verteilungen $n(t=20 \text{ min}, L)$ sind Lösungen der Gleichung 2-26 mit $D(L) = B(L) = \dot{V}_i = 0$.

ungen Ausdruck unterschiedlicher Herkunft und Entwicklung sind (vgl. Abschnitt 2.1.3). Eine Größenabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit kann demzufolge nicht zur Modellierung der Wachstumsdispersion herangezogen werden. Um den ursächlichen Eigenschaften der Kristalle Rechnung zu tragen, wird im folgenden eine Erweiterung der Populationsbilanz betrachtet.

3.1 Erweiterung der Populationsbilanz

Ausgangspunkt für die Modellierung der Wachstumsdispersion ist die Einführung einer individuellen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle. Dabei unterscheidet man zwei Modelle, das „Random-Fluctuation-Modell“ (RF-Modell) nach Randolph und White

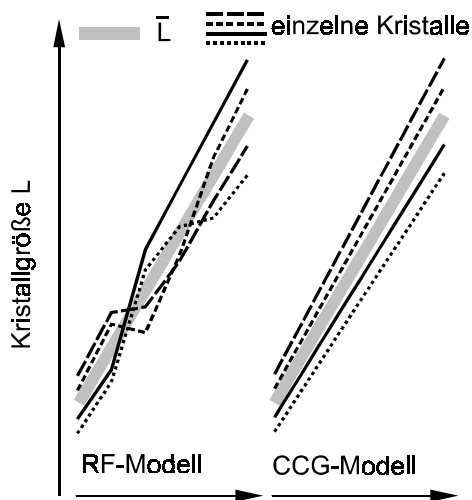


Abb. 3-2 Erweiterte Populationsbilanz: Schematische Darstellung der Modellansätze für 4 einzelne Kristalle und eine mittlere Kristallgröße. Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit ist konstant.

[Ran 77] sowie das „Constant-Crystal-Growth-Modell“ (CCG-Modell) nach Janse und de Jong [Jan 75]. Betrachtet man ein Kristallhaufwerk mit einer konstanten mittleren Wachstumsgeschwindigkeit, so geht das RF-Modell davon aus, daß sich die individuelle Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle aus der gemittelten Wachstumsgeschwindigkeit sowie individuellen Abweichungen einzelner Kristalle zusammensetzt (Abb. 3-2 links). Das RF-Modell wird in Anlehnung an das in der Reaktionstechnik genutzte Dispersionsmodell formuliert.

Beim CCG-Modell wird hingegen die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle als eine weitere individuelle Kristalleigenschaft postuliert. Diese individuelle Wachstumsgeschwindigkeit liegt im Kristallhaufwerk verteilt vor und ist unter gleichbleibenden Bedingungen für einen Kristall konstant (Abb. 3-2 rechts).

3.1.1 RF- und CCG-Modell

Sowohl das RF-Modell als auch das CCG-Modell beschreiben eine Aufweitung der Kristallverteilung während des Kristallwachstums. Beide Modelle interpretieren dabei die Aufweitung der Kristallverteilung als eine Konsequenz der individuellen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle. Im Fall des CCG-Modells zeigte Rojkowski [Roj 93a], daß die Anzahlbilanz direkt in ein Modell mit größenabhängigem Wachstum überführbar ist.

Anhand der Entwicklung der Aufweitung der Kristallverteilung unter konstanten Wachstumsbedingungen ($T, s = \text{const}$) ist es möglich, beide Mechanismen gegeneinander abzugrenzen. Das RF-Modell beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen der Varianz der Größenverteilung und der Versuchszeit – $\sigma_L^2(t) \sim t$ [Ran 77], während die Anwendung des CCG-Modells zu einem quadratischen Zusammenhang $\sigma_L^2(t) \sim t^2$ [Ram 84] führt. Beide Beziehungen werden experimentell gefunden (z.B. RF-Modell: Zucker [Whi 71] bzw. CCG-Modell: Ammoniumdihydrogenphosphat [Ble 87]). Beim derzeitigen Stand der experimentellen Untersuchungen wird angenommen, daß beide Effekte existieren, wobei sie

jeweils dominieren oder parallel wirken können [Ulr 89]. Sowohl das RF-Modell als auch das CCG-Modell werden derzeit zur Modellierung eingesetzt ([Sal 95] bzw. [Ber 90], [Roj 90] und [Roj 93]).

Ein Modellansatz, welcher RF- und CCG-Modell vereinigt, wird von Zumstein und Rousseau [Zum 87] formuliert. Ausgangsgleichung ist die eindimensionale Populationsbilanz (Gl. 2-26), welcher ein wesentliches Element, der sogenannte Wachstumsvektor \hat{N} , hinzugefügt wird.

$$\hat{N} = G n(L) - D_G \frac{\partial n(L)}{\partial L} \quad (3-1)$$

\hat{N} entspricht hier dem Ausdruck $[G n]$ in Gleichung 2-26. Das CCG-Modell wird durch die Einführung einer individuellen Wachstumsgeschwindigkeit G repräsentiert, während sich das RF-Modell im Term $D_G \partial n / \partial L$ manifestiert. D_G ist der Dispersionskoeffizient oder Wachstumdiffusionskoeffizient [$m^2 s^{-1}$] entsprechend der Analogie zum in der Reaktionstechnik genutzten Dispersionsmodell. Weiterhin wird die Kristallgröße L mit der individuellen Wachstumsgeschwindigkeit G auf L/G reduziert. Die neue Variable L/G entspricht einer charakteristischen Zeit. Mit der neuen, sogenannten bedingten Anzahlverteilungsdichte $\tilde{f}(L/G)$ erhalten die Autoren für die Populationsbilanz (Gl. 2-26)

$$\frac{\partial \tilde{f}(L/G)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L} [\tilde{N}] + \sum \frac{\dot{V}_j \tilde{f}_j(L/G)}{V_S} - B(G) + D(G) = 0 \quad (3-2)$$

mit dem Wachstumsvektor

$$\tilde{N} = G \tilde{f}(L/G) - D_G \frac{\partial \tilde{f}(L/G)}{\partial L}. \quad (3-3)$$

Mit diesem Modell wurden sowohl kontinuierliche [Zum 87] als auch diskontinuierliche [Zum 87a][Tul 94][Hef 91] Kristallisationsprozesse analysiert. Für einen diskontinuierlichen Prozeß ergibt sich mit $D(G) = 0$ und $B(G) = 0$ sowie $D_G \neq D_G(L, G)$ folgende Populationsbilanz:

$$\frac{\partial \tilde{f}(L/G)}{\partial t} + G \frac{\partial \tilde{f}(L/G)}{\partial L} - D_G \frac{\partial^2 \tilde{f}(L/G)}{\partial L^2} = 0 \quad (3-4)$$

Mittels einer Momentenbilanz erhalten Zumstein und Rousseau [Zum 87] für diesen vereinfachten Fall eine Beziehung für die zeitliche Änderung der Varianz der Korngrößenverteilung

$$\Delta \sigma_L^2 = \sigma_G^2 t^2 + 2 D_G t. \quad (3-5)$$

Für den hier betrachteten Zeitabschnitt t werden eine konstante Temperatur und Übersättigung und damit eine konstante, mittlere Wachstumsgeschwindigkeit vorausgesetzt. Damit ist auch die Standardabweichung der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit σ_G^2 konstant. Gleichung 3-5 beschreibt sowohl eine lineare als auch eine quadratische Abhängig-

keit der Varianz der Korngrößenverteilung von der Versuchszeit und wird damit prinzipiell beiden Modellansätzen gerecht. Im Fall einer zeitlich veränderlichen Übersättigung sind auch G und D_G zeitabhängige Größen. Zumstein und Rousseau [Zum 87a] geben in Abhängigkeit vom Verlauf der Übersättigung $s(t)$ eine Lösung für $\Delta\sigma_L^2(t)$ an.

Die Vorstellung der individuellen Schwankungen nach dem RF-Modell basiert auf experimentellen Beobachtungen, wonach sich die Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Kristallflächen bzw. lokaler Zentren auf diesen Flächen ändert. Dies konnte experimentell gezeigt werden (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die Ursachen sowie die Größe dieser Schwankungen im Verhältnis zur mittleren Wachstumsgeschwindigkeit sind jedoch weitgehend unklar. Im Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß sich die individuellen Wachstumsschwankungen der Kristalle im Mittel aufheben. Für einen Zeitabschnitt mit einer konstanten, mittleren Wachstumsgeschwindigkeit existiert damit auch eine konstante Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit. Dieser Wachstumsmechanismus entspricht dem CCG-Modell.

3.1.2 Erweiterung des CCG-Modells

Ausgangspunkt für die Erweiterung des CCG-Modells ist Gleichung 2-25 mit $i=5$ und den Eigenschaften Kristallgröße und Wachstumsgeschwindigkeit. Damit entsteht ein Bilanzraum mit den unabhängigen Koordinaten L und G (Abb. 3-3). Aus Gleichung 2-25 erhält man mit einer zweidimensionalen, erweiterten Verteilungsdichte $\Phi(\xi_4, \xi_5) = f(L, G)$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L}[G f] + \frac{\partial}{\partial G}[A f] + D(L, G) - B(L, G) + \sum \frac{\dot{V}_j f_j}{V_S} = 0. \quad (3-6)$$

Die erweiterte Anzahlverteilungsdichte f beschreibt die Änderung der Kristallanzahl pro Längen- und Wachstumsgeschwindigkeitsklasse in einem bestimmten Suspensions-

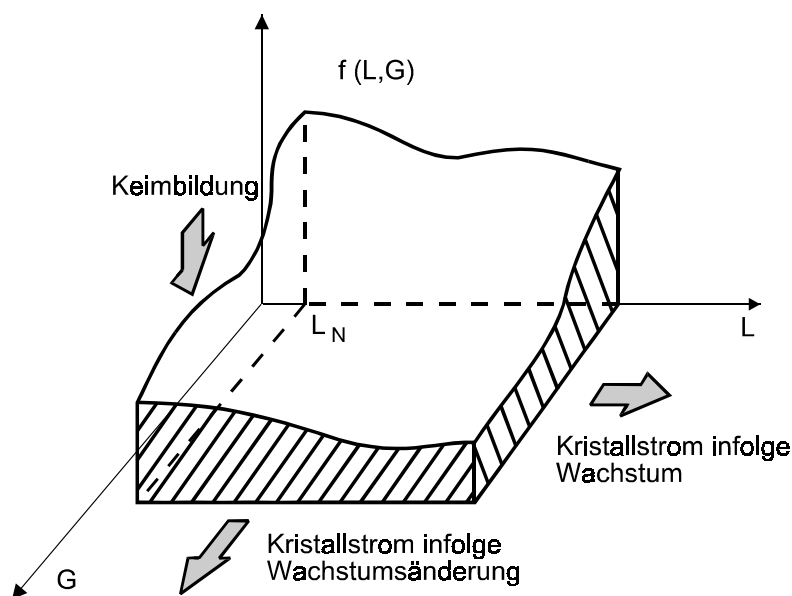


Abb. 3-3 Charakteristisches Element der zweidimensionalen Anzahlverteilungsdichte $f(L, G)$

volumen [$\# \text{ m}^{-1} (\text{m/s})^{-1} \text{ m}^{-3}$].

$$f = f(L, G, t) = \frac{\partial^2 F(L, G, t)}{\partial L \partial G} \quad (3-7)$$

Analog zu den Betrachtungen im Abschnitt 2.2.2 werden Abrieb, Zerstörung und Agglomeration in dem hier diskutierten Modell nicht berücksichtigt ($D(L, G)=0$). Die Keimbildung wird im „Birth“-Term mit $B = B_0 * f_0$ modelliert. Für die experimentell zugängliche Anzahldichte n erhält man durch Integration

$$n = n(L, t) = \int f(L, G, t) dG. \quad (3-8)$$

Ursprünglich führten Janse und de Jong [Jan 75] die zweidimensionale Verteilungsdichte $f(G, L)$ ein und formulierten damit die Populationsbilanz. Die zweidimensionale Verteilung der Kristallkeime zum Zeitpunkt der Keimbildung wird in Form zweier, voneinander trennbarer Randverteilungen $*f_0(L, G) = \varphi(L) \psi(G)$ postuliert. $\varphi(L) = \delta(L)$ ist dabei die anfängliche Größenverteilung, während $\psi(G)$ die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit darstellt. Die Funktionen sind nicht direkt meßbar und müssen durch Arbeitshypothesen festgelegt werden. In dieser Arbeit wird für die anfängliche Geschwindigkeitsverteilung eine Γ -Verteilung der Form

$$\psi(G) = \left(\frac{b}{G_H} \right)^{b+1} \frac{G^b}{\Gamma(b+1)} \exp\left(- \frac{b G}{G_H} \right) \quad (3-9)$$

verwendet, die den Kristallen bei ihrer Entstehung unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten zuweist. Diese Γ -Verteilung ist durch die Parameter G_H und b - häufigste Wachstumsgeschwindigkeit sowie Spreizungsparameter - gekennzeichnet (Abb. 3-4). Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit und die Standardabweichung der Verteilung berechnen sich zu

$$\bar{G} = \frac{b+1}{b} G_H \quad \text{sowie} \quad (3-10)$$

$$\sigma_G = \sqrt{\frac{b+1}{b^2}} G_H. \quad (3-11)$$

Der in Gleichung 3-6 prinzipiell neu auftretende Term $\partial[A f(L, G)]/\partial G$, berücksichtigt den Kristallstrom auf der G-Koordinate (siehe Abb. 3-3) und fand im bisher diskutierten CCG-Modell (Abschnitt 3.1.1) keine Verwendung. Die Einbeziehung dieses zweiten Kristallstromes bestimmt wesentlich die Eigenschaften des erweiterten CCG-Modells. Die Änderungsgeschwindigkeiten längs der Koordinaten L und G in Gleichung 3-6 ergeben sich zu $v_4(L, G, t)=G$ und $v_5(L, G, t)=A(L, G, t)$. A ist die Wachstumsänderungsgeschwindigkeit. Gleichung 3-6 vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial f}{\partial t} + G \frac{\partial f}{\partial L} + A \frac{\partial f}{\partial G} + f \frac{\partial A}{\partial G} - B_0 * f_0 + \sum \frac{\dot{V}_j f_j}{V_S} = 0. \quad (3-12)$$

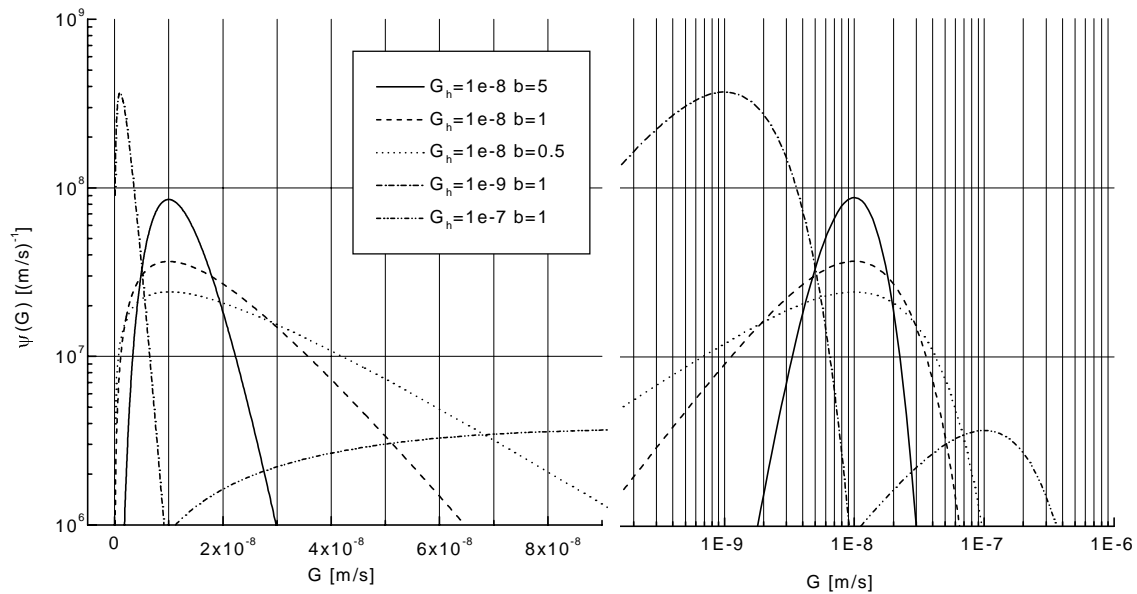


Abb. 3-4 Γ -Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeiten bei der Keimbildung (Gl. 3-9): Darstellung des Einflusses der Parameter b und G_H mit linearer und logarithmischer Teilung der Abszisse.

Neben der statistischen Betrachtung des Kristallhaufwerkes mit der Frage nach der Verteilung der Eigenschaften L und G , kann die Wachstumsgeschwindigkeit auch für einen einzelnen Kristall beschrieben werden. Auf dieser mikroskopischen Ebene wird die individuelle Wachstumsgeschwindigkeit entsprechend Gleichung 2-13 mit dem zeitlichen Verlauf von Temperatur und Übersättigung verknüpft.

$$G(t) = K_G \exp\left(-\frac{E_G}{RT(t)}\right) [s(t)]^m \quad (3-13)$$

Da die Wachstumsgeschwindigkeit im Kristallhaufwerk verteilt vorliegt und die Abhängigkeit von Temperatur und Übersättigung als für alle Kristalle gleich angesehen wird, muß die Konstante K_G für jeden Kristall einen individuellen Wert annehmen. Das bedeutet, daß hier, im Gegensatz zu anderen statistischen Modellen, keine Gleichverteilung der Teilcheneigenschaften vorliegt. Für die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H gilt

$$G_H(t) = K_{G_H} \exp\left(-\frac{E_G}{RT(t)}\right) [s(t)]^m. \quad (3-14)$$

Die Wachstumsänderungsgeschwindigkeit A ist durch den kinetischen Ansatz für die Wachstumsgeschwindigkeit G (Gl. 3-13) festgelegt. Betrachtet man das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls für die Zeitpunkte t_1 und t_2 sowie das entsprechende Verhältnis der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeiten, so ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{G(t_1)}{G(t_2)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_G}{RT(t_1)}\right) [s(t_1)]^m}{\exp\left(-\frac{E_G}{RT(t_2)}\right) [s(t_2)]^m} = \frac{G_H(t_1)}{G_H(t_2)} \quad (3-15)$$

Für die Wachstumsänderungsgeschwindigkeit A erhält man unter Verwendung von $G(t+\Delta t) = G_H(t+\Delta t)/G_H(t) G(t)$ (Gl. 3-15) eine Reduktion auf eine lineare Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit.

$$\begin{aligned} A(t) &= \frac{dG}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{G(t+\Delta t) - G(t)}{\Delta t} \\ &= \frac{G(t)}{G_H(t)} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{G_H(t+\Delta t) - G_H(t)}{\Delta t} = \frac{G(t)}{G_H(t)} A_H(t) \end{aligned} \quad (3-16)$$

$A_H = dG_H/dt$ ist die Änderung der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit. Mit Gleichung 3-16 läßt sich der Term $f(L, G) \partial A / \partial G$ in Gl. 3-12 als $f(L, G) A_H / G_H$ ausdrücken. Erste Erfahrungen mit dem erweiterten CCG-Modell zeigen, daß es die Produktverteilungen der Chargenkristallisation gut beschreibt [Bau 93][Bau 96a][Bau 97].

3.1.3 Zweidimensionale Populationsbilanz

Analytische Lösungen

Analog zur Betrachtung der einfachen Populationsbilanz kann man auch für die erweiterte Populationsbilanz charakteristische Funktionen angeben, entlang derer die Lösung der Differentialgleichung konstant bleibt. Betrachtet man zunächst einen kontinuierlich betriebenen Kristallisor, für den die sogenannten MSM-PR-Bedingungen gelten, so vereinfacht sich Gleichung 3-12 zu

$$G \frac{\partial f}{\partial L} + \frac{f}{\tau} - B_0 * f_0 = 0. \quad (3-17)$$

Bei stationären Prozessen gilt auch für die Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit $A = 0$. Die analytische Lösung für einen kontinuierlich betriebenen Kristallisor wird von Baumann [Bau 83] angegeben und ist im Anhang A1.1 aufgeführt (siehe Gl. A-9 und Abb. A-1). Die analoge Betrachtung der erweiterten Populationsbilanz für einen diskontinuierlichen Kristallisor mit ideal durchmischter Suspension führt zu

$$\frac{\partial f}{\partial t} + G \frac{\partial f}{\partial L} + A \frac{\partial f}{\partial G} + \frac{A_H}{G_H} f - B_0 * f_0 = 0. \quad (3-18)$$

Aufgrund der zeitlich variablen Betriebsführung ergeben sich hier Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit als Funktionen der Versuchszeit. Damit besitzt auch die Wachstumsänderungsgeschwindigkeit Einfluß auf die zeitliche Entwicklung der Anzahlverteilungsdichte. Im Anhang A1.2 wird die analytische Lösung der erweiterten Populationsbilanz für den diskontinuierlichen Kristallisor und den Fall $A \neq f(t)$ diskutiert. Für den weiter vereinfachten Fall einer konstanten häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit erhält man (vgl. Gl. A-23 und Abb. A-2)

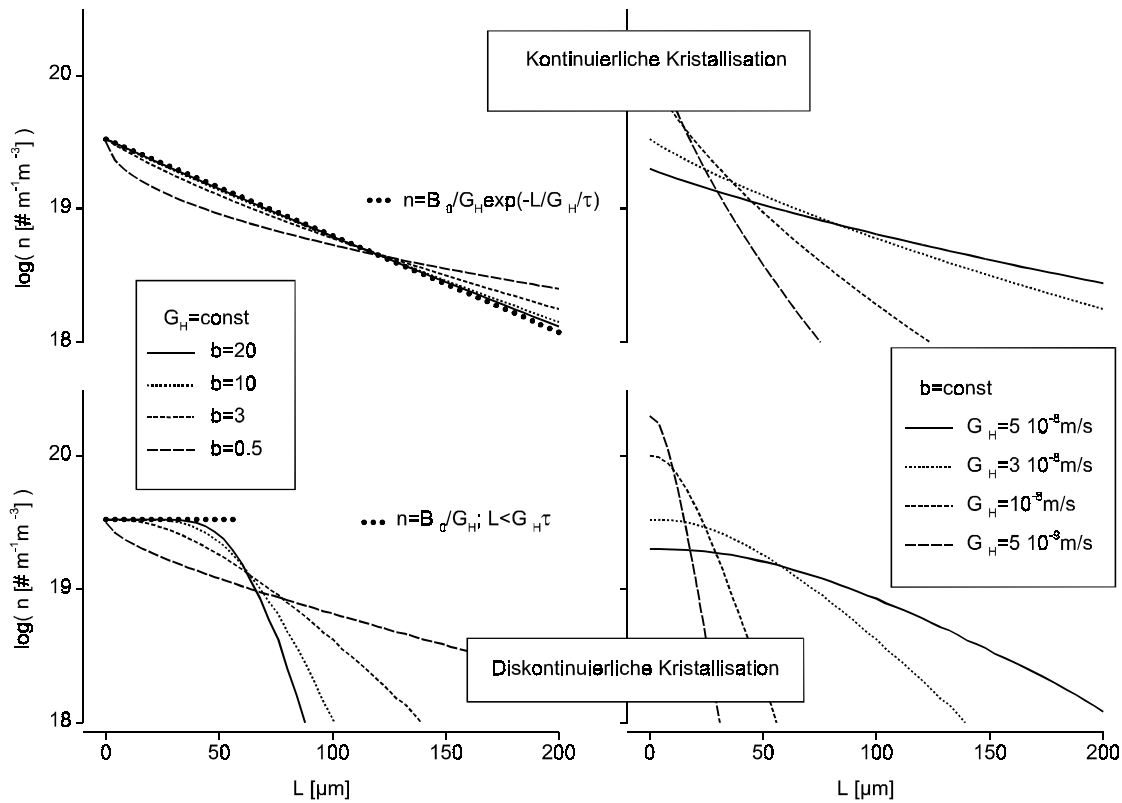


Abb. 3-5 Analytische Lösung der erweiterten Populationsbilanz für eine kontinuierliche (oben) bzw. diskontinuierliche Kristallisation (unten): Einfluß der Parameter b und G_H . Parameter: $b=3$ (rechts), $G_H=3e-8$ m/s (links), $A=0$, $B_0 = 10^{12} \# m^{-3} s^{-1}$, $\tau = t = 2000$ s

$$f(L, G, t) = \frac{B_0}{G} \psi(G) \text{ für } t - L/G > 0. \quad (3-19)$$

Für diesen Fall ist das prinzipielle Verhalten der Lösungen von $f(L, G, t)$ in Abbildung 3-5 für eine kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Betriebsweise illustriert. Die Lösungen sind als $n(L)$ dargestellt und zeigen den Einfluß der Parameter b (links) und G_H (rechts) auf die Lösung. Diese konvergiert für sehr große b , d.h. für eine sehr schmale Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit (vgl. Abb. 3-4), gegen die Lösung der einfachen Populationsbilanz (Gl. 2-29 und 2-32). Im Fall sehr kleiner b , d.h. für eine sehr breite Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit ergeben sich sehr ähnliche Anzahlverteilungen für beide Betriebsweisen. Betrachtet man den Einfluß der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit G_H (Abb. 3-5 rechts), so stellt man mit einer sinkenden häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit einen abnehmenden Anteil von großen, schnell wachsenden Kristallen fest. Gleichzeitig erhöht sich der Anteil der kleinen, langsam wachsenden Kristalle.

Zeitliche Entwicklung einer Kristallverteilung

In einem diskontinuierlich betriebenen Kristallisator verändert sich die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Übersättigung. Damit sind auch die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H und die häufigste Wachstumsänderungsgeschwindigkeit A_H Funktionen der Versuchszeit. Der zeitliche Verlauf von $G_H(t)$ kann als

eine Folge linearer Abschnitte approximiert werden. Für ein solches Zeitintervall ist die häufigste Wachstumsänderungsgeschwindigkeit A_H konstant. Damit erhält man für den zeitlichen Verlauf der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit

$$G_H(t) = G_H^0 + A_H t. \quad (3-20)$$

Bei dieser Betrachtung wird das Wachstum einer Kristallverteilung zunächst ohne Berücksichtigung der Keimbildung verfolgt. Im Anhang A1.2 ist diese Vorgehensweise zur Lösung der Gleichung 3-18 mit $B_0 = 0$ und $A_H = \text{const}$ ausführlich dargestellt. Für die Ausgangsverteilung der Kristallgröße des Kristallhaufwerkes - sie entspricht der Größenverteilung von Impfkristallen $n(L, t=0)$ - kann eine beliebige Funktion verwendet werden.

Die Entwicklung zweier anfänglich normalverteilter Impfkristallhaufwerke $n(L, t=0)$ für $A_H = 0$ (links) bzw. für $A_H < 0$ (rechts) ist in Abbildung 3-6 anhand der Beispielveilung II (durchgezogene Linie) dargestellt. Abbildung A-3 im Anhang zeigt den Verlauf der dazugehörigen zweidimensionalen Anzahlverteilung f . Betrachtet man zunächst die konstante häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H , so läßt sich eine Verschiebung des Maximums der Verteilung $n(L)$ proportional zur Zeit feststellen (Abb. 3-6 links). Aufgrund der verteilt vorliegenden Wachstumsgeschwindigkeit weitet sich die Anzahlverteilung $n(L)$ auf und die zu Beginn vorliegende symmetrische Verteilung nimmt einen asymmetrischen Charakter an. Im Fall der zeitlich veränderlichen häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit - in diesem Beispiel für $A < 0$ - verschiebt sich das Maximum der Verteilung $n(L)$ unterproportional zur Zeit und die Aufweitung der Verteilung verzögert sich (Abb. 3-6 rechts).

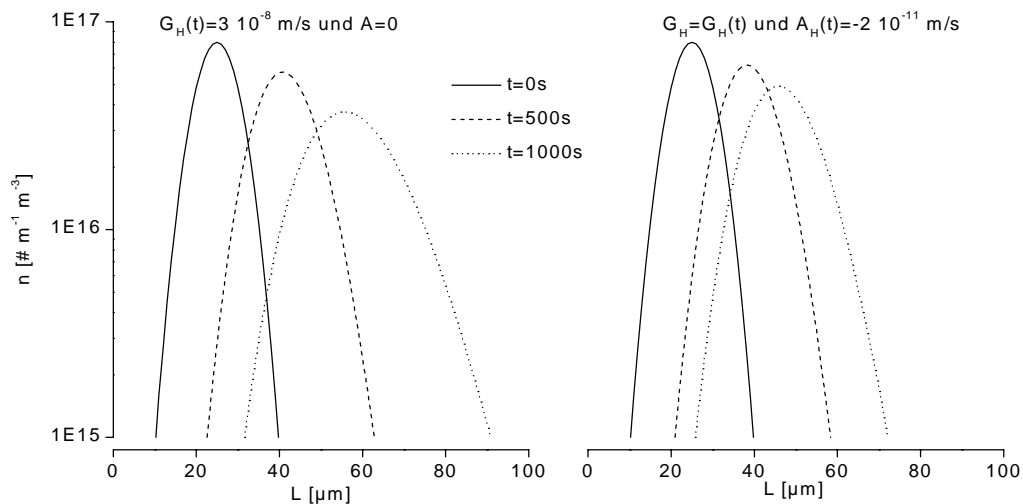


Abb. 3-6 Beispielveilung II (siehe auch Abb. A-3): Entwicklung der erweiterten Populationsbilanz für die diskontinuierliche Betriebsweise mit konstanter bzw. abnehmender, häufigster Wachstumsgeschwindigkeit G_H . Die Anfangsverteilung der Impfkristalle $n(L, t=0)$ wird durch eine Normalverteilung beschrieben.

3.2 Lösungsmethoden und Parameterbestimmung

Die Populationsbilanz ist über kinetische Ansätze für die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit und die Keimbildungsrate mit dem experimentellen Verlauf von Übersättigung und Temperatur verbunden. Die Ermittlung der in den kinetischen Ansätzen enthaltenen Parameter erfolgt mittels Parameterschätzung und Optimierungsverfahren. Grundlage des Optimierungsverfahrens ist die Lösung der Populationsbilanz.

3.2.1 Methoden zur Lösungen der Populationsbilanz

Im folgenden werden gebräuchliche mathematische Methoden zur Lösung der Populationsbilanz angegeben. Die Methoden werden teilweise am Beispiel der eindimensionalen Populationsbilanz diskutiert. Mit der Berücksichtigung weiterer Abhängigkeiten und Phänomene (Erweiterung der Anzahlbilanz, Agglomeration und Kristallzerstörung sowie zu- und abströmende Stoffströme etc.) verkompliziert sich das Gleichungssystem. Zudem weisen die kinetischen Gleichungen eine starke Nichtlinearität auf. Das zu lösende Gleichungssystem besteht aus gewöhnlichen Gleichungen sowie einer Differentialgleichung. Durch geeignete Umformungen, z.B. Momentenmethode oder Charakteristikenverfahren [Häf 92, S. 135], gelingt es, das Gleichungssystem für eine numerische Vorgehensweise aufzubereiten.

Charakteristikenverfahren

Charakteristikenverfahren können zur Lösung linearer partieller Differentialgleichungen 1. Ordnung eingesetzt werden. Da im CCG-Modell keine zweite Ableitung auftritt, ist eine solche Vorgehensweise prinzipiell möglich. Für die numerischen Umsetzung definiert man zunächst ein Berechnungsgebiet der unabhängigen Variablen L , G bzw. t . In diesem Berechnungsgebiet wird eine Anzahl von Wanderpunkten implementiert. Diese Wanderpunkte sind Indikatoren der Anzahlverteilung und werden im gesamten Modellgebiet eingesetzt.

Monte-Carlo-Methode

Analog zum Charakteristikenverfahren werden auch hier Simulationsteilchen verwendet. Im Unterschied zur Charakteristikenmethode sind die Simulationsteilchen nicht nur Indikatoren sondern Träger der Anzahlverteilung. Das bedeutet, daß eine große lokale Anzahldichte im Berechnungsgitter durch eine hohe Anzahl von Simulationsteilchen repräsentiert wird. Ein weiteres Kennzeichen der Monte-Carlo-Methode ist die Implementierung der Zufallsänderung wichtiger Eigenschaften, z.B. Verweilzeitverhalten, Anzahl und Größe der Keime [Dey 93][Gup 90][Peb 96a].

Momentenmethode

Häufigkeitsverteilungen können auch durch ihre Momente vollständig charakterisiert werden. Dabei gilt, je mehr Momente einer Verteilung man zur Verfügung hat bzw. berechnen kann, um so exakter läßt sich die Verteilung mit Hilfe dieser Momente abbilden. Das i -te Moment der Verteilung $n(L)$ berechnet sich zu

Tab. 3-1 Momentengleichungen für die kontinuierliche und diskontinuierliche Kristallisation (Eindimensionale Populationsbilanz und $G \neq G(L)$)

| | kontinuierlich | diskontinuierlich |
|--|---------------------------------|--|
| Partikel pro Suspensionsvolumen | $N_S = m_0$ | $\frac{dN_S}{dt} = B_0$ |
| Gesamte Partikellänge pro Suspensionsvolumen | $L_S = m_1$ | $\frac{dL_S}{dt} = N_S G$ |
| Gesamte Kristalloberfläche pro Suspensionsvolumen | $A_S = \beta m_2$ | $\frac{dA_S}{dt} = 2\beta L_S G$ |
| Gesamte Kristallmasse pro Suspensionsvolumen (Suspensionsdichte) | $\varphi_S = \alpha \rho_K m_3$ | $\frac{d\varphi_S}{dt} = 3\frac{\alpha}{\beta} \rho_K A_S G$ |

$$m_i = \int_0^{\infty} n(L) L^i dL . \quad (3-21)$$

In Tabelle 3-1 sind eine Reihe wichtiger Momente für die eindimensionalen Populationsbilanzen (Gl. 2-27 und 2-30) im Abschnitt 2.2.2 angegeben. Es gilt $G = \text{const} \neq G(L)$. Für einen kontinuierlichen Kristallisor lassen sich die Momente leicht aus der stationären Verteilung berechnen. Im diskontinuierlichen Fall sind die Häufigkeitsverteilung und damit auch ihre Momente zeitabhängig. Die zeitliche Änderung des i-ten Moment der Verteilung $n(L, t)$ ergibt sich zu

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^{\infty} L^i n(L, t) dL . \quad (3-22)$$

Die linke Seite der Gleichung 3-22 kann aus zwei zeitlich aufeinander folgenden Verteilungen näherungsweise berechnet werden. Für die zeitliche Änderung des i-ten Moment zum Zeitpunkt $t + \Delta t/2$ erhält man

$$\frac{dm_i}{dt} \approx \frac{m_i(t + \Delta t) - m_i(t)}{\Delta t} . \quad (3-23)$$

Die Gleichungen 3-22 und 2-23 stellen ein Gleichungssystem zur Berechnung von $n(L, t)$ dar, welches durch die Wahl des größten Moment m_i bestimmt wird. Bei einer solchen Vorgehensweise, erweist sich die Simulation als sehr sensibel gegenüber der Güte der experimentellen Verteilungen. Dies trifft insbesondere auf Momente höherer Ordnung zu, welche man zur Berechnung des zeitlichen Verlaufes der Anzahlverteilung benötigt [Tav 86].

Funktionaltransformation

Zur Vereinfachung der partiellen Differentialgleichung der diskontinuierlichen Kristallisation (eindimensionale Populationsbilanz, Gl. 2-30) bietet sich eine Transformation der Gleichung an. Dabei ist es vorteilhaft, die Anzahlbilanz in den Laplace- oder Fourierraum zu transformieren. Eine Laplace-Transformation $\tilde{n}(s, t) = \mathcal{L}\{n(L, t)\}$ ergibt:

$$\frac{d\tilde{n}(s, t)}{dt} + Gs\tilde{n}(s, t) - B_0 = 0 \quad (3-24)$$

Die Umwandlung des Differentials in einen Differenzenquotienten führt zu einer Geradengleichung

$$y = \frac{\tilde{n}(s, t + \Delta t) - \tilde{n}(s, t)}{\Delta t} = -Gs\tilde{n}(s, t) + B_0 \quad \text{mit} \quad (3-25)$$

$$\tilde{n}(s, t) = \mathcal{L}\{n(L, t)\} = \int_0^{\infty} e^{-sL} n(L, t) dL. \quad (3-26)$$

Trägt man die Gerade y über s auf, so kann man die Parameter B_0 und G einfach ermitteln [Tav 93, S. 142].

3.2.2 Bestimmung der Modellparameter

Die Modellparameter in den kinetischen Ansätzen für Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildung (Gl. 3-14 und 2-4) sowie in der Randverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit (Gl. 3-9) können im allgemeinen nicht explizit dargestellt werden. Auch eine separate Modellierung der Teilprozesse ist unter den Bedingungen der Massenkristallisation nicht sinnvoll, da die Prozesse nicht entkoppelt werden können. Deshalb werden die Modellparameter simultan durch Parameterschätzung bestimmt. Als Vergleichskriterium für die Güte der Parameterschätzung hat sich die Größe der Streuung der Modellparameter etabliert.

In einer allgemeinen expliziten Schreibweise kann das Modell zur Beschreibung der Anzahlverteilung folgendermaßen dargestellt werden:

$$y_i = f(x_j, \tilde{p}) \quad (3-27)$$

Hierbei ist y_i der Vektor der abhängigen Variablen, x_j repräsentiert die unabhängigen Variablen und \tilde{p} stellt den unbekanntem Vektor der wahren Modellparameter dar. Als abhängige Modellvariable zur Beschreibung der dispersen Phase können die Verteilungen der verschiedenen Mengenarten bzw. deren Momente verwendet werden. Für die Untersuchung der Wachstumsdispersion und damit der verteilt vorliegenden linearen Wachstumsgeschwindigkeit G ist die zeitliche Änderung der Anzahlverteilung besonders gut geeignet. Die zeitliche Änderung der Anzahlverteilung infolge Wachstum entspricht einer Verschiebung der Verteilung auf der L -Koordinate (Gl. 2-31), wobei die Verschiebung proportional zur Wachstumsgeschwindigkeit ist.

Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

Die Maximum-Likelihood-Schätzung ist die Methode, die am häufigsten bei der Parameterschätzung Verwendung findet. Es wird davon ausgegangen, daß die Meßwerte normalverteilt und statistisch unabhängig voneinander vorliegen. Für die Berechnung der Fehlerquadratsumme (FQS) werden die Varianzen und die Kovarianzen aller Meßpunkte benötigt. In der Praxis sind jedoch meist weder Varianz noch Kovarianz der Meßwerte bekannt, so daß hier zusätzliche Vereinfachungen und Annahmen getroffen werden müssen. Unter der Voraussetzung, daß die Varianz aller Meßwerte gleich ist, gelangt man zu:

$$FQS = \sum_{n_1} \sum_{n_2} (y_i - f(x_j, \tilde{p}))^2 \quad (3-28)$$

n_1 und n_2 kennzeichnen die Anzahl der Meßpunkte und die Anzahl der Datensätze. Da die Anzahlverteilung $n(L,t)$ einen großen Wertebereich durchläuft, ergibt sich eine starke Übergewichtung großer Meßwerte. Durch die Einführung einer logarithmischen FQS wird dieser Effekt nivelliert:

$$FQS = \sum_{n_1} \sum_{n_2} (\log(y_i) - \log(f(x_j, \tilde{p})))^2 \quad (3-29)$$

Wahl des Optimierungsverfahrens

Ziel des Optimierungsverfahrens ist es, die FQSn durch die Wahl eines entsprechenden Parametervektors zu minimieren. Prinzipiell unterscheidet man gradientenbehaftete und gradientenfreie Verfahren. Bei gradientenbehafteten Optimierungsverfahren wird der Funktionswert des alten Punktes und der Gradient an dieser Stelle zur Konstruktion des neuen Punktes herangezogen. Hingegen nutzen gradientenfreie Verfahren nur die Zielfunktionswerte an älteren Punkten. Sie stellen einen geringeren Anspruch an die Zielfunktion bezüglich der Startwerte des Parametervektors und der Stetigkeit der Zielfunktion. In der Regel ist aber ihre Konvergenzgeschwindigkeit geringer als die von gradientenbehafteten Optimierungsverfahren. Da sich die Zielfunktion durch eine Anzahl von Nebenmaxima auszeichnet, wurde auf den Einsatz gradientenbehafteter Optimierungsverfahren zugunsten des gradientenfreien Simplex-Verfahrens [Pre 88] verzichtet.

Das Simplex-Verfahren spannt im n -dimensionalen Optimierungsraum eine $n+1$ -dimensionale Figur - den Simplex - auf. Für alle Eckpunkte wird der Funktionswert berechnet. Auf der Suche nach dem Minimum wird der Simplex geometrischen Operationen unterworfen. Mit Hilfe der Funktionswerte läßt sich entscheiden, in welche Richtung und um welches Maß die $n+1$ -dimensionale Figur gestreckt oder verkleinert wird. Aufgrund der relativ starren Vorgehensweise ist die Zahl der Berechnungen hoch. Bei flachen Zielfunktionsproblemen konvergiert das Verfahren gut. Hingegen ist die Konvergenz in engen Tälern nicht immer gesichert.

Statistische Bewertung des Parametervektors

Die statistische Bewertung soll Aufschluß über die Güte des berechneten Parametervektors geben und wenn möglich Rückschlüsse auf die Qualität des verwendeten Modells erlauben. Dabei werden verschiedene Gütemaße zur Bewertung der Optimierung verwendet, u.a. Konfidenzintervalle. Diese kennzeichnen die Genauigkeit eines Parametervektors. Sie geben den Bereich an, innerhalb dessen der wahre Parametervektor mit einer vorgegebenen Vertrauenswahrscheinlichkeit liegt. Man unterscheidet separate und simultane Konfidenzintervalle. Das separate Konfidenzintervall gibt den Bereich eines Parameters an, innerhalb dessen der wahre Parameter liegt, wenn alle anderen Parameter den wahren Wert annehmen. Die simultanen Konfidenzintervalle geben den Vertrauensbereich für die Parameterkombination an. Für ein 3-parametriges Problem würden die separaten Konfidenzintervalle einen Quader, die simultanen ein Ellipsoid ergeben. Insbesondere die simultanen Konfidenzintervalle haben für den praktischen Einsatz Bedeutung.

Zur Bestimmung eines separaten Konfidenzintervalls gibt Watts [Wat 94] einen Algorithmus an. Mit einem geschätzten Parametervektor und dem gewählten Optimierungsverfahren wird zunächst FQS_{MIN} bestimmt. Man erhält einen Ergebnis-Parametervektor. In einem zweiten Schritt wird ein Parameter konstant gehalten und die minimale FQS für eine Anzahl von verschiedenen Werten dieses Parameter bestimmt. Das Resultat ist eine Funktion der minimale FQS in Abhängigkeit des ausgewählten Parameters mit einem Minimum beim Ergebnis-Parameter. Für die separaten Konfidenzintervalle gilt folgender Grenzwert der FQS:

$$FQS_{\text{GRENZ}} = FQS_{\text{MIN}} \left[1 + \frac{1}{m} t_{1-\frac{\alpha}{2}}^2(m) \right] \quad (3-30)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade m entspricht der Anzahl der Meßpunkte weniger der Anzahl der geschätzten Parameter. Im dritten Schritt wird nun der Parametervektor gesucht, für den $FQS = FQS_{\text{GRENZ}}$ gilt. Die Schritte 2 und 3 werden für alle Parameter wiederholt.

4 Experimentelle Untersuchungen

Zur Unterstützung der Modellbildung wurden Chargenexperimente mit dem Stoffsystem K_2SO_4 -Wasser durchgeführt. Anhand dieser experimentellen Ergebnisse werden die Parameter des erweiterten CCG-Modells bestimmt. Meßgrößen sind Übersättigung, Temperatur und Korngrößenverteilung, wobei die Erfassung der zeitlichen Veränderung der Korngrößenverteilung Schwerpunkt der Untersuchungen ist.

4.1 Aufgabenstellung

4.1.1 Meßverfahren

Bei diskontinuierlichen Kristallisationsexperimenten sind viele experimentell zugängliche Größen aufgrund der zeitlich veränderlichen Prozeßführung zeitabhängig. Das betrifft die Temperatur der Suspension, die Konzentration der Lösung und deren Übersättigung, die Verteilungsfunktionen von Kristallgröße und -form sowie die örtlichen Verteilungen der Suspensionsdichte und hydrodynamischer Größen im Suspensionsvolumen. Durch diese Vorgaben werden hohe Ansprüche an die Genauigkeit und an die zeitliche Auflösung der Messungen gestellt.

Die Messung der Temperatur der Suspension ist unkompliziert und kann mit Hilfe allgemein gebräuchlicher Sensoren (Thermoelement, Widerstandsmeßfühler) bis auf 0.05 K genau gemessen werden. Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist von großer Bedeutung für die Konzentrationsmessung, da diese stark temperaturabhängig ist. Zur Bestimmung der Übersättigung müssen die Gleichgewichts- sowie die Lösungskonzentration bekannt sein. Übliche Verfahren zur Messung der Konzentrationen basieren u.a. auf der Messung der Schallgeschwindigkeit, des Brechungsindex oder der Dichte der Lösung. Es werden auch graphimetrische und spektrometrische Meßverfahren eingesetzt. Für den speziellen Fall des Zweistoffgemisches kann meist ein direkter Zusammenhang zwischen Meßgröße und Konzentration hergestellt werden. Der eigentlichen Konzentrationsmessung geht dabei immer eine Eichung voraus. Neben dem Erreichen einer hohen Meßgenauigkeit ist es günstig, den zeitlichen Verlauf der Konzentration online zu erfassen und anzuzeigen. Liegen die Meßgrößen Konzentration und Temperatur nicht gleichverteilt in der Suspension vor, muß dies zusätzlich beachtet werden.

Im Unterschied zu den globalen Größen Übersättigung und Temperatur sind Kristallgröße und -form an das individuelle Partikel gekoppelt. Diese Eigenschaften liegen innerhalb der kristallinen Phase verteilt vor. Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung kann jedoch immer nur ein bestimmter Ausschnitt des Partikelhaufwerkes - eine Stichprobe - untersucht werden. Die Art und Weise der Stichprobenahme sollte dabei möglichst so gestaltet sein, daß die zu untersuchende Probe für die Verteilung an einem bestimmten Ort oder - im Fall der Gleichverteilung - für den ganzen Kristallisator statistisch repräsentativ ist. Weiterhin muß die Probe eine bestimmte Mindestanzahl von Teilchen beinhalten. Der untersuchte Kristallisationsprozeß darf durch die Probenahme nicht merklich beeinflusst werden. Die Messung der Korngrößenverteilung kann dabei sowohl zeitlich getrennt vom Experiment (offline) als auch während des Versuchsbetriebes (online) erfolgen. Im letzteren Fall unterscheidet man zwischen einer Meßanordnung parallel zum Versuchsbetrieb und einer Meß-

anordnung im Kristallisator (inline). Das Problem der Probenahme stellt sich jedoch bei allen Meßverfahren.

Im Fall großer Rührwerks-Kristallisatoren ist es oft schwierig eine örtliche Gleichverteilung aller Eigenschaften zu garantieren. Die Messung der räumlichen Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten bzw. des Turbulenzgrades erweist sich aufgrund des hohen Feststoffanteils als kompliziert. Der Feststoffgehalt der Suspension kann mit Hilfe von Ultraschallmeßverfahren ermittelt werden. Der Einsatz eines Rührers führt auch zu einer Beeinflussung des eigentlichen Kristallisationsvorganges infolge von Kristall-Rührer- bzw. Kristall-Kristall-Kontakten. Dieser Effekt wird von der verwendeten Rührergeometrie und der in die Suspension eingetragenen Rührerleistung bestimmt. Gemessen werden Rührerdrehzahl und Rührerdrehmoment.

4.1.2 Kennzeichnung von Korngrößenverteilungen

Um sehr verschieden geformte Teilchen miteinander vergleichen zu können, wird eine Teilchengröße X eingeführt, welche dem Durchmesser einer volumengleichen Kugel entspricht. Innerhalb des Kristallhaufwerkes liegt X verteilt vor. Die Teilchengröße eines zufällig ausgewählten Kristalls im Kristallhaufwerk kann mathematisch als Zufallsgröße behandelt werden. Wenn X eine Zufallsgröße ist, so bezeichnet man $Q(L) = P(X < L)$ als Verteilungsfunktion der Zufallsgröße X . Der Wert der Verteilungsfunktion Q an der Stelle L ist gleich der Wahrscheinlichkeit P dafür, daß die Zufallsgröße X einen Wert annimmt, der kleiner als L ist. Die Zufallsgröße Kristallgröße kann stetig, als analytischer Ausdruck, oder diskret, als Ergebnis experimenteller Untersuchungen vorliegen. Ist die Kristallgröße X eine diskrete Zufallsgröße mit den Wahrscheinlichkeiten $p_i = P(X = L_i)$, so gilt für die Verteilungsfunktion

$$Q(L) = \sum_{L_i < L} p_i \quad \text{mit} \quad p_i = \frac{\Delta N_i}{N_{\text{Ges}}} \quad (4-1)$$

In diesem Fall ist $Q(L)$ eine Treppenfunktion mit L_i als Sprungstellen und p_i als Sprunghöhen. Die Wahrscheinlichkeiten p_i repräsentieren die Anzahl Teilchen ΔN_i , die in eine Größenklasse i eingeordnet werden können, normiert mit der Gesamtanzahl N_{Ges} .

Analog zur Darstellung einer diskrete Zufallsgröße kann die Verteilungsfunktion für eine stetige Zufallsgröße in folgender Weise dargestellt werden:

$$F(L) = \int_{-\infty}^L n(t) dt \quad (4-2)$$

$n(L)$ ist hierbei die Dichte der Verteilung, t eine Integrationsvariable. Schreibt man Gleichung 4-2 in differentieller Form, so ergibt sich für die Verteilungsdichte

$$n(L) = \frac{dF(L)}{dL} \quad (4-3)$$

Im diskreten Fall gilt analog $q(L) = \Delta Q(L)/\Delta L$. Für kleine ΔL geht $q(L)$ in die stetige Verteilungsdichtefunktion $n(L)$ über.

Tab. 4-1 Klassifizierung von Partikelhaufwerken: ausgewählte Meßmethoden

| Meßsystem | Partikelmerkmal | Mengenart |
|------------------------|---|-----------|
| Siebanalyse | Charakteristische Länge | Masse |
| Laserstreulichtmessung | Projektionsfläche | Anzahl |
| Coulter Counter System | Volumen | Anzahl |
| Sehnenlängenmessung | Charakteristische Länge | Anzahl |
| Bildverarbeitung | Projektionsfläche, charakteristische Längen | Anzahl |

Für die Darstellung einer Teilchengröße durch den Durchmesser der volumengleichen Kugel muß das Teilchenvolumen bekannt sein. Im allgemeinen ist eine direkte Messung der Partikelvolumina jedoch nicht möglich. Disperse Systeme werden deshalb anhand physikalischer Eigenschaften der Partikel, z.B. Masse, Volumen oder Sinkgeschwindigkeit, charakterisiert. Entsprechend dieser meßbaren Eigenschaften, den Partikelmerkmalen, werden die Teilchen in Klassen eingeteilt. Die Bewertung der Teilchenmenge innerhalb einer Klasse erfolgt je nach Mengenart, z.B. Gesamtanzahl oder Gesamtmasse der Teilchen pro Klasse. Partikelmerkmal und Mengenart sind charakteristisch für ein Meßsystem. In Tabelle 4-1 sind diese Größen für häufig verwendete Meßmethoden zur Charakterisierung von Kornzahlverteilungen dargestellt. Die hier verwendete Anzahlverteilungsdichte $n(L)$ basiert auf der Mengenart Anzahl mit dem Partikelmerkmal charakteristische Länge. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Mengenarten sowie die Charakterisierung der Verteilungen durch ihre Momente sind in Lehrbüchern der mechanischen Verfahrenstechnik aufgeführt (z.B. [Sbt 90, S. 33ff]).

Meßmethoden mit dem Partikelmerkmal Länge können jedoch nur dann exakt sein, wenn es sich um Teilchen handelt, die mit einer charakteristischen Länge auch eindeutig beschreibbar sind. Neben Kugeln und Würfeln können das auch unregelmäßig geformte Körper verschiedener Größe sein, wenn diese einander ähnlich sind. Für den allgemeinen Fall unregelmäßig geformter Körper verschiedener Größe gilt dies nicht. Da jedoch Meßmethoden mit dem Partikelmerkmal Volumen in einer Online-Meßanordnung derzeit nicht verfügbar sind, muß man prinzipiell mit einer reduzierten Aussagekraft der experimentell gewonnenen Verteilungen rechnen. Durch die Abbildung der Projektionsfläche eines Teilchens sowie der sichtbaren Körperkonturen bietet das Meßverfahren digitale Bildverarbeitung eine vergleichsweise günstige Möglichkeit, unregelmäßig geformte Körper in eine Korngrößenverteilung einzuordnen.

Meßverfahren

Einen umfassenden Überblick über die gebräuchlichen Meßverfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung gibt Allen [All 90]. Unregelmäßig geformte Partikel können durch

eine charakteristische Länge L beschrieben werden, welche dem Durchmesser der volumengleichen Kugel entspricht. Da die Wachstumsgeschwindigkeit G als die zeitliche Änderung dieser charakteristischen Länge definiert ist, eignet sich eine lineare Teilung der Größenklassen für die Beobachtung des Wachstums eines Partikelhaufwerkes besser als eine nichtlineare Einteilung. Der Meßfehler für die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit aus der zeitlichen Veränderung der Größenverteilung ist bei einer linearen Einteilung der Größenklassen unabhängig von der Teilchengröße. Das Meßverfahren digitale Bildverarbeitung besitzt aufgrund der Rasterung der Bildmatrix eine lineare Einteilung der Größenklassen. Hingegen wird bei der Siebanalyse eine auf von Rittinger [Rit 87] zurückgehende nichtlineare Einteilung benutzt, um den Feinkornbereich möglichst fein aufzuschlüsseln zu können. Viele optische Meßsysteme benutzen ebenfalls eine stark nichtlineare Teilung der Größenklassen.

Die klassischen Offline-Verfahren - Trocken- und Naßsiebung - werden noch immer, teilweise auch zu Vergleichszwecken eingesetzt [Hef 91][Ber 90]. Generell werden bei Offline-Verfahren der Suspension Feststoffproben entnommen, die für die Messung gesondert behandelt werden müssen. Dies kann zu einer teilweisen Veränderung der Probe und damit zur Verfälschung der Meßergebnisse führen. Dominierend sind inzwischen jedoch optische Online-Meßverfahren. Optische Meßmethoden mit einer nachgeschalteten elektronischen Meßwertverarbeitung zeichnen sich dadurch aus, sehr viele Meßwerte in kurzer Zeit aufnehmen zu können. Die der Messung nachgeschaltete Aufarbeitung der Rohmeßdaten und deren Auswertung kann dabei durchaus im nachhinein erfolgen, vorausgesetzt eine Möglichkeit zur Zwischenspeicherung der Daten besteht.

Die Meßverfahren lassen sich hinsichtlich der Einordnung in Größenklassen (Partikelmerkmal) und der eigentlichen Meßgröße (Mengenart) unterscheiden (vgl. Tab. 4-1). Im Fall der Siebanalyse werden die Partikel entsprechend ihrer zweitgrößten Körperabmessung und der Anzahl der Siebe Größenklassen zugeordnet. Die gemessene Mengenart ist die Partikelmasse. Für eine konstante Materialdichte kann aus der Masse das Partikelvolumen bestimmt werden. Besondere Bedeutung besitzt jedoch die Messung der Mengenart Partikelanzahl. Die Einteilung der Partikel in Größenklassen erfolgt je nach Meßverfahren unterschiedlich. Als Meßverfahren haben sich u.a. Laserbeugungs- und Laserstreulichtmessung (Partikelmerkmal: Projektionsfläche) sowie Lasersehnenlängenmessung [Tad 98] (Sehnen der Projektionsfläche), das Coulter-Counter-Prinzip (Partikelvolumen) sowie digitale Bildverarbeitung (Projektionsfläche) durchgesetzt.

Die Vor- und Nachteile optischer Meßverfahren wurden von verschiedenen Autoren verglichen (z.B. [Nai 98] [Etz 95]). Die Autoren betonen den großen Einfluß der Partikelform auf die Messung. Eine Approximation der dreidimensionalen Partikelform wird derzeit mit verschiedenen Methoden versucht (z.B. [Pon 98][Umh 97]). Bei einer bekannten Partikelgestalt kann man mit Meßsystemen, die auf Laserstreuung basieren, gute Ergebnisse erzielen (z.B. [Hef 96]). Im Fall einer unbekanntes bzw. stark variierenden Gestalt der Teilchen ist vor allem die digitale Bildverarbeitung gut geeignet, die Objekte einzeln zu vermessen und mathematisch aufzubereiten. Bei hohen Suspensionsdichten sind optischen Online-Meßverfahren aufgrund der räumlichen Überlagerung der Teilchen nicht verwendbar. Eine künstliche Herabsetzung der Suspensionsdichte durch Zuführung kristallfreier Lösung identischer Konzentration ist von einigen Autoren versucht worden [Mea 96].

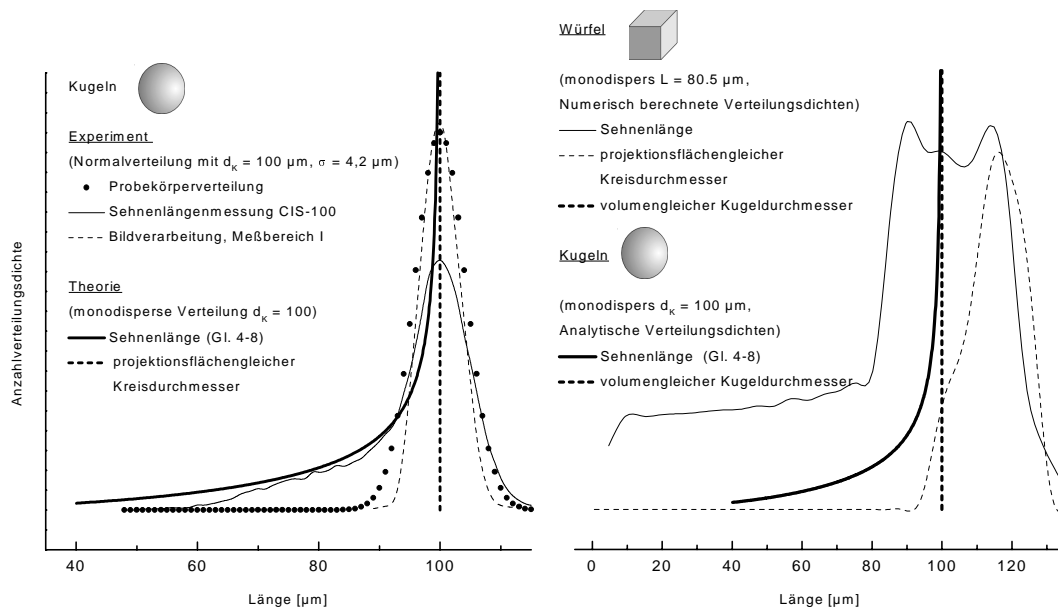


Abb. 4-1 Anzahlverteilungsdichte verschiedener Partikelmerkmale:

Vergleich einer schmalen Kugelverteilung (links) mit analytisch und numerisch berechneten, monodispersen Anzahlverteilungen von Kugel und Würfel (rechts)

Testverteilungen

Für alle Meßverfahren sind Kontroll- oder Eichmessungen mit mono- und polydispersen Testteilchen bekannter Abmessungen wichtig, um Messungen realer Korngrößenverteilungen durchführen zu können. Zur Überwachung von Produktionsprozessen kann es dagegen ausreichen, eine relative Änderung der Verteilung zu registrieren. (Dies kann insbesondere für schnelle Inline-Messungen interessant sein, z.B. bei einer speziellen Laserstreulichtmeßtechnik mit einem schnell rotierenden feinen Laserstrahl und einer Meßsonde.) In Abbildung 4-1 sind Anzahlverteilungsdichten verschiedener Partikelmerkmale für zwei geometrisch einfache Körper dargestellt. Das linke Bild zeigt zunächst die Messung einer Probekügelchenverteilung mit den Meßverfahren Sehnenlängenmessung und digitale Bildverarbeitung. Dabei wurde eine sehr enge Größenverteilung von Polystyrol-Partikeln ($L = 100 \mu\text{m}$) der Firma DUKE SCIENTIFIC CORP. verwendet. Die Sehnenlängenmessung wurde mit einem Meßsystem CIS-100 der Firma GALAI durchgeführt. Den experimentellen Ergebnissen sind die analytischen Funktionen der Anzahlverteilungsdichte für die Partikelmerkmale Sehnenlänge und Kugeldurchmesser gegenübergestellt.

Die Sehnenlängenverteilung einer Kugelprojektion läßt sich analytisch darstellen. Betrachtet man ein Projektionsbild einer Kugel (Abb. 4-2) mit einer Gleichverteilung von parallel verlaufenden Sehnen, so erhält man für die Sehnenlänge a

$$R^2 = (x R)^2 + (a R)^2 \quad \text{und} \quad (4-4)$$

$$a = \sqrt{1 - x^2} . \quad (4-5)$$

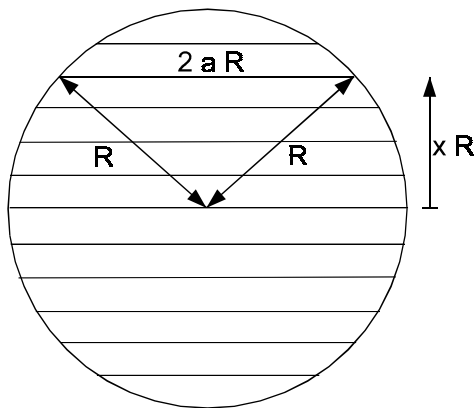


Abb. 4-2 Sehnenlängen der Projektionsfläche einer Kugel

Für die Verteilung F (Gl. 4-2) erhält man

$$F(a) = \int_{-R}^R a(x) dx = 2 \int_0^R a(x) dx \quad \text{und} \quad (4-6)$$

$$F(a) = \frac{dF(a)}{da} = 2a(x) \frac{dx}{da}. \quad (4-7)$$

Mit $dx/da = a/\sqrt{1-a^2}$ ergibt sich ein Ausdruck für die Anzahldichteverteilung n (Gl. 4-3) der Sehnenlängen einer Kugelprojektion

$$n(a) = \frac{2a^2}{\sqrt{1-a^2}}. \quad (4-8)$$

mit $0 \leq a \leq 1$. In Abbildung 4-1 (rechts) sind zusätzlich Simulationsergebnisse für volumengleiche Würfel eingetragen. Dazu wurden die Meßverfahren Sehnenlängenmessung und digitale Bildverarbeitung simuliert sowie die Anzahlverteilungsdichten numerisch berechnet. Der volumengleiche Kugeldurchmesser der monodispersen Würfelverteilung ist dabei definitionsgemäß mit dem der Kugelverteilung identisch.

Abbildung 4-1 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Partikelmerkmal und Partikelform. Verteilungen von Kugeln bzw. kugelförmige Partikel sind mit einem Meßverfahren relativ genau erfassbar. Partikel, die Abweichungen von der Kugelform aufweisen, führen jedoch zu einer Aufweitung und Verschiebung der meßbaren Anzahlverteilung. Dies wird insbesondere bei der Sehnenlängenmessung der monodispers verteilten Würfel deutlich. Kristalle lassen sich im allgemeinen schlecht durch eine Kugelform approximieren. Für Meßverfahren, die auf dem Partikelmerkmal Projektionsfläche basieren, ist für kristalline Partikel daher immer mit einer Abweichung der meßbaren von der realen Verteilung zu rechnen.

4.1.3 Charakterisierung des Stoffsystems

Kaliumsulfat ist eine farblose, rhombisch kristallisierende Substanz. Es kommt in der Natur in reiner Form in Salzlagerstätten vor, u.a. auch in Deutschland. Nach Kaliumchlorid ist Kaliumsulfat der bedeutendste Kalium-Dünger. Verglichen mit anderen anorganischen Salzen besitzt Kaliumsulfat bezüglich der Wachstums- und Keimbildungsgeschwindigkeit durchschnittliche Eigenschaften [Mer 95, S. 150]. Es wurde vielfach als Modellstoffsystem verwendet [Jon 86][Ulr 91][Jon 96]. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit spielt der stark ausgeprägte Effekt der Wachstumsdispersion eine wesentliche Rolle. Bei höheren Übersättigungen neigt K_2SO_4 zur Bildung von Dentriten. Die Form der Produktkristalle in Kristallisationsanlagen ist jedoch meist kompakt und grob, da die Kristalle gegen mechanische Belastung empfindlich sind und leicht beschädigt werden können.

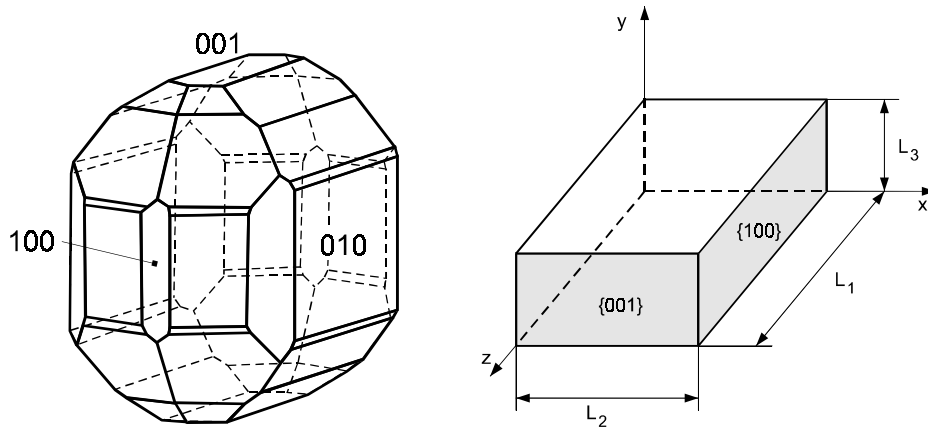


Abb. 4-3 Idealform des K_2SO_4 -Kristalls [Vai 81, S. 183] und vereinfachte Kristallform nach [Bud 87]. Ebenen im Raumgitter des Kristalls in Millerschen Indizes [Sca 91]

Die Morphologie des unbeschädigten, langsam wachsenden Einzelkristalls ist in Abbildung 4-3 (links) dargestellt. Schon langsam wachsende Einzelkristalle können in Abhängigkeit von den Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen unterschiedliche Formen ausbilden [Vai 81, S. 183]. Unter technisch rauen Bedingungen besitzen die meisten Kristalle jedoch eine stark veränderte Gestalt. Untersuchungen von Budz [Bud 87] an einer kontinuierlichen Kristallisationsanlage haben gezeigt, daß sich die mittlere Kristallform mit der Teilchengröße ändert. Dabei wurde die Kristallform durch einen Quader mit einem Breite-zu-Höhe-Verhältnis von $L_2/L_3 = 2$ ersetzt (siehe Abb. 4-3 rechts). Die Messung der Partikelmerkmale L_1 und der zweitgrößten Länge L_2 erfolgte mittels Videomikroskopie. Der so erhaltene Quader repräsentiert das wahre Volumen des Partikels. Für jedes Teilchen läßt sich damit ein Volumenformfaktor α angeben, der ein Maß für die Kompaktheit des Quaders ist (Gl. 2-8 mit $L = L_2$). Je größer der Volumenformfaktor ist, um so länglicher ist das Teilchen. Der Volumenformfaktor als Funktion der Teilchengröße ist in Abbildung 4-4 (oben) dargestellt. Für diesen kontinuierlichen Kristallisationsversuch durchläuft α ein Maximum bei $100 \mu\text{m}$. Offensichtlich führt die mechanische Belastung für Kristalle größer als $100 \mu\text{m}$ verstärkt zu Beschädigungen bzw. zu einer Reduzierung der Kristalllänge.

Im unteren Teil des Bildes bzw. in Abbildung 4-5 sind die mittleren Formfaktoren sowie die Verteilung der Volumenformfaktoren innerhalb der Größenklassen für ein diskontinuierliches Kristallisationsexperiment angegeben. Die Meßergebnisse entstammen Experiment #5 (siehe Anhang A4, Abb. A-11 und A-12) und wurden mittels digitaler Bildverarbeitung gewonnen. Detaillierte Beschreibungen der Versuchsdurchführung sowie des Meßverfahrens werden in den Abschnitten 4.2.2 bzw. 4.3 gegeben. Anhand der Position der Maxima wird deutlich, daß die Verteilung des Volumenformfaktors α durch die Größenverteilung der Impfkristalle zu Beginn des Experimentes geprägt ist. Die Maxima der mittleren Volumenformfaktoren verschieben sich analog zu den Maxima der Größenverteilung mit der Versuchszeit nach rechts. Damit weisen die lokalen Maxima der Anzahlverteilung im Mittel größere Volumenformfaktoren und damit längere Kristalle auf. Auch die Streuung der Volumenformfaktoren ist für die Maxima der Verteilung größer (Abb. 4-5). Die Ursachen hierfür liegen in der Herstellung der Impfkristallfraktionen durch Siebung. Siebverfahren klassieren nach der zweitgrößten Abmessung der Partikel, so daß alle Teil-

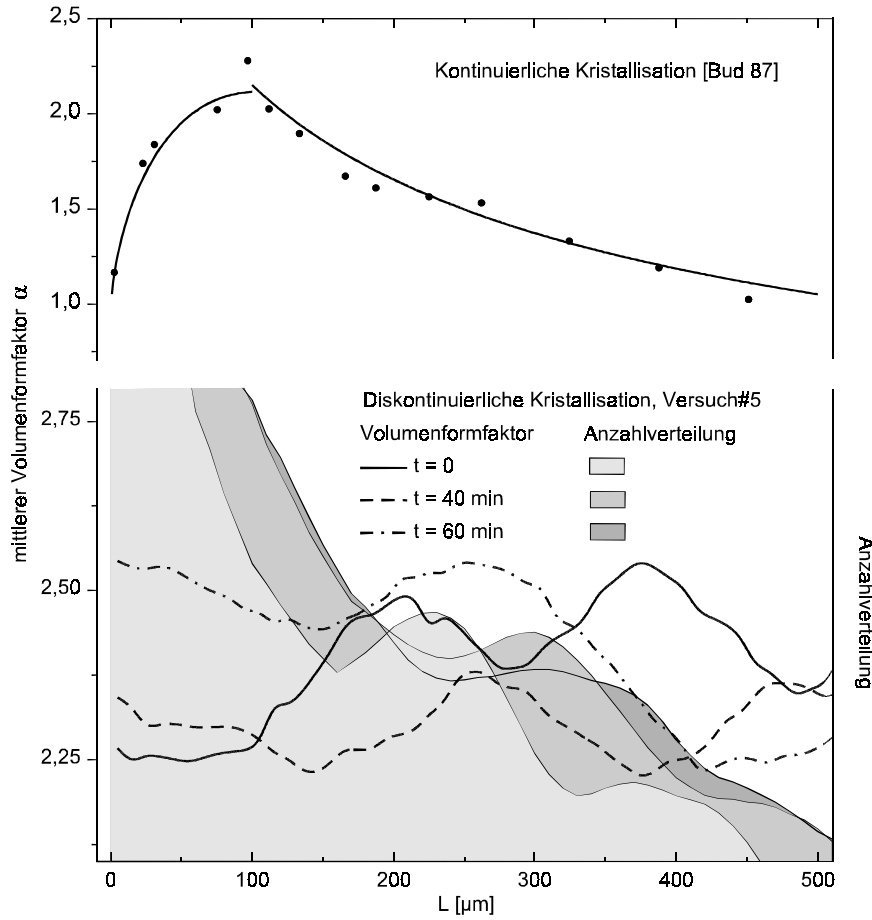


Abb. 4-4 Volumenformfaktor α als Funktion der Teilchengröße

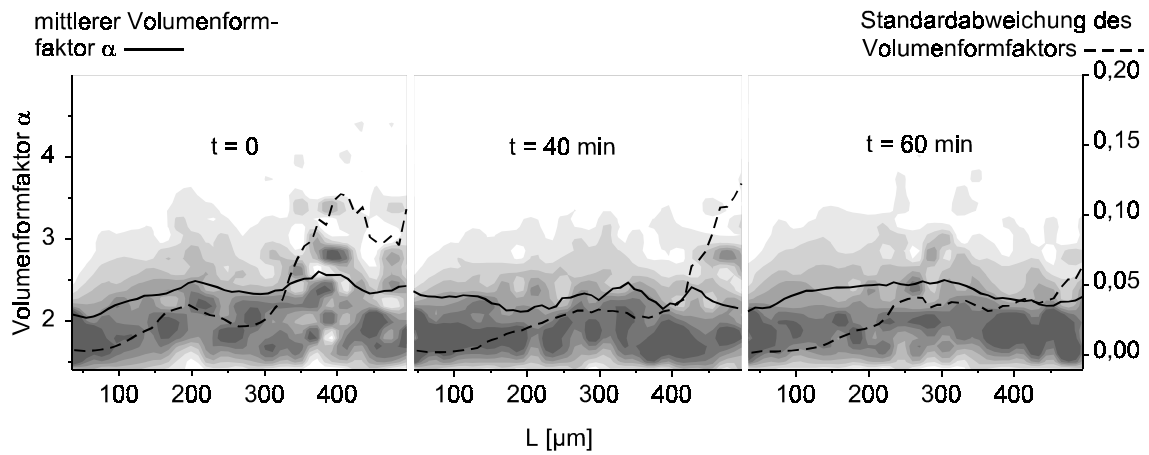


Abb. 4-5 Diskontinuierliche Kristallisation, Experiment #5: Verteilung des Volumenformfaktors α als Funktion der Teilchengröße

chen mit der Abmessung L_2 unabhängig von der größten Abmessung L_1 in die Impfkristallfraktion gelangen.

4.2 Apparativer Aufbau und Versuchsbetrieb

4.2.1 Aufbau der Anlage

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem Batchkristallisor mit dem System K_2SO_4 -Wasser durchgeführt. Während eines Kühlungskristallisationsexperimentes werden neben der Suspensionstemperatur die Konzentration der feststofffreien Lösung und die Anzahlverteilung der Kristalle gemessen. Die wesentlichen Elemente der Versuchsanordnung sind in Abbildung 4-6 skizziert.

Aufbau des Kühlungskristallisators

Kernstück der Versuchsanordnung ist der aus Edelstahl gefertigte Behälter mit einem Rauminhalt von 5,8 l. Er besitzt einen konischen Boden, in den zentral ein Auslaufventil eingelassen ist. Das System ist mit einem Leitrohr sowie 4 Umlenklechen ausgerüstet, wobei die Einbauten auswechselbar sind. Der mittig eingebaute Rührer ist als dreiflügler Propellerrührer ausgeführt. Die Abmessungen können Abb. 4-6 entnommen werden. Die Temperierung des Kristallisators erfolgt über den Behältermantel mittels eines extern angeordneten Thermostaten. Die Regelung der Temperatur im Kristallisor erfolgt durch eine Kaskadenregelung, wobei der Hauptregler ein PI-Verhalten und der Hilfsregler ein P-Verhalten aufweist. Meßgröße ist die Suspensionstemperatur. Stellglieder sind die Heizung

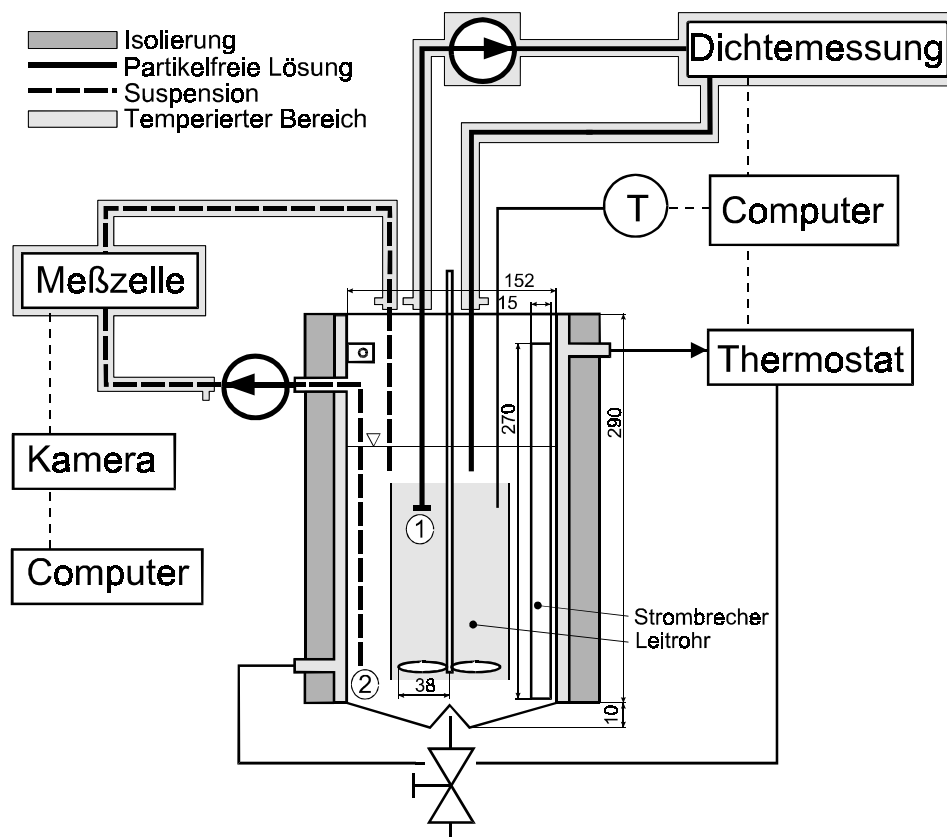


Abb. 4-6 Versuchsanordnung Batchkristallisor

Der Kristallisor besitzt eine temperaturgesteuerte Mantelkühlung sowie externe Meßeinrichtungen für die Dichte der feststofffreien Lösung (oben) und die Korngrößenverteilung (links). (Abmessungen in mm)

des Thermostaten und ein Magnetventil zur Steuerung des Kühlwasserdurchflusses. Die Anbindung des Thermostaten an einen PC sowie die Verwendung eines Computerprogrammes ermöglicht es, dem Hauptregler Sollwerte vorzugeben und damit verschiedene Abkühlregime zu realisieren. Mit dieser Versuchsanordnung können im Rahmen der Tragheit des Systems unterschiedliche Übersättigungsprofile eingestellt werden.

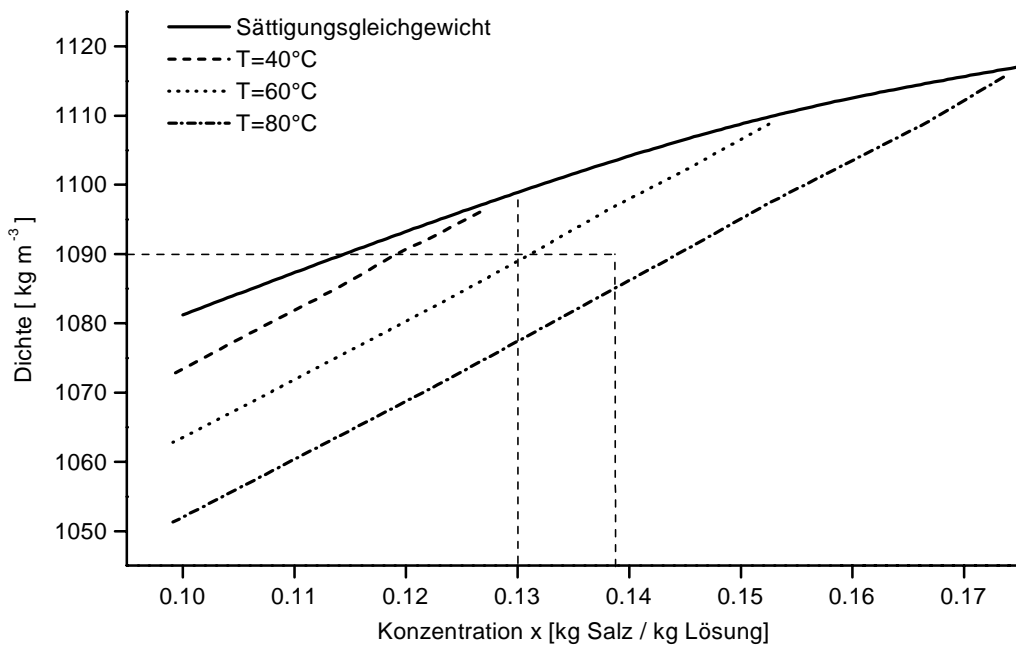
Die Konzentration der feststofffreien Lösung wird durch eine Dichtemessung bestimmt (Abb. 4-6 oben). Für die Ermittlung der Anzahlverteilung via Bildverarbeitung werden die Kristalle mit Hilfe einer Kamera in einer speziellen Meßzelle erfaßt (Abb. 4-6 links). Die Meßgeräte für die Messung von Konzentration und Anzahlverteilung befinden sich außerhalb des Kristallisators, so daß je ein kontinuierlicher Stoffstrom durch die Meßzellen und wieder zurück in den Kristallisator geführt wird. Diese Stoffströme, feststofffreie Lösung für die Konzentrationsmessung bzw. Suspension im Fall der Anzahlverteilung, werden temperiert.

Dichtemessung

Die Dichtemessung erfolgt bei konstanter Temperatur in einer externen Durchflußmeßzelle des Dichtemeßgerätes DMA 58 der Firma CHEMPRO/PAAR. Das Meßgerät arbeitet nach der Biegeschwinger-Methode (Eigenfrequenzmessung). Für die Messung ist die sehr genaue, konstant bleibende Temperierung der durchströmenden Lösung Voraussetzung. Nur für diesen Fall kann für die mit der Lösung gefüllte Meßzelle eine Eigenfrequenz und damit die Dichte der Lösung ermittelt werden. Um die Temperierung des feststofffreien Lösungsstromes zu gewährleisten, fördert eine beheizte Zahnradpumpe den Lösungsstrom durch ebenfalls temperierte Leitungen in die Meßzelle des Dichtemeßgerätes. Aufgrund der teilweise großen Temperaturunterschiede - die Suspensionstemperatur im Kristallisator liegt zwischen 20 und 78 °C während das Dichtemeßgerät bei 80 °C arbeitet - ist dafür eine lange Aufheizstrecke der Lösung erforderlich. Die Länge der Aufheizstrecke bedingt eine Laufzeit des Lösungsstromes im Dichtemeßsystem von etwa 2 min. Die Dichtemessung erfolgt um diese Laufzeit zeitlich versetzt zur Temperaturmessung und wird bei der Auswertung der Versuche entsprechend korrigiert.

Feststoffpartikel und Gasblasen im Lösungsstrom der Dichtemessung müssen vermieden bzw. entfernt werden, da diese die elektronische Ermittlung der Eigenfrequenz stören. Mittels eines Filters werden zunächst die Kristalle beim Ansaugen der Lösung (vgl. Abb. 4-6 ①) abgetrennt. Das Filtermaterial „Polypropylene HDC Media“ der Firma PALL besitzt eine Porengröße von 10 µm und ist auf einer Glasfritte fixiert. Das Filter setzt sich während eines Versuches nur unwesentlich zu. Man kann davon ausgehen, daß sich der Volumenstrom der Lösung im Dichtemeßsystem im Verlauf des Abkühlungsversuches nicht ändert. Das innere Volumen des Glasfritte wurde mit Glaskugeln weitgehend reduziert. Insgesamt ist das für die Dichtemessung benötigte Flüssigkeitsvolumen sehr gering und beträgt etwa 18 ml. Eine Alternative zum Filter ist die Verwendung eines Zyklons zur Abscheidung der Kristalle. Diese Variante erfordert aber ein größeres Flüssigkeitsvolumen im Dichtemeßsystem und bedingt eine entsprechend größere Durchmischung und Verweilzeit der Lösung.

Bei Versuchen mit großen Unterschieden zwischen der Temperatur der Suspension und der Meßtemperatur im Dichtemeßgerät wird während des Aufheizens des Lösungsstromes Gas

Abb. 4-7 Dichte von K₂SO₄-Wasser-Lösungen

frei. Da diese sporadisch auftretenden Gasblasen die Dichtemessung empfindlich stören, müssen sie aus dem Lösungsstrom abgetrennt werden. Dazu werden die Gasblasen zunächst in einem kleinen, ebenfalls temperierten Glasbehälter gesammelt. Dieser Behälter kann über einen Entlüftungsstutzen manuell entleert werden.

Um die Konzentration der Lösung aus den Dichtemessungen berechnen zu können, wurden zunächst Eichkurven $\rho=f(T,x)$ mit bekannten Konzentrationen aufgenommen. Dabei wurden drei Temperaturniveaus für die Meßzelle des Dichtemeßgerätes - $T = 40, 60$ und 80 °C - vermessen. Es ergibt sich ein Feld von Eichkurven, aus denen die unbekannt Konzentrationen bei bekannter Dichte und Meßzellentemperatur durch Interpolation ermittelt werden können (siehe Abb. 4-7). Für eine Lösungsdichte von $\rho = 1090\text{ kg m}^{-3}$ und einer Meßzellentemperatur $T = 70\text{ °C}$ ergibt sich beispielsweise eine Lösungskonzentration von $x = 0.1385\text{ g Salz / g Lösung}$. Setzt man eine Suspensionstemperatur von 40 °C voraus, so beträgt die Übersättigung im Kristallisator $s = 0.065$. Mit der Meßgenauigkeit des Dichtemeßgerätes von $\Delta\rho = 10^{-5}\text{ g ml}^{-1}$ erhält man für dieses Beispiel einen Meßfehler der Übersättigung s von 0.3% . Aufgrund von Durchmischungs- und Verweilzeiteffekten im Lösungsstrom sowie der Meßfehler von Temperatur und Gleichgewichtskonzentration erhöht sich der Meßfehler der Übersättigung. Der Meßfehler wird mit maximal 2% abgeschätzt.

Externe Meßzelle zur Bilderfassung

Die Anzahlverteilung des Kristallhaufwerkes im Kristallisator wird mittels Bilderfassung in einer externen Meßzelle sowie einer nachgeschalteten Bildanalyse gemessen. Dazu wird mit Hilfe einer Schlauchpumpe kontinuierlich ein Suspensionsstrom aus dem Reaktor entnommen und wieder zurückgeführt (siehe Abb. 4-6 ②). Mit Ausnahme der Schlauch-

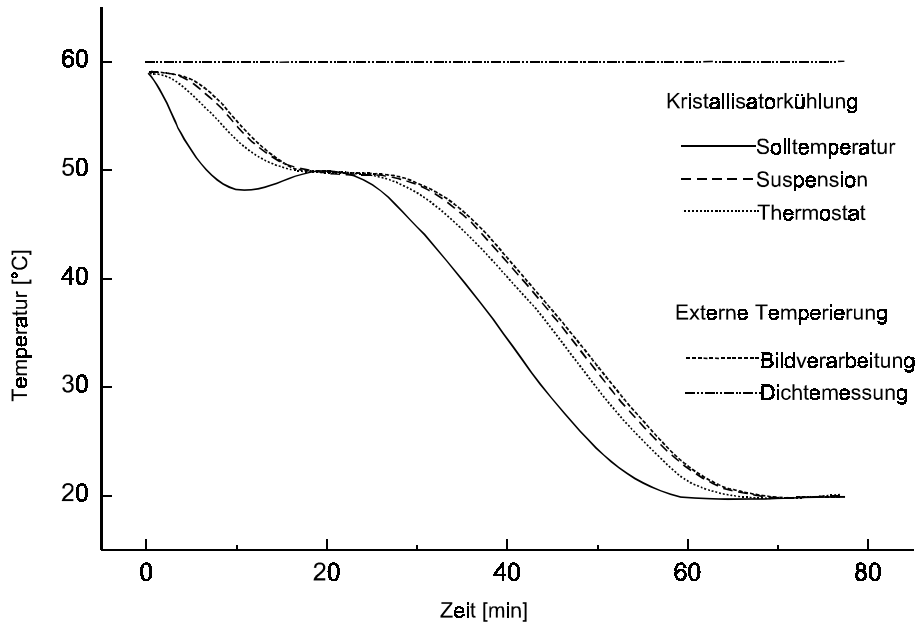


Abb. 4-8 Beispiel für den Temperaturverlauf eines Abkühlexperimentes

Die Sollwert der Suspension wird programmgesteuert vorgegeben. Die interne Thermostatterperatur folgt der Vorgabe und bedingt die Abkühlung der Suspension. Die externe Temperatur der Dichtemeßzelle ist konstant, während die Temperatur der Meßzelle der Bildverarbeitung dem Verlauf der Suspensionstemperatur folgt.

pumpe sind dieser Suspensionsstrom und die externe Meßzelle ummantelt und werden ebenfalls temperiert. Im günstigsten Fall soll dabei zu jedem Zeitpunkt die augenblickliche Temperatur der Lösung im Kristallisator auch in der externen Meßzelle herrschen. Aus diesem Grund wird die Manteltemperatur der Meßeinrichtung mit Hilfe eines zusätzlichen Thermostaten gesteuert. Im Vergleich zur Temperierung des Kristallisators reagiert der Regelkreislauf der Meßeinrichtung relativ schnell auf Änderungen des Sollwertes. Das externe Meßsystem ist wesentlich weniger träge als die Temperatursteuerung der Suspension im Kristallisator. Deshalb wird für die Sollwertvorgabe der Thermostatsteuerung die Suspensionstemperatur im Kristallisator und nicht die Solltemperatur der Kaskadenregelung, verwendet. In Abbildung 4-8 sind die Verläufe der wesentlichen Temperaturen der Meßanordnung anhand eines Abkühlexperimentes dargestellt.

Die eigentliche Meßzelle befindet sich in einem geschlossenen Messingkanal mit einem rechteckigen Querschnitt. Im Meßbereich bestehen Meßzelle und der ummantelnde Kanal aus Glas (Abb. 4-9). Der Grundkörper der Meßzelle wurde in Edelstahl ausgeführt. Die Meßzelle besteht aus einem Einströmbereich – welcher in den eigentlichen Meßbereich übergeht - und einem Ausströmbereich. Der Einströmbereich wurde vergleichsweise lang gestaltet, um Ablösungen der Strömung und damit eventuelle Separierungseffekte der Kristalle in der Suspension zu vermeiden. Der Strömungsquerschnitt im Suspensionstrom ist konstant und beträgt 30 mm^2 . Im Meßbereich weist die Meßzelle einen schmalen rechteckigen Querschnitt $15 \times 2 \text{ mm}$ auf. Das minimale Spaltmaß wird durch die Größe der entstehenden Kristalle bestimmt. Da die Kamera durch den Schärfebereich ihrer Optik begrenzt ist, wird der erfassbare Bereich in der Meßzelle mit wachsenden Spaltmaß relativ gesehen kleiner. Außerdem kommt es bei einem größeren Spaltmaß häufiger zu Überla-

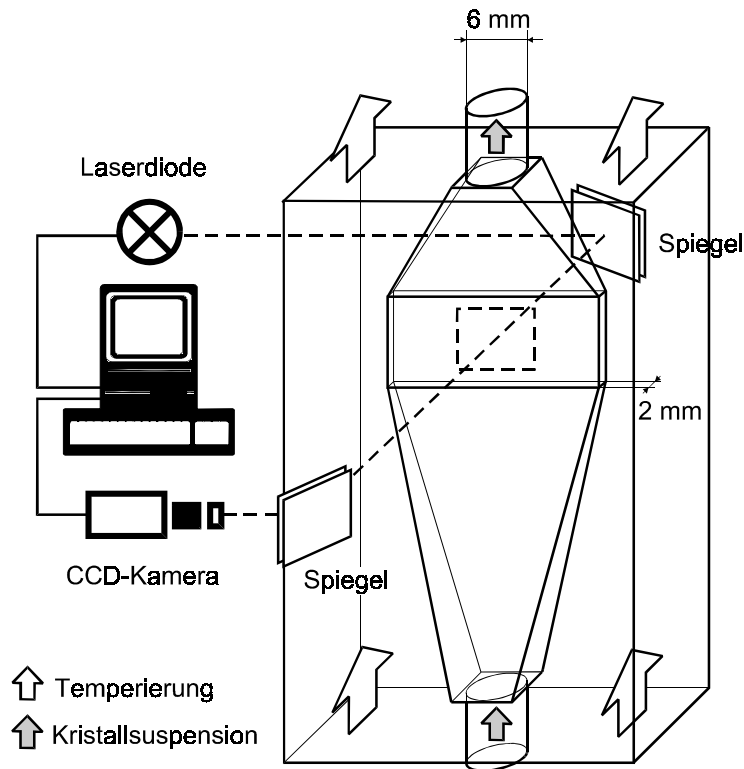


Abb. 4-9 Versuchsanordnung: Detail Meßzelle

Die Kristalle werden im Durchlichtverfahren von der Laserdiode belichtet (Querschnitt der Meßzelle im Meßbereich 15 x 2 mm).

gerungen von Teilchen. Schließlich ist die Durchleuchtung aufgrund der größeren Lichtabschwächung ebenfalls schlechter.

Prinzipiell sind die Beleuchtungsvarianten Auf- und Durchlicht möglich. Beim Auflicht reflektieren die Kristalle entsprechend der Neigung der Oberfläche unterschiedlich stark. Man kann die Oberflächengestalt der Kristalle erkennen. Die Körperkanten weisen allerdings unterschiedliche Lichtintensitäten auf. Im Gegensatz dazu erscheinen die Körperkanten im Durchlicht gleichmäßig ausgeleuchtet. Eine Oberflächengestalt ist nicht erkennbar. Bei großen transparenten Kristallen ergibt sich hier eine helle Fläche im Objektinnern, die bei der Bildverarbeitung berücksichtigt werden muß. Aufgrund der einfachen und sicheren Identifikation der Körperkanten - und damit der Teilchenabmessungen - wurde eine Durchlicht-Beleuchtung der Meßzelle gewählt. Für Makroaufnahmen mit Größenverhältnissen von Bild zu Gegenstand von ungefähr 1:1 kann der Schärfebereich der CCD-Kamera abgeschätzt werden [Jäh 93, S. 24]. Mit einer offenen Blende und einem Radius des Unschärfekreises auf dem CCD-Chip von $5 \mu\text{m}$ erhält man eine Tiefenschärfe von $40 \mu\text{m}$.

Das CCD-Kamera-System arbeitet mit zwei Vergrößerungen (Auflösung im Meßbereich I: $2.8 \mu\text{m}$ pro Pixel bzw. im Meßbereich II: $12 \mu\text{m}$ pro Pixel) im Videostandard. Die Kamera ist mit einer Blitzlicht-Laserdiode synchronisiert. Die Laserdiode wird mit den Parametern Blitzintensität und -dauer so betrieben, daß - abhängig von der gewählten Vergrößerung - gut ausgeleuchtete und scharfe Bilder entstehen. Das Einlesen der Bilder erfolgt mit einem Frame Grabber DT3155 der Firma DATA TRANSLATION. Das System erreicht eine

durchschnittliche Einlesegeschwindigkeit von 10 Bildern pro Sekunde mit einer Bildgröße von 640 x 480 Pixel. Die Bilder werden entsprechend der Videonorm von der Kamera aufgenommen (30 Bilder/s). Der Computer liest die Bilder mit durchschnittlich 20 Bilder/s in den Hauptspeicher ein, das Abspeichern auf die Festplatte erfolgt dagegen nur mit 10 Bilder/s.

Durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Vergrößerungen wird der Meßbereich der Bildverarbeitung erweitert. Dabei können in einer Minute zwei Messungen a 350 Bilder durchgeführt werden (35 s für den ersten Meßbereich und 18 s für das Transferieren des Bildmaterials des zweiten Meßbereiches in den Hauptspeicher, siehe Abbildung 4-10).

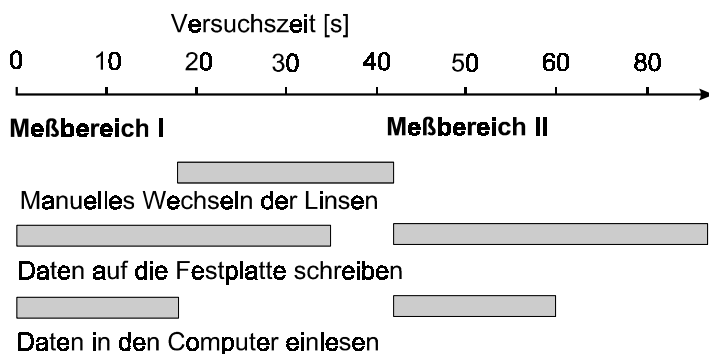


Abb. 4-10 Einlesen der Bilder innerhalb der Meßzeit 1 min

Masse des Lösungsmittels Wasser beträgt 4000 g. Nach der Zugabe der Impfkristalle übernimmt das Computerprogramm die Temperatursteuerung und die Suspensionstemperatur wird entsprechend dem Abkühlregime verändert. Temperatur und Dichte der kristallfreien Lösung werden kontinuierlich gemessen. Zu bestimmten Zeitpunkten erfolgt eine Messung der Anzahlverteilung der Kristalle. Der Versuch endet mit dem Erreichen einer Abbruchtemperatur oder -zeitpunktes. Anschließend wird der Reaktor entleert und die Kristalle werden von der Lösung durch Filtration und Spülen mit Ethanol getrennt. Das erhaltene Kristallinat wird ausgewogen und in der globalen Massenbilanz berücksichtigt. Diese dient zur Kontrolle der auf der Konzentrationsbestimmung basierenden Massenbilanz.

Verwendung von Impfkristallen

Bei diskontinuierlichen Versuchen kann die Keimbildung durch eine einmalige Zugabe von Impfkristallen am Versuchsanfang beeinflusst werden. Durch die Anwesenheit von Impfkristallen wird bei genügend moderater Abkühlung ein Ansteigen der Übersättigung über den metastabilen Bereich hinaus und damit primäre Keimbildung verhindert. Fraktionsbreite und Menge der Impfkristalle beeinflussen während der Abkühlungsphase den Abbau und damit den Verlauf der Übersättigung. Sie sind wichtige Versuchsparameter.

Mit Hilfe von Impfkristallfraktionen kann die Wachstumsdispersion sichtbar gemacht werden. Dabei sollten die verwendeten Impfkristalle eine möglichst scharf begrenzte Anzahlverteilung besitzen. Um dies zu erreichen, hat es sich als wirksam erwiesen, nach einer Trockensiebung zusätzlich eine Naßsiebung in Ethanol durchzuführen. Durch diese Vor-

Das so gewonnene Bildmaterial wird mittels nachgeschalteter Bildverarbeitung bearbeitet und repräsentiert die über einer Meßdauer von 1 Minute gemittelten Informationen.

4.2.2 Versuchsbetrieb

Ausgangspunkt der Abkühlungsversuche ist eine gesättigte, bei Starttemperatur temperierte K_2SO_4 -Lösung. Die

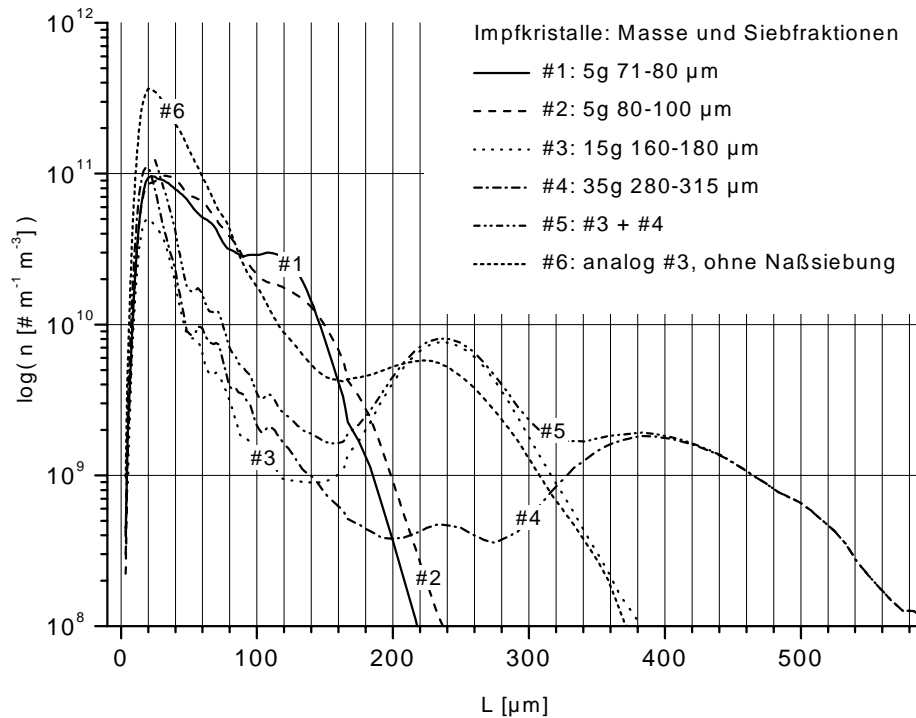


Abb. 4-11 Anzahlverteilungen verschiedener Impfkristallfraktionen in 4850 g gesättigter K_2SO_4 -Lösung

gehensweise konnte der auf der Oberfläche haftende Feinkornanteil in der Impfkristallfraktion erheblich reduziert werden. Im Verlauf der einsetzenden Kristallisation kommt es zu einer charakteristischen Veränderung der Impfkristallverteilung. Durch eine geeignete Wahl der Startverteilung sollen möglichst auch geringe Veränderungen (d.h. Verschiebungen oder Aufweitungen) der Verteilung registriert werden können. Dazu eignen sich die Extrema als charakteristische Punkte einer Kurve. Infolge der Verwendung verschiedener, möglichst schmaler Kristallverteilungen ergeben sich entsprechend mehrere Maxima. Die Zuordnung der Minima ist hingegen weniger eindeutig.

Meßergebnisse dazu sind in Abbildung 4-11 dargestellt. Die Fraktionen wurden durch Trocken- und Naßsiegung hergestellt und in einer gesättigten Lösung vermessen. Es zeigt sich, daß die Verteilungen unterhalb von 100 μm Siebdurchmesser einen großen Anteil Feinkorn enthalten. Dieser Feinkornanteil erschwert die Erkennung des Maximums bei kleinen Siebfraktionen (Fraktion #1 und #2). Für größere Fraktionen wirkt sich der Feinkornanteil weniger stark auf die Ausbildung eines Maximums aus (Fraktion #3 und #4). Aus diesem Grund wurde für die Experimente eine Kombination aus den Impfkristallfraktion #3 und #4 verwendet (In Abb. 4-11 Fraktion #5). Für die Siebfraktion 160-180 μm wird der Reinigungseffekt der Naßsiegung beim Vergleich der Fraktionen #3 und #6 deutlich.

Versuchsprogramm

Im Rahmen dieses Versuchsprogramms werden die experimentellen Parameter Temperatur und Übersättigung variiert. Hingegen wurde der Einfluß des Leistungseintrages des Rüh-

rers nicht gezielt untersucht. Der Einfluß des Rührers ist für diese Versuchsserie konstant und ist implizit in den Konstanten zur Beschreibung von Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildung enthalten. Hingegen ist die Teilchengröße der eingesetzten Impfkristallfraktionen wesentlicher Gegenstand der experimentellen Untersuchungen. Dem Wachstumsverhalten von Kristallen unterschiedlicher Größe wird durch die Verwendung von bis zu drei verschiedenen Impfkristallfraktionen Rechnung getragen.

Ausschlaggebend für das gewählte Versuchsprogramm sind die Eigenschaften des Modells. Aufgrund der Überlagerung der Wirkungen der kinetischen Parameter ist die Parameteranpassung an experimentelle Daten prinzipiell schwierig. Daher werden Versuchsanordnungen verwendet, aus denen sich bestimmte Parameter einzeln ermitteln lassen. Diese separate Parameterermittlung steht im Einklang mit dem Modell und dient nicht zuletzt dem besseren Verständnis der gesamten Modellierung. Gelingt es die Parameter Temperatur und Übersättigung für einen bestimmten Versuchsabschnitt konstant zu halten, so lassen sich die Modellparameter der Wachstumsgeschwindigkeit isolieren und separat berechnen. Eine über einen längeren Versuchszeitraum konstante Temperatur ist in einem diskontinuierlichen Abkühlversuch nicht realisierbar. Aus diesem Grund wurden Experimente mit einer nahezu konstanten, gesteuerten Übersättigung durchgeführt. Eine weitere Voraussetzung für die separate Parameterermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit ist die Beschränkung auf die zeitliche Verfolgung lokaler Maxima der Anzahlverteilung $n(L)$. Aus der Verschiebung der Position des Maximums, gemessen für zwei aufeinanderfolgende Zeiten, kann eine Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt werden.

In Tabelle 4-2 sind die Versuchsbedingungen für fünf ausgewählte Experimente aufgeführt. Der experimentelle Verlauf von Temperatur und Übersättigung sowie die Zeitpunkte der Messung der Anzahlverteilung werden in Abbildung A-4 bis A-6 gezeigt. Mit Hilfe der Steuerung der Suspensionstemperatur wurde abschnittsweise ein Übersättigungsniveau s zwischen 0.03 und 0.04 (Experiment #1 und #2) sowie 0.05 (Experiment #3) eingestellt (Abb. A-5 oben). Im Experiment #5 wurde eine periodische Änderung der Konzentration im Übersättigungsbereich gesteuert. Bei $t = 80$ min verläuft die Kurve kurzzeitig im Untersättigungsbereich. Da der zeitliche Verlauf der Suspensionstemperatur durch die Steuerung der Übersättigung bestimmt wird, ist der Temperaturverlauf nicht frei wählbar. Die Messungen der Anzahlverteilung erfolgten im Abstand von zehn Minuten. Pro Versuch konnten zwischen zehn und fünfzehn Verteilungen aufgenommen werden.

Um zufällige Ergebnisse auszuschließen und damit die Reproduzierbarkeit der Datensätze zu prüfen, wurden je 5 Wiederholungsexperimente durchgeführt. Die Anzahlverteilungen der Wiederholungsexperimente entsprechen tendenziell und auch weitgehend im Detail dem Ausgangsversuch. Ein genauer Vergleich von Experiment und Wiederholungsexperiment zeigt jedoch immer kleine Differenzen im Verlauf von Temperatur, Konzentration und Anfangsverteilung der Impfkristalle. Diese Differenzen wirken sich auf eine ebenfalls unterschiedliche experimentelle Anzahlverteilung aus. Aufgrund der geringen Anzahl von Wiederholungsexperimenten wurde auf die statistische Bewertung von einzelnen Versuchsanordnungen zugunsten der Gesamtbewertung durch die Modellanpassung verzichtet.

Tab. 4-2 Versuchsbedingungen (vgl. Abb. A-4 bis A-6)

| Experiment | Temperatur | Übersättigung | erste Impfkristallzugabe (Masse, Siebfraction) | zweite Impfkristallzugabe (Masse, Siebfraction) |
|------------|------------|---------------|---|---|
| #1 | 78 – 20 °C | 0 – 0.042 | 15 g, 160 – 180 µm 35 g, 280 - 315 µm | 15 g, 160 - 180 µm |
| #2 | 78 – 20 °C | 0 – 0.041 | 15 g, 160 – 180 µm 35 g, 280 - 315 µm | 15 g, 160 - 180 µm |
| #3 | 78 – 20 °C | 0 – 0.055 | 15 g, 160 – 180 µm 35 g, 280 - 315 µm | - |
| #4 | 78 – 20 °C | 0 – 0.038 | 5 g, 71 – 80 µm 15 g, 160 – 180 µm 35 g, 280 - 315 µm | - |
| #5 | 78 – 20 °C | -0.003 – 0.06 | 15 g, 160 – 180 µm (ohne Naßsiebung) 35 g, 280 - 315 µm | - |

4.3 Messung der Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung wird mit dem Meßverfahren digitale Bildverarbeitung ermittelt. Digitale Bildverarbeitung unterteilt sich in Bildgenerierung oder -erfassung, Bildbearbeitung oder auch Bildvorbereitung sowie in die Bildanalyse [Jäh 93]. Die Bildvorbereitung umfaßt das Entfernen von Störungen und die gezielte Veränderung von Bildern zur Vorbereitung der darauffolgenden Bildanalyse. Bildanalyse beinhaltet das Erkennen der Kristalle, das Bestimmen und Vermessen ihrer Projektionsfläche sowie deren Einordnung in Größenklassen.

Digitale Bildverarbeitung steht in Konkurrenz zu anderen optischen Meßverfahren (z.B. Streulichtmessungen), die sich - im Vergleich zur Bildverarbeitung - meist durch hohe Meßgeschwindigkeiten auszeichnen. Die vergleichsweise einfach zu manipulierende Bildverarbeitung weist jedoch enorme Vorteile bei der Erkennung und mathematischen Einzelbehandlung von Objekten auf. Die Einzelbehandlung der Objekte ermöglicht es, auf einen für alle Teilchen gleichermaßen geltenden Formfaktor zu verzichten. Die Grenzen der Bildverarbeitung sind durch die Lichtverhältnisse (Intensitäten hier als 256 Graustufen) und die digitale Auflösung der Bilder (hier: 640 x 480 Pixel) gegeben. Die einzelnen Operationen beziehen sich dabei auf die Graustufen, die ein Bildelement, d.h. ein Pixel, annehmen kann.

Mit dem Werkzeug digitale Bildverarbeitung stehen dem Anwender viele Möglichkeiten zur Manipulation und damit auch zur Interpretation der Bilddaten zur Verfügung. Zur Festlegung der vielfältigen Parameter gibt es keine gültigen Normen (z.B. eine standardisierte Schärfe oder Helligkeit eines Objektes). Um dennoch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu garantieren, ist es von größter Wichtigkeit, geeignete Parameter zu finden, die auf das gesamte Bildmaterial in der gleichen Art und Weise angewendet werden können. Die numerische Umsetzung der digitalen Bildverarbeitung erfolgte mit der Software „Optimas“ der Firma MEDIA CYBERNETICS [Opt 96]. Spezielle Verfahren, die in diesem Abschnitt angeführt werden, beziehen sich auf dieses Produkt.

4.3.1 Digitale Bildbearbeitung und -analyse

Am Beginn der Bildverarbeitung steht die Digitalisierung des Videosignals der CCD-Kamera. Die folgende Bildvorbereitung besteht in der Rauschunterdrückung sowie in der Veränderung von Helligkeit, Kontrast und Schärfe. Dabei sollen die interessierenden Objekte möglichst unverfälscht vom Bildhintergrund abgehoben werden. Diese Objekte - die Abbilder der interessierenden Kristalle - werden im nachfolgenden Schritt separiert und identifiziert. Zunächst wandelt man die Graustufen-Abbildungen der Kristalle in Flächen eines Binärbildes um. Für jedes der so erkannten Flächenobjekte können eine Reihe von geometrischen Größen wie Fläche, Umfang, größte Sehnenlänge usw. bestimmt werden.

Analog zu der im Abschnitt 4.1.3 angegebenen vereinfachten Kristallform wird die wahre Teilchengestalt durch einen Quader - hier mit einem Breite-zu-Höhe Verhältnis von 1 - approximiert¹. Für die Kristalle im Meßvolumen lassen sich u.a. die Projektionsfläche A

¹ Aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen {001} und {100} verwendet Budz [Bud 87] ein Breite-zu-Höhe-Verhältnis von 1:2. Dabei werden die Kristalle außerhalb der Lösung,

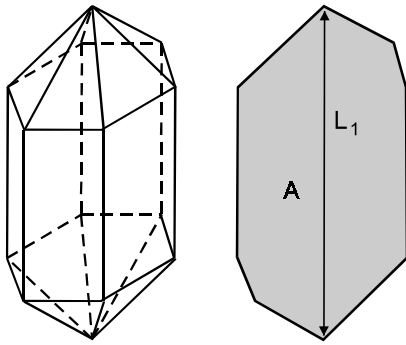


Abb. 4-12 Approximation des Teilchenvolumens

sowie eine größte Strecke zwischen zwei Randpunkten, die maximale Sehnenlänge L_1 , ermitteln (siehe Abb. 4-12). Für die Beschreibung des Quaders wird L_1 mit der Quaderlänge und A mit der Seitenfläche des Quaders gleichgesetzt. Damit ergibt sich das Kristallvolumen V eines einzelnen Kristalls näherungsweise zu

$$V = \frac{A^2}{L_1}. \quad (4-9)$$

Die charakteristische Teilchengröße L wird als volumenäquivalenter Kugeldurchmesser berechnet.

$$L = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \quad (4-10)$$

Für die Abschätzung der Oberfläche eines Kristalls A_0 erhält man die Quaderoberfläche $A_0 = 4A + 2(A/L_1)^2$. Aufgrund der charakteristischen Teilchengröße L können die Flächenobjekte Klassen zugeordnet werden. Schließlich ergibt sich die Anzahlverteilung durch die Bearbeitung aller Bilder und die Auftragung der Anzahl der Objekte pro Größenklasse über der charakteristischen Teilchengröße.

Im ersten Schritt der Bildvorbereitung wird versucht, den gesamten Hintergrund, welcher allen Bildern einer Messung gleich ist, herauszufiltern. Dieses Hintergrundbild wird durch Mittelung möglichst vieler Bilder des Datensatzes (hier 2^7 Bilder) gewonnen. Dabei werden zunächst die Grauwerte der Pixel eines jeden zweiten Bildes mit den Werten des vorhergehenden gemittelt. Man erhält 2^6 einfach gemittelte Bilder, aus denen 2^5 zweifach gemittelte Bilder erzeugt werden. Durch Wiederholung dieser Prozedur werden zufällige Grauwertverteilungen, insbesondere die der hier betrachteten Kristalle, herausgefiltert. Der immer gleiche Hintergrund mit den eventuell störenden Verunreinigungen bleibt hingegen erhalten. Abschließend wird das 7-fach gemittelte Hintergrundbild von allen Bildern arithmetisch subtrahiert.

Der Teilschritt Objekterkennung bereitet die größten Schwierigkeiten, da die Kristalle teilweise transparent sind und sich überlappen. Transparenz führt zur Erkennung von Flächen in den Objekten, Überlappung hingegen zur Erkennung von größeren Objekten. Die besten Erfolge konnten mit einer Bearbeitung entsprechend Abbildung 4-13 erzielt werden. Dabei wird das Bild zunächst invertiert und dupliziert (Bild#1 und #2). Bild#2 wird anschließend in ein Binärbild umgewandelt. Hierbei ordnet man allen Pixel mit Grauwerten, die größer bzw. kleiner als ein bestimmter Grenzwert sind, den Wert Weiß bzw. Schwarz zu („Thresholding“). Mit einem Separierungsverfahren „Binary Morphology - Close“ wer-

auf einer Glasplatte liegend, unter dem Mikroskop vermessen. Somit können die Autoren von einer Ausrichtung der Kristalle auf der größten Seitenfläche ausgehen. In der hier verwendeten Meßzelle nehmen die Kristalle jedoch eine beliebige Lage im Raum ein, so daß auf eine Zuordnung von Breite und Höhe verzichtet werden muß.

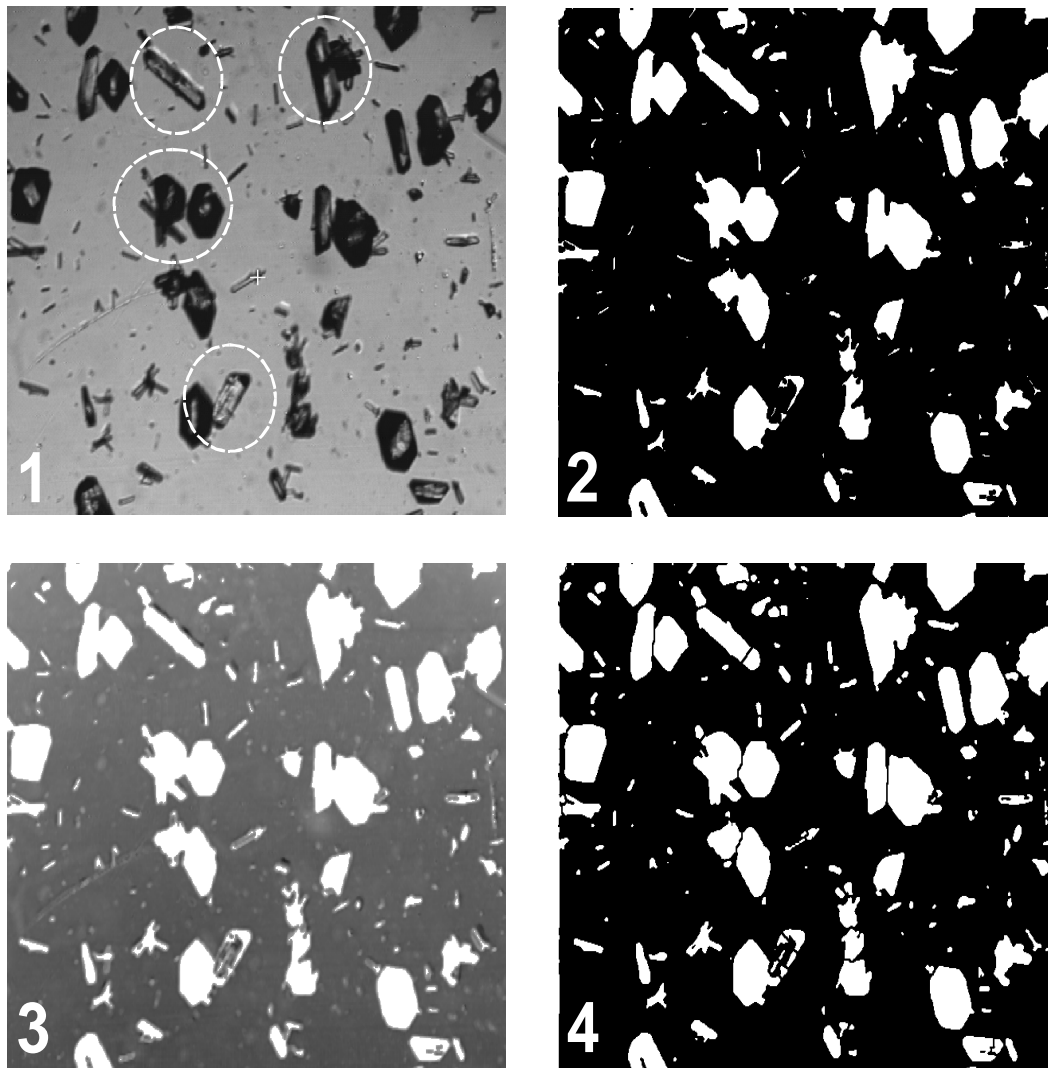


Abb. 4-13 Verarbeitungsschritte der digitalen Bildverarbeitung:
Verwendung von Segmentierungsverfahren

den die weißen Objekte anschließend erkannt und innere schwarze Flächen eliminiert (Bild#2).

Anschließend wird dieses Binärbild zum Grauwert-Bild#1 addiert. Das Innere der Kristalle erscheint gleichmäßig weiß (Bild#3). Auf das so vorbereitete Bild wird ein spezielles Segmentierungsverfahren „Watershedding“ angewendet (Bild#4). Hierbei werden die Ränder der Kristalle durch die Simulation eines ansteigenden Wasserstandes bestimmt. Der Wasserstand repräsentiert wiederum einen bestimmten Grenzgrauwert, der größer als der „Thresholding“-Grenzwert ist. Die Grenzen der Kristalle werden entlang der Täler berechnet, die mit steigendem Grenzgrauwert „geflutet“ werden. Im Ergebnis konnte die Mehrzahl der sich überlappenden Teilchen getrennten Objekten zugewiesen werden. Im Anhang A3.1 ist die gesamte Vorgehensweise in einem Ablaufplan dargestellt.

Die gewählten Schritte der Bildanalyse können jedoch auch für bestimmte Konstellationen zu einer fehlerhaften Interpretation führen. In Bild#1 sind beispielhaft vier Ausschnitte herausgegriffen, die mögliche Fehlermechanismen repräsentieren. So wird der Kristall im

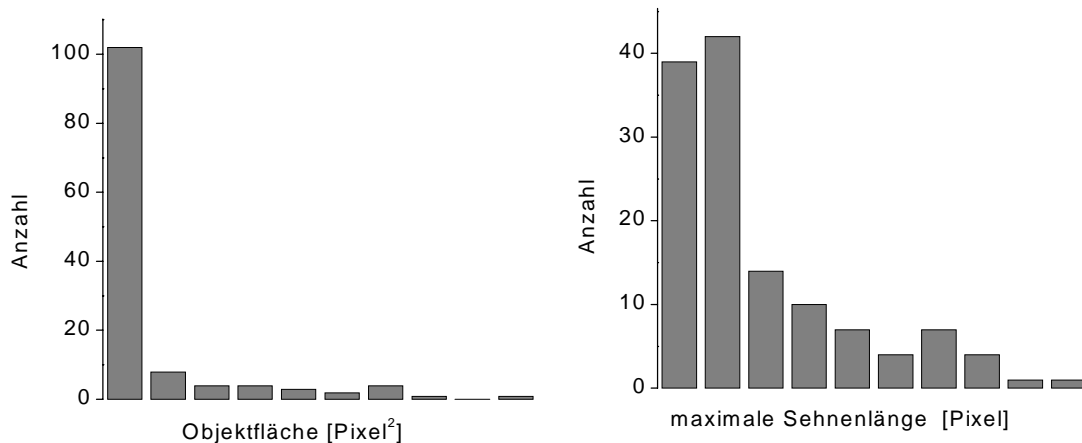


Abb. 4-14 Digitale Bildverarbeitung:
Extraktion und Klassifizierung der Objekte aus Bild#4 in Abb. 4-13

Ausschnitt oben links durch das Segmentierungsverfahren „Watershedding“ geteilt, die zusammengelagerten Kristalle im Ausschnitt oben rechts jedoch nicht. (Im Fall eines Agglomerates ist das auch kein Fehler.) Der Kristall im unteren Ausschnitt weist eine starke Transparenz auf. Aufgrund der begrenzten Auflösung bilden sich hier keine scharfen Grenzen des Objektes heraus. Mit dem Separierungsverfahren „Binary Morphology - Close“ ist es in diesem Fall nicht möglich die inneren schwarze Flächen zu eliminieren (Bild#2 Ausschnitt unten). Ferner wird die Neigung von Kaliumsulfatkristallen deutlich, Dentriten zu bilden (Ausschnitt oben links und Mitte). Teilweise werden diese Dentriten als zum Mutterkristall gehörig interpretiert, teilweise werden sie abgetrennt. Angesichts der vielfältigen Parameter der Bildverarbeitung und der komplizierten Meßaufgabe stellt die Folge der oben erläuterten Teilschritte der Bildanalyse eine optimierte und damit vergleichsweise günstige Vorgehensweise dar.

Im letzten Schritt der Bildverarbeitung werden die Projektionsflächen der Objekte vermessen. Dabei werden der Flächeninhalt, die größte Sehnenlänge sowie der kleinste und der größte Feretdurchmesser für jedes Objekt ermittelt. In Abbildung 4-13, Bild#4 wurden 129 Objekte erkannt. Abbildung 4-14 zeigt die Verteilung der Projektionsflächen dieser Objekte sowie die Verteilung der maximalen Sehnenlängen. Die in Abbildung 4-13 verwendete Kristallverteilung setzt sich aus zwei schmalen Fraktionen mit einer großen bzw. einer kleinen häufigsten Teilchengröße zusammen. Schon bei einer Unterteilung in nur 10 Größenklassen sind beide Ausgangsverteilungen der Kristalle durch ihre Maxima sichtbar. Die Verteilung der maximalen Sehnenlänge entspricht vereinfacht der Anzahlverteilung n als Funktion einer charakteristischen Teilchengröße L .

4.3.2 Simulation der Bildverarbeitung

Aufgrund der unterschiedlichen Lage der Teilchen im Raum erhält man für ein monodisperses Partikelhaufwerk unregelmäßig geformter Partikel eine verformte und aufgeweitete Verteilung (siehe Abschnitt 4.1.2). Für ein monodispersen Haufwerk mit einer einheitlichen unregelmäßigen Partikelform kann die Verteilungsfunktion vorhergesagt werden und auf $n(L)$ übertragen werden [Bro 98]. Im allgemeinen Fall unterschiedlich unregelmäßig geformter Partikel ist dies mit Meßverfahren, die auf der Ermittlung der Projektionsfläche

beruhen, jedoch nicht möglich. Die so gemessenen Verteilungen müssen als ein Spektrum von monodispersen Verteilungen aufgefaßt werden. Aufgrund der Überlagerungen der einzelnen monodispersen Verteilungen können diese nicht explizit berechnet werden. Damit ist es nicht möglich, eine exakte Anzahlverteilung der charakteristischen Teilchengröße anzugeben. Im folgenden werden die Auswirkungen der Teilchenform auf die Messung mit einem zweidimensionalen Partikelmerkmal (Projektionsfläche) in einer Simulationsrechnung untersucht.

Das Auswerteverfahren der Bildverarbeitung wurde auf simulierte, monodisperse Verteilungen von Quadern, dreiseitige Prismen bzw. kristallähnliche Prismen angewendet. Die Teilchenformen und Längenabmessungen entsprechen den experimentellen Beobachtungen, wobei die modifizierten, sechsseitigen Prismen recht gut mit der perfekten Kristallform von K_2SO_4 übereinstimmen. Die Simulationsrechnungen wurden jeweils mit einem Einzelteilchen durchgeführt, welches um die Raumachsen mit drei zufallsgenerierten Raumwinkeln verdreht wurde. Dabei wurden die Projektionsflächen der Simulationsteilchen analog zur Bildverarbeitung ausgewertet. Für ein Teilchen ergeben sich aufgrund der zufallsgenerierten Lage im Raum unterschiedliche Projektionsflächen. Es entsteht eine Verteilung der charakteristische Teilchengröße L . In Abbildung 4-15 und 4-16 sind die Anzahlverteilungen für jeweils 50000 Raumpositionen dargestellt. Die berechnete charakteristische Teilchengröße L aus der Bildverarbeitung nach Gleichung 4-10 wurde mit dem volumenäquivalenten Kugeldurchmesser d_K normiert.

Die monodispersen Verteilungen der Simulationsteilchen erfahren eine starke Aufweitung. Die Form der Verteilung ist durch ein ausgeprägtes Maximum gekennzeichnet. Im Falle der dreiseitigen Prismen verschiebt sich das Maximum mit zunehmender Teilchenlänge in Richtung größerer Werte L/d_K . Bei Quadern und modifizierten, sechsseitigen Prismen besitzt die Teilchenlänge einen geringeren Einfluß auf die Position des Verteilungsmaximums. Im Mittel befindet sich das Maximum bei $L/d_K = 1.2$. Diese theoretisch ermittelte

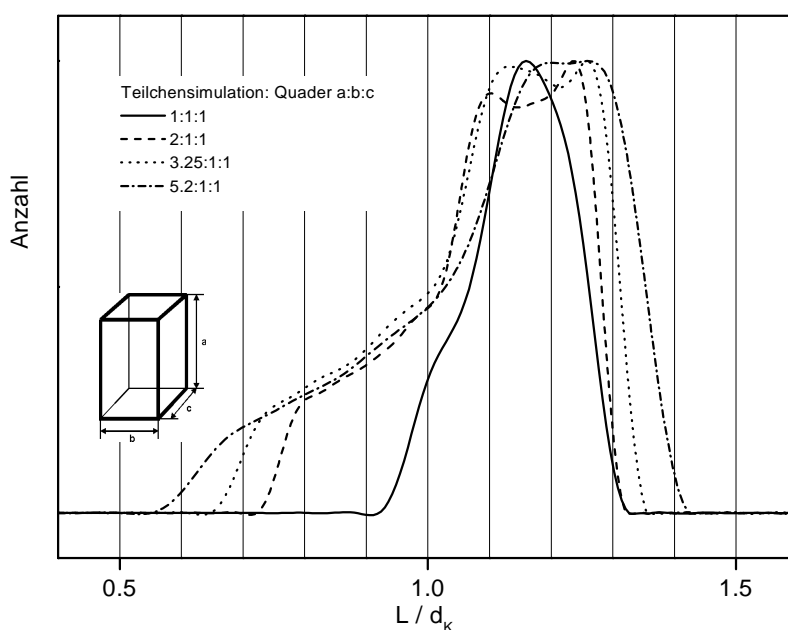


Abb. 4-15 Simulation der digitalen Bildverarbeitung: Quader

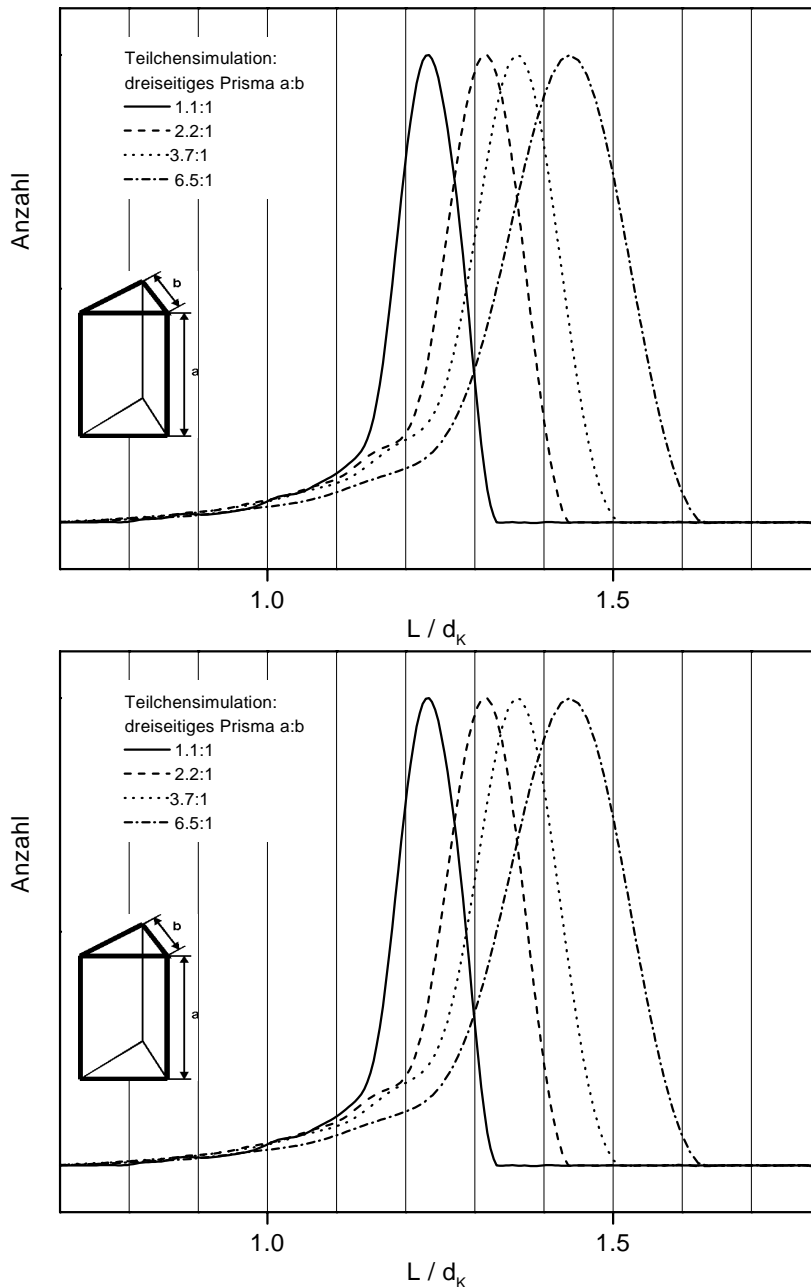


Abb. 4-16 Simulation der digitalen Bildverarbeitung: dreiseitiges Prisma und kristallähnlicher Körper

Verschiebung der wahren Anzahlverteilung wird zur Korrektur der Meßergebnisse benutzt.

Prinzipiell ist auch eine dreidimensionale Erfassung der Teilchen in Echtzeit denkbar. Gute Realisierungschancen hat aber zunächst eine parallele Erfassung von mehreren Projektionsflächen. Bei der Verwendung von drei senkrecht aufeinander stehenden Projektionsflächen erhalten Umhauer und Gutsch eine wesentlich schmalere Verteilung der charakteristischen Teilchengröße [Umh 96]. Mit einer experimentellen Anordnung von 3 Kameras und 3 Lichtquellen gelingt es den Autoren, die Standardabweichung der Verteilung im Durchschnitt auf ein Drittel zu reduzieren. Dies wurde sowohl für einfach geformte Einzelteilchen als auch für kompliziert geformte Agglomerate untersucht. Einen Übertrag-

barkeit auf Partikelhaufwerke gelingt, wenn die Zuordnung der Teilchen zu den drei Projektionsflächen zuverlässig realisiert werden kann.

4.3.3 Auswertung der Meßdaten

Durch die Verwendung zweier Linsensysteme wird der Meßbereich der Bildverarbeitung erweitert. Mit der Versuchsanordnung ist es möglich, je 350 Bilder mit den Auflösungen 12 bzw. 2,8 μm pro Pixel in einer Gesamtmeßzeit von 60 Sekunden aufzunehmen. Diese Meßzeit wird einem Zeitpunkt zugeordnet, wobei es aufgrund der relativ großen Zeitspanne der Meßzeit erforderlich ist, einen Mindestabstand zwischen zwei Messungen einzuhalten. Er wurde zwischen 5 und 10 Minuten gewählt. Für die Klassifizierung der charakteristischen Teilchengrößen in Größenklassen wird ein Längenintervall von 1 bzw. 5 μm gewählt, welches jeweils deutlich unterhalb der digitalen Auflösung liegt.

Mittels digitaler Bildverarbeitung wird aus dem Bildmaterial eines Zeitpunktes eine Anzahlverteilung pro Linsensystem erstellt. Die so gewonnenen Verteilungen werden anschließend zu einer Verteilung vereinigt. Pro Zeitpunkt werden im Meßbereich I etwa 5000 und im Meßbereich II durchschnittlich 20000 Teilchen gemessen. Abbildung 4-17 zeigt diese Vorgehensweise am Beispiel zweier Siebfraktionen. Dargestellt sind die per Bildverarbeitung erzielten Rohdaten, die Verteilungskurven der Meßbereiche n_I und n_{II} sowie die vereinigte, über den gesamten Meßbereich gültige Ergebniskurve n_{I+II} . Die Ver-

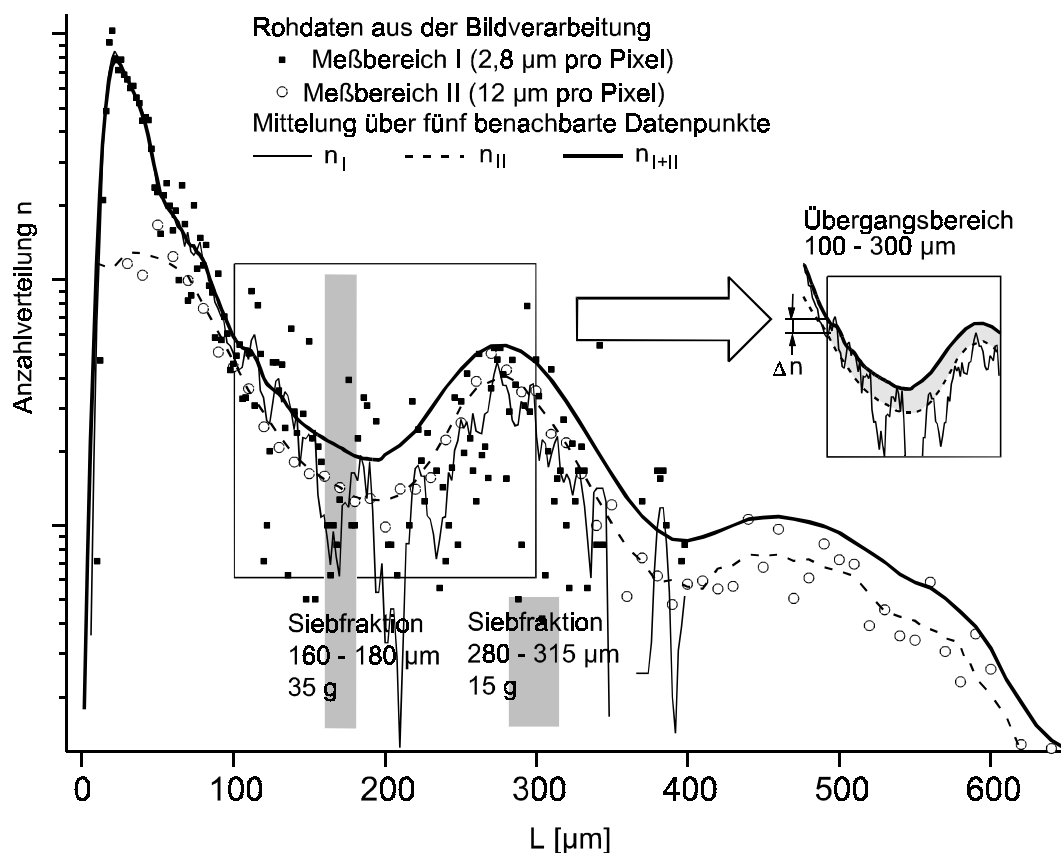


Abb. 4-17 Auswertung der Meßdaten: Verarbeitung der Rohdaten der Bildverarbeitung

teilungskurven der Meßbereiche werden zunächst durch Mittelung über fünf benachbarte Datenpunkte aus den Rohdaten gewonnen. Dabei wird ersichtlich, daß beide Meßbereiche die Verteilung mit sehr ähnlichen Kurvenverläufen beschreiben.

Der Bereich der Öffnungsweite der Siebböden - 160-180 μm bzw. 280-315 μm - sowie die Teilchenmenge der verwendeten Siebfraktionen sind als graue Flächen in die Abbildung eingetragen. Dabei wird der Unterschied zwischen Siebgröße und den Verteilungsmaxima der Bildverarbeitung deutlich. Ursache ist die Klassierung der Siebung nach der zweitgrößte Teilchenabmessung. Hingegen ist das Verhältnis der Maxima beider Siebfraktionen sehr ähnlich - 0.57 für die Siebanalyse bzw. 0.58 im Fall der Bildverarbeitung. Die Meßbereichsgrenzen werden für den Bereich II bei $L < 100 \mu\text{m}$ und für den Meßbereich I ab $L > 300 \mu\text{m}$ deutlich. Für die Bildung der Ergebniskurve $n_{\text{I+II}}$ werden die Meßbereiche I und II in einem Übergangsbereich zusammengeführt. Der Übergangsbereich wird zwischen 100-300 μm definiert, wobei für $L < 100 \mu\text{m}$ Meßbereich I und für $L > 300 \mu\text{m}$ Meßbereich II gilt. Im Übergangsbereich gilt der lineare Zusammenhang

$$n_{\text{I+II}}(L) = \alpha n_{\text{I}}(L) + (1 - \alpha) n_{\text{II}}(L) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{300 \mu\text{m} - L}{200 \mu\text{m}}. \quad (4-11)$$

Am Beginn des Übergangsbereiches bei $L = 100 \mu\text{m}$ werden die Verteilungskurven der Meßbereiche deckungsgleich übereinander geschoben. Es ergibt sich eine Korrektur für den Meßbereich II von Δn (siehe Abb. 4-17, grauer Bereich im Kasten rechts). Eine vertikale Verschiebung der Verteilungen ist bis zu diesem Zeitpunkt der Meßwertaufbereitung ohne weiteres möglich, da die Meßdaten noch nicht auf die Gesamtmenge der Teilchen in der Suspension normiert wurden.

Die Normierung der Verteilungskurve auf die Gesamtanzahl der Teilchen des Experimentes erfolgt mit Hilfe der Massenbilanz. Dabei wird die Ergebnisverteilung $n_{\text{I+II}}(L)$ zunächst in eine normierte Verteilung $*n(L)$ umgerechnet.

$$*n(L) = \frac{n_{\text{I+II}}(L)}{\int_0^{L_{\text{max}}} n_{\text{I+II}}(L) dL} \quad (4-12)$$

Die Anzahlverteilung $n(L)$ ergibt sich dann aus der normierten Verteilung $*n(L)$ und der Gesamtanzahl der Teilchen N , die sich im Kristallisator befinden.

$$n(L) = *n(L) N \quad (4-13)$$

Für die Berechnung der Gesamtanzahl der Kristalle werden das Moment m_3 der Verteilung $*n(L)$ sowie die Masse der kristallinen Phase M_K benötigt. m_3 repräsentiert das gesamte Teilchenvolumen der normierten Verteilung $*n(L)$.

$$m_3 = \int_0^{L_{\text{max}}} L^3 *n(L) dL \quad (4-14)$$

Die Masse der kristallinen Phase $M_K(t)$ läßt sich zu jedem Zeitpunkt aus dem Verlauf der Konzentration $x(t)$ berechnen (Gl. 2-21 rechts). Die Gesamtanzahl der Kristalle N erhält man aus einer Beziehung für das Gesamtvolumen der kristallinen Phase V_K . V_K setzt sich aus der Gesamtanzahl der Teilchen multipliziert mit m_3 zusammen, wobei $\pi/6$ der Formfaktor für Kugelvolumina ist.

$$V_K = \frac{M_K}{\rho_K} = N \frac{\pi}{6} m_3 \quad (4-15)$$

4.3.4 Fehlerbetrachtung

Zur Bewertung der Güte der digitalen Bildverarbeitung kann man die Genauigkeit der Messung und die Signifikanz der Stichprobe der Verteilung heranziehen. Eine Bewertung der einzelnen Schritte der Bildverarbeitung (z.B. Segmentierungsverfahren) wird nicht vorgenommen, da objektive Vergleichsgrößen fehlen. Die Auflösung eines Bildes läßt sich durch die Bildelemente (Pixel) pro Fläche und die Digitalisierungstiefe der Helligkeit pro Pixel charakterisieren. Für die Genauigkeit der Messung ist zunächst der Digitalisierungsfehler ausschlaggebend. Digitalisierung ist hier die Darstellung von Analogwerten (Helligkeit des Originalbildes) durch 8 Bit, welche infolge Rasterung einer zweidimensionalen Bildmatrix zugeordnet werden. Die interessierenden Objekte werden durch die Änderung der Grauwertintensität erkannt. Aus diesem Grund spielt die Analyse der Grauwerte benachbarter Pixel eine bedeutende Rolle.

Mit dem Abtasttheorem der digitalen Signalverarbeitung existiert ein Kriterium zur Bewertung der unteren Meßbereichsgrenze. Es besagt, daß ein Objekt nur dann richtig rekonstruiert werden kann, wenn es pro Wellenlänge mindestens zweimal abgetastet wird [Jäh 93, S. 41]. Das bedeutet, daß die Projektionsfläche eines Kristalls minimal aus 2 Pixel bestehen darf, um sicherzustellen, daß das kontinuierliche Bild aus den diskreten Werten rekonstruiert werden kann. Aus diesen Betrachtungen heraus wurde die untere Grenze des Meßbereiches mit 3 Pixeln (8.4 bzw. 36 μm) festgelegt. Der relative Fehler für die untere Grenze beträgt demnach 1 von 3 Pixel oder 33 %. Für eine charakteristische Teilchengröße von $L = 100 \mu\text{m}$ ergibt sich damit ein relativer Fehler von 3 bzw. 12 % (Meßbereich I bzw. II).

Zur Bewertung der Bildanalyse und des Aufstellens der Anzahlverteilung kann die statistische Aussagekraft der Stichprobe, d.h. die Signifikanz bezüglich der Grundgesamtheit des Kristallhaufwerkes, herangezogen werden. Ziel ist es, eine minimale Anzahl von Teilchen zu ermitteln, die notwendig ist, um eine statistisch fundierte Aussage über die Anzahlverteilung treffen zu können. Unter einem Signifikanztest wird die Prüfung einer statistischen Hypothese aufgrund einer Stichprobe zu einem bestimmten Signifikanzniveau α verstanden. Ein möglicher Signifikanztest ist der X-Test [Mül 73, S. 224ff].

Der X-Test ist ein von van der Waerden [Wae 53] entwickeltes nichtparametrisches Testverfahren. Das Verfahren dient zur Prüfung der Hypothese, daß eine erste Stichprobe vom Umfang n_1 und eine zweite Stichprobe vom Umfang n_2 aus ein und derselben Grundgesamtheit entstammen. Die Stichproben entstammen zwei Grundgesamtheiten, wobei an die Verteilungen Q_1 bzw. Q_2 der Grundgesamtheiten keine Voraussetzungen geknüpft werden. Deshalb ist es ohne weitere Annahmen möglich, die experimentell ermittelten Anzahlver-

teilungen dieser statistischen Beurteilung zu unterziehen. Die Prüfung der Hypothese erfolgt mittels der Testgrößen

$$X = \sum_{i=1}^{n_1} \psi\left(\frac{r(x_i)}{n_1+n_2+1}\right) \text{ bzw.}$$

$$Y = \sum_{j=1}^{n_2} \psi\left(\frac{r(y_j)}{n_1+n_2+1}\right). \quad (4-16)$$

$r(x_i)$ bzw. $r(y_j)$ bezeichnet die Rangzahl des Stichprobenwertes x_i ($i=1, \dots, n_1$) bzw. y_j ($j=1, \dots, n_2$), die sich durch Numerierung der geordneten Werte der zwei Stichproben von 1 bis $n_1 + n_2$ ergibt. ψ ist die Umkehrfunktion der Normalverteilung. Beim zweiseitigen X-Test mit dem Signifikanzniveau α wird die Hypothese $Q_1 = Q_2$ gegen die Alternativhypothese $Q_1 \neq Q_2$ geprüft. Die Hypothese wird abgelehnt falls

$$\max(X, Y) > X_{n_1, n_2; \alpha}. \quad (4-17)$$

Die Berechnung des kritischen Wertes $X_{n_1, n_2; \alpha}$ erfolgt nach einer asymptotischen Abschätzung nach Kayser [Kay 72]:

$$X_{n_1, n_2; \alpha} \approx \lambda_{1-\alpha} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n-1}} Q_n \text{ mit} \quad (4-18)$$

$$Q_n \approx 1 - \frac{1}{n} \left\{ \psi^2\left(\frac{n}{n+1}\right) + 3 - \frac{4}{\psi^2\left(\frac{n}{n+1}\right)} \right\} \quad (4-19)$$

(λ_q bezeichnet das Quantil der Normalverteilung der Ordnung q .) Die Angaben gelten für ein großes $n = n_1 + n_2$.

Für die Anwendung des X-Testes ist es erforderlich, zwei unabhängige Stichproben einer Messung zu bestimmen, um dann zu testen, ob diese einer Grundgesamtheit entstammen. Die unabhängigen Stichproben werden durch die Zuordnung der Resultate der Bildverarbeitung jedes zweiten Bildes erstellt. Mit einem gewählten Signifikanzniveau $\alpha = 0.95$ kann die Hypothese für alle Experimente bestätigt werden. So ergeben sich beispielsweise für die in Abbildung 4-17 dargestellten Verteilungen mit $\alpha = 0.95$ für die Ungleichung 4-17:

Meßbereich I mit $8,4 \mu\text{m} \leq L \leq 300 \mu\text{m}$: $\max(-0.58, 0.58) < 12.5$

Meßbereich II mit $100 \mu\text{m} \leq L \leq 600 \mu\text{m}$: $\max(-8.6, 8.6) < 21.7$

Das bedeutet, daß die Stichprobe aufgrund der Menge der Teilchen sowie der gemessenen Verteilung hinreichend aussagekräftig für die gesamte Suspension ist.

5 Ergebnisse

Zur Untersuchung des im Abschnitt 3.1 vorgestellten erweiterten CCG-Modells wurde die Entwicklung von Korngrößenverteilungen in diskontinuierlichen Kristallisationsexperimenten untersucht. Anhand dieser Verteilungen können der Verlauf der Entwicklung der Korngrößenverteilung mit dem Modell simuliert und die kinetischen Parameter ermittelt werden.

5.1 Experimentelle Ergebnisse

In den durchgeführten diskontinuierlichen Kristallisationsexperimenten wurden der Verlauf der Suspensionstemperatur und der Dichte der feststofffreien Lösung sowie die Entwicklung der Anzahlverteilung der Kristalle gemessen. Der hierbei verwendete apparative Aufbau sowie die Versuchsdurchführung sind im Abschnitt 4.2 beschrieben. In Tabelle 5-1 sind die wesentlichen experimentellen Randbedingungen zusammengefaßt.

Tab. 5-1 Experimentelle Randbedingungen (siehe auch Abb. 4-6)

| | |
|----------------------------------|---|
| Hydrodynamische Bedingungen | Rührer: dreiflügliger Propellerrührer Rührerdrehzahl: 800 U min^{-1} Einbauten: Leitrohr mit 4 Strombrechern |
| Experimenteller Parameterbereich | Temperatur: $T = 78 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$ Übersättigung: $s = 0 - 0.06$ Suspensionsdichte: $\varphi_S = 12 - 70 \text{ kg m}^{-3}$ |

Die Meßergebnisse sind im Anhang A4 in den Abbildungen A-7 bis A-12 zusammengefaßt. Die Abbildungen zeigen die Entwicklung der Anzahlverteilungen für die in Tabelle 4-2 aufgeführten Experimente. Den experimentell ermittelten Verteilungen sind die Simulationsergebnisse gegenübergestellt. Die Ordinate ist geteilt dargestellt, um mehrere Kurven günstig miteinander vergleichen zu können. Außerdem sind die Anfangsverteilungen der Kristallisationsexperimente jeweils mehrmals eingetragen, um die zeitliche Entwicklung der Korngrößenverteilung besser verfolgen zu können.

Nach Versuchsende wurde die Masse des getrockneten Kristallisates bestimmt. Ein Vergleich mit der auf der Basis der Konzentrationsmessung berechneten Kristallmasse ergab eine durchschnittliche Abweichung von 10 %.

Durch die Wahl der Masse sowie der Fraktionsbreite der Impfkristalle ist die anfängliche Anzahlverteilung durch lokale Maxima und Minima gekennzeichnet (siehe auch Abb. 4-11). Die zeitliche Änderung der Verteilung wird durch das Verfolgen der Maxima besonders deutlich. Im Laufe eines Experimentes bewegen sich die Extremwerte der Verteilung in Richtung größerer Teilchenabmessungen. Gleichzeitig weiten sich die lokalen Maxima auf und flachen ab, bis sie nicht mehr zu identifizieren sind. Um diese verlorenen

Informationsquellen zu ersetzen, erfolgt nach der Hälfte der Versuchszeit in den Experimenten #1 und #2 eine erneute Impfkristallzugabe.

Die Maxima der verschiedenen Impfkristallfraktionen bleiben unterschiedlich lange identifizierbar. Besonders gut gelingt dies bei der mittleren Fraktion, da diese besonders schmal ist. Hingegen verflacht die größte Fraktion relativ schnell. Die kleinste Fraktion - 71 - 80 μm - wird schon bei der ersten Messung nach 20 min vom linken Rand der Verteilung eingeholt (Experiment #4, Abb. A-10) und ist im folgenden nur noch durch ihre rechte Flanke zu erkennen. Für die folgenden Zeiten, 40 und 60 min, sinkt dieser Bereich außergewöhnlich stark ab. Dieser Effekt kann nicht mit einer weiteren Aufweitung oder Verschiebung der ursprünglichen Impfkristallverteilung erklärt werden. Im Fall der zeitweiligen Untersättigung (Experiment #5, $t = 80$ min, Abb. A-12) ist eine Stagnation bzw. eine leichte Rückwärtsbewegung des lokalen Maximums zu beobachten.

Der linke Rand der Verteilung repräsentiert die unmittelbar durch Keimbildung entstandenen Partikel, überlagert mit der Information der Impfkristallverteilung. Hier wird die im Abschnitt 4.3.4 diskutierte untere Grenze des Meßbereiches wirksam. Aufgrund dieser Einschränkungen sind die Anzahl der sich bildenden Keime und deren Wachstumsverhalten nicht direkt aus den Verteilungen ablesbar.

Neben den hier vorgestellten Versuchen wurden auch Experimente mit einer höheren bzw. niedrigeren Drehzahl des Rührers, 1000 bzw. 600 U min^{-1} , durchgeführt. Diese Versuche dienen hauptsächlich zur Überprüfung der Richtigkeit der Messung der Anzahlverteilung. Für die Messung der Anzahlverteilung ist die Probenahme von größter Bedeutung (siehe Abschnitt 4.2.2). In Abhängigkeit von den Strömungsverhältnissen kann es in verschiedenen Zonen des Kristallisators zu einer Ansammlung von Partikeln einer bestimmten Größe kommen. Diese Abweichungen von der Gleichverteilung der Partikel führen auch bei einer isokinetischen Probenahme zu einer Verfälschung der Meßergebnisse. Mit variierender Rührerdrehzahl sollte sich dieser Effekt, falls er wesentlichen Einfluß auf das Meßergebnis hat, ebenfalls verändern. Dies konnte jedoch nicht gemessen werden. Eine Ungleichverteilung der Partikel infolge ungünstiger hydrodynamischer Bedingungen kann aufgrund dieser Vorgehensweise ausgeschlossen werden.

5.2 Simulation der zweidimensionalen Anzahlverteilung

Die allgemeine Darstellung des Modells zur Beschreibung der Entwicklung der Anzahlverteilung ist mit Gleichung 3-27 gegeben. Abbildung 5-1 zeigt die daraus abgeleitete Struktur, welche sowohl die mikroskopische Ebene der Kristallisationskinetik als auch die statistische Betrachtungsweise der Populationsbilanz umfaßt. Dargestellt ist der funktionale Zusammenhang zwischen den unabhängigen Variablen (T , T^0 bzw. L , G und t) und den Modellparametern \tilde{p} (K_B , m , j , K_{GH} , m , E_G und b in den Gl. 2-4, 3-14 sowie 3-9). Abhängige Variable ist die Anzahlverteilung $n(x, n_{I+II})$ (Gl. 4-13). Aufgrund des gemessenen Verlaufs von Übersättigung und Temperatur in Verbindung mit den nichtlinearen Ansätzen der kinetischen Gleichungen muß das Gleichungssystem numerisch gelöst werden.

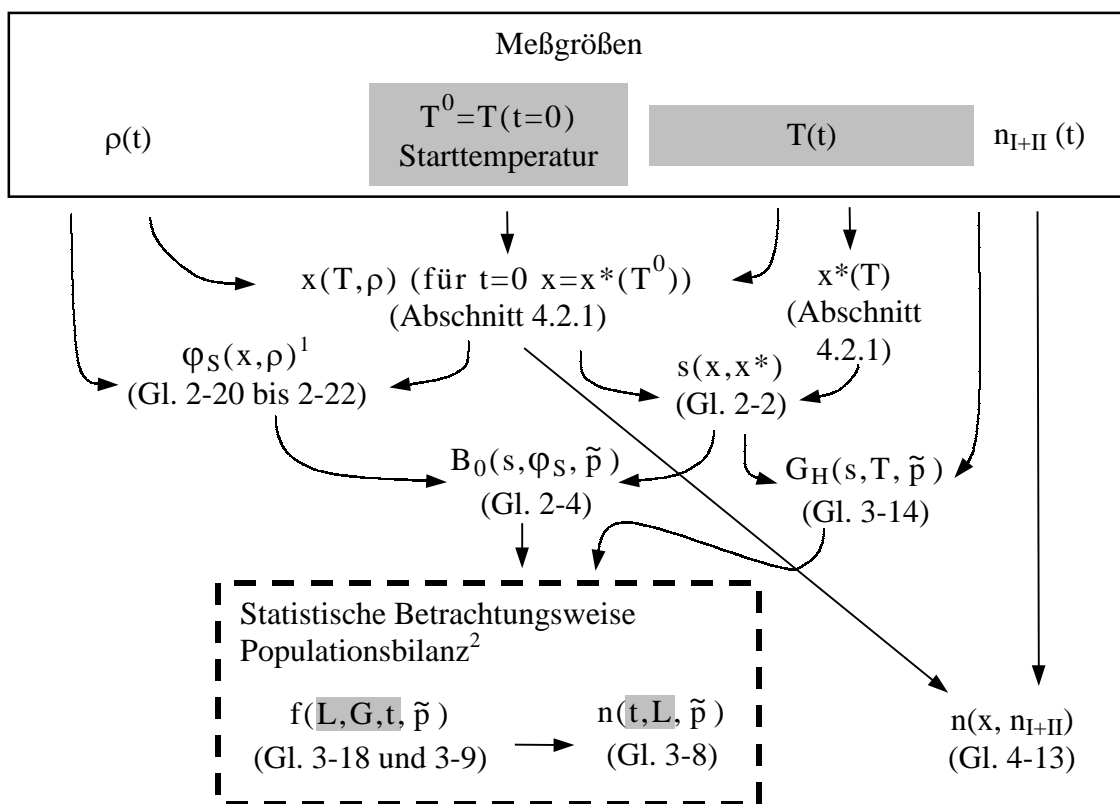


Abb. 5-1 Darstellung des funktionalen Zusammenhanges zwischen den unabhängigen Variablen \blacksquare den Modellparametern \tilde{p} sowie der abhängigen Variablen $n(x, n_{I+II})$ (vgl. Abschnitt 3.2.2)

¹ Berücksichtigung der Masse der Impfkristalle bei $t=0$

² Berücksichtigung der Anzahlverteilung der Impfkristalle bei $t=0$

5.2.1 Numerische Lösung der erweiterten Populationsbilanz

Analog zur analytischen Behandlung der Populationsbilanz im Anhang A1 müssen zur numerischen Lösung der Gleichung 3-18 Randbedingungen sowie eine Anfangsbedingung festgelegt werden. Impfkristalle und Keimkristalle unterscheiden sich hinsichtlich der Anfangsbedingung. Aufgrund der Form der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit gilt an den Rändern der Verteilung $f(L, G = 0, t) = 0$ und $f(L, G = \infty, t) = 0$. Da im Modell nur Kri-

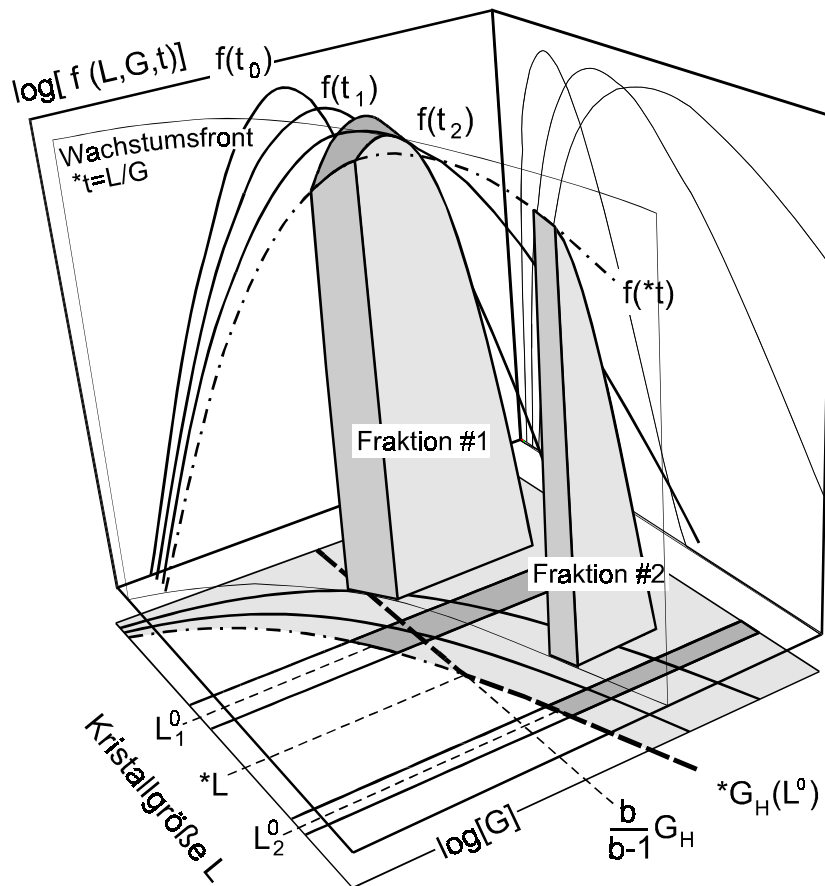


Abb. 5-2 Anfangsbedingung für die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit von Impfkristallen: Schematische Darstellung für $b > 1$

stalle mit $L > 0$ betrachtet werden, gilt außerdem $f(L = 0, G, t) = 0$. Zu Beginn eines Experimentes liegt eine gesättigte Lösung vor, so daß weder Keimbildung noch Kristallwachstum stattfinden. Im Fall der Keimkristalle gilt $f(L, G, t = 0) = 0$. Hingegen ist die Anfangsbedingung der Impfkristalle durch deren Anfangsverteilung gegeben.

Anfangsbedingung für Impfkristalle

Für die Formulierung der Anfangsbedingung der Impfkristalle ist es notwendig, deren anfängliche Wachstumsgeschwindigkeitsverteilung zu kennen. Für die folgenden Betrachtungen wird vorausgesetzt, daß die Impfkristalle aus diskontinuierlichen Kristallisationsexperimenten mit einer einheitlichen Versuchsdauer $*t$ stammen. Es wird weiterhin angenommen, daß Temperatur und Übersättigung während dieser Versuche konstant bleiben. Damit ist auch die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle konstant. Unter diesen Bedingungen werden permanent Kristallpopulationen gebildet. Die dabei entstehende zweidimensionale Anzahlverteilung f wird durch Gl. 3-19 beschrieben.

Abbildung 5-2 zeigt schematisch einen Ausschnitt dieser Lösung (vgl. auch Abb. A-2). Der Funktionskörper $f(L, G, t)$ zeichnet sich durch eine charakteristische Wachstumsfront $*t = L/G$ aus, welche aufgrund der logarithmischen Teilung in G gewölbt erscheint. Die Anzahlverteilungsdichte f ist als Funktion der Teilcheneigenschaften Kristallgröße L und Wachstumsgeschwindigkeit G (logarithmische Teilung) aufgetragen. Zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ liegt die Anzahlverteilung f zunächst als Geschwindigkeitsverteilung der Kristallkeime bei

$L = L_N$ vor. Mit einsetzendem Wachstum dreht sich die Funktion der Anzahldichte f in den L - G - f Raum hinein. Die Wachstumsfront der Anzahlverteilungsdichte f ist für die Zeitpunkte t_1 , t_2 und $*t$ dargestellt.

Eingetragen sind weiterhin die Verteilungsdichten von zwei Siebfraktionen #1 und #2 mit den mittleren Kristallgrößen L_1^0 und L_2^0 zum Zeitpunkt $*t$. Die Verteilungsdichten der Siebfraktionen schneiden die Anzahlverteilungsdichte f . Aufgrund des geringen Wachstums von Teilchen mit kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten findet man in den Siebfraktionen vorrangig schnellwachsende Teilchen wieder. Die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit $*G_H$ in den Impfkristallfraktionen wird durch das Maximum der Anzahlverteilungsdichte f oder durch die Wachstumsfront $*t = L/G$ bestimmt. Ist eine der Impfkristallfraktionen größer als $*L$, so ist die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit $*G_H$ gleich der minimalen Wachstumsgeschwindigkeit dieser Fraktion (vgl. Abb. 5-1, Fraktion #2). Für eine Impfkristallfraktionen kleiner als $*L$ gilt das Maximum der Anzahlverteilungsdichte. Mit $df/dG = 0$ erhält man für die Wachstumsgeschwindigkeit beim Maximum der Funktion f

$$*G_H = \frac{b G_H}{b-1} \text{ für } b > 1 \text{ und } L < *L. \quad (5-1)$$

Für $b < 1$ wird die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H von der Wachstumsfront $t^* = L/G$ bestimmt. Für die minimale und gleichzeitig häufigste Wachstumsgeschwindigkeit einer Fraktion L^0 mit $L^0 > *L$ gilt aufgrund der Ebenengleichung $*G_H = L^0/*t$.

Bezogen auf Impfkristallfraktionen charakterisiert dieser lineare Zusammenhang die Vorgeschichte einer Kristallpopulation und gilt für alle Fraktionen, die unter gleichen experimentellen Bedingungen entstanden sind. Aufgrund der Proportionalität der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit der Impfkristallfraktionen zur Teilchengröße L^0 wird eine neue Formulierung für die Geschwindigkeitskonstante $K_{LG_H}(L^0)$ eingeführt:

$$K_{G_H}(L^0) = \begin{cases} K_{LG_H} L^0 & \text{für } L^0 > *L \text{ oder } b < 1 \\ \frac{b-1}{b} K_{0G_H} & \text{für } L^0 < *L \text{ und } b > 1 \end{cases} \quad (5-2)$$

L^0 ist neben L und G eine weitere individuelle Eigenschaft der Kristalle, die aber während des Kristallisationsprozesses unverändert bleibt. Der Parameter K_{LG_H} ist eine Eigenschaft der verwendeten Impfkristalle und kein universeller Parameter.

Diskretisierung

Zur Lösung des Populationsbilanz wird ein numerisches Charakteristikenverfahren verwendet. Dabei werden eine Anzahl von Simulationsteilchen definiert, die die Eigenschaften L^0 , L , G sowie f besitzen. Diese Simulationsteilchen repräsentieren eine lokale Verteilung von Impf- oder Keimkristallen im L - G -Raster. Sie werden in den Bilanzraum L - G - f entsprechend ihrem Wert f und dem Zeitpunkt ihres Auftretens eingesetzt. Die Simulationsteilchen entwickeln sich in Abhängigkeit der kinetischen Daten auf den Lösungen der Populationsbilanz, den Charakteristiken. Die Vorgehensweise ist ähnlich dem „Fraction

Trajectory Concept“ von Heffels und de Jong [Hef 91]. Im Unterschied zum hier diskutierten Modellansatz wird dort jedoch die Änderung der Verteilungsdichte infolge der Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit nicht berücksichtigt.

Die zeitlichen Verläufe von häufigster Wachstumsgeschwindigkeit und Keimbildung (Gl. 3-14 und 2-4) sind durch die aktuellen Werte von Übersättigung und Temperatur festgelegt. Für ein Zeitintervall Δt kann man eine mittlere Keimbildungsrate bestimmen. Entsprechend dieser Keimbildungsrate und der Randverteilung $*f_0$ (Abschnitt 3.1.2) werden neue Simulationsteilchen generiert und in das L-G-Raster eingeordnet. Der Verlauf der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit $G_H(t)$ wird in dem betrachteten Zeitintervall Δt linearisiert, so daß

$$A_H = \frac{G_H^{t+\Delta t} - G_H^t}{\Delta t} = \text{const} \quad (5-3)$$

gilt. Im Anhang A1.2 ist die Lösung der Populationsbilanz für diesen Fall angegeben. Die Entwicklung der Verteilung erfolgt in dem betrachteten Intervall entlang der Charakteristiken ζ und η (Gl. A-17). Für die Wachstumsgeschwindigkeit G eines Simulationsteilchens ergibt sich entsprechend Gleichung A-15

$$G^{t+\Delta t} = G^t + \frac{A_H G^t}{G_H^t} \Delta t, \quad (5-4)$$

für L (Gl. A-16)

$$L^{t+\Delta t} = L^t + G^t \Delta t + \frac{A_H G^t}{2 G_H^t} \Delta t^2 \quad (5-5)$$

und für f (Gl. A-27)

$$f^{t+\Delta t} = f^t \frac{G^t}{G^{t+\Delta t}}. \quad (5-6)$$

Die Zuordnung in das L-G-Raster erfolgt nach einem Schema, welches in Abb. 5-3 illustriert ist. Der Wert f eines Simulationsteilchens wird entsprechend der belegten L-log(G)-Fläche auf das Raster aufgeteilt.

Abbildung 5-4 zeigt die Lösung der erweiterten Populationsbilanz anhand einer Beispielveilung. Betrachtet wird die Entwicklung eines Kristallhaufwerkes, bestehend aus einer Keim- sowie einer gleichverteilten Impfkristallpopulation, wobei keine weitere Keimbildung stattfindet. Der abschnittsweise lineare Verlauf der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit $G_H(t) = G_H^0 + A_H t$ ist im Bild oben links dargestellt. Hierbei wird G_H mit den Parametern $G_H^0 = 10^{-9}$ m/s sowie $A_H = 10^{-12}$ m s⁻² ($t \leq 20$ min) bzw. $A_H = -2 \cdot 10^{-12}$ m s⁻² ($t > 20$ min) modelliert. Das Bild oben rechts zeigt den zeitlichen Verlauf der Anzahlverteilung $n(L)$ bei Verwendung eines Berechnungsgitters von 200x200 Elementen. Im ersten Abschnitt weiten sich die Anzahlverteilungen beider Fraktionen aufgrund der Vielzahl der extrem langsam wachsenden Kristalle asymmetrisch auf. Die Verteilung der Impfkristalle

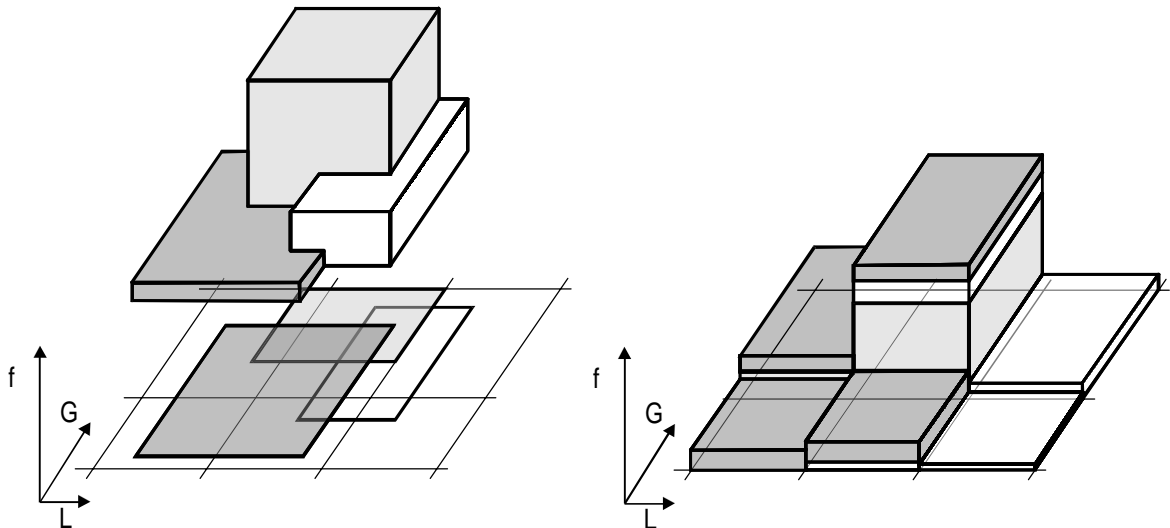


Abb. 5-3 Numerische Lösung der erweiterten Populationsbilanz: Einordnung der Simulationsteilchen in das L - $\log(G)$ -Raster der Anzahlverteilung $f(L,G)$.

verschiebt sich in Richtung größerer Kristalldurchmesser und wächst aufgrund der Wachstumsänderungsgeschwindigkeit zwischen 10 und 20 min deutlich schneller als in den ersten 10 Minuten. Hingegen erfolgt im zweiten Abschnitt eine Verlangsamung des Wachstums. Die Entwicklung der dazugehörigen Anzahlverteilungsdichte $f(L,G)$ wird in den unteren Bildern gezeigt. Die Koordinaten L und G der Elemente entsprechen den Eigenschaften der verwendeten Simulationsteilchen.

Die Anfangsverteilung der Keimkristalle wird durch $\delta(L)$ und $\psi(G)$ (Gl. 3-9), normiert mit der Anzahl der Keimkristalle, bestimmt. Die Startverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit der Impfkristalle ergibt sich aus den Betrachtungen im letzten Abschnitt (Gl. 5-2), normiert mit der Anzahl der Impfkristalle. Für die Festlegung der Grenzen des L - G -Rasters wird eine minimale Verteilungsdichte f_{MIN} definiert. Simulationsteilchen werden nur dann generiert, wenn die Verteilungsdichte größer als f_{MIN} ist. Im weiteren Verlauf der Simulation verschieben sich die Grenzen des L - G -Rasters entsprechend der Lage der berechneten Verteilung. Um den großen Wertebereichen der Verteilungsdichten n und f Rechnung zu tragen, werden diese logarithmisch dargestellt. Für die Wachstumsgeschwindigkeit wurde ebenfalls eine logarithmische Einteilung des numerischen Lösungsgitters gewählt. Diese Gitterteilung macht es erforderlich, den Bereich von $G \leq 0$ gesondert zu behandeln, da hier der Logarithmus von G nicht definiert ist. Aus diesem Grund wird eine minimale Wachstumsgeschwindigkeit G_{MIN} eingeführt. Liegt eine häufigste Wachstumsgeschwindigkeit $G_{\text{H}} < G_{\text{MIN}}$ vor, so erfolgt keine Berechnung und Wachstum sowie Keimbildung stagnieren. In der Stagnationsphase werden die Teilchen einer Nicht-Wachstumsklasse zugeordnet, behalten aber ihre Eigenschaften f , L und L^0 sowie die zuletzt zugeordnete Wachstumsgeschwindigkeit G . Im Fall der Untersättigung gilt für die einsetzende Auflösungsgeschwindigkeit $|G| > G_{\text{MIN}}$. Alle Simulationsteilchen besitzen die gleiche Auflösungsgeschwindigkeit G (Gl. 2-14).

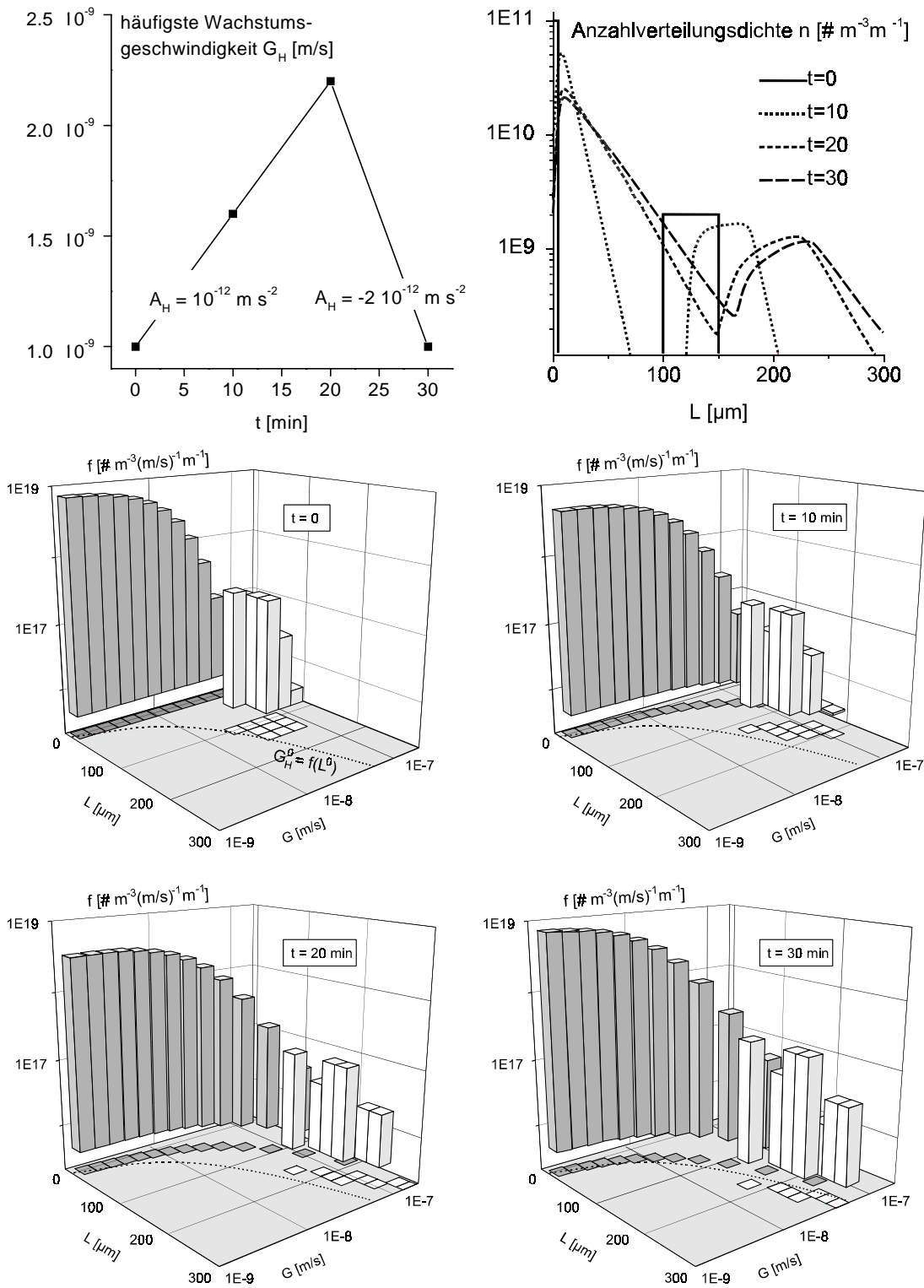


Abb. 5-4 Beispielverteilung III: Darstellung des Wachstums von 10^6 Keimkristallen ($L_N = 10^{-8}$ m) und 10^5 Impfkristallen (Teilchengröße zwischen 100 und 150 μm) für die Zeitpunkte 0, 10, 20 und 30 min. Die Berechnung erfolgt mit den Parametern $b = 0.1$, $K_{LG_H} = 100 \text{ m}^{-1} \text{ m/s}$ und $K_{0G_H} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$. Die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Versuchszeit $G_H(t) = G_H^0 + A_H t$ (oben links)

Fehlerbetrachtung

Der Fehler der numerischen Berechnung wird durch die Wahl des Zeitschrittes Δt sowie der Gitterweite ΔL und ΔG bestimmt. Große Schrittweiten ermöglichen kurze Rechenzeiten, führen aber zu starken Abweichungen von der wahren Verteilung. Ziel der Fehlerbetrachtung ist es, einen Zusammenhang zwischen der Wahl der Schrittweiten und deren Auswirkungen auf den Diskretisierungsfehler anzugeben. Zur Ermittlung des Diskretisierungsfehlers der Kristallgröße bei einem vorgegebenen Zeitschritt Δt wird die Kristallgröße L in eine Taylorreihe entwickelt [Bro 89, S. 269].

$$L(t + \Delta t) = L^t + \frac{dL}{dt} \frac{\Delta t}{1!} + \frac{d^2 L}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \dots + \frac{d^n L}{dt^n} \frac{\Delta t^n}{n!} + R_n \quad (5-7)$$

$$\text{mit } R_n = \frac{d^{n+1} L}{dt^{n+1}} \bigg|_{t=\tau} \frac{\Delta t^{n+1}}{(n+1)!}; \quad t < \tau < t + \Delta t \quad (5-8)$$

Ersetzt man $L(t+\Delta t)$ durch eine Reihenentwicklung zweiten Grades, so ist der entstehende Fehler durch ein Restglied zweiter Ordnung R_2 gegeben. Verwendet man nun die rechte Seite der Gleichung 5-5 zur Berechnung von $L^{t+\Delta t}$, so erhält man für den Diskretisierungsfehler der Kristallgröße

$$\Delta L_{\text{ERR}} \leq L(t + \Delta t) - L^{t+\Delta t} = R_2 = \frac{\Delta t^3}{3} \max_{t < \tau < t + \Delta t} \frac{d^3 L}{dt^3} \bigg|_{t=\tau}. \quad (5-9)$$

Für die Berechnung des Diskretisierungsfehlers der Wachstumsgeschwindigkeit (Gl. 5-4) wird eine analoge Vorgehensweise mit einer Reihenentwicklung ersten Grades gewählt. Man erhält ΔG_{ERR} .

$$\Delta G_{\text{ERR}} \leq \frac{\Delta t^2}{2} \max_{t < \tau < t + \Delta t} \frac{d^2 G}{dt^2} \bigg|_{t=\tau} \quad (5-10)$$

Die Ableitungen in den Gleichungen 5-9 und 5-10 entsprechen der zeitlichen Änderung der Wachstumsänderungsgeschwindigkeit dA/dt , welche aus zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten für jedes Simulationsteilchen berechnet werden kann. Mit Hilfe der Gleichungen 5-9 und 5-10 können die Diskretisierungsfehler ΔL_{ERR} und ΔG_{ERR} bestimmt werden. Werden nun die Rastereinteilungen in L und G kleiner als die berechneten Diskretisierungsfehler gewählt, so bestimmt allein die Wahl des Zeitschrittes Δt die Größenordnung des Fehlers einer Berechnung. Bei der numerischen Umsetzung des Algorithmus erfolgt die Wahl des Zeitschrittes Δt so, daß die maximalen Fehler ΔL_{ERR} und ΔG_{ERR} kleiner oder gleich der Rastereinteilung in L und G sind. Diese Vorgehensweise führt bei einem großen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit (beispielsweise ein Übersättigungssprung) zur Wahl sehr kleiner Zeitintervalle (bis zu $\Delta t = 1$ s).

Zur Bewertung der Güte der Lösung wurde die logarithmische absolute Fehlerquadratsumme (Gl. 3-30), d.h. der Vergleich der numerischen Lösung mit den experimentellen Daten, herangezogen. Die Berechnung der numerischen Lösung wurde mit 80 Gitterele-

menten in L bzw. 120 in G durchgeführt. Eine weitere Verfeinerung des Lösungsrasters bewirkte keine signifikante Veränderung der Fehlerquadratsumme.

5.2.2 Anpassung der Modellparameter

Die Anpassung der Modellparameter erfolgt auf der Grundlage der numerischen Lösung der erweiterten Anzahlbilanz. Mit einem vorgegebenen Parametersatz wird die Lösung der Anzahlbilanz sowie ein geeignetes Kriterium für die Güte der Parameterschätzung berechnet. Durch den Einsatz eines Optimierungsverfahrens wird das Gütekriterium minimiert und ein optimaler Parametersatz bestimmt. Die numerische Umsetzung ist im Programmablaufplan im Anhang A3.2 skizziert. Die Anpassung der Modellparameter erfolgt an die Experimente #1 bis #3 in Tabelle 4-2 im Abschnitt 4.2.2 und läßt sich in zwei Schritte unterteilen. Im ersten Schritt wird die Wachstumsgeschwindigkeit direkt aus den lokalen Maxima der Anzahlverteilungen ermittelt. Im zweiten Schritt folgt die Anpassung aller Modellparameter, wobei die im ersten Schritt erhaltenen Parameter als Startwerte verwendet werden.

Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit aus lokalen Maxima

Aufgrund der Gestaltung der Versuchsführung sind die experimentellen Anzahlverteilungen durch lokale Extremwerte gekennzeichnet. Anhand der zeitlichen Verschiebung dieser Extremwerte wird eine Wachstumsgeschwindigkeit ermittelt. Die Maxima der experimentellen Anzahlverteilung repräsentieren eine häufigste Kristallgröße der ursprünglichen Impfkristallfraktion. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen dieser Größenklasse liegt monomodal verteilt vor, so daß man aus der zeitlichen Verschiebung des Maximums der Verteilung auf die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H für diese Kristallgröße schließen kann. Für den Zeitpunkt der Bildung des Differenzenquotienten der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit gelten für Temperatur und Übersättigung gemittelte Werte.

Die Bestimmung der Maxima wird mit einer Hilfsfunktion $n_x(L)$ durchgeführt.

$$n_x(L) = \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(L - L_{MAX})^2 + w^2} \quad (5-11)$$

Zur Charakterisierung einer experimentellen Anzahlverteilung wird jedem lokalen Maximum eine solche Hilfsfunktion zugewiesen. Die Summe dieser Hilfsfunktionen wird über die Parameter Fläche A, Breite w und Position des Maximums L_{MAX} einer jeden Hilfsfunktion an die experimentelle Anzahlverteilung angepaßt. In Abbildung 5-5 sind die Maxima für eine experimentelle Anzahlverteilung (Experimente #3, $t = 30$ min) angegeben. Die einzelnen Hilfsfunktionen $n_x(L)$ dienen dabei lediglich zum Auffinden des Maximums. Sie sind nicht mit der Verteilung einer wachsenden Impfkristallfraktion identisch oder auf diese übertragbar.

Aufgrund der einheitlichen Vorgehensweise bei der Auffindung der Maxima gelingt es, einen hohen Grad an Sicherheit und Vergleichbarkeit der Schätzergebnisse für die Wachstumsgeschwindigkeit zu erzielen. Diese experimentell ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten werden mit der Übersättigung, der Temperatur und der anfänglichen

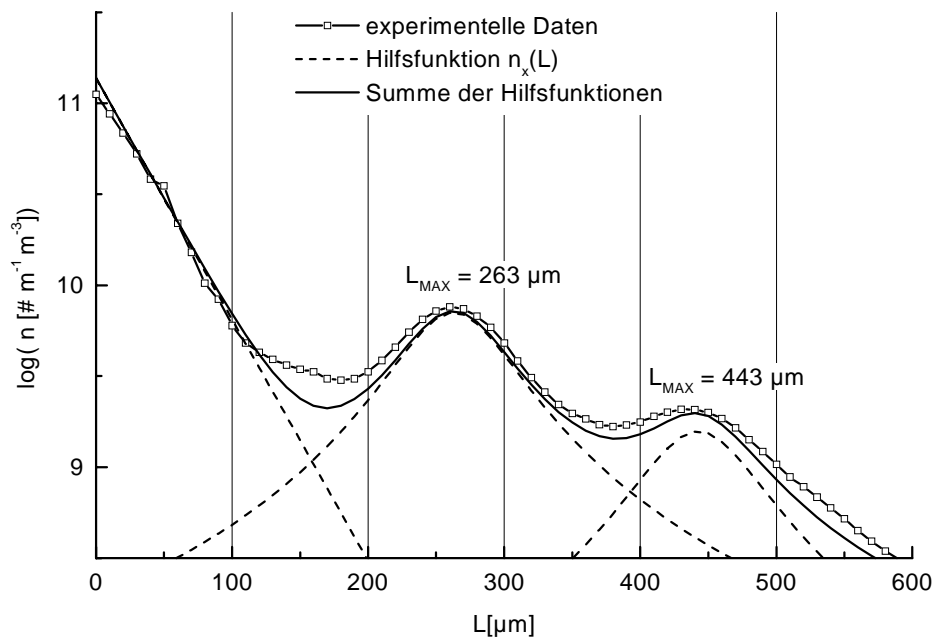


Abb. 5-5 Bestimmung der Position der lokalen Maxima einer experimentellen Anzahlverteilung mittels Hilfsfunktionen

Teilchengröße L^0 entsprechend dem kinetischen Ansatz für die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H verknüpft (Gl. 3-14 und 5-2). Dabei werden die Parameter K_{LGH} , m und E_G an die Daten der Experimente #1 bis #3 angepaßt.

Die Parameteranpassung erfolgt mit einem gradientenbehafteten Optimierungsverfahren, da die Berechnung der Gradienten aus der Modellfunktion ohne weiteres möglich ist. Die so ermittelten Werte für die Parameter K_{LGH} , m und E_G sind Startwerte der nachfolgenden Optimierung. Die Bewertung der Güte der Anpassung erfolgt über die Berechnung der Vertrauensintervalle der Parameter für eine Vertrauenswahrscheinlichkeit von 90 %. Die Vertrauensintervalle betragen für $K_{LGH} \pm 105$ 1/m m/s, für $m \pm 0.22$ und für $E_G \pm 3250$ J/mol. Insbesondere die Werte der Parameter m und E_G stellen günstige Startwerte für den zweiten Optimierungsschritt dar.

In der Darstellung Abbildung 5-6 ist die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante K_{GH} als Funktion der Teilchengröße der Impfkristallfraktionen aufgetragen (Gl. 5-2). Die Wachstumsgeschwindigkeiten der Maxima der unterschiedlichen Impfkristallfraktionen - L^0 bewegt sich zwischen 88 und 390 μm - sind für die betrachteten Experimente dargestellt. Obwohl die Streuung der Daten erwartungsgemäß groß ist, kann man einen linearen Zusammenhang $K_{GH} = K_{LGH} L^0$ bestimmen. Damit bestätigen die in Abbildung 5-6 gezeigten experimentellen Ergebnisse die Überlegungen zur Anfangsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit von Impfkristallen.

In der Literatur findet man ähnliche Vorgehensweisen zur Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit [Ulr 91]. Beispielsweise untersucht Heffels [Hef 89] in einem Chargenkristallisor die Wachstumsgeschwindigkeit von Zuckerkristallen, welche in einem MSM-PR-Kristallisor erzeugt wurden. Mit Hilfe der Verschiebung der lokalen Maxima der Verteilung ermittelt er eine Wachstumsgeschwindigkeit, die um 30 % höher als die

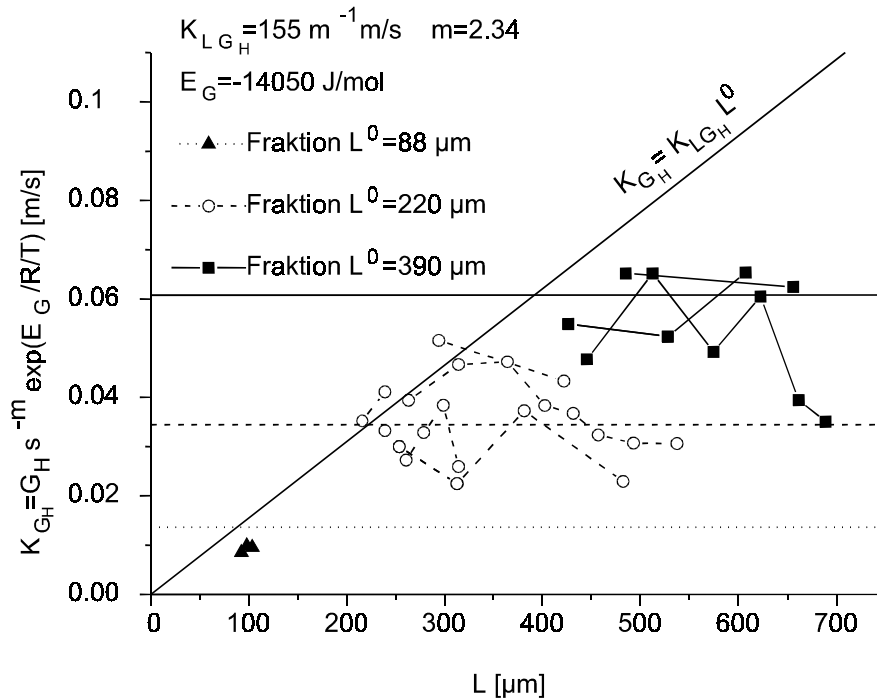


Abb. 5-6 Optimierung: Ermittlung der Startwerte für die Parameter K_{LG_H} , m und E_G

mittlere Wachstumsgeschwindigkeit des Kristallhauferkes liegt. Anhand der hier diskutierten Modellvorstellungen werden die Ursachen deutlich. Sie liegen in einer allgemein asymmetrischen Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit sowie in der speziellen Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit der Impfkristalle. Tavare [Tav 93, S. 123] diskutiert die Ermittlung der Wachstumsgeschwindigkeit nicht nur für die Maxima, sondern an allen Stellen der Anzahlverteilung. Diese Vorgehensweise ist nur dann abgesichert, wenn die Anzahlverteilung sehr genau gemessen werden kann. Die dazu notwendige perfekte Messung der Kristallform ist derzeit in technischen Kristallisatoren nicht möglich.

Ergebnisse des Optimierungsverfahrens

Als Methode für das Gütekriterium wird entsprechend Gleichung 3-29 eine logarithmische, Fehlerquadratsumme gewählt. Die Verteilung der Impfkristalle zum Zeitpunkt $t = 0$ bildet den Startwert der Berechnung. Das Gütekriterium ω wird anhand der zeitlichen Folge der experimentell gefundenen Anzahlverteilungen berechnet.

$$\omega = \sum_{n_1} \sum_{n_2} w(t) (\log(n_{\text{sim}}(L, t)) - \log(n_{\text{exp}}(L, t)))^2 = \text{Min} \quad (5-12)$$

Hierbei ist n_1 die Anzahl der Experimente und n_2 die der Datensätze pro Experiment. Alle Experimente werden gleich gewichtet. Für $t = 0$ gilt für das Optimierungskriterium $\omega = 0$. Mit zunehmender Versuchszeit vergrößert sich die Abweichung zwischen Simulation und Experiment. Um die Dominanz großer Versuchszeiten im Optimierungskriterium ω zu vermeiden, wird zur Wichtung der Datensätze eines Experimentes die Meßzeit herangezogen. Es gilt $w(t) = K/t$, wobei K eine Konstante ist, die sich aus der Bedingung $\sum w(t) = 1$

ergibt. Das bedeutet, je weiter der Zeitpunkt der Messung fortgeschritten ist, um so geringer wird sein Einfluß auf das Optimierungskriterium gewichtet.

Der Parametersatz setzt sich aus den freien Parametern K_B , K_{0GH} , E_B , m , E_G , n und b sowie dem Parameter der Impfkristalle K_{LGH} zusammen. Eine simultane Optimierung aller Parameter führt jedoch zu keinem Ergebnis. In Abhängigkeit von der Wahl der Startwerte ermittelt der Optimierungsalgorithmus verschiedene Parametervektoren. Ursache ist die Überlagerung der Wirkung und die Vielzahl der Parameter. Aus diesem Grund wird die Optimierung schrittweise durchgeführt. Zunächst werden die Parameter K_{LGH} , K_{0GH} , b und K_B angepaßt, wobei für m und E_G die Ergebnisse aus der Anpassung an die Wachstumsgeschwindigkeiten der Maxima verwendet werden. Die Parameter der Keimbildung n und E_B werden dabei noch nicht berücksichtigt. Im nächsten Schritt werden K_{LGH} , K_{0GH} , b und K_B fixiert und die übrigen Parameter angepaßt. Diese Vorgehensweise wird mehrmals wiederholt, bis keine weitere Änderung des Gütekriteriums registriert werden kann. Der Verlauf der Anpassung für 100 Iterationen des Optimierungsalgorithmus ist in Abbildung 5-7 für die Parameter

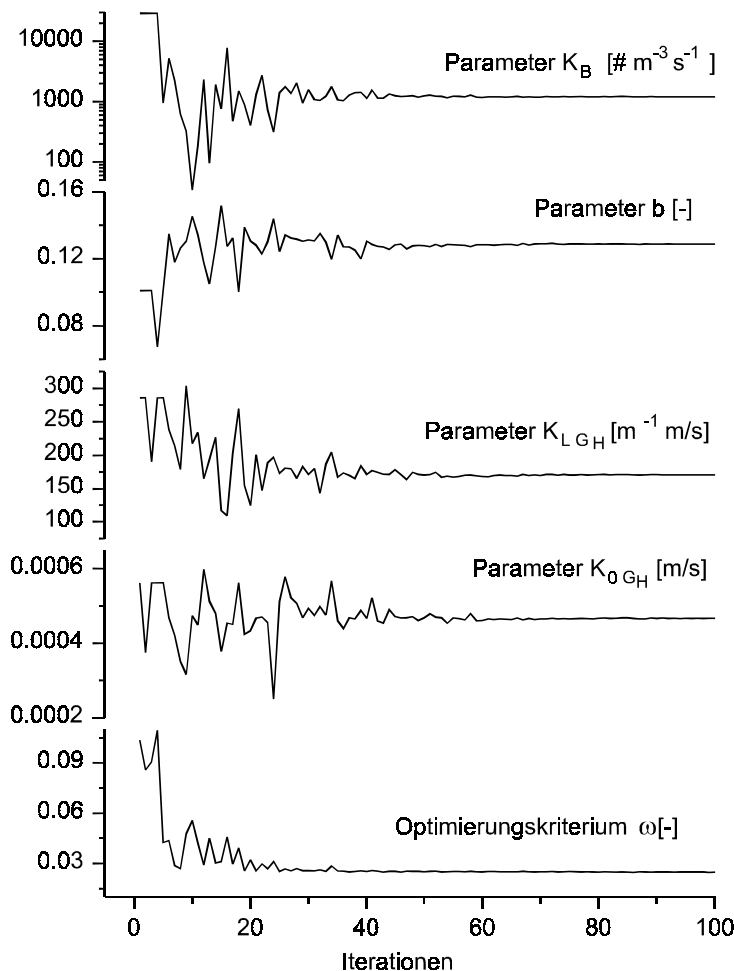


Abbildung 5-7 für die Parameter K_{LGH} , K_{0GH} , b und K_B dargestellt. Schon nach etwa 40 Iterationen findet keine weitere wesentliche Änderung des Optimierungskriteriums ω statt. Die Geschwindigkeit der Konvergenz der einzelnen Parameter ist unterschiedlich und hängt wesentlich vom gewählten Startpunkt ab. Die Güte der berechneten Parameter wird wiederum durch die Konfidenzintervalle angegeben (Abb. 5-8). Das bedeutet, daß der wahre Parametervektor mit einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von 90 % innerhalb dieser Intervalle liegt. Die meisten Konfidenzintervalle sind asymmetrisch ausgebildet.

Abb. 5-7 Optimierung: Konvergenz der Parameter und des Optimierungskriteriums

(Startwerte: $K_{0GH} = 3.7 \cdot 10^{-4}$ m/s, $K_{LGH} = 190$ m⁻¹ m/s, $b = 0.06$ und $K_B = 1000$ # m⁻³ s⁻¹, Rechendauer: 12 h mit HP 9000/735)

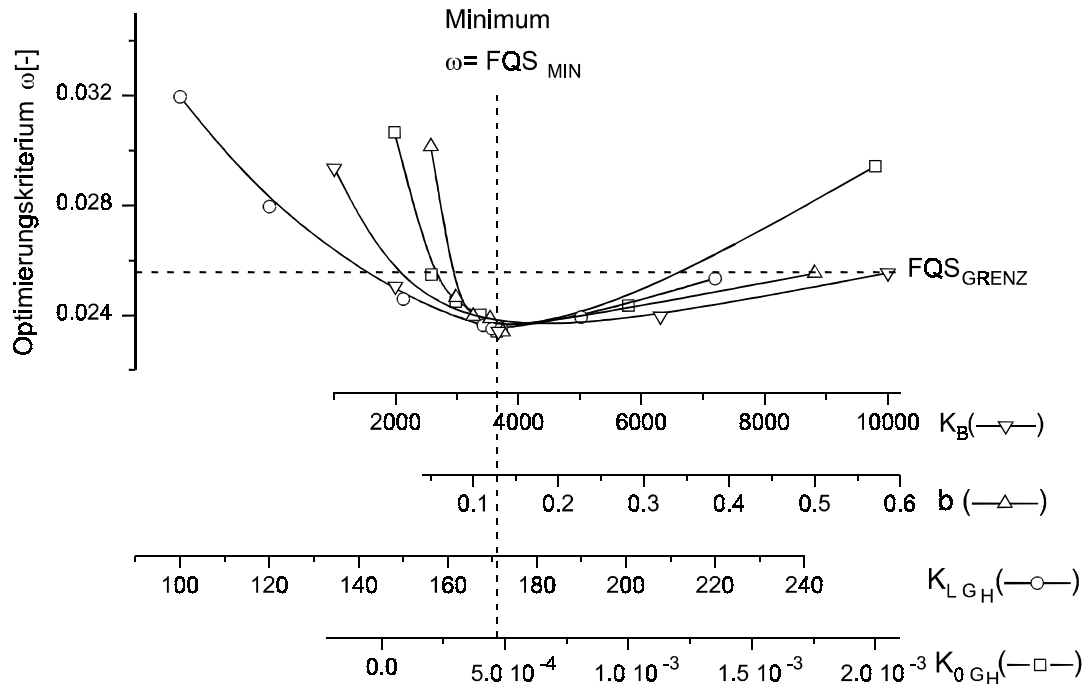


Abb. 5-8 Optimierung: Konfidenzintervalle der Parameter nach Gleichung 3-30

$$(2043 \# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} < K_B < 10016 \# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}, 0.077 < b < 0.5,$$

$$140 \text{ m}^{-1} \text{ m/s} < K_{LGH} < 220 \text{ m}^{-1} \text{ m/s} \text{ und } 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s} < K_{0GH} < 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s})$$

Diskussion des Parametersatzes

Die Anpassungsparameter für das Stoffsystem K_2SO_4 -Wasser sind in Tabelle 5-2 zusammengefaßt. Die Größe der Kristallkeime wurde mit $L_N = 10^{-8} \text{ m}$ angenommen. Es gilt ein Übersättigungsbereich $s=0 \dots 0.05$ sowie ein Temperaturbereich von $T=80 \dots 20^\circ\text{C}$. Die Simulationsergebnisse sind im Anhang A4, Abbildung A-7 bis A-12 den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt eine gute, teils sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den Resultaten der Simulationsrechnung.

Die zeitliche Entwicklung der Impfkristallverteilungen läßt erkennen, daß sowohl das Aufweiten als auch das Absinken der Impfkristallmaxima gut von der Simulation wiedergegeben wird. Die Position der Minima wird ebenfalls durch das Modell gut erkannt. Hingegen wird der Funktionswert der Minima als zu klein berechnet. Ursache ist die Überlagerung der Informationen der einzelnen Größenklassen, die sich im Bereich relativ kleiner Werte – im Gegensatz zu den Maxima - besonders stark auswirkt. Für die Experimente #1 und #2 wurde nach der Hälfte der Versuchszeit bei $t = 67 \text{ min}$ eine weitere Siebfraction der Suspension hinzugegeben (vgl. Tab. 4-2). Das Wachstum dieser Fraction ist wesentlich langsamer als die Modellvorhersage. Die Ursache könnte die zu diesem Zeitpunkt hohe Suspensionsdichte und damit eine erhöhte Meßgenauigkeit der Bildverarbeitung sein.

Im Bereich großer Kristalle divergieren berechnete und experimentelle Kurve. Die Simulation berechnet wesentlich mehr größere Kristalle als experimentell gemessen werden. Die Ursache hierfür könnte auf einen noch nicht erkannten Modelleffekt, auf Kristallbruch

oder auf Meßfehler zurückzuführen sein. Die Unsicherheit der Messung ist vor allem mit der relativ geringen Anzahl von großen Kristallen gegeben. So stehen z.B. 10^{10} Kristallen $\text{m}^{-1} \text{m}^{-3}$ mit $L = 80 \mu\text{m}$ nur etwa $3 \cdot 10^8$ Kristalle $\text{m}^{-1} \text{m}^{-3}$ mit $L = 600 \mu\text{m}$ gegenüber (Abb. A-9, $t = 20 \text{ min}$).

Die Untersuchung der Keimbildung und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime erweist sich als schwierig, da die Impfkristallfraktionen einen großen Anteil kleinster Kristalle aufweisen. Um das Anwachsen des Anteils der Kristalle mit $L < 100 \mu\text{m}$ beschreiben zu können, stehen im Modell vorrangig die Keimbildungsparameter zur Verfügung, da die Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit von den Impfkristallen geprägt wird. Der eigentlich interessante Keimbildungsbereich liegt jedoch unterhalb der Meßgenauigkeit von $10 \mu\text{m}$. Dennoch liefert die Keimbildung einen Zuwachs des linken Verteilungsastes der experimentellen Daten, anhand dessen die Wirkung der Keimbildung modellierbar ist.

In Abhängigkeit von Übersättigung und Temperatur nimmt der Anteil der Kristalle, der durch Keimbildung entsteht, in allen Versuchen zu. Dies wird insbesondere bei hohen Übersättigungen - z.B. im Experiment #3 deutlich. Aufgrund der fehlenden Informationen über den eigentlichen Bereich der Keimbildung richtet sich die Anpassung der Keimbildungsparameter an der Flanke des linken Verteilungsastes aus. Die Güte der Verteilung bei einem Maximum ist jedoch ungleich größer als an den Flanken der Verteilung, da sich hier viele Informationen der einzelnen Größenklassen überlagern. Eine prinzipielle Verbesserung der Ausgangslage kann demzufolge nur durch eine sicherere Messung kleinster Kristalle auch bei hohen Suspensionsdichten erzielt werden.

Die Simulation der zweidimensionalen Anzahlverteilung $f(L,G)$ mit den Parametern des Modells ist in Abbildung 5-9 für das Experiment #3 dargestellt. Die Verteilung ist zum Zeitpunkt der gerade einsetzenden Prozesse Wachstum und Keimbildung bei $t = 2 \text{ min}$ sowie zum Zeitpunkt $t = 40 \text{ min}$ aufgetragen. Zum ersten Zeitpunkt existiert die Verteilung der Keimkristalle in Form der Randverteilung (graue Fläche, linkes Teilbild) mit sehr wenigen Kristallen. Es dominiert die Verteilung der Impfkristalle. Nach 40 min ist die Ver-

Tab. 5-2 Kinetische Parameter des Stoffsystems K_2SO_4 -Wasser.

Die Parameter wurden für einen Bereich der relativen Übersättigung zwischen 0 und 0.05 sowie für den Temperaturbereich zwischen 80 und 20 °C ermittelt.

| | |
|---|---|
| Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit $\psi(G)$ (Gl. 3-9) | $b = 0.1288$ |
| Modellierung der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit G_H von Keimkristallen und Impfkristallen mit einer anfänglichen Größe L^0 (Gl. 2-4 und 3-12) (K_{LG_H} ist kein universeller Parameter) | $E_G = 14996 \text{ J mol}^{-1}$ $m = 2.49$ $K_{LG_H} = 170.9 \text{ m}^{-1} \text{ m/s}$ $K_{0G_H} = 4.663 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ |
| Modellansatz für die Keimbildungsrate B_0 (Gl. 2-4) | $K_B = 3673 \# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ $j = 0.3854$ $n = 0.737$ |

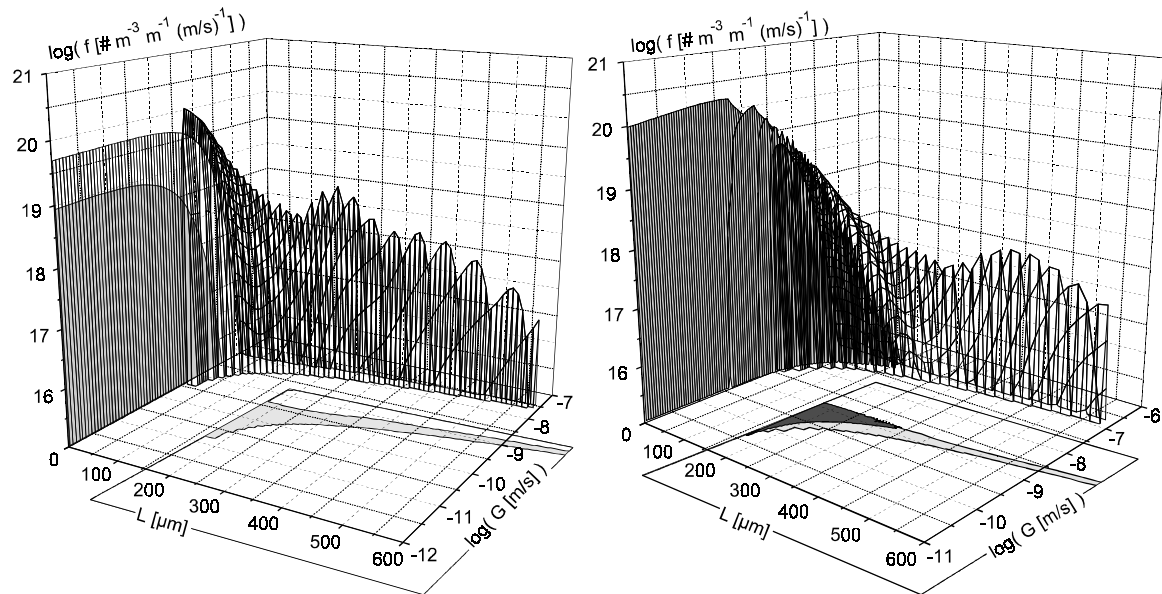


Abb. 5-9 Simulation der Anzahlverteilung $f(L,G)$ für das Experiment #3 für $t = 2$ (links) und $t = 40$ min (rechts) mit dem Parametersatz aus Tabelle 5-2

Die Oberfläche der Verteilungsfunktion der Keimkristalle ist grau, die der Impfkristalle ist transparent dargestellt. Aufgrund der Gestaltung der Anfangsbedingung besitzt die Impfkristallverteilung eine besonders schmale und steile Form.

teilungsdichte der Keimkristalle aufgrund verstärkter Keimbildung und der Akkumulation sehr langsam wachsender Kristalle stark angestiegen. Im Bereich kleiner Kristalle werden die Impfkristalle von neu entstandenen Kristallen deutlich verdrängt.

6 Diskussion

Mit dem in dieser Arbeit verfolgten Modellansatz wird der Anspruch erhoben, die Problematik der Wachstumsdispersion umfassender als konkurrierende Modelle abbilden zu können. Ausdruck dieser Verbesserung ist vor allem die umfassende Berücksichtigung des individuellen Wachstumsverhaltens der Kristalle. Diese Leistungsfähigkeit wurde anhand der Simulation diskontinuierlicher Kristallisationsprozesse über einen weiten Bereich von Temperatur und Übersättigung unter Beweis gestellt. Im folgenden werden die hier ermittelten kinetischen Parameter mit Literaturwerten verglichen und die Übertragbarkeit des Modells auf kontinuierliche Kristallisationsversuche sowie weitere Eigenschaften des Modells diskutiert.

6.1 Vergleich mit Literaturdaten

Kaliumsulfat ist eine häufig verwendete Modellsubstanz, für die in der Fachliteratur eine vergleichsweise große experimentelle Datenbasis existiert. Zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit des Modells soll direkt auf diese experimentelle Daten zurückgegriffen werden. Dabei müssen die im einzelnen unterschiedlichen experimentellen Bedingungen beachtet werden. Es werden sowohl Messungen der Größenänderung von einzelnen Kristallen mit einer definierten Wachstums- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit als auch indirekte Messungen der Wachstumsgeschwindigkeiten von Kristallhaufwerken berücksichtigt. Die Meßergebnisse entstammen Einzelkristalluntersuchungen, Chargenexperimenten sowie kontinuierlichen Versuchen.

Eine direkte Vergleichbarkeit mit den experimentellen Untersuchungsergebnissen anderer Autoren ist oft nicht gegeben. Insbesondere bestehen meistens Unterschiede hinsichtlich der Gestaltung der Hydrodynamik sowie der Korngrößenmessung. Aus diesem Grund sind der berechnete Parametersatz und die abgeleitete Größe häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H Grundlage der vergleichenden Betrachtungen. Auch diese Vorgehensweise ist nicht unproblematisch, da sowohl die Parameter als auch die Verwendung der häufigsten bzw. der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit Bestandteil der jeweiligen Modellstruktur sind. Beim hier diskutierten erweiterten Modell werden die Exponenten n , m , und j sowie die Aktivierungsenergie E_G in einer gebräuchlichen Form verwendet (Gl. 2-4 und 3-14). Die Erweiterung der Populationsbilanz muß sich auch auf die Zahlenwerte dieser Parameter auswirken. Aufgrund der großen Bandbreite der in der Literatur auffindbaren Zahlenwerte ist damit jedoch keine Einschränkung der Vergleichbarkeit gegeben. Die berechneten Parameter sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

6.1.1 Keimbildung

Keimbildung ist im Rahmen dieser Untersuchungen nur indirekt an ihrer Wirkung - dem Auftreten von kleinsten Kristallen und deren Wachstum - meßbar. Grundlage der Modellierung der sekundären Keimbildung ist der kinetische Ansatz Gleichung 2-4. Auf der Basis von kontinuierlichen Experimenten verschiedener Autoren gibt Jones [Jon 86] für den Exponenten der Suspensionsdichte j Werte zwischen 0.4 und 1 an (Eigener Wert: 0.38). Der Exponent der Übersättigung n variiert zwischen 0.69 und 1 (0.74). Insgesamt ist die Streuung der Werte der Parameter nicht unerheblich. Ursache sind neben generellen Meßproblemen bei sehr kleinen Teilchen und hohen Suspensionsdichten auch die spezifischen

experimentellen Versuchsbedingungen (z.B. Reinheit der Lösung und Behältermaterial), welche großen Einfluß auf die Keimbildung haben.

Für das Stoffsystem Kaliumsulfat-Wasser hat Tavare [Tav 93, S. 153] die Keimbildungsrate B_0 , berechnet von verschiedenen Autoren, zusammengestellt. Die von Tavare logarithmisch aufgetragene Keimbildung als Funktion der Wachstumsgeschwindigkeit zeigt eine enorme Streuung ($B_0 = 10^5 \dots 10^{17} \# s^{-1} m^{-3}$). Die hier berechnete Keimbildung umfaßt einen Bereich von $B_0 = 0 \dots 3 \cdot 10^3 \# s^{-1} m^{-3}$. Der geringe Wert kann auf die vergleichsweise kleinen Übersättigungen sowie auf die moderaten hydrodynamischen Verhältnisse der Chargenexperimente zurückgeführt werden.

6.1.2 Wachstumsgeschwindigkeit

Zur Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit für Kaliumsulfat wird häufig ein größenabhängiges Wachstumsmodell verwendet [Whi 76]. Dabei werden zwei Abschnitte unterschieden. Während im Bereich kleiner Kristalle $L < 100 \mu m$ eine starke Größenabhängigkeit des Wachstums festgestellt wird, gilt das für große und sehr große Kristalle nicht. Die hier diskutierten Ergebnisse aus Chargenexperimenten zeigen generell keine Größenabhängigkeit des Wachstums. Diese wird lediglich durch die Wachstumsdispersion suggeriert. Der erweiterte Modellansatz definiert die Wachstumsgeschwindigkeit als eine weitere individuelle Eigenschaft der Kristalle. Somit zeichnet sich das Kristallhaufwerk durch eine Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit mit einem häufigsten und einem mittleren Wert aus. Anhand der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit ist mit den oben diskutierten Einschränkungen ein Literaturvergleich des Triebkraftexponenten m sowie der Aktivierungsenergie E_A möglich.

Die Modellierung der Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion von Übersättigung, Temperatur und Teilchengröße wurde für Kaliumsulfat-Wasser von einer Reihe von Autoren untersucht [Ran 76] [Jon 86] [Moh 87] [Myd 89]. Beispielhaft für die größenabhängige Modellierung der Wachstumsgeschwindigkeit sind die Ergebnisse von Jones [Jon 86], welche auf der Basis von MSMR-Versuchen ($T=10 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $s=0.03 \dots 0.16$ und $\varphi_S=2 \dots 20 \text{ kg m}^{-3}$) erzielt wurden. Der Exponent der Übersättigung wurde nicht in die Parameteranpassung einbezogen und beträgt $m=2$. Die Aktivierungsenergie ist mit $E_G = 40400 \text{ J mol}^{-1}$ wesentlich größer als die hier gefundene Aktivierungsenergie. Die Wachstumskonstante K_{GH} ist aufgrund der Korngrößenabhängigkeit des Modells nicht vergleichbar.

Wesentliches Merkmal der Wachstumsdispersion ist die Aufweitung der Korngrößenverteilung bedingt durch eine verteilt vorliegende Wachstumsgeschwindigkeit. Die allgemeine Charakterisierung der Verteilungsbreite kann mit der Varianz σ^2 erfolgen. Für einen Vergleich der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit anhand des Parameters b (Gl. 3-9) liegen keine Informationen für Kaliumsulfat-Wasser vor. (Mydlarz [Myd 96] nutzte die Γ -Verteilung in einem CCG-Modell zur Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit von Kaliumalaun und Zucker. Er ermittelte $b = 1.4$ bzw. $b = 2.3$.)

Wachstumsgeschwindigkeiten von sekundär gebildeten Einzelkristallen

Jones und Larson [Jon 96] untersuchten das Wachstum einzelner Sekundärkeime bei einer abschnittsweise konstanten Unterkühlung (siehe auch Abb. 2-4). Abbildung 6-1 zeigt das Wachstum von 12 Einzelkristallen. Ausgangspunkt der Sekundärkeimbildung bei $t = 0$ min sind Bruchstücke, die durch das Gleiten des Mutterkristalls über eine Glasplatte in einer übersättigten Lösung entstanden. Die Bruchstücke wurden separiert, wobei nur merklich wachsende Bruchstücke ausgesucht wurden. Die Bruchstücke besitzen eine unterschiedliche Größe und eine ebenfalls unterschiedliche anfängliche Wachstumsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Versuchszeit weitet sich die Größenverteilung der Kristalle auf und die Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle folgt dem sprunghaften Verlauf der Übersättigung.

Obwohl die Bruchstücke einem Kristall entstammen, weisen sie unterschiedliche individuelle Wachstumsgeschwindigkeiten auf. Infolge des Bruchvorganges entstehen offensichtlich neue Hemmnisse für das Wachstum bzw. es lösen sich alte auf, so daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Bruchstücke verteilt vorliegt. Im ersten und im dritten Abschnitt

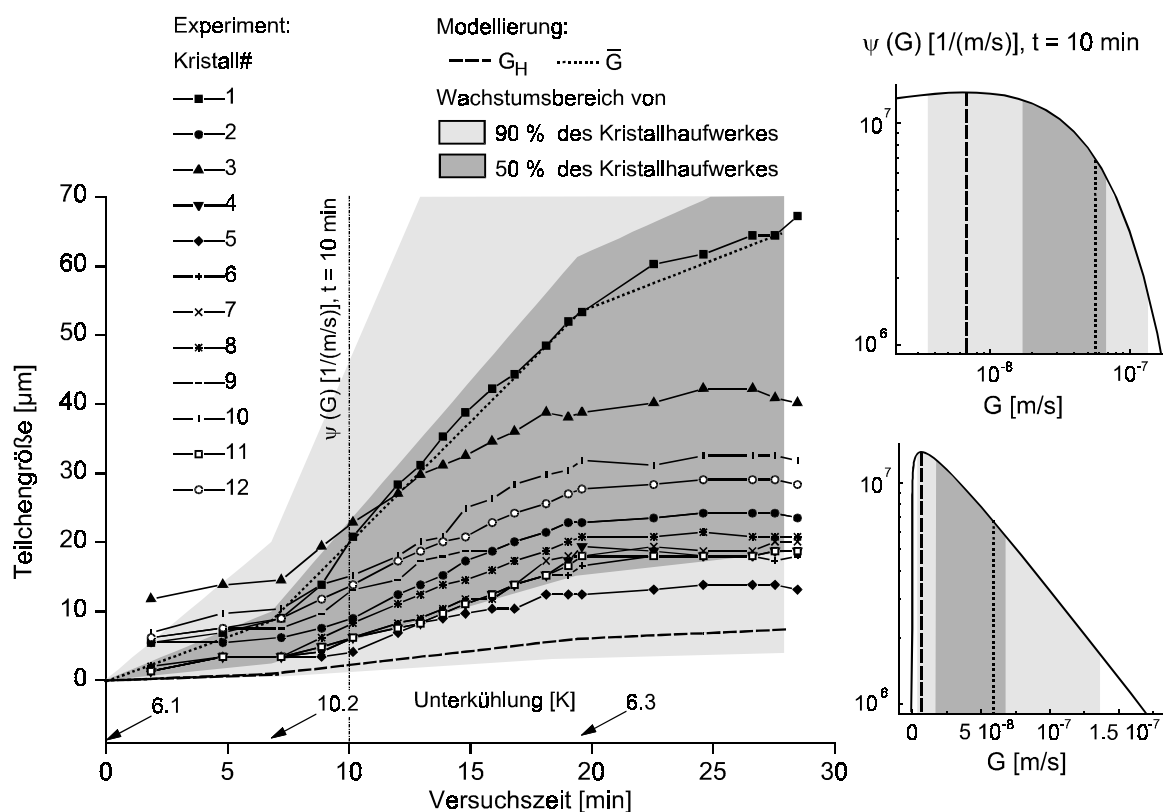


Abb. 6-1 Untersuchungen an K_2SO_4 -Bruchstücken [Jon 96, Abb. 4] und berechnete Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit

Links: die Einzelkristalle wurden durch Reibung eines wachsenden Kristalls an einer Glasplatte in einer Wachstumzelle hergestellt. Die Übersättigung, angegeben in der Temperaturdifferenz der Unterkühlung der Suspension, beträgt bei $t = 0$ 6.1 K, ab $t = 7.2$ min 10.2 K und ab $t = 18.9$ min wieder 6.3 K (bezogen auf eine Ausgangstemperatur von $30.5^\circ C$). Rechts: Berechnete Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit (Gl. 3-9) für $t = 10$ min (logarithmische Teilung der Abszisse oben, linear unten).

($t < 7.2$ min bzw. $t > 18.9$ min) ist die Übersättigung annähernd gleich. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Bruchstücke in diesen Abschnitten ist ebenfalls gleich. Das bedeutet, daß die individuelle Wachstumsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung von Temperatur und Übersättigung konstant ist. Diese Vorstellung wurde von Janse und de Jong [Jan 75] im CCG-Modell formuliert und liegt dem hier diskutierten erweiterten Modellansatz zugrunde.

Das Wachstum der untersuchten Bruchstücke wurde mit dem erweiterten CCG-Modell entsprechend dem Verlauf der Unterkühlung simuliert. In Abbildung 6-1 sind die Kristallgrößen mit der mittleren und der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit sowie der Größenbereich von 50 bzw. 90 % aller Kristalle eingetragen. Im rechten Teil der Abbildung ist die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit zum Zeitpunkt $t = 10$ min aufgetragen. Hier wird die Schiefe der Geschwindigkeitsverteilung besonders deutlich. Die berechnete häufigste Kristallgröße ist weitaus geringer als die mittlere Größe der experimentellen Verteilung der Bruchstücke. Der berechnete Wachstumsbereich von 50 % der Kristalle beschreibt die Verteilung der Bruchstücke gut. Hingegen ist der Wachstumsbereich von 90 % der Kristalle größer als die gemessene Größenverteilung der Kristallbruchstücke.

Diese Diskrepanzen können mit den Eigenschaften der experimentell untersuchten Kristalle erklärt werden. Infolge der Selektion der Bruchstücke durch die Autoren werden offenbar nur mittelschnell wachsende Kristalle im Experiment berücksichtigt. Dadurch ist die Größenverteilung der 12 Kristallbruchstücke schmäler als die berechnete Größenverteilung. Bei dieser Betrachtung muß man jedoch die geringe Zahl der untersuchten Kristalle berücksichtigen.

Wachstumsgeschwindigkeiten von primär homogen gebildeten Keimen

Das Wachstum von primär homogen gebildeten K_2SO_4 -Keimen wird u.a. von van Peborgh Gooch [Peb 96] untersucht. Die homogene Keimbildung wird in dieser Arbeit durch Zugabe einer geringen Menge eines Aceton-Wasser-Gemisches ausgelöst, wobei es zu einer schlagartigen lokalen Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes kommt (Lösungsverdrängung). Die hohe lokale Übersättigung bewirkt einen Teilchenschauer homogener Keime. Während der sich anschließenden Wachstumsphase wird eine konstante Übersättigung $s = 0.023$ und eine Temperatur $T = 21$ °C eingestellt.

Temperatur, Übersättigung sowie hydrodynamische Bedingungen während der Wachstumsphase sind mit den hier diskutierten experimentellen Bedingungen vergleichbar. Aus dem zeitlichen Verlauf der Anzahlverteilungen berechnet der Autor die Parameter $\bar{G} = 2 \cdot 10^{-9}$ m/s und $\sigma_G = 10^{-9}$ m/s der inversen Γ -Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit. Die Berechnung mit dem Parametersatz des erweiterten CCG-Modells zeigt eine relativ gute Übereinstimmung der Werte ($\bar{G} = 0.71 \cdot 10^{-9}$ m/s und $\sigma_G = 0.67 \cdot 10^{-9}$ m/s).

Auflösungsgeschwindigkeit

Die Auflösungsgeschwindigkeit wird üblicherweise proportional zur Änderung der Übersättigung beschrieben (Gl. 2-14), da der Abtransport des gelösten Materials in der Diffusionsschicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Anhang ist mit dem Experiment #5 ein Versuch mit einem kurzen Auflösungsabschnitt dargestellt (Abb. A-6, A-11 und A-12).

Die Anpassung der Konstante K_D (Gl. 2-14) ergibt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten (vgl. Abb. 6-2). Bei näherer Betrachtung der berechneten Verteilungskurven für das Experiment #5 fällt jedoch auf, daß sich der Anteil von Kristallen mit $L < 100 \mu\text{m}$ schon während des ersten Minimums der Übersättigung zwischen $t = 30$ und $t = 50$ min merklich verringert. Verantwortlich für diesen Rückgang könnten lokal auftretende Untersättigungen sein. Das Wachstum der Fraktion bleibt auch im weiteren Verlauf des Versuches gegenüber den Simulationsergebnissen zurück. Im Fall der gezielten zeitweiligen Untersättigung zwischen $t = 70$ und $t = 80$ min kann ein verstärkter Rückgang der Anzahl dieser Kristalle gegenüber den größeren Partikeln festgestellt werden. Die berechneten Verteilungen für die sich anschließende Wachstumsphase bei $t = 120$ bzw. $t = 130$ min zeigen wiederum eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Vorgaben.

Der Vergleich verschiedener Fraktionen zwischen $t = 70$ und $t = 80$ min ergibt deutlich unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeiten. Diese unterschiedlichen Geschwindigkeiten könnten wiederum in einer individuellen Kristallperfektion begründet sein. Mydlarz [Myd 92] gibt verschiedene Auflösungsgeschwindigkeiten für „perfekte“ und zufällig ausgewählte Kristalle an, wobei die perfekten Kristalle dem Auflösungsprozeß einen größeren Widerstand entgegensetzen. Für das unterschiedliche Verhalten ist die Gitterenergie als ein Maß für die Stärke der Bindungskräfte im Kristallgitter verantwortlich. Sie ist für einen perfekten Kristall höher als für einen mit Einbaufehlern und Versetzungen behafteten Kristall. Je höher die Gitterenergie eines Kristalls ist, desto mehr Energie muß aufgewendet werden, um den Stoff in Lösung zu bringen. Schell wachsende, perfekte, unverletzte Kristalle besitzen demnach eine geringere Neigung sich aufzulösen als solche mit einer geringen Wachstumsgeschwindigkeit. Dieser Effekt legt den Vorschlag nahe, die individuellen Wachstumseigenschaften auch im Auflösungsbereich ein- bzw. weiterzuführen.

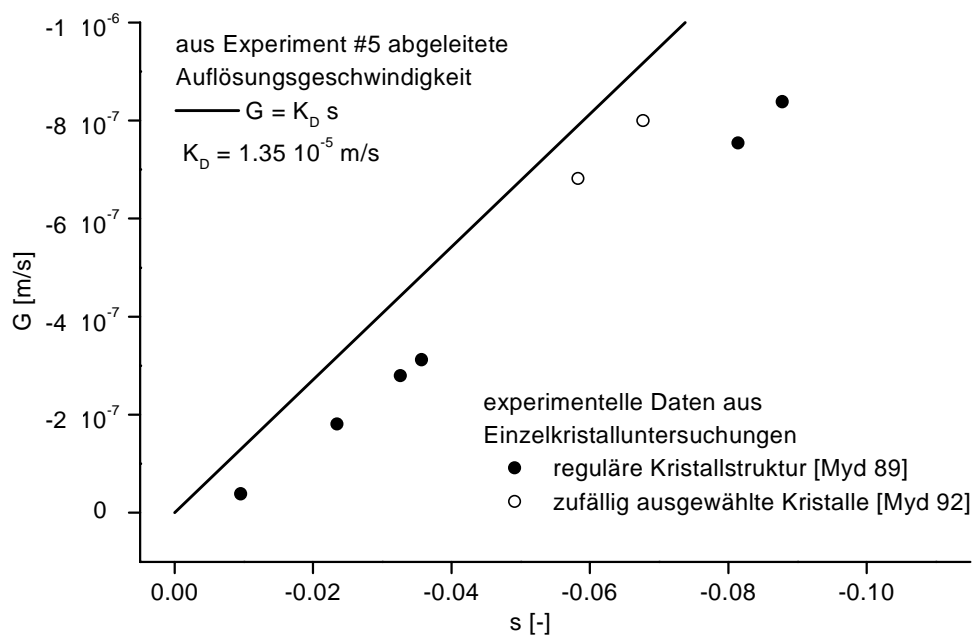


Abb. 6-2 Auflösungsgeschwindigkeiten: Vergleich von Literaturdaten und Modellierung

6.1.3 Vergleich mit MSMPR-Daten

Jones [Jon 86] und Budz [87] stellen die Ergebnisse eines kontinuierlichen Kristallisationsversuches in einem 300ml-Rührbehälter vor. Die experimentellen Daten für einen konkreten Versuch - Run 33 mit $T = 20^\circ\text{C}$ und $s = 0.081$ - sowie die größenabhängige Modellierung der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit [Jon 86] für diesen Versuch sind in Abb. 6-3 dargestellt. Die Modellierung $\bar{G}(L)$ basiert auf 50 Experimenten, die in einem weiten Bereich von Übersättigung, Suspensionsdichte, Verweilzeit und Temperatur durchgeführt wurden. Parallel dazu sind die Ergebnisse der Berechnung mit dem erweiterten CCG-Modell eingetragen. Da eine konkrete Verweilzeit τ für den Versuch nicht vorliegt, wurden die Kurven für mehrere Verweilzeiten dargestellt.

Die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit $\bar{G}(L)$ entspricht dem Moment m_{10} der normierten Verteilung $*f(L, G)$ (vgl. Abschnitt A2).

$$\bar{G}(L) = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty G * f(L, G) dL dG}{\int_0^\infty f(L, G) dG} = \frac{\int_0^\infty G f(L, G) dG}{\int_0^\infty f(L, G) dG} \quad (6-1)$$

Die analytische Lösung des erweiterten CCG-Modells für die kontinuierliche Kristallisation wird von Baumann [Bau 83] angegeben und ist im Anhang A1.1 dargestellt. Die Funktion $f(L, G)$ ist linear mit der Keimbildung B_0 verknüpft (Gl. A-9). Damit steht B_0 in

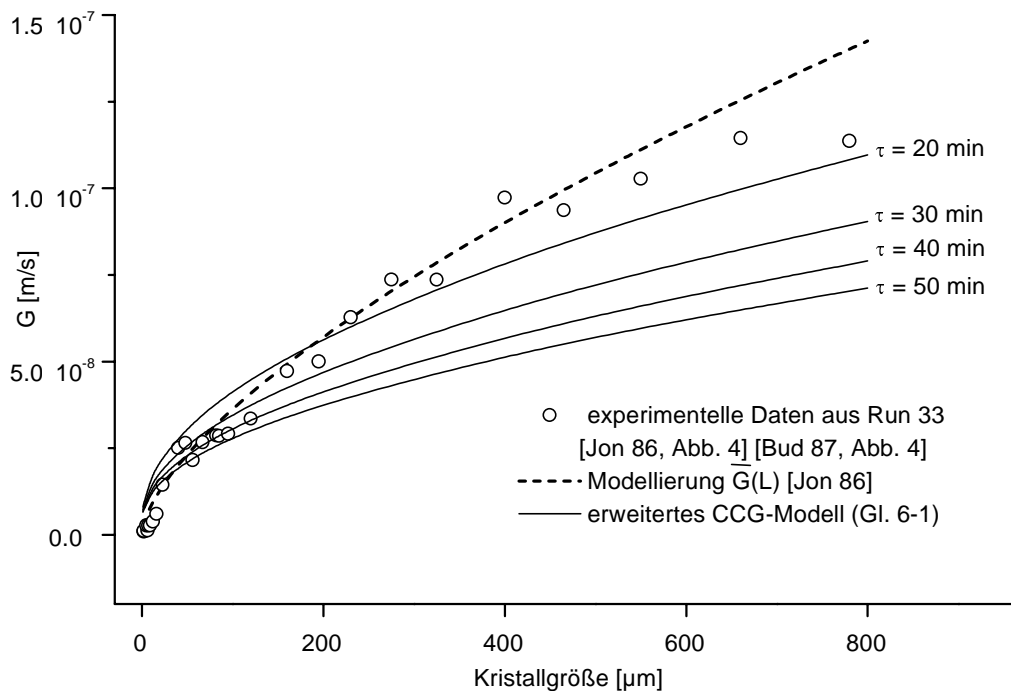


Abb. 6-3 Kontinuierliche Kristallisation: Nachrechnung der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit eines MSMPR-Versuches von Jones [Jon 86] mit $T = 20^\circ\text{C}$ und $s = 0.0851$. Die Verweilzeit τ liegt im Bereich zwischen 17 und 59 min

Gleichung 6-1 sowohl im Nenner als auch im Zähler. Das bedeutet, daß die Keimbildung keinen Einfluß auf die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit besitzt. Der berechnete Verlauf von $G(L)$ (Abb. 6-3) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Jones, wobei der konkrete Wert der Verweilzeit τ bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt werden kann.

Die scheinbare Größenabhängigkeit der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit kann mit der analytischen Lösung für einen MSMPR-Kristallisator interpretiert werden. Aufgrund der verteilt vorliegenden individuell konstanten Wachstumsgeschwindigkeit, einer konstanten Keimbildung sowie den MSMPR-Bedingungen stellt sich eine Verteilung f entsprechend Abbildung A-1 ein. Anhand dieser Verteilung wird deutlich, daß die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit mit zunehmender Kristallgröße ansteigt. Bei kontinuierlichen Experimenten wird dieser Effekt von dem Verweilzeitverhalten der Kristalle, d.h. von deren unterschiedlichen Aufenthaltszeiten im Kristallisator, überlagert. Das hat zur Folge, daß die Wirkung der Wachstumsdispersion hier weniger deutlich ersichtlich ist als bei diskontinuierlichen Versuchen.

6.2 Statistische Beschreibung der Wachstumsdispersion

Während der Wachstumsphase eines Kristallhaufwerkes weitet sich die Korngrößenverteilung beständig auf. Dieser augenscheinlichste Effekt der Wachstumsdispersion kann mit der Varianz σ^2 charakterisiert werden. Für die Aufweitung der Korngrößenverteilung ist der Zusammenhang zwischen der Varianz der Anfangsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit $\sigma_G^2(t=0)$ und der Kristallgröße $\sigma_L^2(t)$ von besonderem Interesse. Für die hier gewählte Anfangsverteilung der Kristallkeime ist die Varianz σ_G^2 mit Gleichung 3-11 gegeben. Sie nimmt mit steigender häufigster Wachstumsgeschwindigkeit G_H sowie mit sinkendem b zu.

Im Abschnitt 3.1.1 wurden die Zeitabhängigkeiten $\sigma_L^2(t)$ sowohl für das RF- als auch für das CCG-Modell betrachtet (Gl. 3-5). Analog dazu wird von einigen Autoren ein Dispersionskoeffizient definiert, welcher die Veränderung der mittleren Kristallgröße ΔL im Beobachtungszeitraum beschreibt. So verwendete Addai-Mensah [Add 93] bei isothermalen Untersuchungen von Fruktosekristallen zwei Dispersionskoeffizienten $\Delta\sigma_L^2/\Delta L$ (analog CCG-Modell) und $\Delta\sigma_L/\Delta L$ (analog RF-Modell). Die Dispersionskoeffizienten dienen dabei zur Korrelation des Einflusses der Rührerdrehzahl, des Ethanolanteils und der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit. Mit dem in dieser Arbeit diskutierten erweiterten CCG-Modell wird deutlich, daß der Verlauf der Varianz der Korngrößenverteilung σ_L^2 von der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit geprägt wird und damit von der Vorgeschichte der beobachteten Kristalle abhängt.

$\sigma_L^2(t)$ mit dem erweiterten CCG-Modell

Im Abschnitt 5.2.1 wird die Beispielrechnung III mit einem abschnittsweise linearen Verlauf der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit diskutiert (Abb. 5-4). Abbildung 6-4 zeigt die dazugehörigen Verläufe der mittleren Kristallgröße und der Standardabweichung σ_L für die Keim- bzw. Impfkristalle sowie für die Gesamtverteilung. Dabei wird der nichtlineare Zusammenhang zwischen der Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit und der Änderung der Standardabweichung deutlich. Je größer die Wachstumsgeschwindigkeit ist, um so größer ist die Änderung der Standardabweichung. Hingegen kommt die Steigerung von σ_L für sehr geringe Wachstumsgeschwindigkeiten fast zum Erliegen. Für eine konstante Wachstumsänderungsgeschwindigkeit A_H kann σ_L^2 als Funktion der Versuchszeit und der anfänglichen Verteilung angegeben werden. Diese Lösung - ausgehend von der Momentenbilanz - befindet sich im Anhang A3 (Gl. A-36). Für den weiter vereinfachten Fall $A_H = 0$, d.h. einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit, gilt der Zusammenhang

$$\sigma_L^2(t) = \sigma_L^{0^2} + 2\sigma_{LG}^{0^2} t + \sigma_G^{0^2} t^2, \quad (6-2)$$

wobei $\sigma_L^{0^2}$, $\sigma_G^{0^2}$ und $\sigma_{LG}^{0^2}$ die Varianzen der Anfangsverteilung $*f(L, G, t=0)$ sind.

Für $A_H = 0$ ändert sich die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit nicht und die Varianz $\sigma_G^2(t)$ ist konstant. Im Fall der Beispielveilung II (siehe Abb. 3-6 links sowie A-3 oben) erhält man mit Gleichung 3-11 $\sigma_G^2 = 9.9 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$. Für die gemischte Varianz ergibt sich $\sigma_{LG}^{0^2} = 0$, da bei $t=0$ für alle Kristallgrößen die gleiche Geschwindig-

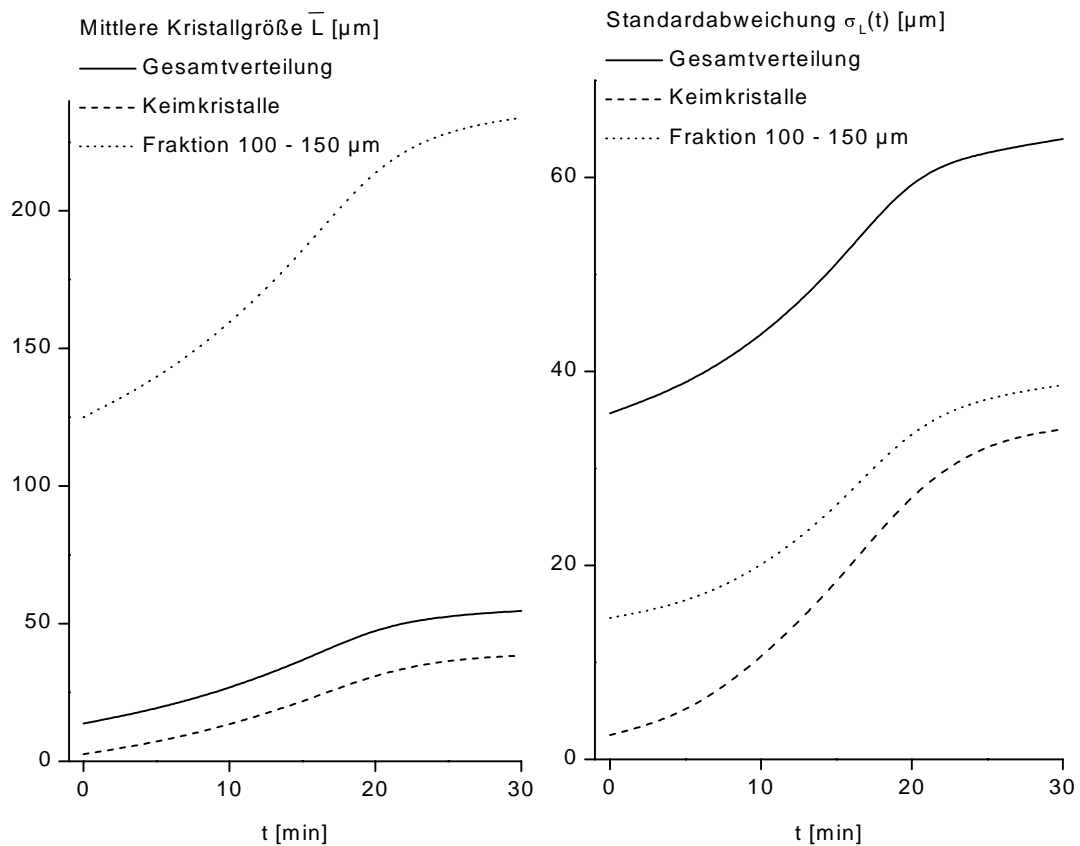


Abb. 6-4 Mittlere Wachstumsgeschwindigkeit und Standardabweichung σ_L für die Beispielverteilung III in Abbildungen 5-4 und A-3

keitsverteilung vorliegt. Aus Gleichung 6-2 resultiert somit ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Änderung der Varianz und der Versuchszeit.

$$\sigma_L^2(t) - \sigma_L^0{}^2 = \sigma_G^0{}^2 t^2 \quad (6-3)$$

Zum Zeitpunkt $t_1=500\text{s}$ liegt jedoch eine unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilung für die einzelnen Größenklassen vor (vgl. Abb. A-3 oben), d.h. die gemischte Varianz ist ungleich Null. Demzufolge erfolgt die Beschreibung der Varianz der Größenverteilung zu diesem Zeitpunkt mit einer linearen und einer quadratischen Zeitabhängigkeit.

$$\sigma_L^2(t) - \sigma_L^{t_1}{}^2 = 2 \sigma_{LG}^{t_1}{}^2 (t - t_1) + \sigma_G^2 (t - t_1)^2 \quad \text{für } t > t_1 \quad (6-4)$$

Da die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit für alle Zeitpunkte konstant ist, kann die gemischte Varianz der Verteilung vereinfacht werden. $\sigma_{LG}^{t_1}{}^2$ ist definiert als

$$\sigma_{LG}^{t_1}{}^2 = \iint (L - \bar{L})(G - \bar{G}) * f(L, G, t_1) dL dG. \quad (6-5)$$

Mit $*f(L, G, t_1) = \delta(L - G t_1) \psi(G)$ und Gleichung A-2 erhält man:

$$\begin{aligned}\sigma_{LG}^{t_1^2} &= \int [G^2 t_1 - G t_1 \bar{G} - \bar{L}G + \bar{L}\bar{G}] \psi(G) dG \\ &= m_{02} t_1 - \bar{G}^2 t_1 = \sigma_G^2 t_1\end{aligned}\quad (6-6)$$

Damit ergibt sich für die Varianz der Größenverteilung (Gl. 6-4):

$$\sigma_L^2(t) - \sigma_L^{t_1^2} = 2 \sigma_G^2 t_1 (t - t_1) + \sigma_G^2 (t - t_1)^2 \quad (6-7)$$

Diese Gleichung verdeutlicht, daß für $2 t_1 > t - t_1$ eine lineare Zeitabhängigkeit der Varianz der Größenverteilung dominiert. Für große Zeiten $t > t_1$ gilt jedoch ein quadratischer Zusammenhang.

Voraussetzung für das parallele Auftreten quadratischer und linearer Zeitabhängigkeit ist das Vorhandensein einer größenabhängigen Ausgangsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit. Dies ist bei Keimkristallen nicht, bei Impfkristallen hingegen immer gegeben. Damit ist die Vorgeschichte der Kristalle ausschlaggebend für den Verlauf der Funktion $\sigma_L^2(t)$. Anhand dieser Betrachtungen ist zu vermuten, daß der vielfach experimentell gefundene Zusammenhang $\sigma_L^2 \sim t$ auch mit dem erweiterten CCG-Modell beschrieben werden kann.

Vergleich von Simulation und Experiment

In Abbildung 6-5 sind die Verläufe der Standardabweichungen $\sigma_L(t)$ der gemessenen und der simulierten Kristallgrößenverteilungen für 4 Experimente dargestellt. Die Standardab-

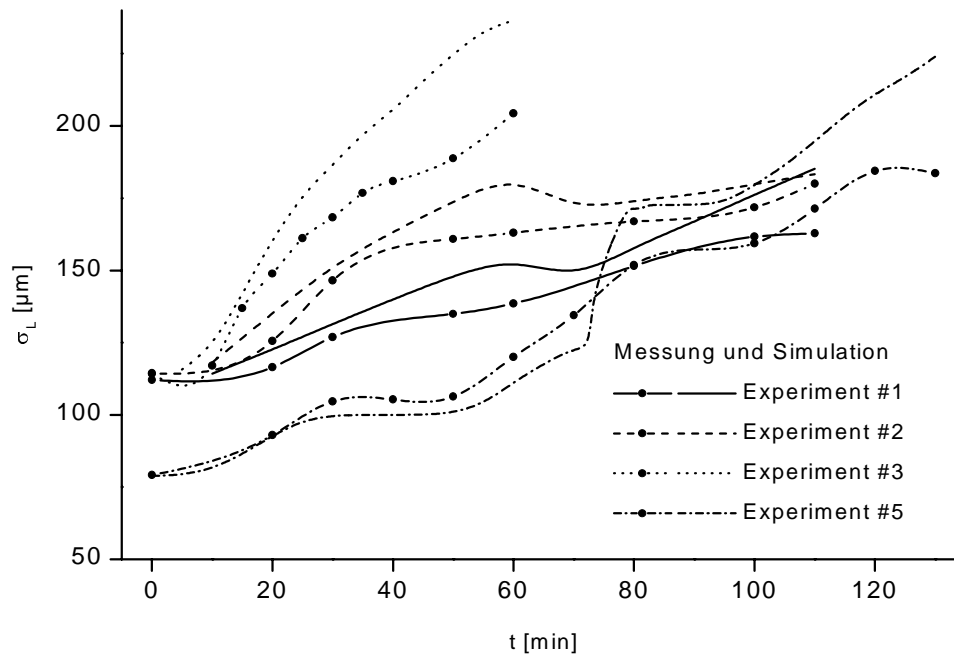


Abb. 6-5 Standardabweichung der Kristallgrößenverteilung σ_L für 4 experimentelle und simulierte Chargenexperimente

weichung wurde für Fraktionen mit $L > 10 \mu\text{m}$ sowie $n > 3 \cdot 10^{-8} \# \text{m}^{-1} \text{m}^{-3}$ bestimmt. Insgesamt kann man eine beständige Vergrößerung für $\sigma_L(t)$ mit fortschreitender Versuchsdauer registrieren. Perioden mit sehr geringer Übersättigung (Experiment #5, $t = 30$ bis 50 min) bzw. einer zweiten Impfkristallzugabe (Experiment #1 und #2, $t = 67$ min) führen jedoch lokal zu einem stagnierenden bzw. absinkenden Verlauf. Aufgrund der asymmetrischen Anfangsverteilung der Kristallgröße, untersetzt mit lokalen Maxima, ist die unmittelbare Aussage des Verlaufes von $\sigma_L(t)$ begrenzt. Der Anstieg von $\sigma_L(t)$ wird jedoch deutlich von Übersättigung und Temperatur bestimmt (vgl. Abb. A-4, A-5 und A-6). Insgesamt wird mit dem Modell ein gegenüber dem Experiment stärkerer Anstieg der Standardabweichung simuliert. Ursache könnte der als zu hoch berechnete Anteil von großen Kristallen sein, der so experimentell nicht gemessen wurde. Infolge der hydrodynamischen Bedingungen sind insbesondere große Kristalle Zerstörungsprozessen ausgesetzt, welche im Modell keine Berücksichtigung finden.

Aufgrund einer von den Experimenten #1-3 abweichenden Startverteilung (vgl. Tab. 4-2) ist die anfängliche Standardabweichung des Experimentes #5 wesentlich niedriger. Der Anstieg von $\sigma_L(t)$ im Experimentes #5 entwickelt sich analog zu den schwingenden Verläufen von Übersättigung und Temperatur. Auch für den Bereich der Untersättigung zwischen 70 und 80 min (Abb. A-12) wird ein Anstieg der Standardabweichung gemessen. Dieser Anstieg wird vom Modell überproportional stark wiedergegeben, da hier besonders viele kleine, eng verteilte Kristalle infolge Auflösung aus der Bilanzierung austreten.

6.3 Wachstumseigenschaften von Impfkristallen

Die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit von Impfkristallen ist von deren Vorgeschichte abhängig und kann sich ganz wesentlich von der Wachstumsgeschwindigkeitsverteilung der Keimkristalle unterscheiden. Bei der Formulierung der Anfangsbedingung für Impfkristalle im Abschnitt 5.2.1 wurde diesem Sachverhalt Rechnung getragen. Die experimentellen Ergebnisse von Kishihara und White [Kis 95] mit dem Stoffsystem Zucker-Wasser bestätigen indirekt eine derartige Vorgehensweise.

Den experimentellen Anzahlverteilungen (Abb. 6-6 oben) wurden dabei vereinfachte Modellrechnungen der zweidimensionalen Anzahlverteilung $f(L,G,t)$ (unten) gegenübergestellt. Die Autoren untersuchen in einem diskontinuierlichen Kristallisationsprozeß das Wachstumsverhalten von zwei Impfkristallfraktionen. Die Impfkristallfraktionen wurden analog zur hier praktizierten Vorgehensweise durch Naßsiegung hergestellt. Die schmalen, monomodalen Verteilungen entsprechen dabei schematisch den Impfkristallfraktionen in Abbildung 5-2. In einem ersten Experiment wächst die Fraktion #1 separat im Kristallisor bis der Größenbereich der Fraktion #2 erreicht ist. Die Beobachtung zeigt die erwartete Aufweitung der monomodalen Verteilung (Abb. 6-6 oben links, logarithmische Teilung in L).

Das kristalline Produkt dieses Versuches wird erneut durch Naßsiegung separiert. Man erhält eine Fraktion #3, deren mittlere Kristallgröße und Fraktionsbreite analog zur Fraktion #2 ist, jedoch eine andere Vorgeschichte und damit Geschwindigkeitsverteilung auf-

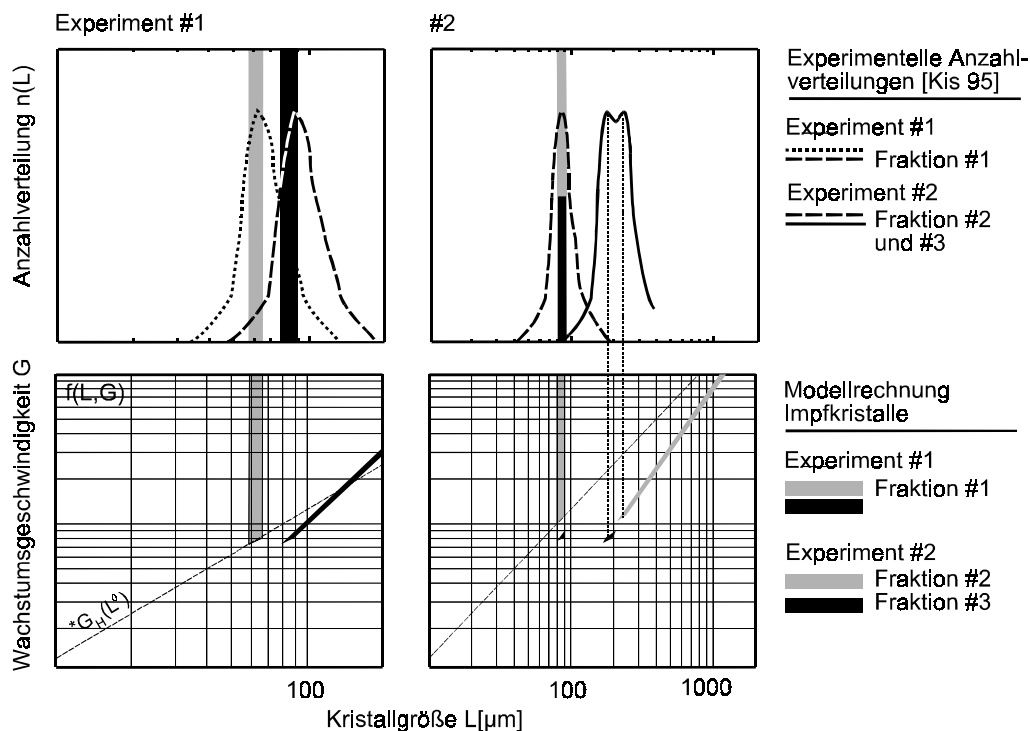


Abb. 6-6 Untersuchungen an Zucker-Impfkristallen [Kis 95, Abb. 7 und 8]: Die Modellvorstellungen werden durch die Wandlung einer monomodalen Verteilung in eine bimodale bestätigt.

weist. In einem zweiten Experiment wird ein Impfkristallgemisch aus der ersten und der zweiten Fraktion verwendet. Während der Wachstumsphase der Kristalle wird jetzt eine Aufspaltung der Anzahlverteilung in eine bimodale Verteilung beobachtet, wobei das erste lokale Maximum der Fraktion #3 zugeordnet werden kann (Abb. 6-6 rechts). Das zweite Maximum bei größeren Kristallen repräsentiert die Fraktion #2. Ursache für die Aufspaltung der Verteilung ist die unterschiedliche Vorgeschichte der Fraktionen #2 und #3. Infolge ihrer Herkunft besitzen die ausgewählten Kristalle der Fraktion #3 im Mittel eine gegenüber der zweiten Fraktion geringere Wachstumsgeschwindigkeit.

Ulrich [Ulr 91] untersuchte ebenfalls das Wachstum von K_2SO_4 -Impfkristallen durch das Verfolgen der Verteilungsmaxima in Batchexperimenten. Nach erfolgter Keimbildung wurden die Kristalle von der Lösung getrennt. Ein Teil der Kristalle wurde in einem Mörser nachbehandelt, um eine aufgeraute bzw. beschädigte Oberfläche zu erhalten. Mittels Siebung wurden aus dem Kristallmaterial zwei Fraktion 10 - 20 μm perfekte bzw. beschädigte Kristalle gewonnen. Das Wachstum dieser Fraktionen wurde bei 30 °C und $s = 0.026$ untersucht. Es zeigt sich, daß die beschädigten Kristalle zunächst eine 1.3 bis 1.5-fach höhere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen als die perfekten Kristalle. Diese sinkt aber schnell ab und erreicht nach etwa 5 Minuten das Geschwindigkeitsniveau der „perfekten“ Kristalle. Dieser Effekt weist auf die Einbaulimitierung des Kristallwachstums von K_2SO_4 hin, da sich die Änderung der Einbaugeschwindigkeit durch den Ausheileneffekt sofort auf die meßbare Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle auswirkt [Ulr 91][Lüh 93]. Zum anderen bedeutet die kurze Dauer des Ausheilvorganges, daß für die hier untersuchten Chargenprozesse anfängliche Unterschiede hinsichtlich des Ausheilpotentials unmittelbar ausgeglichen werden. Aufgrund der gleichbleibenden mechanischen Belastung ist auch während der Experimente nicht mit signifikanten Ausheileneffekten zu rechnen.

Im Beobachtungsbereich zwischen 10 und 100 μm steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der „perfekten“ Kristalle leicht an, und beträgt im Mittel $*G_H = 3.2 \cdot 10^{-8}$ m/s. Diese häufigste Wachstumsgeschwindigkeit gilt nur für die erzeugte Impfkristallfraktion und nicht für das gesamte durch homogene Keimbildung entstandene Haufwerk. Analog zur Diskussion der Anfangsbedingung im Abschnitt 5.2.1 findet man für diese Impfkristallfraktion ($L^0 = 15 \mu\text{m}$) eine Wachstumsfront $t^* = L^0 / *G_H \approx 8$ min. Mit den Gleichungen 5-2 und 3-14 ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Impfkristalle $K_{LGH} \approx 7500 \text{ m}^{-1}$ m/s. Dieser Wert ist wesentlich größer als die Geschwindigkeitskonstante der in dieser Arbeit verwendeten Impfkristalle (siehe Tab. 5-2). Da K_{LGH} eine versuchsspezifische Konstante ist und die Vorgeschichte der Impfkristalle charakterisiert, wirkt sich hier die unterschiedliche Herkunft der Impfkristalle entsprechend aus.

7 Zusammenfassung

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist ein Beitrag zur mathematischen Modellierung der Massenkristallisation. Entstehung und Entwicklung der kristallinen Phase werden mit Hilfe einer Häufigkeitsverteilung beschrieben. Auf der Basis der Erweiterung eines bekannten Modells zur Bilanzierung der Teilchenzahl (CCG-Modell) werden folgende Aussagen gemacht:

- Die Korngrößenverteilung kann zuverlässig mittels digitaler Bildverarbeitung online gemessen werden. Mit den zeitlich aufeinander folgenden Messungen wird die Änderung der Verteilung während eines Chargenexperimentes erfaßt.
- Anhand der zeitlichen Änderung der Korngrößenverteilung speziell gestalteter Experimente werden die Parameter des erweiterten CCG-Modells ermittelt. Die Entwicklung der Korngrößenverteilung in Chargenexperimenten kann für einen großen Temperatur- und Übersättigungsbereich simuliert werden.
- Mit dem ermittelten Parametersatz des erweiterten CCG-Modells können sowohl das Wachstum von primär homogen und sekundär gebildeten Einzelkristallen als auch die Entwicklung von Kristallpopulationen in kontinuierlichen Kristallisationsprozessen einheitlich beschrieben werden.
- Die statistische Betrachtung der erweiterten Anzahlverteilung erlaubt einen Vergleich mit konkurrierenden Modellen. Es zeigt sich, daß die Anfangsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ausschlaggebend für die zeitliche Änderung der Korngrößenverteilung ist.

Wachstumsdispersion wird häufig als ein Kristallwachstum in Abhängigkeit von der Kristallgröße interpretiert. Im Gegensatz dazu läßt sich die Wachstumsdispersion mit dem CCG-Modell nach Janse und de Jong [Jan 75] als Wirkung der individuell konstanten Wachstumsgeschwindigkeiten beschreiben. Im CCG-Modell wird zusätzlich zur individuellen Teilchengröße eine individuell konstante Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle formuliert. Für die Varianz, als ein Maß für die Aufweitung der Korngrößenverteilung während der Wachstumsphase, ergibt sich ein quadratischer Zusammenhang $\sigma^2 = \sigma^2(t^2)$. Experimentelle Untersuchungen zeigen jedoch vielfach einen linearen Zusammenhang zwischen der Varianz der Korngrößenverteilung und der Versuchszeit. Zur Beschreibung dieser experimentellen Ergebnisse wird zusätzlich eine Fluktuation der Wachstumsgeschwindigkeit eingeführt (RF-Modell [Ran 77]). Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Arbeit die Weiterentwicklung des CCG-Modells verfolgt. In diesem erweiterten CCG-Modell sind sowohl der Kristallstrom infolge Änderung der Kristallgröße als auch der Kristallstrom infolge der Wachstumsgeschwindigkeitsänderung berücksichtigt [Bau 83]. Für die Varianz der Korngrößenverteilung ergibt sich sowohl eine lineare als auch eine quadratische Zeitabhängigkeit $\sigma^2 = \sigma^2(t, t^2)$. Die dominierende Art der Zeitabhängigkeit wird von der Anfangsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit der beobachteten Kristalle bestimmt. Als Konsequenz der Modellentwicklung ist es erforderlich, die Anzahlverteilungsdichte um die Eigenschaften individuelle Wachstumsgeschwindigkeit und anfängliche Teilchengröße zu erweitern.

Neben der Weiterentwicklung des erweiterten CCG-Modells ist dessen Anwendung auf die Simulation von diskontinuierlichen Kristallisationsprozessen Gegenstand dieser Arbeit. Für die Anpassung der Modellparameter sowie für die Simulation der Entwicklung der Korngrößenverteilung wurden Chargenexperimente mit dem Stoffsystem K_2SO_4 -Wasser durchgeführt. Die Versuche umfaßten einen großen Temperatur- und Übersättigungsbe- reich. Zur Steuerung des Abbaus der Übersättigung wurden Impfkristalle verwendet. Das Hauptaugenmerk der experimentellen Arbeit galt der Messung der Kornzahlverteilung, da die Anpassung der Modellparameter an deren zeitliche Änderung erfolgte.

Unter den vergleichsweise rauen Bedingungen der technischen Massenkristallisation können Kristalle sehr unterschiedliche Formen ausbilden. Die Bestimmung der Partikelgröße und damit der Kornzahlverteilung wird wesentlich durch die Vielfalt der Kristallformen erschwert. Die Partikelgröße wird online in einer dafür entwickelten Meßzelle mittels digitaler Bildverarbeitung gemessen. Bei der digitalen Bildverarbeitung ist, im Gegensatz zu anderen Meßverfahren, eine Einzelbehandlung der interessierenden Objekte, d.h. der Kristalle, möglich. In einem ersten Schritt werden die Objekte separiert, so daß jedem Objekt die Projektionsfläche eines Kristalls zugeordnet werden kann. Mit Hilfe der Projektionsfläche und der approximierten Kristallform erfolgen danach die Berechnung des Kristallvolumens sowie die Bestimmung einer charakteristischen Länge als Maß für die Kristallgröße. Anschließend werden die Kristalle Größenklassen zugeordnet. Man erhält eine Anzahlverteilung, die - aufgrund der zweidimensionalen Erfassung dreidimensionaler Objekte - gegenüber der „wahren“ Verteilung aufgeweitet und „unscharf“ erscheint.

Die zeitliche Änderung der auf diese Weise erzeugten Korngrößenverteilung ist ein geeignetes Maß für die Wachstumseigenschaften des Kristallhaufwerkes. Aufgrund der bei Versuchsbeginn eingesetzten Impfkristalle ist die Anfangsverteilung durch ausgeprägte Extrema gekennzeichnet. Die Verfolgung der Aufweitung und Abflachung der Verteilungsmaxima erlaubt Rückschlüsse auf die Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeiten und damit auf die Wirkungsweise der Wachstumsdispersion. Die Simulation der Entwicklung der Kristallverteilungen stimmt mit den gemessenen Verteilungen überein. Insbesondere die Entwicklung der Maxima und die Position der Minima werden gut vom Modell wiedergegeben.

Das Resultat der Modellanpassung an die experimentellen Untersuchungsergebnisse ist ein Satz universeller kinetischer Parameter für das Stoffsystem K_2SO_4 -Wasser unter Beachtung der gewählten hydrodynamischen Bedingungen. Die Vorgehensweise ist allgemein und läßt sich auf andere Stoffsysteme übertragen. Zieht man die unterschiedliche Modellstruktur in Betracht, so lassen sich die Resultate mit den Ergebnissen anderer Autoren vergleichen. Die Wachstumsgeschwindigkeiten sowohl von sekundär [Jon 96] als auch von homogen primär gebildeten Einzelkristallen [Peb 96] lassen sich mit dem Parametersatz gut wiedergeben. Im Fall kontinuierlicher Kristallisationsversuche konnte die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Kristallgröße simuliert werden [Jon 86]. Mit dem hier weiterentwickelten CCG-Modell kann das unterschiedliche Wachstumsverhalten von Impf- und Keimkristallen interpretiert werden. Die Ursache für dieses verschiedenartige Wachstumsverhalten ist in der Auswahl der Impfkristallfraktionen und damit in deren Anfangsverteilung der Wachstumsgeschwindigkeit begründet. Insgesamt ist das erweiterte CCG-Modell gut geeignet, die Betriebsführung sowohl von diskontinuierlichen als auch von kontinuierlichen Kristallisationsprozessen zu unterstützen. Diese Vorgehensweise ist

insbesondere dann zweckmäßig, wenn das Erzielen einer definierten Produktverteilung im Vordergrund der Prozeßführung steht. Eine modellgestützte Führung des Prozesses ist jedoch nur in Verbindung mit einer entsprechend genauen Messung der Anzahlverteilung möglich.

Bei der Beschreibung disperser Systeme lassen sich große Fortschritte in dem Maße erwarten, wie es gelingt, die räumlichen Temperatur-, Konzentrations- und Feststoffprofile meßtechnisch zu erfassen bzw. als Modell zu simulieren. Die Weiterentwicklung der Bilanzierung der Teilchenzahl ist jedoch vor allem mit der Übertragung detaillierter Erkenntnisse der mikroskopischen Wachstumskinetik auf die statistischen Eigenschaften des Kristallhaufwerkes verbunden. Für ein besseres Verständnis der Wachstumsmechanismen unter technischen Bedingungen besitzt die Vervollkommnung der Partikelmeßtechnik große Bedeutung. Insbesondere die digitale Bildverarbeitung ist dazu geeignet, detaillierte Formänderungen unregelmäßig geformter Partikel in einem realen Kristallisationsprozeß zu registrieren. Eine verbesserte Kameratechnik sowie eine stark beschleunigte Verarbeitungsgeschwindigkeit werden eine dreidimensionale Erfassung der Abmessungen einzelner Kristalle in der Suspension erlauben. Mit einer solchen Technik könnten Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener kristallographischer Flächen im Kristallisationsprozeß gemessen und für die Modellentwicklung zur Verfügung gestellt werden.

Summary

Content of the present work is to contribute to the mathematical modelling of mass crystallization. Origin and development of the crystalline phase are described with the aid of a frequency distribution. Based on the extension of a known model for the population balance (CCG-model), the following statements are made:

- The size distribution of crystals can be measured reliably online by means of digital image analysis. The change of the distribution during a batch experiment is recorded by successive measurements.
- Using the temporal change of the size distribution of special experiments, the parameters of the extended CCG-model are determined. The development of size distribution of crystals in batch experiments can be simulated within a large range of temperature and supersaturation.
- The growth of single crystals formed by primary homogeneous nucleation or secondary nucleation as well as the development of populations of crystals in continuous crystallization processes are described uniformly by the obtained parameter set of the extended CCG-model.
- The statistical consideration of the extended number distribution allows a comparison to concurrent models. It turns out that the initial distribution of growth rate of crystals is decisive for the temporal change of size distribution.

Growth rate dispersion is often interpreted as a crystal growth depending on crystal size. By way of contrast growth rate dispersion can be described by individually constant growth rates of crystals by the CCG-model of Janse and de Jong [Jan 75]. In addition to the size of particles, an individually constant crystal growth rate is formulated here. The variance σ^2 as a measure for the widening of the particle size distribution during the growth phase can be described with the square dependence of time $\sigma^2 = \sigma^2(t^2)$. However, experimental investigations frequently show a linear relation between the variance of size distribution and experimental time. In order to describe the results obtained experimentally, a fluctuation of the growth rate is considered in addition to the individually constant growth rate [Ran 77]. By way of contrast the further development and extension of the CCG-model is the approach of this paper. As a consequence of the extended CCG-model, the crystal flow caused by change of crystal size and the crystal flow caused by change of crystal growth are included [Bau 83]. The variance of the particle size distribution results in linear and square time dependence $\sigma^2 = \sigma^2(t, t^2)$. The dominating kind of time dependence is determined by the initial distribution of the growth rate of the investigated crystals. Resulting from the further development of the extended CCG-model, it is required to define the number distribution density as a function of crystal size and crystal growth rate as well as a function of initial particle size.

In addition to the further development of the extended CCG-model, the simulation of batch crystallization processes is a subject of this paper. To fit a set of model parameters as well as to simulate the development of the size distribution of crystals, a number of batch experiments were carried out. The experiments contained a large range of temperature and supersaturation. In order to control the reduction of the supersaturation seed crystals were

used. The attention of the experimental work was focused on the measurement of this distribution, since the model parameters were fit to the temporal change of the size distribution.

The comparatively rough conditions of the technical mass crystallization lead to very different shapes of crystals. The variety of the shapes of crystals complicates the determination of the particle size and therefore the number distribution of crystals. The particle size is measured online by an especially developed flow cell using digital image analysis. Here, an individual processing of interesting objects, i.e. single crystals, is possible unlike other measurement methods. In a first step objects are separated and project surfaces of crystals can be assigned to each object. The crystal volume and the determination of characteristic length as a measure for crystal size can be calculated by the means of projection surface and approximated crystal shape. Then the crystals are assigned to size classes. Due to the two-dimensional recording of three-dimensional objects a widened and "blurred" number distribution is obtained compared to the "true" distribution.

The temporal change of particle size distribution determined in this way is a suitable measure for the growth characteristics of crystal aggregates. On account of the seed crystals inserted at the start of the experiment, the initial distribution is characterized by distinct extremums. In particular, the observation of the widening and decreasing of the maximums allows to describe the distribution of the growth rates and the mechanism of the growth rate dispersion as well. The simulation of the development of crystal populations matches the measured distributions. Especially the development of the maximums and the position of the minima are well represented by the model.

The result of the adaptation of the model to the experimental investigation results is a universal set of kinetic parameters for the system K_2SO_4 -water considering the chosen hydrodynamic conditions. The procedure is general and can be transferred to other systems. Considering the different model structures the obtained results can be compared with the results of other authors. The growth rates of single crystals formed by primary homogeneous nucleation [Peb 96] as well as by secondary nucleation [Jon 96] can be well described by the set of parameters. In case of continuous crystallization experiments, the averaged growth rate could be simulated as a function of crystal size [Jon 86]. The different growth behaviour of seeds and of nuclei crystals can be explained with the extended CCG-model developed here. The various growth behaviour is caused by the selection of the seeds and therefore by its initial distribution of growth rate. In conclusion, the extended CCG-model can be applied to the management of both batch and continuous crystallization processes. In particular this process control is practical if a defined product distribution is of immediate importance. However, such a model based process control is only applicable in connection with a precise measurement of the number distribution.

Big progress can be expected for the description of dispersed systems, if both the simulation and the measurement of spatial fields of temperature, concentration and particles are successfully determined. Further development of the population balance is linked particularly with the transfer of the detailed knowledge of microscopic growth kinetics to the statistical characteristics of the crystal aggregate. The perfection of particle measurement technology has big importance for a better understanding of the growth mechanisms under technical conditions. For this purpose, the digital image analysis can measure detailed de-

formations of irregular shaped particles in a real crystallization process. An improved camera technology as well as a strongly accelerated processing speed will permit a three-dimensional recording of the dimensions of single crystals in the suspension. Growth rates of different crystallographic surfaces could be measured and made available for the model development with such a technology.

Symbolverzeichnis

| | | |
|--------------------------|--|--|
| a | Aktivität | |
| A | Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit, Fläche | $[\text{m s}^{-2}], [\text{m}^2]$ |
| A_H | häufigste Wachstumsänderungsgeschwindigkeit | $[\text{m s}^{-2}]$ |
| A_1, \dots, A_{11} | Konstanten | |
| A_O | Kristalloberfläche | $[\text{m}^2]$ |
| A_S | Gesamtpartikeloberfläche | $[\text{m}^2 \text{m}^{-3}]$ |
| b | Verteilungsparameter | |
| B | Birth-Term | |
| B_0 | Keimbildungsrate | $[\# \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ |
| c | Konzentration | $[\text{mol m}^{-3}]$ |
| C | Konstante | |
| d_K | Kugeldurchmesser | |
| D | Death-Term | |
| D_G | Dispersionskoeffizient | $[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$ |
| E_G | Aktivierungsenergie | $[\text{J mol}^{-1}]$ |
| $f(L, G, t)$ | Anzahlverteilungsdichte | $[\# \text{m}^{-3} \text{m}^{-1} (\text{m/s})^{-1}]$ |
| $*f_0(L_N, G)$ | normierte Anzahlverteilungsdichte der Kristallkeime | $[\text{m}^{-1} (\text{m/s})^{-1}]$ |
| $\tilde{f}(\frac{L}{G})$ | bedingte Anzahlverteilungsdichte | $[\# \text{m}^{-3} \text{m}^{-1}]$ |
| F | Anzahlverteilung, stetige Verteilung | $[\# \text{m}^{-3}]$ |
| G | Wachstumsgeschwindigkeit | $[\text{m s}^{-1}]$ |
| G_H | häufigste Wachstumsgeschwindigkeit | $[\text{m s}^{-1}]$ |
| i | Laufvariable | |
| I | Verunreinigung | |
| j | Exponent | |
| K | Anzahl der Fremdpartikel, Konstante | |
| K_B | kinetische Konstante der Keimbildungsrate | $[\# \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ |
| K_{0G_H} | kinetische Konstante der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallkeime | $[\text{m s}^{-1}]$ |
| K_{LG_H} | kinetische Konstante der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit der Impfkristalle | $[\text{m}^{-1} \text{m s}^{-1}]$ |
| K_{GH} | kinetische Konstante der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit | $[\text{m s}^{-1}]$ |

| | | |
|-----------------------------|---|---------------------------------|
| K_G | kinetische Konstante der individuellen Wachstumsgeschwindigkeit | $[m\ s^{-1}]$ |
| K_D | kinetische Konstante der Auflösungsgeschwindigkeit | $[m\ s^{-1}]$ |
| L | Kristallgröße | $[m]$ |
| L_N | Keimkristallgröße | $[m]$ |
| $*L$ | charakteristische Impfkristallgröße | $[m]$ |
| L_S | Gesamtpartikellänge | $[m\ m^{-3}]$ |
| m | Exponent | |
| m_i, m_{ij} | Momente einer Verteilung | |
| M | Masse | $[kg]$ |
| \dot{M} | Massenstrom | $[kg\ s^{-1}]$ |
| φ_S | Suspensionsdichte | $[kg\ m^{-3}]$ |
| $n(L,t)$ | Anzahlverteilungsdichte | $[#\ m^{-3}\ m^{-1}]$ |
| n | Exponent | |
| $\tilde{n}(s,t)$ | transformierte Anzahlverteilungsfunktion | $[#\ m^{-3}\ m^{-1}]$ |
| N | Anzahl der Kristalle | $[#]$ |
| N_S | Partikel pro Suspensionsvolumen | $[#\ m^{-3}]$ |
| \tilde{N}, \hat{N} | Wachstumsvektor | $[#\ m^{-3}\ m^{-1}]$ |
| \tilde{p} | Variablenvektor | |
| p | Wahrscheinlichkeit | |
| q | diskrete Verteilungsdichte | |
| Q | diskrete Verteilung | |
| r | Rangzahl | |
| R | Gaskonstante, Bilanzraum, Restglied | $8.3143\ [J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$ |
| R_G | Massenwachstumsgeschwindigkeit | $[kg\ s^{-1}\ m^{-2}]$ |
| s | relative Übersättigung, Laplace-Variable | |
| S | Übersättigung | |
| $t_{1-\frac{\alpha}{2}}(m)$ | Quantil der Student-Verteilung mit m Freiheitsgraden | |
| t | Zeit | $[min]$ |
| $*t$ | charakteristische Zeit der Impfkristalle | $[min]$ |
| T | Temperatur | $[K]$ |
| v | Flächenwachstumsgeschwindigkeit | $[m\ s^{-1}]$ |
| V | Volumen | $[m^3]$ |

| | | |
|-------------|---|---|
| \dot{V} | Volumenstrom | $[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$ |
| w | Verteilungsbreite, Wichtung | [m] |
| x | Massenkonzentration, Variablenvektor, Variable | $[\text{kg Salz kg}^{-1} \text{ Lösung}]$ |
| X | Teilchengröße, Testgröße | |
| y | Variablenvektor, Koeffizient | |
| y_h | allgemeine homogene Lösung | |
| Y | Testgröße | |
| α | volumetrischer Formfaktor (Gl. 2-8) | |
| β | Oberflächenformfaktor (Gl. 2-8), Parameter | |
| δ | Dirac-Delta-Funktion | |
| Φ | allgemeine Anzahlverteilung | |
| γ | Aktivitätskoeffizienten | |
| Γ | Gammafunktion | |
| η | Variable | |
| φ | Längenverteilung der Kristalle | $[\text{m}^{-1}]$ |
| φ_s | Suspensionsdichte | $[\text{kg m}^{-3}]$ |
| λ | Quantil der Normalverteilung | |
| μ | chemisches Potential | $[\text{J mol}^{-1}]$ |
| ν | Stöchiometrischer Koeffizient, Änderungsgeschwindigkeit einer Eigenschaft | |
| ρ | Dichte | $[\text{kg m}^{-3}]$ |
| σ | Standardabweichung | |
| τ | Verweilzeit | [s] |
| ω | Optimierungskriterium | |
| ξ | interne und externe Koordinaten, Variable | |
| ψ | Geschwindigkeitsverteilung der Kristalle, Umkehrfunktion der Normalverteilung | $[(\text{m/s})^{-1}]$ |
| ζ | Variable | |

Indizes

(oben rechts: Zeitpunkt, unten rechts: allgemeine Bezeichnung)

| | |
|---|--|
| * | rechts: Gleichgewicht, links: normierte Verteilung |
| A | Betriebspunkt, Austritt |
| c | Konzentration |

| | |
|-------|--------------------------|
| E | Eintritt |
| ERR | Fehler |
| exp | Experiment |
| G | Wachstumsgeschwindigkeit |
| Ges | Gesamt |
| GRENZ | Grenzwert |
| K | Kristalle |
| L | Länge, Lösung |
| LM | Lösungsmittel |
| MIN | Minimum |
| MAX | Maximum |
| sim | Simulation |
| S | Suspension |

Abkürzungen

| | |
|-------|--|
| # | Anzahl |
| CCG | Constant Crystal Growth |
| DGL | Differentialgleichung |
| RF | Random Fluctuation |
| FQS | Fehlerquadratsumme |
| MSMPR | Mixed Suspension Mixed Product Removal |
| PDG | partielle Differentialgleichung |

Literaturverzeichnis

- Add 93 ADDAI-MENSAH, J.; JOHNS, M. R.; WHITE, E. T.: Growth rate dispersion effects in batch crystallization of d-fructose from aqueous ethanolic solutions. In: *Proc. Chemeca 93, 21. Australasian Chem. Eng. Conf.* (1993), S. 417-421
- All 90 ALLEN, T.: Particle Size Measurement. 4th ed., Chapman and Hall, London, 1990
- Aya 90 Ayazi SHAMLOU, P.; JONES, A. G.; DJAMARANI, K.: Hydrodynamics of secondary nucleation in suspension crystallization. In: *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) No. 5, S. 1405-1416
- Bau 83 BAUMANN, K. H.: Mathematical Model of Particle Size Distribution of Crystals Taking into Account the Growth Dispersion. In: *Crystal Res. & Technol.* 18 (1983) No. 12, S. 1547-1553
- Bau 93 BAUMANN, K.-H.: Kinetic coefficients from batch crystallization experiments. In: *Proceedings of the 12th Symposium on Industrial Crystallization*, Ed. Z. Rojkowski, Warsaw (1993), S. 4.107-4.112
- Bau 96 BAUMANN, K.-H.; GRAMLICH, K.: Grundlagen der Kristallisation. In: *Thermisches Trennen*, Ed. S. Weiß, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart (1996)
- Bau 96a BAUMANN, K.-H.; SCHMERWITZ, F.: Modeling of batch crystallization processes using an extended population balance. In: *13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse (1996), S. 509-513
- Bau 97 BAUMANN, K.-H.; SCHMERWITZ, F.: Kinetic data from batch crystallization processes. In: *4. GCOM*, Bremen, Ed. J. Ulrich, Shaker-Verlag, Aachen (1997)
- Ber 90 BERGLUND, K. A.; DE JONG, E. J.: The calculation of growth and nucleation kinetics from MSMMPR crystallizer data including growth rate dispersion. In: *Separation Technology* 1 (1990), S. 38-45
- Ble 87 BLEM, K.E.; RAMANARAYANAN, K. A.: Generation and growth of secondary ammonium dihydrogen phosphate nuclei. In: *AICHE J.* 33 (1987) No. 4, S. 677-680
- Bot 76 BOTSARIS, G. D.: Secondary nucleation – a review. In *Industrial Crystallization*, Mullin J. W., Plenum Press, New York (1976), S. 3-23
- Bro 98 BROWN, D.; VICKERS, G.: The use of projected area distribution functions in particle shape measurement. In: *Powder Technology* 98 (1998), S. 250-257
- Bud 87 BUDZ, J.; JONES, A. G.; MULLIN, J. W.: On the shape-size dependence of potassium sulfate crystals. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987), S. 820-824

- Bur 51 BURTON, W. K.; CABERA, N.; FRANK, F. C.: The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. In: *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 243 (1951), S. 299-358
- Chi 96 CHIANESE, A.; SANGL, R.; MERSMANN, A.: On the size distribution of fragments generated by crystal collisions. In: *Chem. Eng. Commun.* 146 (1996), S. 1-12
- Dey 93 DEY, A.; Sen GUPTA, B.: Monte Carlo simulation of transient CSD in a continuous crystallizer under stochastic dispersion effects. In: *Cryst. Res. Technol.* 28 (1993) No. 7, S. 937-944
- Etz 95 ETZLER, F.; SANDERSON, M.: Particle size analysis: a comparative study of various methods. In: *Part. Part. Syst. Charact.* 12 (1995), S. 217-224
- Gah 95 GAHN, C.; MERSMANN, A.: The brittleness of substances crystallized in industrial processes. In: *Powder Technol.* 85 (1995) No. 1, S. 71-81
- Gup 90 GUPTA, Bhaskar Sen; DUTTA, Tapas K.: Monte Carlo Simulation of Transient CSD in a Continuous Crystallizer. In: *Chem. Eng. Technol.* 13 (1990), S. 392-397
- Gut 90 GUTWALD, T.; MERSMANN, A.: Batch cooling crystallisation at constant supersaturation. In: *Chem. Eng. Technol.* 13 (1990), S. 229-237
- Häf 92 HÄFNER, F.; SAMES, D.; VOIGT H.-D.: Wärme- und Stofftransport: mathematische Methoden. Springer-Verlag, Berlin (1992)
- Hef 89 HEFFELS, S.K.; VERLAAN, C. J. J.; DE JONG, E. J.: Determination of crystal growth rates in batch crystallizers. In: *Process Technol. Proc.* 6 (1989), S. 195-198
- Hef 91 HEFFELS, S.K.; DE JONG, E. J.; NIENORD, M.: Improved operation and control of batch crystallizers. In: *AIChE Symposium Series* 284 (1991), S. 170-181
- Hef 96 HEFFELS, C.; VERHEIJEN, P.; HEITZMANN, D.; SCARLETT, B.: Correction of the effect of particle shape on the size distribution with a laser diffraction instrument. In: *Part. Part. Syst. Charact.* 13 (1996), S. 271-279
- Her 95 HERDEN, A.: Dispersion der Wachstumsgeschwindigkeit - eine Folge unterschiedlicher Kristallimperfection? Dissertation, TU Braunschweig (1995)
- Hul 64 HULBURT, H. M.; KATZ, S.: Some problems in particle technology. In: *Chaem. Eng. Sci.* 19 (1964), S. 554-574
- Jan 75 JANSE, A. H.; DE JONG, E. J.: The occurrence of growth dispersion and its consequences. In: *Industrial Crystallization*, Ed. J. W. Mullin, Plenum Press, New York and London (1975)
- Jäh 93 JÄHNE, B.: Digitale Bildverarbeitung. Springer, Berlin Heidelberg (1993)

- Jäh 95 JÄHNICH, K.: Analysis für Physiker und Ingenieure: Funktionentheorie, Differentialgleichungen, Spezielle Funktionen. Springer, Berlin Heidelberg (1995)
- Jon 07 JONES, F. W.: On the growth-forms and supposed species in corals. In: *Proceedings Zool. Soc.*, London (1907), S. 518-556
- Jon 74 JONES, A. G.; MULLIN, J. W.: Programmed cooling crystallization of potassium sulphate solutions. In: *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974) No. 12, S. 105-118
- Jon 74a JONES, A. G.: Optimal operation of a batch cooling crystallizer. In: *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974), S. 1075-1087
- Jon 86 JONES, A. G.; BUDZ, J.; MULLIN, J. W.: Crystallization kinetics of potassium sulfate in an MSMPR agitated vessel. In: *AIChE Journal* 32 (1986) No. 12, S. 2002-2009
- Jon 96 JONES, C. M.; LARSON, M. A.: Facial growth dispersion of secondary nuclei. In: *Proceedings of the 13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse (1996), S. 449-454
- Kay 72 KAYSER G.; P. NEUMANN, P.; SALMEN, R.: Kritische Werte für den X-Test von van der Waerden. *Math. Operationsforsch. u. Statist.* 3 (1972) Nr. 5, S. 389-400
- Kis 95 KISHIHARA, S.; WHITE, E. T.: Growth rate of sucrose crystals with different sizes from nuclei produced simultaneously. In: *Seito Gijutsu Kenkyu Kaishi* 43 (1995), S. 13-18
- Kub 96 KUBOTA, N.; YOKOTA, M.; MULLIN, J.: Kinetic models for the crystal growth from aqueous solution in the presence of impurities. In: *Proceedings of the 13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse (1996), S. 111-116
- Kuc 22 KUCHARENKO, J. A.: In: *Zentralblatt Zuckerindustrie* 31 (1922/23), S. 1001
- Küh 97 KÜHBERGER, M.; MERSMANN, A.: Improved production quality at a cooling crystallization process by measurement and control of supersaturation. In: *Trans IChemE* 75 (1997) Part A, S. 213-218
- Lar 73 LARSON, M. A.; GARSIDE, J.: Crystallizer design techniques using the population balance. In: *Chem. Eng.* 274 (1973), S. 318-328
- Lia 87 LIANG, B. M.; HARTEL, R. W.; BERGLUND, K. A.: Contact nucleation in sucrose crystallization. In: *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) No. 11, S. 2723-2727
- Liu 96 LIU, X. Y.; BENNEMA, P.: An inhomogeneous cell model and the growth of crystals. In: *Journal of Crystal Growth* 166 (1996), S. 112-116
- Lüh 93 LÜHMANN, J.; ULRICH J.: Determination of crystal growth rates by means of laser-diffraction technique. In: *Proceedings of the 12th Symposium on*

- Industrial Crystallisation*, Ed. Z. Rojkowski, Warschau (1993), S. 4.161-4.166
- Man 88 MANN, S.; Heywood, B.; Rajam, S.; Birchall, J.: Controlled crystallization of CaCO₃ under stearic acid monolayers. In: *Nature* 334 (1988) No. 25, S. 692-695
- May 97 MAYER, C.; LACMANN, R.: Secondary nucleation of sodium chlorate studied with the aid of asymmetric crystallization. In: *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997), S. 633-640
- McC 29 MCCABE, W. L.: Crystal growth in aqueous solutions. In: *Ind. and Eng. Chem.* 21 (1929) No. 1, S. 30-33
- Mea 96 MEADHRA, R. O.; VAN ROSMALEN, G. M.: Modeling of the growth of ammonium sulfate crystals in a DTB crystallizer. In: *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) No. 16, S. 3919-3929
- Mer 86 MERSMANN, A.: Stoffübertragung, Springer Verlag, Berlin (1986)
- Mer 90 MERSMANN, A.; ANGERHÖFER, M.; GUTWALD, T.; SANGL, R.; WANG, S.: General prediction of mean crystal sizes. In: *Proceedings of the 11th Symposium on Industrial Crystallisation*, Ed. A. Mersmann, Garmisch-Partenkirchen (1990), S. 47-52
- Mer 92 MERSMANN, A.: Bei welcher Übersättigung soll man kristallisieren?. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 64 (1992) Nr. 11, S. 991-999
- Mer 95 MERSMANN, A.: Crystallization technology handbook. Marcel Dekker Inc., New York Basel Hongkong (1995)
- Mey 91 MEYBERG, K.; VACHENAUER, P.: Höhere Mathematik 2. Springer-Verlag, Berlin (1991)
- Mit 95 MITROVIC, M. M.: Connection between growth rate dispersion of large rochelle salt crystals and growth rate dispersion of their seeds. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995) No. 15, S. 5438-5444
- Mit 97 MITROVIC, M. M.: Growth rate dispersion of small KDP crystals. In: *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) No. 3-5, S. 315-319
- Moh 87 MOHAMED-KHEIR, A. K. M.; TAVARE, N. S.; GARSIDE, J.: Crystallization kinetics of potassium sulfate in a 1 m³ batch cooling crystallizer. In: *Cryst. Precip. Proc. Int. Symp.*, Ed. Strathdee, G. L., Pergamon, Oxford, UK (1987), S. 61-70.
- Mül 73 MÜLLER; NEUMANN; STORM: Tafeln der mathematischen Statistik. VEB Fachbuchverlag Leipzig (1973)
- Myd 89 MYDLARZ, J.; JONES, A. G.: Growth and dissolution kinetics of potassium sulfate crystals in aqueous 2-propanol solutions. In: *Chem. Eng. Sci.* 44 (1989) No. 6, S. 1391-1402

- Myd 92 MYDLARZ, J.; JONES, A. G.: Crystal growth effectiveness factors for potassium sulfate in aqueous organic solvent solutions. In: *Chem. Eng. Commun.* 111 (1992), S. 29-44
- Myd 95 MYDLARZ, J.: The estimation of crystallization kinetics from linear $\ln n(L)$ versus L steady data including growth rate dispersion. In: *Cryst. Res. Technol.* 30 (1995) No. 1, S. 9-22
- Myd 96 MYDLARZ, J.: Modeling of growth rate for MSMPR crystallizer data. In: *Cryst. Res. Technol.* 31 (1996) No. 5, S. 541-565
- Nai 98 NAITO, M.; HAYAKAWA, O.; NAKAHIRA, K.; MORI, H.; TSUBAKI, J.: Effect of particle shape on the particle size distribution measures with commercial equipment. In: *Powder Technology* 100 (1998), S. 52-60
- Nyv 73 Nyvlt, J.: The effect of the cooling method on the crystal size distribution of the product from a batch crystallizer. In: *Coll. Czech. Chem. Comm.* 39 (1974), S. 3463-3472
- Nyv 76 Nyvlt, J.: Effect of kinetic parameters on the behaviour and product crystal size distribution of batch crystallizers. In: *AICHE Sym. Ser.* 72 (1976) No. 153, S. 61-63
- Opt 96 Optimas 6.2. Media Cybernetics, L.P. (1996)
- Peb 96 VAN PEBORGH GOOCH, J. R.; HOUNSLOW, M. J.; MYDLARZ, J.: Discriminating between size-enlargement mechanisms. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 74 (1996) No. A7, S. 803-811
- Peb 96a VAN PEBORGH GOOCH, John R.; HOUNSLOW, Michael J.: Monte Carlo simulation of size-enlargement mechanisms in crystallization. In: *AICHE J.* 42 (1996) No. 7, S. 1864-1874
- Pon 98 PONS, M.-N.; VIVIER, H.; ROLLAND, T.: Pseudo-3D shape description for faceted materials. In: *Part. Part. Syst. Charact.* 15 (1998), S. 100-107
- Pre 88 PRESS, W. H.: Numerical Recipes in C, Cambridge University Press, 1988
- Qia 98 QIAN, R.-Y.; BOTSARIS G. D.: Nuclei breeding from a chiral crystal seed of NaClO_3 . In: *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) No. 9, S. 1745-1756
- Ram 84 RAMANARAYANAN, K. A.; ATHREYA, K.; LARSON, M. A.: Statistical-mathematical modeling of CSD in continuous and batch crystallizer. In: *AICHE Symp. Ser.* 80 (1984) No. 240, S. 76
- Ran 71 RANDOLPH, A. D.; LARSON, M. A.: The theory of particulate processes. Academic Press, New York (1971)
- Ran 76 RANDOLPH, A. D.; SIKDAR, S. K.: Creation and survival of secondary crystal nuclei. The potassium sulfate-water system. In: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976), S. 64-71

- Ran 77 RANDOLPH, A. D.; WHITE, E. T.: Modelling size dispersion in the production of crystal-size distribution. In: *Chem. Eng. Sci.* 32 (1977), S. 1067-1076
- Ris 91 Ristic, R. I.; Sherwood, J. N.; Shiripati, T.: The role of dislocations and mechanical deformation in growth rate dispersion in potash alum crystals. In: *Advances in Industrial Crystallization*, Eds. Garside, J.; Davey, R. J.; Jones, A. G., Butterworth-Heinemann, Oxford (1991) S. 77-91
- Rit 87 VON RITTINGER, P.: *Aufbereit.* 222 und 243 (1887)
- Roj 90 ROJKOWSKI, Z.: Initial conditions for population balance in an MSMR crystallizer. In: *AICHE. J.* 36 (1990), S. 630-632
- Roj 93 ROJKOWSKI, Z.: Simplified hyperbolic model of constant dispersion of growth rate. In: *Inz. Chem. Procesowa* 14 (1993) No. 2, S. 173-188
- Roj 93a ROJKOWSKI, Z.: Crystal growth rate models and similarity of population balances for size-dependent growth rate and for constant growth rate dispersion. In: *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993), S. 1475-1485
- Sbt 90 SCHUBERT, H.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- Sca 91 SCHATT, W.: *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig (1991)
- Tad 98 TADAYYON, A.; ROHANI, S.: Determination of particle size distribution by PAR-TEC 100: Modelling and experimental results. In: *Part. Part. Syst. Charact.* 15 (1998), S. 127-135
- Tai 92 TAI, C. Y.; WU, J. F.; ROUSSEAU, R. W.: Interfacial supersaturation, secondary nucleation and crystal growth. In: *J. of Crystal Growth* 116 (1992), S. 294-306
- Tan 96 TANNEBERGER, U.: Einfluß der Kristallperfektion auf die Dispersion der Wachstumsgeschwindigkeit, Messungen an Kaliumaluminiumalaun-einzelkristallen. Dissertation, TU Braunschweig (1996)
- Tav 86 TAVARE, N. S.; GARSIDE, J.: Simultaneous estimation of crystal nucleation and growth kinetics from batch experiments. In: *Chem. Eng. Res. Des.* 64 (1986), S. 109-118
- Tav 93 TAVARE, N. S.: Characterization of crystallization kinetics from batch experiments. In: *Sep. Purif. Methods* 22 (1993) No. 2, S. 93-210
- Tul 93 TULKE, A.; OFFERMANN, H.: Measurement and discussion of potash alum crystal growth rate fluctuations and dispersion. *Journal of Crystal Growth* 129 (1993), S. 13-20
- Tul 94 TULKE, A.; OFFERMANN, H.: Growth rate dispersion in batch and continuous configurations. In: *Cryst. Res. Technol.* 29 (1994), S. 1067-1075

- Ulr 85 ULRICH, J.; OFFERMANN, H.: On the difference in the growth rates of fragmented (hurt) and non-fragmented (unhurt) crystals during industrial crystallization. In: *Journal of Crystal Growth* 73 (1985), S. 397-399
- Ulr 89 ULRICH, J.: Growth rate dispersion - a review. In: *Cryst. Res. Technol.* 24 (1989), S. 249-257
- Ulr 91 ULRICH, J.; KRUSE, M.; KALLIES, B.; GARSIDE, J.: Growth rates of potassium sulfate crystals of different surface qualities in the size range from 10...100 μm . In: *Chem. Eng. Comm.* 99 (1991), S. 25-32
- Ulr 93 ULRICH, J.; KRUSE, M.; STEPANSKI, M.: On the growth behaviour of NaCl crystals with and without additives. In: *7th Symposium on Salt, Vol II*, Elsevier Science Publisher B. V., Amsterdam (1993), S. 209-212
- Umh 97 UMHAUER, H.; GUTSCH, A.: Particle characterization by projected area determination. In: *Part. Part. Syst. Charact.* 14 (1997), S. 105-115
- Vai 81 VAINSHTEIN, B.: Modern crystallography I. Symmetry of crystals. Methods of structural crystallography. Springer-Verlag, Berlin (1981)
- Vol 26 VOLMER, M.; WEBER, A.: Keimbildung in übersättigten Medien. In: *Z. Phys. Chemie* 119 (1926), S. 277
- Wan 92 WANG, S.: Größenabhängige Wachstumsdispersion von Abriebsteilchen und die Relevanz zur effektiven sekundären Keimbildung. Dissertation, TU München (1992)
- Wat 94 WATTS, D. G.: Estimating Parameters in nonlinear rate equations. In: *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994), S. 701-710
- Wae 53 VAN DER WAERDEN, B.: Ein neuer Test für das Problem der zwei Stichproben. *Math. Ann.* 126 (1953), S. 93-107
- Whi 71 WHITE, E. T.; WRIGHT, P. G.: Magnitude of size dispersion effects in crystallizers. In: *CEP Symposium Ser.* 67 (1971), S. 81-92
- Whi 76 WHITE, E. T.; BENDIG, L. L.; LARSON, M. A.: The effect of size on the growth rate of potassium sulfate crystals. In: *AIChE Symp. Ser.* 72 (1976) No. 153, S. 41
- Zac 95 ZACHER, U.: Die Kristallwachstumsdispersion in einem kontinuierlichen Suspensionskristallisator. Dissertation, TU München (1995)
- Zik 96 ZIKIC, A. M.; RISTIC, R. I.; SHERWOOD, J. N.: Three parameter distribution function fit to growth rate dispersion among small crystals. In: *Journal of Crystal Growth* 158 (1996), S. 560-567
- Zum 87 ZUMSTEIN, R. C.; ROUSSEAU, R. W.: Growth rate dispersion by initial growth rate distributions and growth rate fluctuations. In: *AIChE J.* 33 (1987) No. 1, S. 121-129

- Zum 87a ZUMSTEIN, R. C.; ROUSSEAU, R. W.: Growth rate dispersion in batch crystallization with transient conditions. In: *AIChE J.* 33 (1987) No. 11, S. 1921-1925

Anhang

A1 Analytische Lösungen der erweiterten Anzahlbilanz

Die Bilanzgleichungen der erweiterten Anzahlverteilung sowohl für die kontinuierliche als auch für die diskontinuierliche Kristallisation (Gl. 2.2-34 und 2.2-35) sind lineare partielle Differentialgleichungen (PDGn) 1. Ordnung. Aufgrund des Termes $B_0 * f_0$ sind die PDGn inhomogen. Die unabhängigen Variablen sind L , G und t . Zur Lösung dieser PDGn wird ein Charakteristikenverfahren verwendet [siehe z.B. Mey 91, S. 367].

Eine Lösung der Populationsbilanzen kann mit zwei Randbedingungen, $f(L, G = 0, t)$ und $f(L = 0, G, t)$, sowie der Anfangsbedingung im diskontinuierlichen Fall erfolgen. Die Anfangsbedingung ist mit $f(L, G, t = 0) = 0$ gegeben, d.h. es liegt eine klare, kristallfreie Lösung vor. Impfkristalle werden in diesem Abschnitt nicht berücksichtigt. Für die erste Randbedingung gilt daher $f(L, G = 0, t) = 0$, d.h. es gibt keine Kristalle, deren Wachstum völlig zum Stillstand gekommen ist. Im Modell werden nur Kristalle mit $L > 0$ betrachtet. Für die zweite Randbedingung gilt daher $f(L = 0, G, t) = 0$.

Bei $L = L_N$ werden permanent Keime mit einer Anzahlverteilung $*f_0(L, G)$ gebildet. Die Anzahlverteilung ist definiert als $*f_0(L, G) = \varphi(L) \psi(G)$, wobei $\varphi(L)$ eine Dirac-Delta-Funktion $\delta(L - L_N)$ mit den Eigenschaften A-1 bis A-3 [Jäh 95, S. 269] ist. Die Dirac-Delta-Funktion ist folgendermaßen definiert:

$$\delta(x - x_0) := \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ \infty, & x = x_0 \end{cases} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx := 1 \quad (\text{A-1})$$

Es gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx := f(x_0) \quad \text{und} \quad (\text{A-2})$$

$$\delta(f(x)) = \sum_{i=1}^n \frac{\delta(x - x_i)}{|f'(x_i)|}. \quad (\text{A-3})$$

In Gleichung A-3 sind x_i die Nullstellen der Funktion $f(x)$ und es gilt $f'(x_i) \neq 0$.

A1.1 Kontinuierliche Kristallisation

Im stationären Zustand erfolgt keine Änderung der Prozeßparameter Übersättigung und Temperatur. Das bedeutet, daß sowohl die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit als auch die individuellen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle und die Keimbildungsrate B_0 konstant sind. Mit $A = 0$ vereinfacht sich Gleichung 3-6 zu

$$G \frac{\partial f(L, G)}{\partial L} + \frac{f(L, G)}{\tau} = B_0 * f_0(L, G). \quad (\text{A-4})$$

Gleichung A-4 ist eine gewöhnliche inhomogene DGL 1. Ordnung und kann durch Variation der Konstanten [Mey 91, S. 16] gelöst werden. Durch Einsetzen der Verteilungsfunktion $*f_0(L, G) = \psi(G)\varphi(L)$ und $\varphi(L) = \delta(L - L_N)$ erhält man zunächst

$$\frac{\partial f}{\partial L} + \frac{1}{G\tau}f = \frac{B_0}{G}\psi(G)\delta(L - L_N). \quad (\text{A-5})$$

Die allgemeine Lösung der zugeordneten homogenen DGL lautet

$$f_h(L, G) = c e^{-\frac{L}{G\tau}}. \quad (\text{A-6})$$

Für die vollständige allgemeine Lösung kann man den Ansatz $y(x) = c(x)y_h(x)$ wählen. Dabei gilt für $c(x)$

$$c(x) = \int_{x_0}^x \frac{1}{y_h(\xi)} f(\xi) d\xi + c. \quad (\text{A-7})$$

Es ergibt sich

$$f(L, G) = c(L, G)e^{-\frac{L}{G\tau}} \text{ mit} \\ c(L, G) = \int e^{\frac{L}{G\tau}} \frac{B_0}{G}\psi(G)\delta(L - L_N)dL + C = e^{\frac{L_N}{G\tau}} \frac{B_0}{G}\psi(G) + C. \quad (\text{A-8})$$

Für die Integrationskonstante in Gl. A-8 erhält man mit der Randbedingung für $f(L = 0, G, t)$ und dem oben erläuterten Definitionsbereich $C = 0$. Aufgrund der Eigenschaften der Dirac-Delta-Funktion (Gl. A-1 bis A-3) gilt für den ersten Term in Gl. A-8 ein Definitionsbereich $L \geq L_N$. Für $L < L_N$ ist dieser Term Null. Damit ergibt sich für $f(L, G)$ folgende Lösung

$$f(L, G) = \frac{B_0}{G}\psi(G)e^{-\frac{L-L_N}{G\tau}}. \quad (\text{A-9})$$

In Abbildung A-1 ist diese Lösung als Funktion von L und G für eine Verweilzeit $\tau = 2000$ s dargestellt. Die Darstellung der dazugehörigen Anzahldichte n sowie eine Diskussion der Parameter G_H und b erfolgt im Abschnitt 3.1.3 (siehe auch Abb. 3-5).

A1.2 Diskontinuierliche Kristallisation

Veränderliche Wachstumsgeschwindigkeit

Für den Fall der veränderlichen Wachstumsgeschwindigkeit $A \neq 0$ wird bei dieser Betrachtung angenommen, daß die Änderung der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit A_H konstant ist. Demzufolge ändert sich die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H proportional zur Zeit. Es gilt

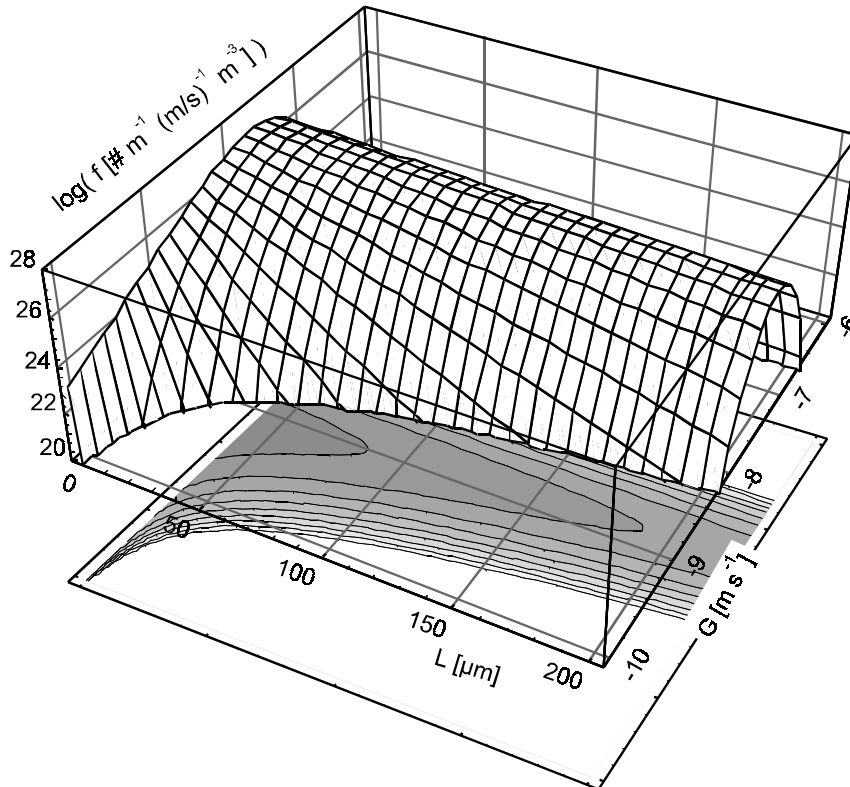


Abb. A-1 Analytische Lösung der erweiterten Populationsbilanz für die kontinuierliche Betriebsweise (Gl. A-9).

Parameter: $b = 3$, $G_H = 3 \cdot 10^{-8}$ m/s, $B_0 = 10^{12}$ # $m^{-3} s^{-1}$, $\tau = 2000$ s und $L_N = 1 \mu\text{m}$

$$G_H(t) = G_H^0 + A_H t. \quad (\text{A-10})$$

Für die Änderung der individuellen Wachstumsgeschwindigkeit gilt Gleichung 3-15: $A(G, t) = A_H / G_H(t) G$. Die Keimbildungsrate ist für diese Betrachtung konstant. Für die Populationsbilanz der diskontinuierlichen Betriebsweise erhält man mit Gleichung 2.2-35:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(L, G, t)}{\partial t} + G \frac{\partial f(L, G, t)}{\partial L} + A(G, t) \frac{\partial f(L, G, t)}{\partial G} + \\ \frac{A_H}{G_H(t)} f(L, G, t) = B_0 * f_0(L, G) \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

Die zugeordnete Rumpf-DGL lautet

$$\frac{\partial f}{\partial t} + G \frac{\partial f}{\partial L} + A \frac{\partial f}{\partial G} + \frac{A_H}{G_H} f = 0. \quad (\text{A-12})$$

Für Gleichung A-11 kann man das charakteristische Differentialgleichungssystem

$$\dot{t} = 1, \dot{L} = G \text{ und } \dot{G} = A = \frac{A_H}{G_H^0 + A_H t} G \quad (\text{A-13})$$

aufstellen. Damit lauten die Phasen-DGLn:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\dot{L}}{\dot{t}} = G \quad \text{und} \quad \frac{dG}{dt} = \frac{\dot{G}}{\dot{t}} = A \quad (\text{A-14})$$

mit den Lösungen

$$G(t) = \frac{G^0}{G_H^0} (G_H^0 + A_H t) \quad \text{und} \quad (\text{A-15})$$

$$L(t) = \int G(t) dt = L^0 + G^0 t + \frac{A_H t^2 G^0}{2 G_H^0}. \quad (\text{A-16})$$

Aus den Phasen-DGLn A-15 und A-16 ergeben sich die Charakteristiken von A-12, längs derer die Lösungen der Rumpf-DGL konstant sind. Die Charakteristiken

$$\zeta = L - G^0 t - \frac{A_H t^2 G^0}{2 G_H^0} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{G}{G_H^0 + A_H t} \quad (\text{A-17})$$

sowie $\xi = t$ werden als neue Koordinaten eingeführt, wodurch Gleichung A-11 auf eine gewöhnliche lineare DGL reduziert werden kann. Die Anwendung von $F(\zeta, \eta, \xi) = f(L, G, t)$ auf die PDG A-11 führt zu

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} + \frac{A_H}{G_H^0 + A_H \xi} F - B_0 * f_0 = 0. \quad (\text{A-18})$$

Gleichung A-18 ist eine gewöhnliche inhomogene DGL 1. Ordnung und kann durch Variation der Konstanten gelöst werden.

Konstante Wachstumsgeschwindigkeit

Im folgenden wird eine Lösung für den Spezialfall konstante Wachstumsgeschwindigkeit gesucht. Mit $A_H = 0$ vereinfacht sich Gleichung A-11 zu

$$\frac{\partial f}{\partial t} + G \frac{\partial f}{\partial L} = B_0 * f_0. \quad (\text{A-19})$$

Die Phasen-DGL der Rumpf-DGL der PDG A-19 lautet

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\dot{L}}{\dot{t}} = G. \quad (\text{A-20})$$

Durch Anwendung der Koordinaten $\eta = L - Gt$ und $\xi = t$ auf Gl. A-19 erhält man eine gewöhnliche lineare DGL

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} = B_0 * f_0 \quad (\text{A-21})$$

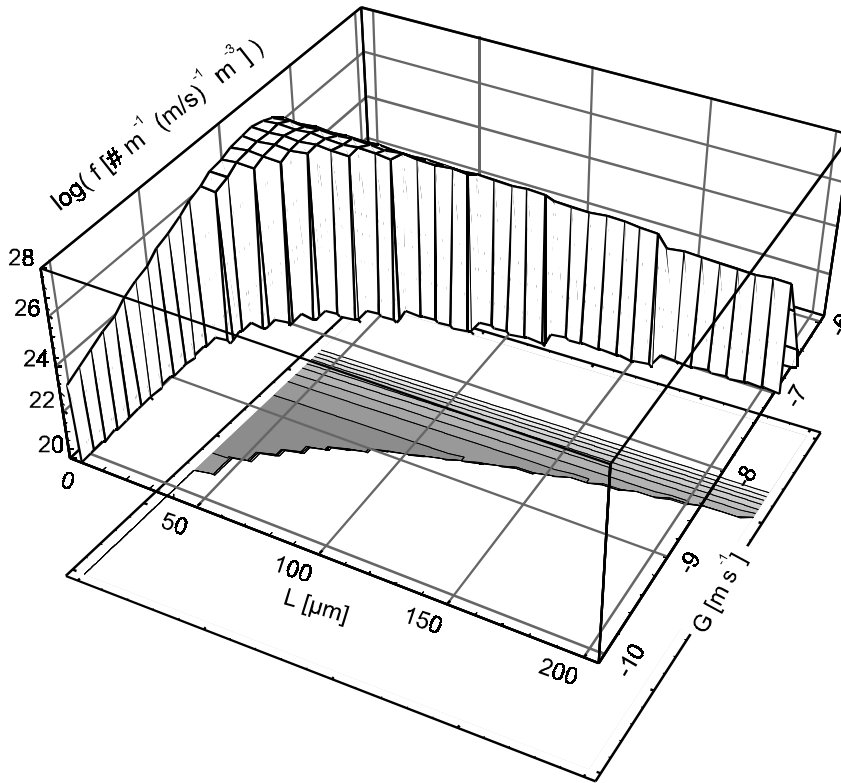


Abb. A-2 Analytische Lösung der erweiterten Populationsbilanz für die diskontinuierliche Betriebsart (Gleichung A-23).
 Parameter: $b = 3$, $G_H = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$, $A = 0$, $B_0 = 10^{12} \text{ # m}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\tau = 2000 \text{ s}$ und $L_N = 1 \mu\text{m}$

mit der Verteilungsfunktion $*f_0(L, G) = \psi(G)\varphi(L) = \psi(G)\varphi(\eta + \xi G)$. Die Längenverteilung $\varphi(\eta + \xi G)$ ist hierbei wiederum eine Dirac-Delta-Funktion $\delta(\eta + \xi G - L_N)$. Die Lösung der Gleichung A-21 erhält man unter Verwendung der Eigenschaften der Dirac-Funktion (A-1 bis A-3)

$$F_\xi = B_0 \int *f_0(\xi) d\xi = B_0 \psi(G) \int \varphi(\eta + \xi G) d\xi = \frac{B_0}{G} \psi(G) + C. \tag{A-22}$$

Gleichung A-22 gilt für $\eta + \xi G - L_N \geq 0$. Die Rücksubstitution $f(L, G, t) = F(\eta, \xi)$ liefert die allgemeine Lösung der PDG im Definitionsbereich $t - (L - L_N)/G \geq 0$.

$$f(L, G, t) = \frac{B_0}{G} \psi(G) \tag{A-23}$$

Für die Integrationskonstante in Gl. A-22 ergibt sich mit der Randbedingung $f(L=0, G, t)$ zu $C=0$. In Abbildung A-2 ist diese Lösung als Funktion von L und G für $t = 2000 \text{ s}$ dargestellt. Die Höhenliniendarstellung im unteren Teil von Abb. A-2 zeigt deutlich die Grenze des gültigen Definitionsbereiches bei $t - (L - L_N)/G = 0$.

Zeitliche Entwicklung einer Kristallverteilung

Im folgenden wird die zeitliche Entwicklung einer Kristallverteilung $f(L, G, t)$ ohne Berücksichtigung der Keimbildung für die diskontinuierliche Betriebsweise betrachtet. Hierfür ist

die Änderung der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit für das betrachtete Zeitintervall konstant. Die Startverteilung $f(L, G, t=0) = f^0(L, G) = N_T * f^0(L, G)$ setzt sich aus der Kristallgrößenverteilung $\varphi(L)$ und der Verteilung der Wachstumsgeschwindigkeit $\psi(G)$ (Gl. 2.2-26) zusammen. Als Beispielverteilung der Kristallgröße wird eine Gauss'sche Normalverteilung mit $w = 10 \mu\text{m}$ und $\bar{L} = 25 \mu\text{m}$ verwendet.

$$\varphi(L) = \frac{1}{w \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \frac{(L-\bar{L})^2}{w^2}} \quad (\text{A-24})$$

Der Verlauf der häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit in einen Zeitintervall mit $A_H = \text{const}$ ist mit Gleichung A-10 festgelegt. Für die Anzahlverteilung gilt die Bilanzgleichung A-11. Mit der Einführung der Variablen ζ und η (Gl. A-17) sowie $\xi = t$ und $B_0 = 0$ gelangt man analog Gleichung A-18 zu

$$\frac{\partial F}{\partial \xi} + \frac{A_H}{G_H^0 + A_H \xi} F = 0 \quad \text{mit der Lösung} \quad F(\xi) = \frac{F^0 G_H^0}{G_H(\xi)}. \quad (\text{A-25})$$

Die Rücksubstitution $f(L, G, t) = F(\zeta, \eta, \xi)$ liefert die Lösung entlang der Charakteristiken in Abhängigkeit des Parameters t

$$f(L, G, t) = \frac{G_H^0}{G_H^0 + A_H t} f^0\left(L - G^0 t - \frac{A_H t^2 G^0}{2 G_H^0}, \frac{G}{G_H^0 + A_H t}\right), \quad (\text{A-26})$$

wobei f^0 die Startverteilung für diese Betrachtung darstellt. Mit Gleichung 2.2-31 erhält man eine Verallgemeinerung für beliebige Wachstumsgeschwindigkeiten

$$f = f^0 \frac{G_H^0}{G_H(t)} = f^0 \frac{G^0}{G(t)}. \quad (\text{A-27})$$

In Abbildung A-3 ist die zeitliche Entwicklung der Beispielverteilung II mit $A_H = 0$ (oben) dem zeitlichen Verlauf für $A_H = \text{const}$ (unten) gegenübergestellt. Für $A_H = 0$ bleibt die Verteilung $f(L, G, t) = f^0(L, G)$ unverändert und wird lediglich in Richtung größerer Teilchendurchmesser entsprechend der Wachstumsgeschwindigkeit G verschoben. Gemäß Gl. A-26 bleibt dabei die Verteilung entlang der Charakteristiken G/G_H^0 und $L - G^0 t$ (mit $A_H = 0$ und $G_H = \text{const}$) konstant. Diese Verschiebung von $f^0(L, G)$ bewirkt eine analoge Verschiebung bei gleichzeitiger Aufweitung der Anzahlverteilung $n(L)$ (vgl. Abb. 2.2-8, links).

Im Fall $A \neq 0$ und $A_H = \text{const}$ verschiebt sich die erweiterte Anzahlverteilung jedoch auch parallel zur G -Koordinate. In Abbildung A-3 unten ist deutlich das verzögerte Wachstum bei einer negativen Wachstumsänderung von $A_H = -2 \cdot 10^{-11} \text{ m s}^{-2}$ zu erkennen. Dabei ändern sich auch die Funktionswerte der Verteilung $f(L, G, t)$ entsprechend Gleichung A-27. Diese Wirkung der sinkenden häufigsten Wachstumsgeschwindigkeit $G_H(t)$ führt zum Anwachsen der Verteilungsdichte in den kleineren Geschwindigkeitsklassen

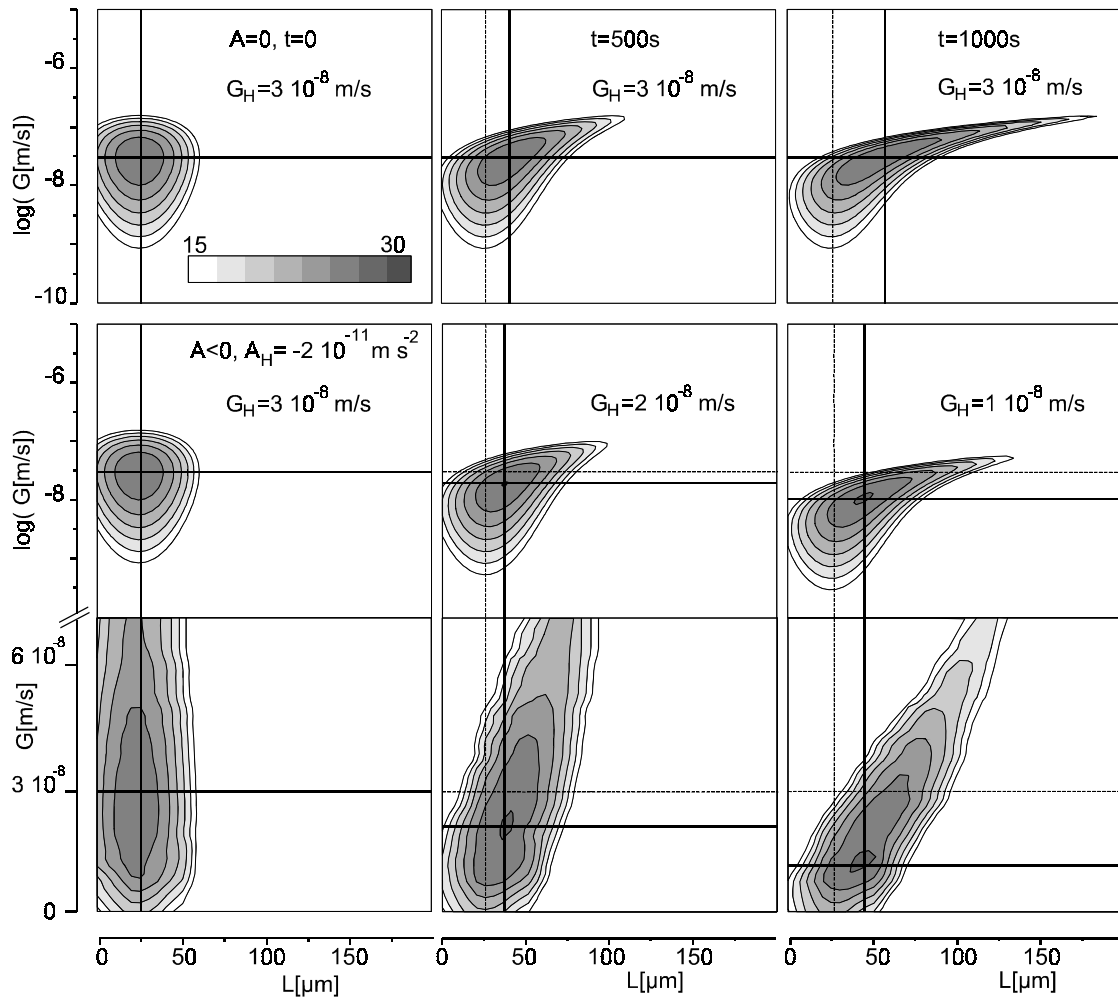


Abb. A-3 Beispielverteilung II (vgl. auch Abb. 3-6): Verlauf der zweidimensionalen Anzahldichte $\log(f \text{ [# m}^{-1} (\text{m/s})^{-1} \text{m}^{-3}])$. In der oberen Bildfolge ist die häufigste Wachstumsgeschwindigkeit G_H konstant ($A_H = 0$). Zur Verdeutlichung der Verschiebung und Stauchung der Verteilung für $A_H < 0$ ist die Ordinate logarithmisch (mittlere Bildfolge) bzw. linear (untere Bildfolge) geteilt dargestellt. (Parameter: $b=10$, $N_S = 10^{12} \text{ # m}^{-3}$)

(Abb. A-3 unten). Insgesamt bewirkt die Entwicklung von $f^0(L, G)$ eine verzögerte Verschiebung und Aufweitung der Anzahlverteilung $n(L)$ (vgl. Abb. 3-6, rechts).

A2 Momente der zweidimensionalen Anzahlverteilung

Die Beschreibung der Anzahlverteilungsfunktion mittels Momenten basiert auf der Methode nach Hulbert und Katz für zwei interne Koordinaten [Hul 64, S. 566]. Die Keimbildung wird für die im folgenden diskutierten Beziehungen nicht berücksichtigt. Zunächst wird die Verteilung $f(L, G, t)$ mit der Anzahl der Teilchen normiert. Man erhält $*f(L, G, t)$. Das Moment m_{ij} einer zweidimensionalen Verteilung ist definiert als

$$m_{ij} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} L^i G^j *f(L, G, t) dL dG \quad (\text{A-28})$$

Die Momente m_i der eindimensionalen, normierten Anzahlverteilung $*n(L, t)$ ergeben sich aus den Momenten m_{ij} :

$$m_{i0} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} L^i *f(L, G, t) dL dG = \int_0^{\infty} L^i *n(L, t) dL = m_i \quad (\text{A-29})$$

Besondere Bedeutung für die Charakterisierung von Anzahlverteilungen besitzen das erste Moment (Mittelwert $\bar{L} = m_1 = m_{10}$) sowie das zweite zentrale Moment der Kristallgrößenverteilung (Varianz $\sigma_L^2 = m_2 - m_1^2 = m_{20} - m_{10}^2$). Die Anwendung der Definitionsgleichung A-28 auf die Populationsbilanz eines diskontinuierlich betriebenen Kristallisators (Gl. 3-18) mit $B_0 = 0$ führt zu

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} L^i G^j \left[\frac{\partial *f}{\partial t} + G \frac{\partial *f}{\partial L} + A \frac{\partial *f}{\partial G} + \frac{A_H}{G_H(t)} *f \right] dL dG = 0 \quad i, j = 0, 1, 2 \dots \quad (\text{A-30})$$

Die einzelnen Terme der linken Seite ergeben folgende Ausdrücke

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} L^i G^j \left[\frac{\partial *f}{\partial t} \right] dL dG = \frac{\partial m_{ij}}{\partial t}, \quad (\text{A-31})$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} L^i G^j \left[G \frac{\partial *f}{\partial L} \right] dL dG = -i m_{i-1j+1} \quad \text{sowie} \quad (\text{A-32})$$

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} L^i G^j \left[A \frac{\partial *f}{\partial G} + \frac{A_H}{G_H(t)} *f \right] dL dG = -j \frac{A_H}{G_H(t)} m_{ij} \quad (\text{A-33})$$

mit $A = G/G_H(t) A_H$ (Gl. 3-15). Für den Fall einer veränderlichen Wachstumsgeschwindigkeit mit $A_H = \text{const}$ gilt für $G_H(t)$ Gleichung A-10 (analog Abschnitt A1.2). Das so entstandene Differentialgleichungssystem für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung

Tabelle A-1 Zeitliche Entwicklung der Momente für die diskontinuierlich betriebene Kristallisation

| Moment m_{ij} | Populationsbilanz $\partial m_{ij} / \partial t$ | Anfangsbedingung $m_{ij}(t = 0)$ |
|-----------------|--|---|
| m_{00} | 0 | 1 |
| m_{10} | m_{01} | \bar{L}^0 |
| m_{01} | $\frac{A_H m_{01}}{G_H^0 + A_H t}$ | \bar{G}^0 |
| m_{20} | $2 m_{11}$ | $\sigma_L^{0^2} + \bar{L}^{0^2}$ |
| m_{11} | $m_{02} + \frac{A_H m_{11}}{G_H^0 + A_H t}$ | $\sigma_{LG}^{0^2} + \bar{L}^0 \bar{G}^0$ |
| m_{02} | $\frac{2 A_H m_{02}}{G_H^0 + A_H t}$ | $\sigma_G^{0^2} + \bar{G}^{0^2}$ |

der ersten und zweiten Momente ist in Tabelle A-1 zusammengefaßt. Mit den Anfangsbedingungen in Spalte 3 erhält man folgende Lösungen:

$$\bar{L}(t) = \bar{L}^0 + \bar{G}^0 t + \frac{A_H \bar{G}^0 t^2}{2 G_H^0} \quad (\text{A-34})$$

$$\bar{G}(t) = m_{01}(t) = \frac{\bar{G}^0 (G_H^0 + A_H t)}{G_H^0} \quad (\text{A-35})$$

$$\begin{aligned} \sigma_L^2(t) = & \sigma_L^{0^2} + 2 \sigma_{LG}^{0^2} t + \sigma_G^{0^2} t^2 + \frac{A_H \sigma_{LG}^{0^2} t^2}{G_H^0} \\ & + \frac{A_H \sigma_G^{0^2} t^3}{G_H^0} + \frac{A_H^2 \sigma_G^{0^2} t^4}{4 G_H^{0^2}} \end{aligned} \quad (\text{A-36})$$

$$\sigma_{LG}^2(t) = \sigma_{LG}^{0^2} + \sigma_G^{0^2} t + \frac{2 A_H \sigma_{LG}^{0^2} t}{G_H^0} + \frac{A_H^2 \sigma_{LG}^{0^2} t^2}{G_H^{0^2}} \quad (\text{A-37})$$

$$\sigma_G^2(t) = \sigma_G^0{}^2 + \frac{2A_H \sigma_G^0{}^2 t}{G_H^0} + \frac{A_H^2 \sigma_G^0{}^2 t^2}{G_H^0{}^2} \quad (\text{A-38})$$

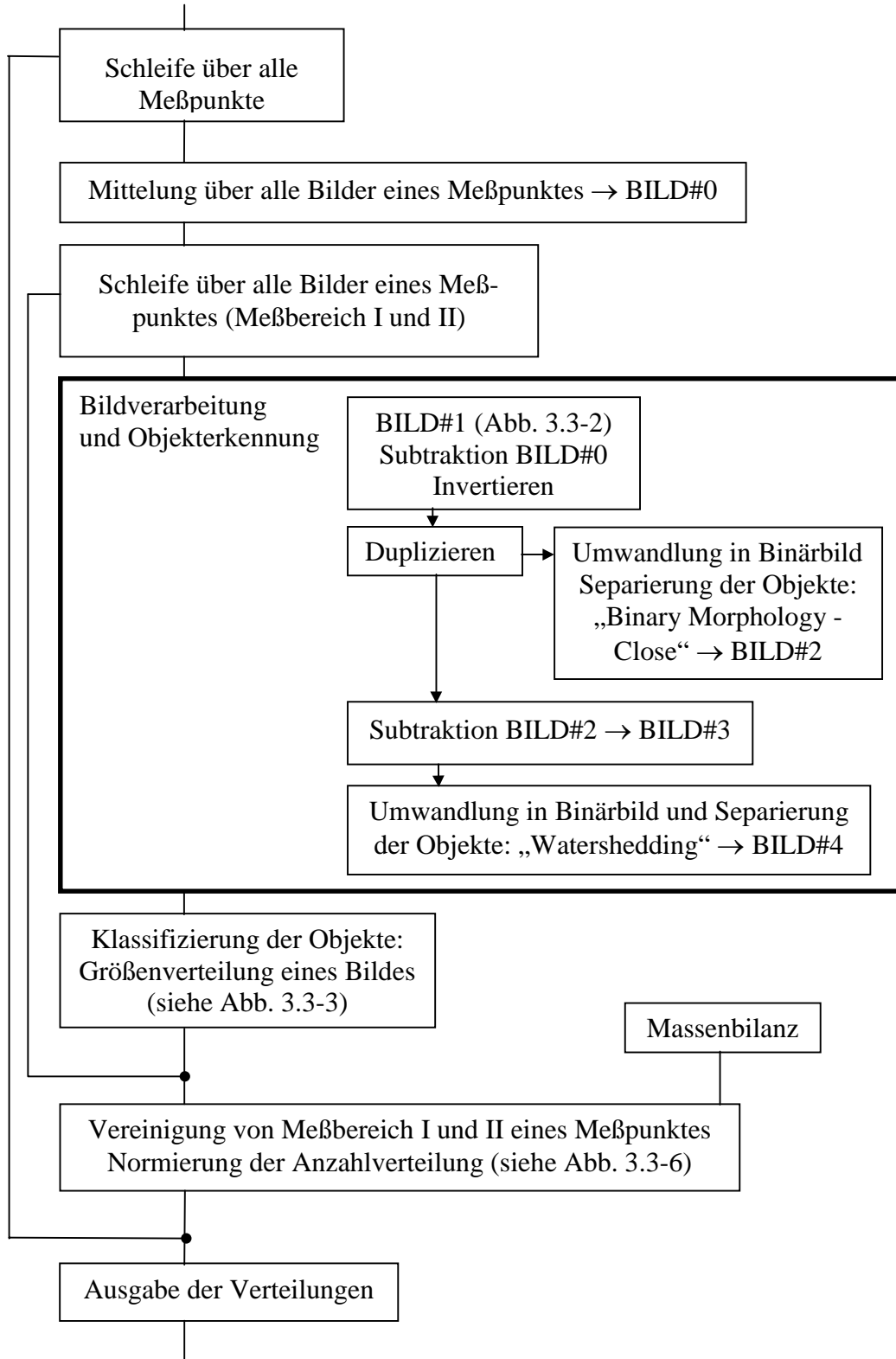
Für den Spezialfall $A_H = 0$ erhält man für $\bar{L}(t)$ bzw. $\sigma_L^2(t)$ aus Gleichung A-34 bzw. A-35

$$\bar{L}(t) = \bar{L}^0 + \bar{G}^0 t \quad \text{und} \quad (\text{A-39})$$

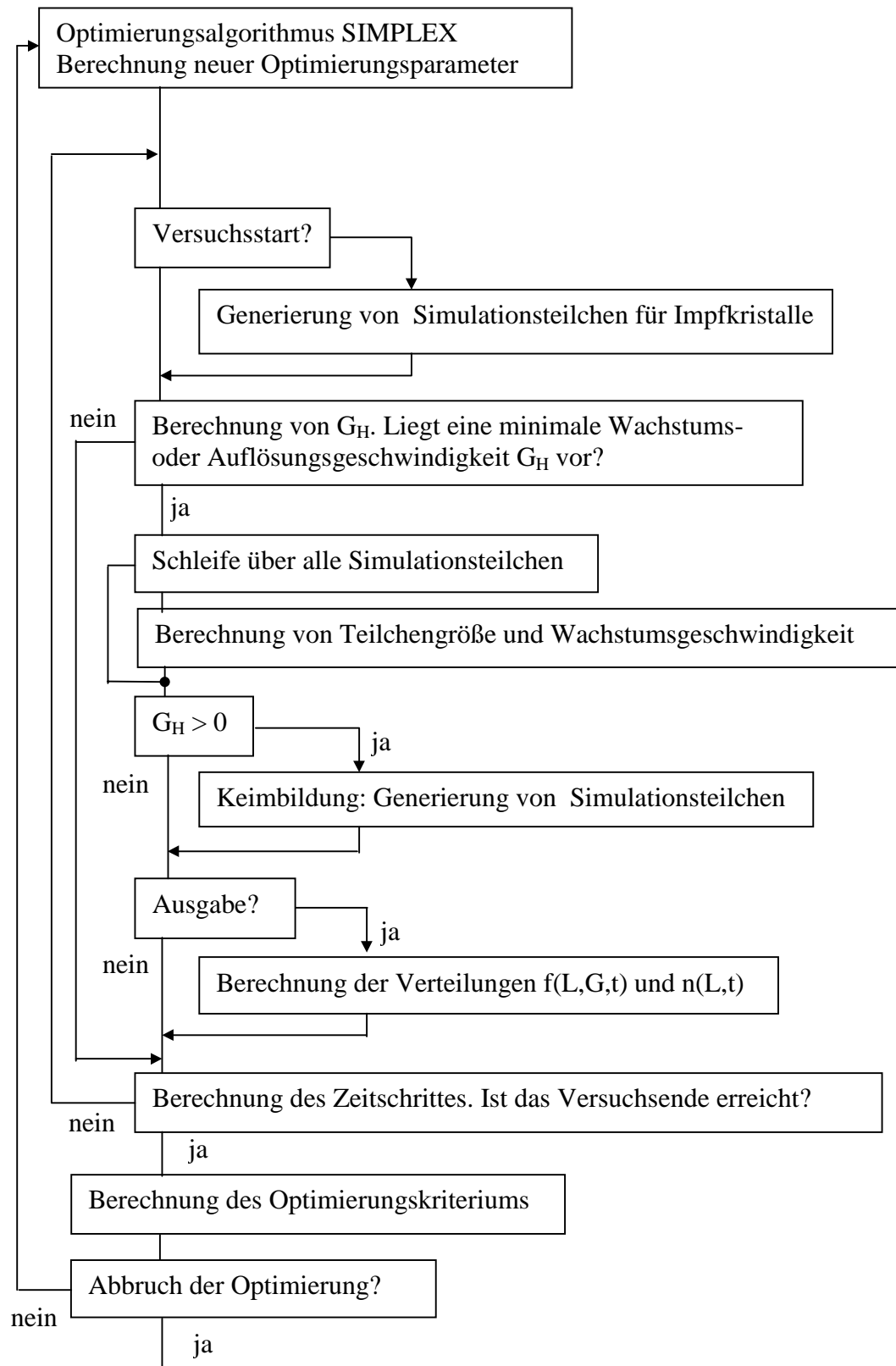
$$\sigma_L^2(t) = \sigma_L^0{}^2 + 2\sigma_{LG}^0{}^2 t + \sigma_G^0{}^2 t^2. \quad (\text{A-40})$$

A3 Simulationsschemata

A3.1 Digitale Bildverarbeitung



A3.2 Parameteroptimierung



A4 Versuchsergebnisse

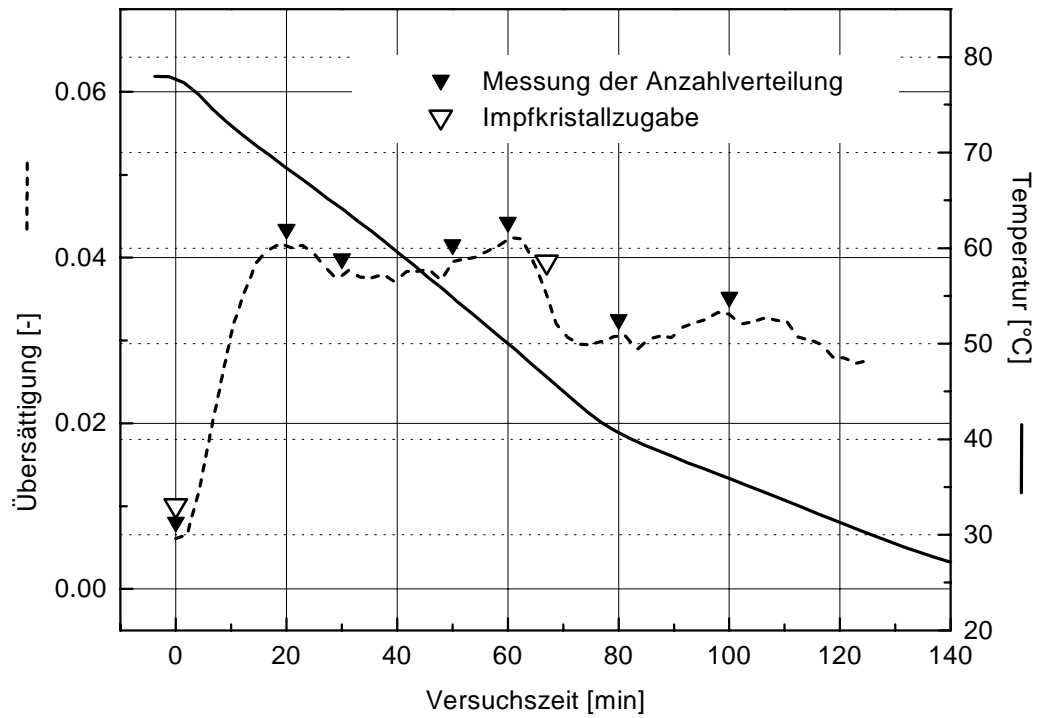
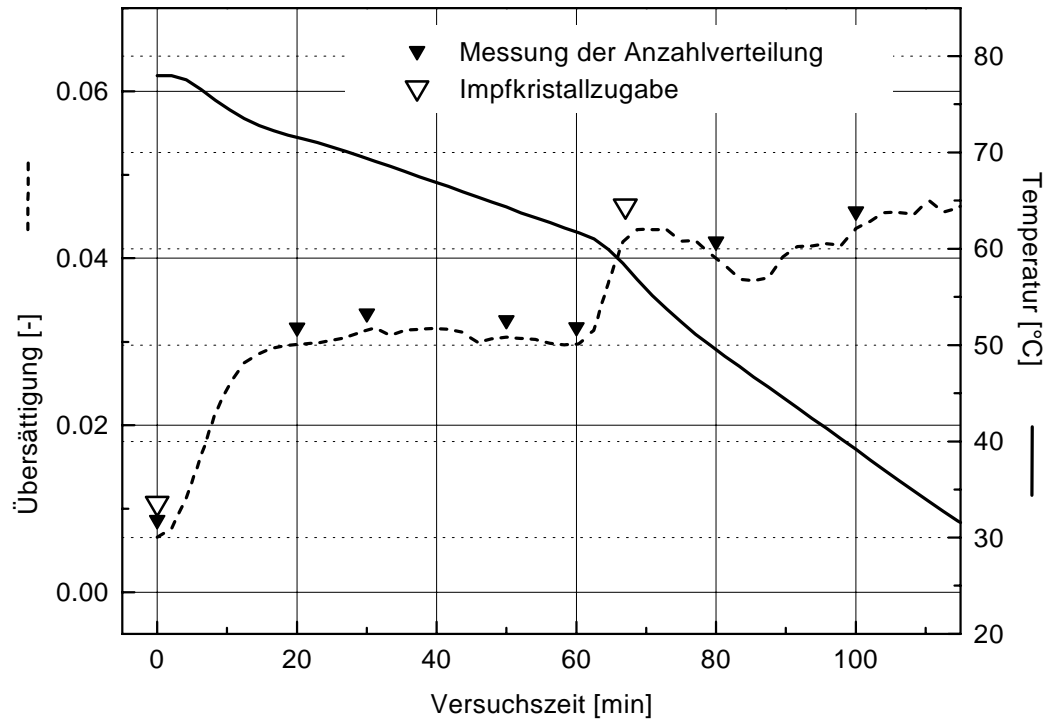


Abb. A-4 Verlauf von Übersättigung und Temperatur
 Experiment #1 (oben) und Experiment #2 (unten)

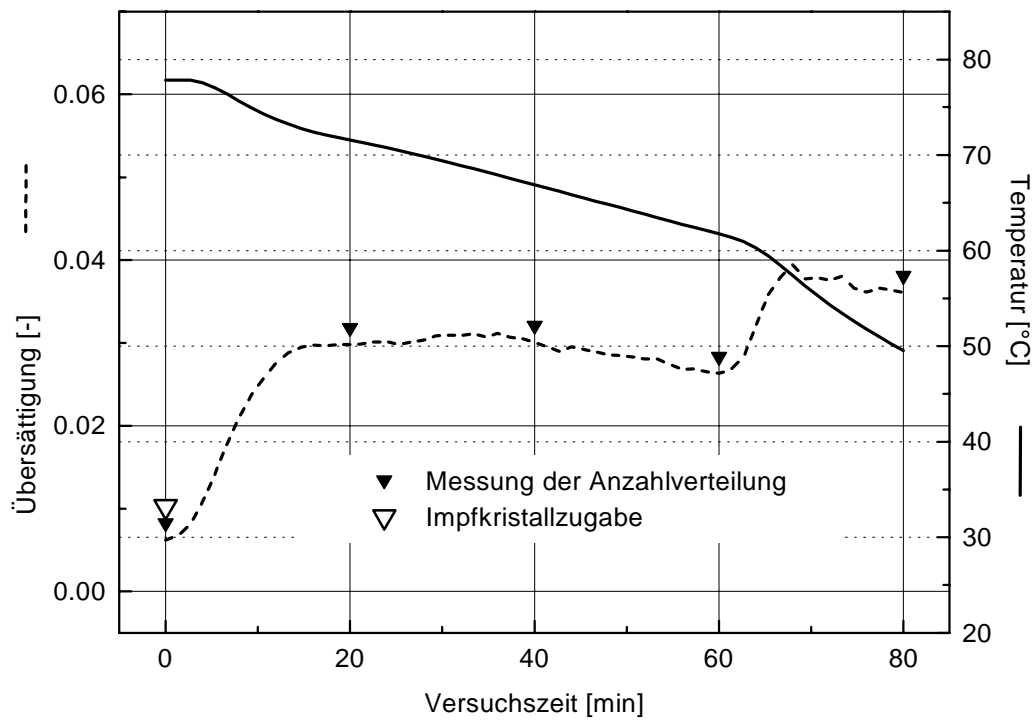
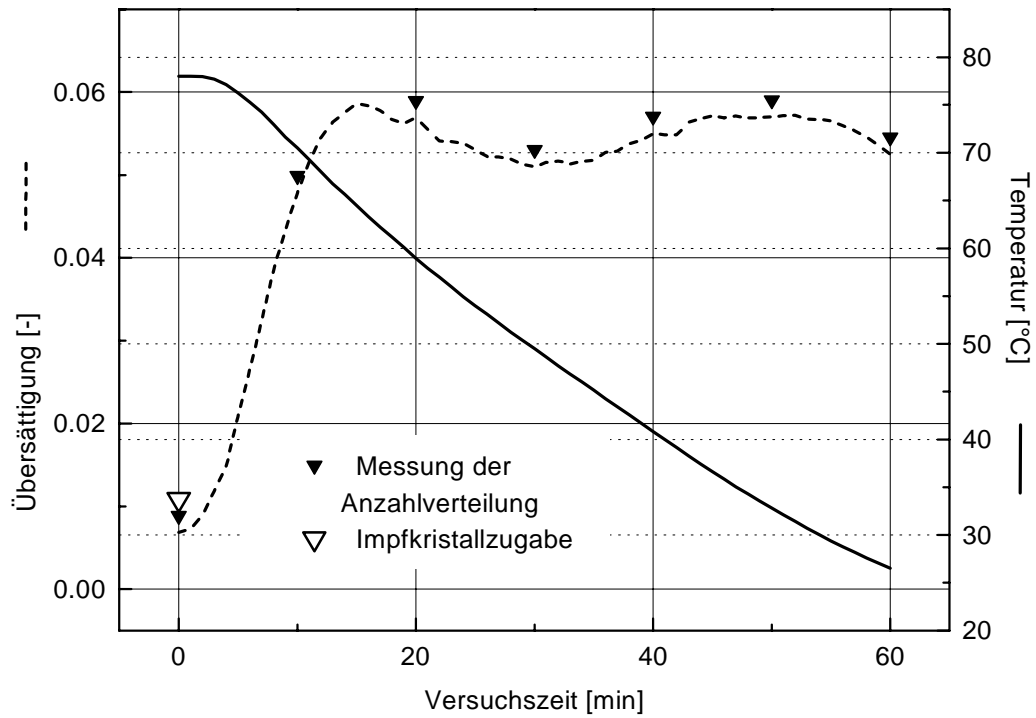


Abb. A-5 Verlauf von Übersättigung und Temperatur
Experiment #3 (oben) und Experiment #4 (unten)

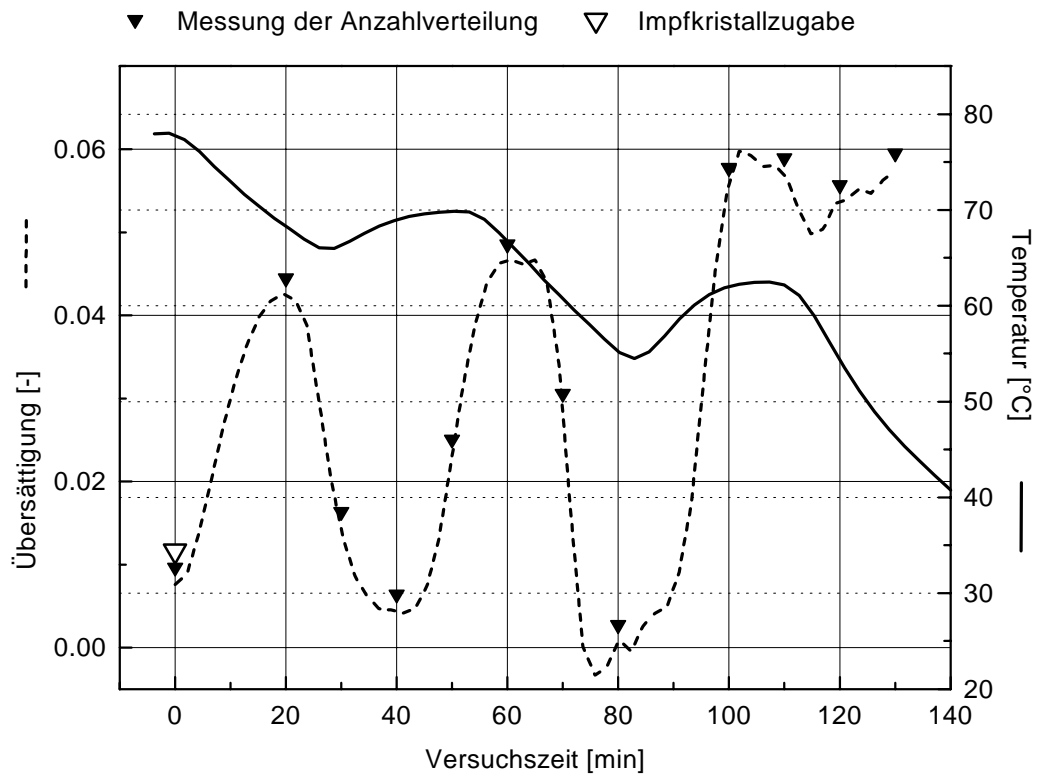


Abb. A-6 Verlauf von Übersättigung und Temperatur
Experiment #5

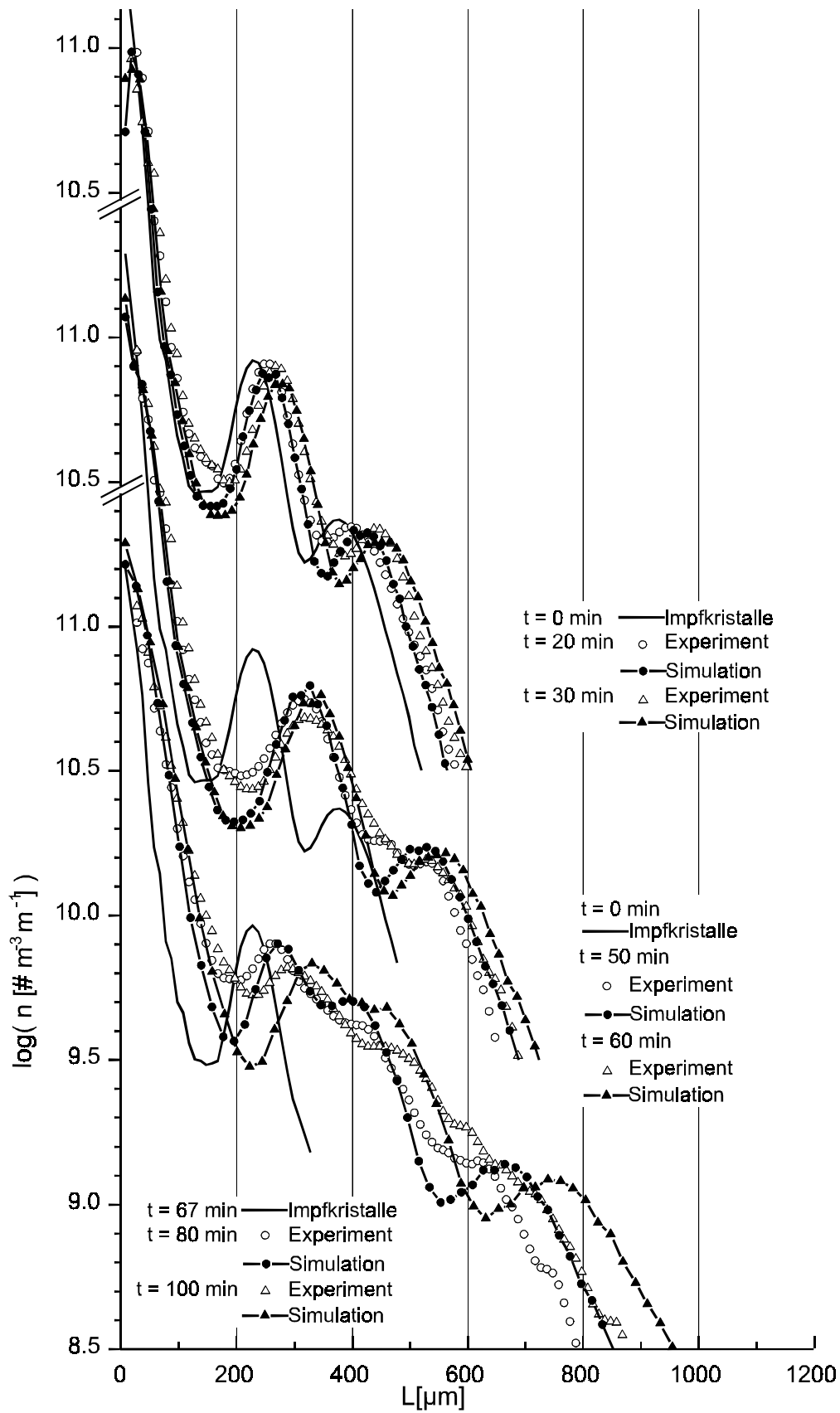


Abb. A-7 Experiment #1

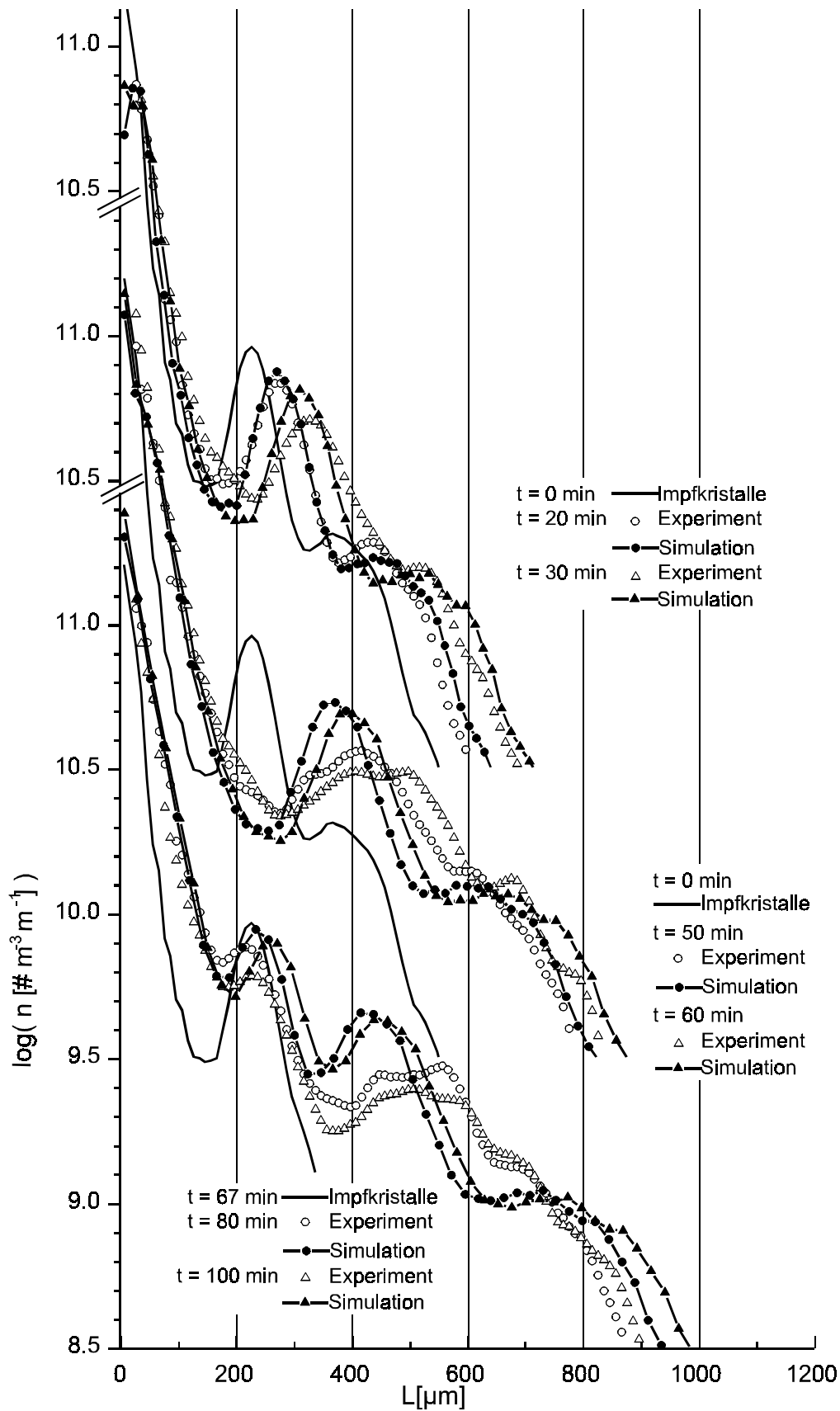


Abb. A-8 Experiment #2

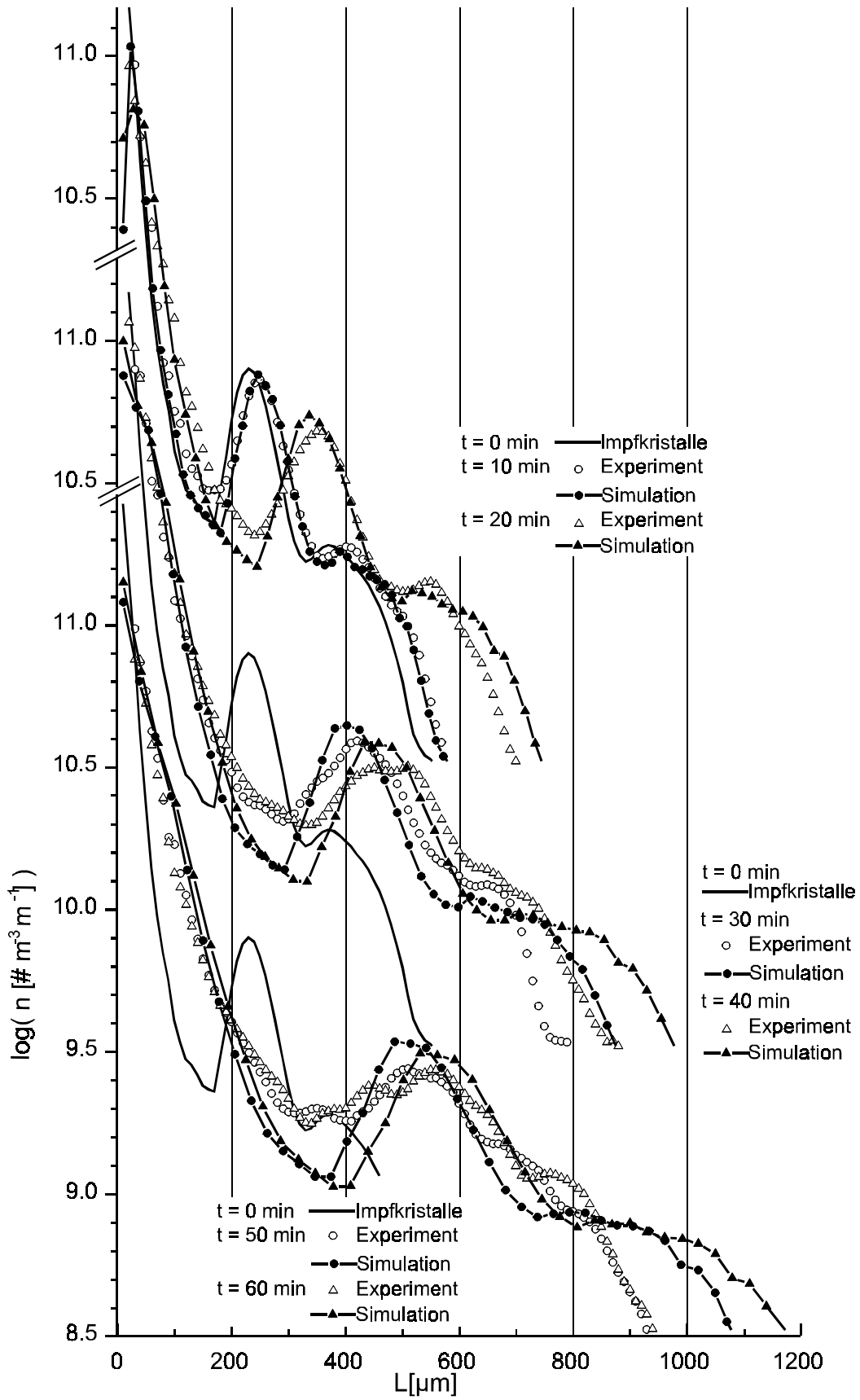


Abb. A-9 Experiment #3

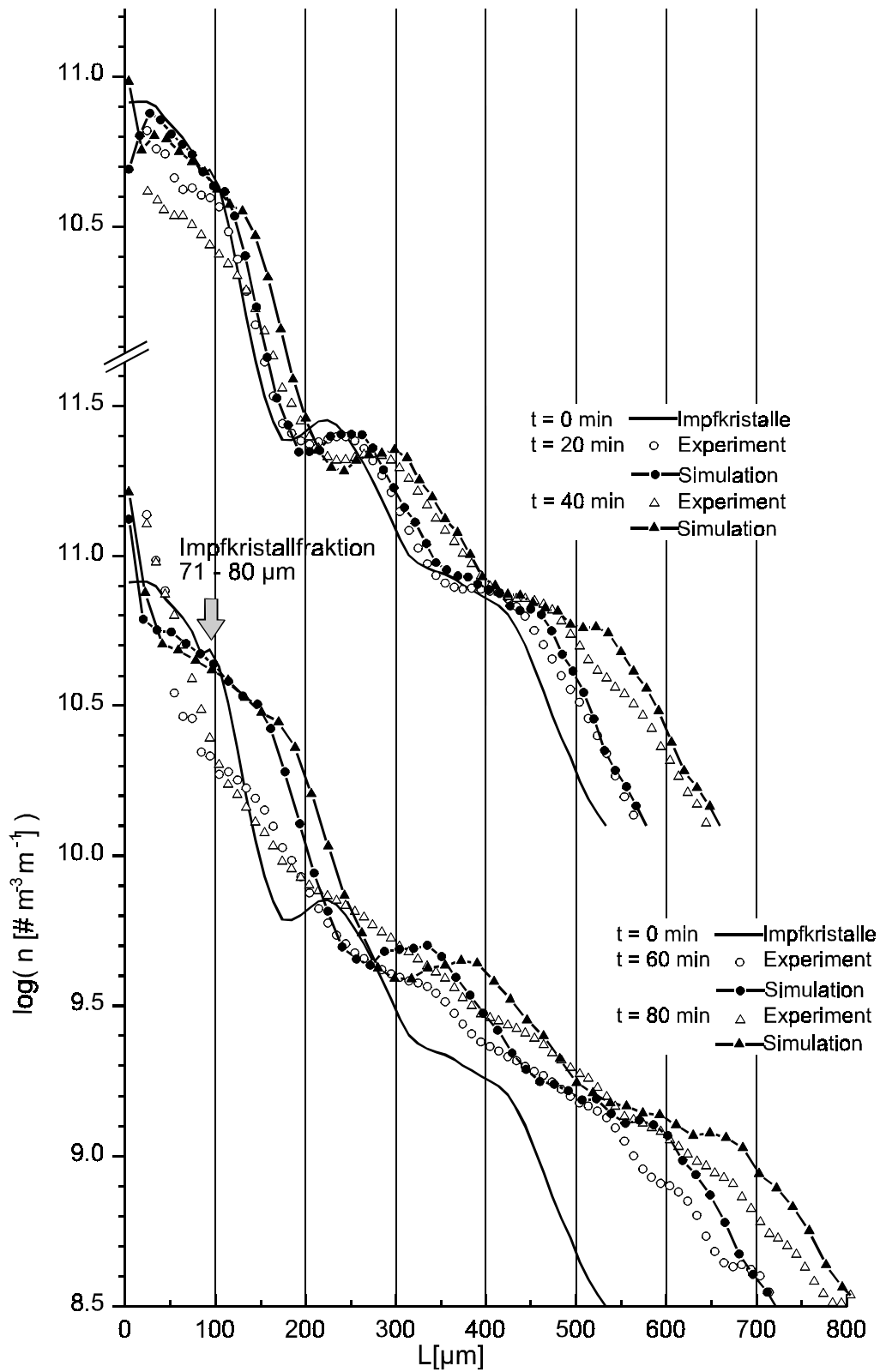


Abb. A-10 Experiment #4

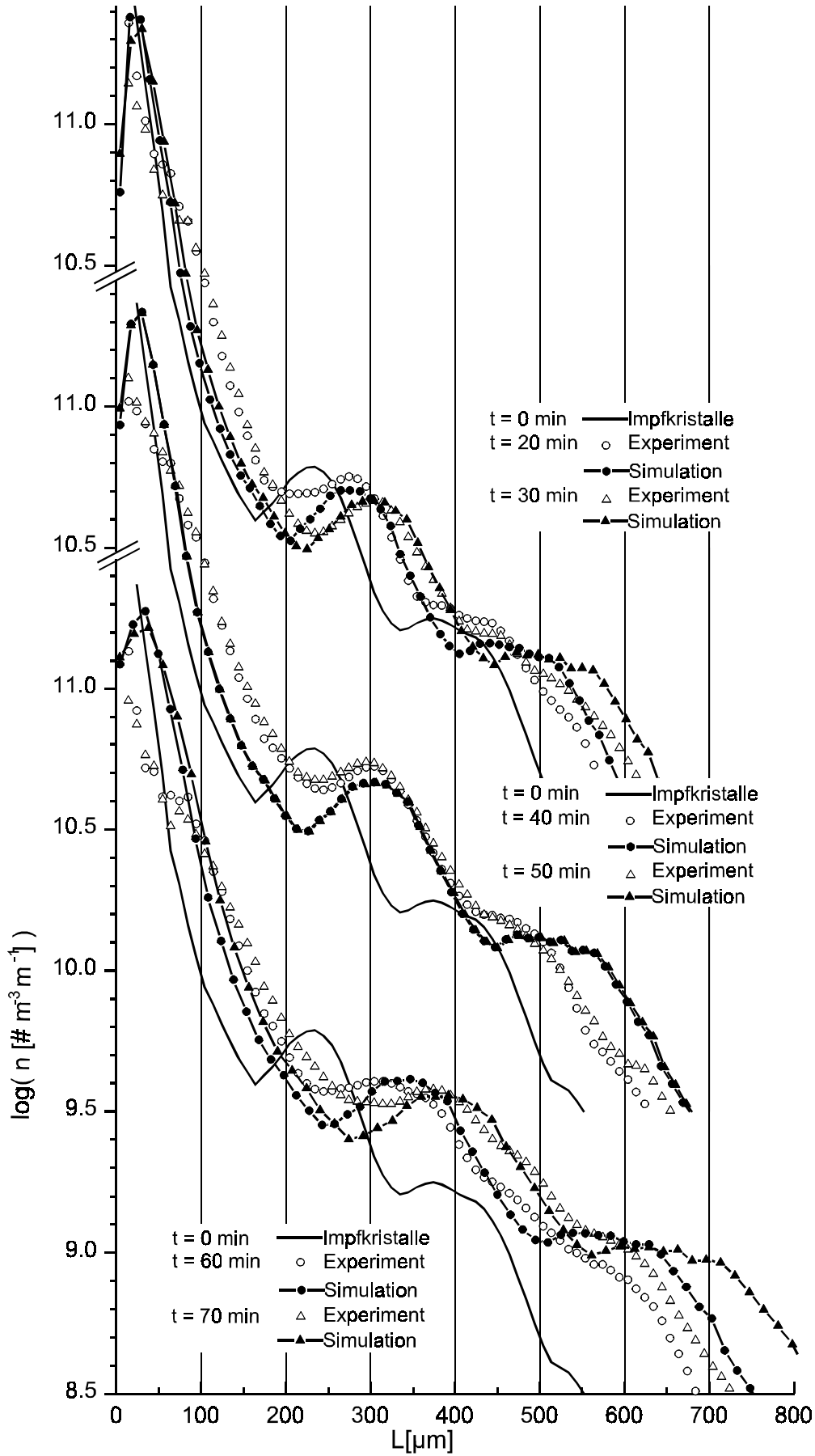


Abb. A-11 Experiment #5: t = 0 bis t = 70 min

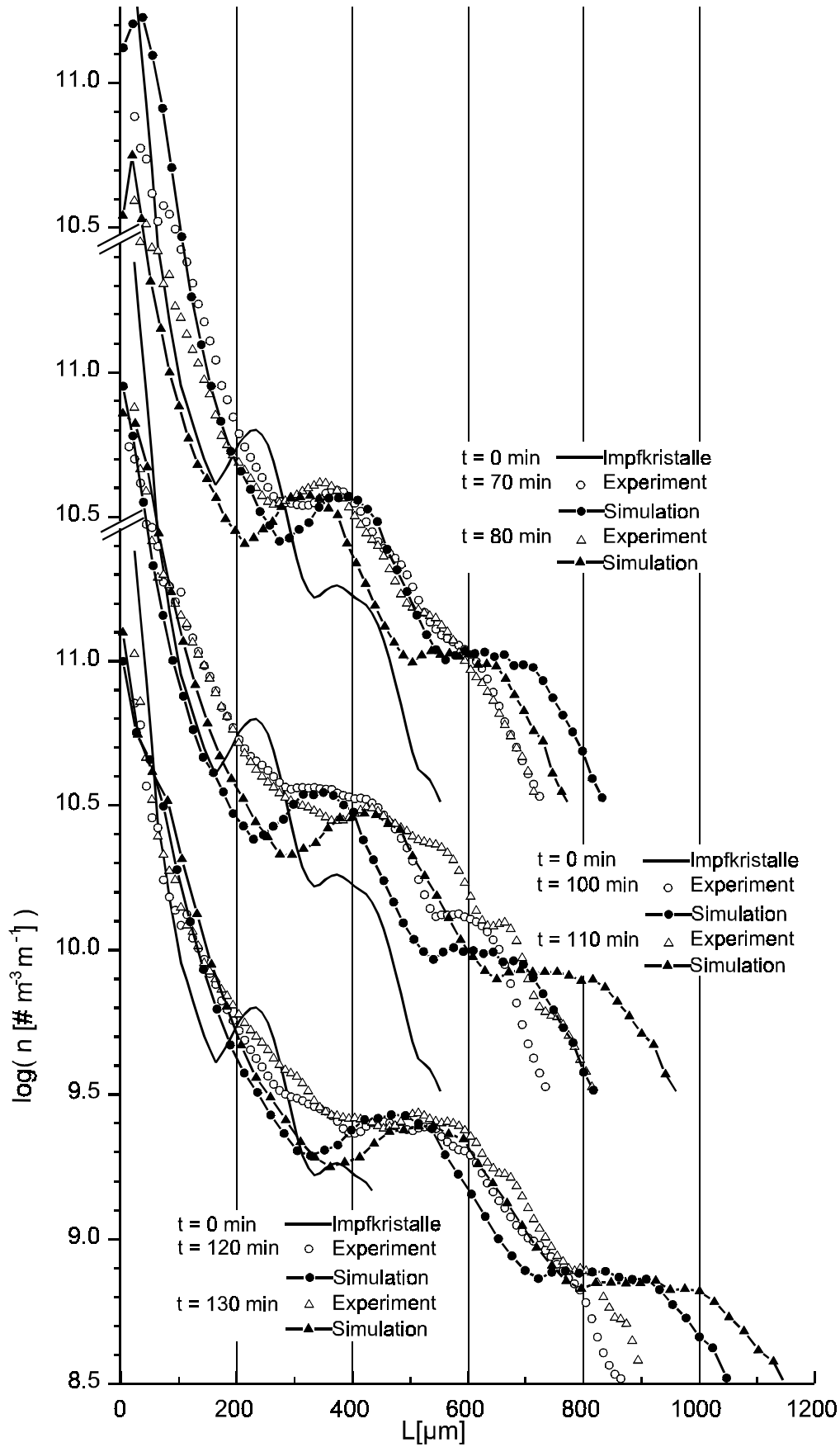


Abb. A-12 Experiment #5: t = 70 bis t = 130 min

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Fachbereich Verfahrenstechnik der Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg in den Jahren 1994 bis 1999. Die Untersuchungen wurden von der Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Graduiertenförderung Sachsen-Anhalt unterstützt.

Meinem verehrten Mentor, Herrn Prof. Dr.-Ing. K.-H. Baumann, gilt mein besonderer Dank für die Überlassung des Themas, das stete und rege Interesse an meiner Arbeit sowie für die wertvollen Ratschläge und den gewährten Freiraum. Durch seine kritische Betrachtungsweise und unausgesetzte Bereitschaft zur konstruktiven Diskussion hat er den Fortgang der Arbeit sehr gefördert.

Ich möchte meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Stoff- und Wärmeübertragung für die hilfreichen Ideen und fachlichen Dispute danken, die mir ganz wesentlich geholfen haben, meine Arbeit zu einem guten Ende zu führen. Mein Dank gilt ferner den Damen M. Bartholomäus, C. Bonke und F. Mätsch für ihre Unterstützung bei den umfangreichen experimentellen Arbeiten. Prof. O. Lange und Dr. M. Mocker danke ich für die anregende Diskussion der mathematischen Modellbildung.

Lebenslauf

| | | |
|---------------|-------------------|--|
| Name: | Schmerwitz | |
| Vorname: | Frank | |
| Geburtsdatum: | 01. 10. 1967 | |
| Geburtsort: | Schönebeck (Elbe) | |
| Schulbildung: | 1974 – 1984 | Oberschule Leipzig |
| | 1984 – 1986 | Spezialklassen für Chemie der TH Merseburg |
| | Abschluß 1986 | allgemeine Hochschulreife |
| Studium: | 9/1988 - 9/1991 | Studium im Fachbereich Verfahrenstechnik der TH Merseburg |
| | 10/1991 - 9/1994 | Studium im Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund |
| | Abschluß 1994 | Diplomingenieur |
| | seit 1994 | wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbe- reich Verfahrenstechnik der Universität Halle |

Frank Schmerwitz
Hertzstraße 25
30827 Garbsen
Tel.: 05131 / 97 31 44

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig verfaßt und nur solche Hilfe in Anspruch genommen habe, die ich in Zitaten und Fußnoten bzw. in der Danksagung genannt und gewürdigt habe.