

# ***Vermeidung von arteigenen kristallinen Verkrustungen in der Batchkristallisation***

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr. -Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer

Fakultät

(§75 Abs. 1 HAG LSA, §19 Abs. 1 Grundordnung)

von Herrn Dipl.-Ing. Essa Abohamra

geb. am 10.08.1972 in Bani walid (Libyen)

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Joachim Ulrich
2. Prof. Dr.-Ing. Günther Schulte

Tag der Verteidigung 20-12-2010

## **Ehrenwörtliche Erklärung**

„Ich versichere hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Benutzung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Anlehnungen hinsichtlich Aussage und Umfang unter Quellenangabe kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.“

Halle, 20.12.2010

Essa Abohamra

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Joachim Ulrich für seine Betreuung und für seine große Diskussionsbereitschaft während meiner Promotion bedanken.

Allen meinen Kollegen am Institut für thermische Verfahrenstechnik möchte ich danken, die zu einem offenen freundschaftlichen Arbeitsklima beigetragen haben.

Auch möchte ich an dieser Stelle meinem Vaterland „Libyen“ danken, das mir die Promotion durch ein Stipendium in Deutschland ermöglicht hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>STAND DES WISSENS</b> .....	<b>3</b>
2.1	URSACHEN VON VERKRUSTUNGEN.....	3
2.2	GRUNDLAGE DER KRISTALLISATION.....	3
2.2.1	<i>Löslichkeit und Überlöslichkeitsgrenzen</i> .....	3
2.2.2	<i>Metastabiler Bereich</i> .....	5
2.2.3	<i>Keimbildung</i> .....	6
2.2.4	<i>Wachstum</i> .....	7
2.3	KRISTALLINE VERKRUSTUNGEN .....	8
2.3.1	<i>Technische und wirtschaftliche Verkrustungsprobleme</i> .....	8
2.3.2	<i>Methoden zur Verringerung der Verkrustungsbildung</i> .....	9
2.4	EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE VERKRUSTUNGEN IM KRISTALLISATOR.....	11
2.4.1	<i>Einfluss der Oberfläche auf die Verkrustungsbildung</i> .....	11
2.5	KÜHLFINGER ZUR UNTERSUCHUNGSMETHODE DER KRISTALLINEN VERKRUSTUNG	12
2.6	ZIEL DER ARBEIT.....	13
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTALLE UNTERSUCHUNG</b> .....	<b>15</b>
3.1	STOFFSYSTEME UND STOFFDATEN .....	15
3.1.1	<i>Zucker-Wasser-System</i> .....	15
3.1.2	<i>Kaliumsulfat-Wasser-System</i> .....	17
3.2	VORVERSUCHE.....	17
3.2.1	<i>Messung der Oberflächenrauheit</i> .....	18
3.2.2	<i>Benetzbarkeit</i> .....	18
3.2.3	<i>Oberflächentemperatur der Kühlfinger</i> .....	20
3.3	VERSUCHSAUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	22
3.3.1	<i>Versuchsaufbau</i> .....	22
3.3.2	<i>Versuchsablauf</i> .....	22
<b>4</b>	<b>DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE</b> .....	<b>26</b>
4.1	ZUCKER-WASSER-SYSTEM.....	26
4.1.1	<i>Zusammensetzung auf der linken Seite des eutektischen Punktes</i> .....	26
4.1.2	<i>Zusammensetzung auf der rechten Seite des eutektischen Punktes</i> .....	28
4.2	KALIUMSULFAT-WASSER-SYSTEM.....	36
<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>45</b>

5.1	ZUCKER-WASSER-SYSTEM.....	45
5.1.1	<i>Zusammensetzung auf der linken Seite des eutektischen Punktes.....</i>	<i>45</i>
5.1.2	<i>Zusammensetzung auf der rechten Seite des eutektischen Punktes .....</i>	<i>46</i>
5.2	KALIUMSULFAT-WASSER-SYSTEM.....	48
5.3	EINFLUSS DER OBERFLÄCHENTEMPERATUR DER KÜHLFINGER AUF EINE VERKRUSTUNGSBILDUNG.....	49
5.4	EINFLUSS DES KONTAKTWINKELS AUF DIE VERKRUSTUNGSBILDUNG .....	50
5.5	EINFLUSS DES OBERFLÄCHENMATERIALS UND DER OBERFLÄCHENRAUIGKEIT AUF DIE VERKRUSTUNGSBILDUNG .....	51
<b>6</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNG.....</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>58</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>60</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>66</b>
9.1	OBERFLÄCHENTEMPERATUREN DER KÜHLFINGER.....	66

# 1 Einleitung

Eines der wichtigsten betriebsbedingte Probleme sowohl im Bereich der Batch als auch kontinuierlichen Kristallisation ist der Bildung von Ablagerungen an den inneren Oberflächen im Kristallisator [1].

Sie verursachen ernsthafte Probleme in vielen Kristallisationsprozessen. An den wärmeübertragenden Flächen können diese Ablagerungen zu reduzierten Wärmeübertragungen und Verdampfungsgeschwindigkeit führen, dadurch reduziert sich die Produktionsrate und es erhöht sich die Batchzeit. Verkrustungen können auch einen instabilen Betrieb zur Folge haben. Die Notwendigkeit zum Entfernen der Verkrustungen von Zeit zu Zeit ist arbeitsintensiv, zeitaufwendig und verursacht somit Kosten [2].

Diese Ablagerungen sind harte kristalline Verkrustungen, welche an der Kristallisatorinnenflächen entstehen. Sie konkurrieren um die Übersättigung mit der Oberfläche der Produktkristalle in der Suspension [3].

Als Verkrustungen sollen hier feste Ablagerungen des produzierten Produktes bezeichnet werden, die in Apparaten ungewollt haften und wachsen. Dieses Phänomen lässt sich bei vielen technischen Prozessen beobachten und es beruht auf Vorgängen der heterogenen Keimbildung [4]. Sofern z.B. die Temperatur der Behälterwände so weit sinkt, dass die Löslichkeit unterschritten wird, kristallisieren diese Stoffe an den Wänden aus und bilden die besagten Verkrustungen [5]. Dadurch verschlechtert sich die Quantität und oft auch Qualität des Produkts erheblich. Weiter kann es z.B. zu Verstopfungen der Kristallisatorabflüsse führen, was katastrophale Auswirkungen hat. Diese Verkrustungen lassen sich oft nur teilweise und unter enorm hohen Aufwand wieder entfernen [7]. Die Reinigungsmaßnahmen sind zeit- und arbeitsintensiv, stellen aber aus technischer und wirtschaftlicher Sicht eine unbedingte Notwendigkeit dar. Die kristallinen Verkrustungen lassen sich in zwei Arten unterteilen. Bei der ersten stellt die Verkrustung ein Nebenprodukt dar und bei der zweiten ist die Verkrustung das gewünschte Produkt, aber an unerwünschten Stellen. Die Ursache der kristallinen Verkrustungen liegt z. B. an sogenannten „Kältebrücken“ im Kristallisator. Diese Kältebrücken können Glasfenster, Befestigungsstellen oder Schweißnähte im Kristallisator sein. Wenn die Oberflächentemperatur niedriger als die Gleichgewichtsbedingung des Systems ist und diese Stellen mit übersättigter Lösung in Kontakt kommen, dann kann es zu den Verkrustungen kommen. Eine heterogene

Keimbildung stellt dabei den Startpunkt für eine Verkrustungsentstehung dar. Die Keime wachsen weiter zu einer Kristallschicht.

Als Untersuchungskonzept werden hier Methoden der Schmelzkristallisation eingesetzt um das Entstehen der kristallinen Verkrustungen besser zu verstehen. Es gibt eine Reihe von Autoren, die die Kühlfingertechnik beschrieben und verwendet haben, z.B. Özoguz[8], Haasner [9], Neumann [10] und Bierwirth [11]. Genau die optimalen Bedingungen, die für einen Schmelzkristallisationsprozess der Art der Schichtkristallisation bezüglich Ausbeute und Zusammensetzung angestrebt und deshalb gut untersucht sind, sind hier zu vermeiden. Zur Vermeidung bzw. Reduzierung von Verkrustungen ist die Optimierung des Prozesses in der Gegenrichtung vorzunehmen. D.h., was gut für die Schichtkristallisation ist, ist schlecht für das Verkrustungsvermeiden bzw. umgekehrt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll ermittelt werden, inwiefern der Verkrustungsprozess in einem Suspensionskristallisationsprozess gezielt beeinflusst werden kann. Dafür werden zur Simulation von Kältebrücken, an denen sich die kristallinen Verkrustungen bilden können und zu einer Schicht wachsen, Kühlfinger unterschiedlicher Materialien bzw. Oberflächenbeschaffenheiten eingesetzt. Die an ihnen wachsenden Verkrustungen stellen dabei das zwar unerwünschte Ergebnis des Prozesses dar, was aber hier untersucht werden soll. Als Einflussfaktoren wirken sowohl die Temperatur der Lösung, die Oberflächentemperatur der Kühlfinger, als auch die zur Verfügung stehenden Oberflächen der Kühlfinger. Die Versuche werden an zwei Stoffsystemen mit verschiedener physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung) nämlich Kaliumsulfat-Wasser und Zucker-Wasser durchgeführt. Es soll untersucht werden, welcher Zusammenhang sich zwischen Verkrustung und Material sowie Beschaffenheit der Oberflächen der Kühlfinger finden und darstellen lässt. Weiter soll der Einfluss der entstehenden Verkrustungen auf das Wachstum der Produktkristalle untersucht werden. Ziel soll es sein, einerseits die Verkrustungen zu minimieren und andererseits eine möglichst hohe Produktausbeute anzustreben.

Das Gesamtergebnis soll in einem Ablaufschema münden, das es einem Anlagenplaner bzw. –betreiber erlaubt die Verkrustungen in seiner Kristallisationsanlage zu minimieren.

## **2 Stand des Wissens**

### **2.1 Ursachen von Verkrustungen**

Die Verkrustungen können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden Müller-Steinhager [12], Epstein [13], Pinheiro [14], Ocallaghan [15], Panchal [16].

1. Kristalline Verkrustungen:
2. Reaktionsfouling
3. Korrosionsfouling
4. Biologisches Fouling
5. Partikelablagerungen [17].

In dieser Arbeit werden nur die kristallinen Verkrustungen behandelt, die sich aus den flüssigen Phasen aufgrund heterogener Kristallisation einer oder mehrere gelöster Stoffe an den Apparatewänden bilden [18]. Da der Verkrustungsvorgang einen Kristallisationsprozess darstellt, werden die Grundlagen der Kristallisation in diesem Abschnitt in kürze erläutert.

### **2.2 Grundlage der Kristallisation**

Die Kristallisation ist ein Verfahren zur Trennung von Stoffen und behandelt die gewünschte selektive Verfestigung von Stoffen in einem geordneten Gitter aus einer Lösung bzw. einer Schmelze durch eine mittels Ungleichgewicht aufgezwungene Triebkraft [19]. Außerdem wird die Kristallisation für Aufreinigung von Stoffen und zum Gewinnen von hochreinen stoffen genutzt [20]. Als treibendes Potential wirkt bei der Kristallisation die Übersättigung.

#### **2.2.1 Löslichkeit und Überlöslichkeitsgrenzen**

Die Löslichkeit eines Stoffes gibt an, in welchem Umfang ein Stoff sich in einem Lösungsmittel lösen lässt. Solange man sich innerhalb des Löslichkeitsbereiches befindet, liegt ein einphasiges System vor. Wird die Konzentration des gelösten Stoffes immer weiter gesteigert, gelangt man gegebenenfalls zur Sättigungskonzentration.



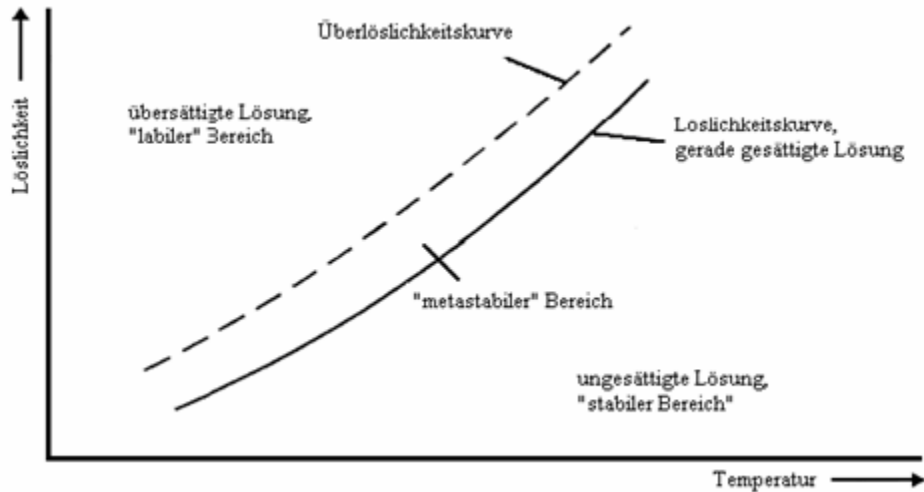
Weiterer zugefügter Stoff löst sich nicht mehr auf und das System wird zweiphasig. Es gibt vier Arten von Löslichkeitskurven:

- Die mit steigender Temperatur stark zunehmende Löslichkeit, z. B.  $\text{KNO}_3$ .
- Die mit steigender Temperatur mäßig zunehmende Löslichkeit, z. B.  $\text{KCl}$ .
- Die mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur kaum zu, z. B.  $\text{NaCl}$ .

In Abbildung 2.1 ist ein Beispiel für mit steigender Temperatur zunehmende Löslichkeit und deren Übersättigungskurve gezeigt. Der Verlauf der Temperatur-Löslichkeits-Kurve ist von großer Bedeutung für die industrielle Kristallisation, da durch sie die Methode bestimmt wird, mit der die Übersättigung erzeugt wird. Nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur z. B. stark zu, ist das geeignete Kristallisationsverfahren die Kühlungskristallisation. Anderes ist es im Falle des  $\text{NaCl}$ , bei dem die Löslichkeit nur sehr wenig mit Temperatur zunimmt, muss das Natriumchlorid durch Verdampfungskristallisation gewonnen werden. Im Falle, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur mäßig wie bei  $\text{KCl}$  zunimmt, muss zur Erzeugung einer Übersättigung sowohl gekühlt als auch verdampft werden (Vakuumbkristallisation) [21].

Wird eine gesättigte Lösung so weit gekühlt, dass sie die Überlöslichkeitskurve überschreitet, kommt es zur homogenen Keimbildung.

Die ideale Lösung ist eine Lösung, in der die Wechselwirkungen zwischen dem Gelösten und den Lösungsmittelmolekülen identisch sind. Es ist unwahrscheinlich, dass eine wirklich ideale Lösung existiert, so ist das Konzept als Referenz eingesetzt. Es gibt vielen Methoden, mit denen die Löslichkeit gemessen werden können, aber es gibt keine Methode, die für alle Systemtypen geeignet ist. Einer der wichtigsten experimentellen Schwierigkeiten ist das Erreichen des Gleichgewichtes in der Lösung. Anhaltendes Mischen zwischen Überschuss des Gelösten und der Lösung bei einer konstanten Temperatur und für mehrere Stunden oder Tage ist erforderlich [22].



**Abbildung 2.1:** Löslichkeits-Temperatur-Diagramm zur Darstellung des metastabilen Bereichs [23]

## 2.2.2 Metastabiler Bereich

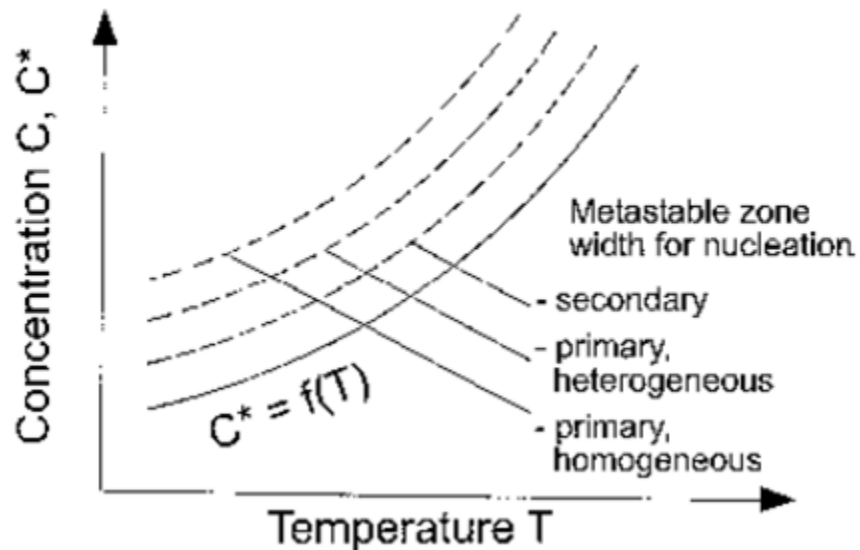
Der Bereich zwischen der Löslichkeitskurve und Überlöslichkeitskurve in Abbildung 2.1 ist der metastabile Bereich, in dem keine neuen Keime entstehen, vorhandene Kristalle aber wachsen. Der metastabile Bereich ist von großer Bedeutung für die industrielle Kristallisation, da alle Kristallisationsprozesse im diesen Bereich ablaufen. Bei der Kristallisation wird das notwendige thermodynamische Ungleichgewicht durch die Änderung der Übersättigung erzeugt. Da die Druckabhängigkeit in der heutigen industriellen Praxis von geringer Bedeutung ist, wird das Ungleichgewicht bzw. die Übersättigung zumeist durch die Änderung der Zusammensetzung oder der Temperatur erzeugt.

Es gibt mehrere Faktoren, die die Breite des metastabilen Bereiches beeinflussen, z.B. nimmt beim Rühren der Lösung die Breite des metastabilen Bereiches ab. Ebenfalls nimmt, wenn die Rührgeschwindigkeit erhöht wird, auch die Breite in Anwesenheit von Impfkristallen in der Lösung ab. Dagegen nimmt sie zu, wenn die Kühlungsgeschwindigkeit erhöht wird. Ferner ist der metastabile Bereich vom Temperaturniveau abhängig. Für geringe Temperaturen kann er breiter sein als für hohe Temperaturen [21].

### 2.2.3 Keimbildung

Kristallisation aus der Lösung kann als ein Zwei-Schritte Prozess betrachtet werden. Der erste Schritt ist die Phase der Entstehung der neuen Kristalle (Keimbildung) und der zweite Schritt ist das Wachstum dieser Kristalle [1]. In Abbildung 2.2 sind die metastabile Bereiche für verschiedene Keimbildungsarten gezeigt.

Unter Keimbildung ist die Entstehung kleinster Feststoffteilchen aufgrund der Übersättigung zu verstehen, die eine Voraussetzung für das Kristallwachstum sind. Dabei muss zwischen primären und sekundären Keimbildungsarten unterschieden werden, wobei die primäre Keimbildung in homogene und heterogene unterteilt ist [11].



**Abbildung 2.2:** Metastabiler Bereich für mehrere Arten von Keimbildung [24].

Kristalle entstehen, wenn Keime gebildet werden und dann wachsen. Die Prozesse der Keimbildung und des Kristallwachstums erfordern eine Übersättigung, die in der Regel durch Temperaturveränderung erzielt werden kann, wobei sich das System dann im Ungleichgewicht befindet. Das System versucht dann wieder das thermodynamische Gleichgewicht durch Keimbildung und Wachstum der Keime zu erreichen. Wenn die Lösung weder fremde Kristalle noch arteigene Kristalle enthält, können die Keime nur durch homogene Keimbildung gebildet werden. Wenn fremde Kristalle vorhanden sind, ist die Keimbildung leichter (weniger Energie ist notwendig) und der Prozess wird heterogene Keimbildung genannt. Beide, homogene und heterogene Keimbildung, finden zumeist in Abwesenheit von arteigenen Kristallen statt und sind gemeinsam

bekannt als primäre Keimbildung. Die Prozesse laufen ab, wenn eine bestimmte mindest Übersättigung vorhanden ist. Das zu untersuchende Problem der Verkrustung ist eine Folge der heterogenen Keimbildung, da diese an bestimmten Stellen stattfindet oder durch Fremdkeime initiiert wird. Keime entstehen an Werkstoffen vorwiegend an energetisch günstigen Stellen einer Oberfläche. Es sind z.B. Risse, Kanten oder Korrosionsstellen, die dann im weiteren Verlauf zur Verkrustungsbildung führen [25]. Im industriellen Kristallisator hat man oft bemerkt, dass die Keimbildung auch bei sehr niedrigen Übersättigungen stattfindet, aber nur wenn arteigene Kristalle vorhanden sind. Diese Art der Keimbildung ist als sekundäre Keimbildung bekannt.

## **2.2.4 Wachstum**

Das Kristallwachstum ist ein Diffusion- und Oberflächenintegrationsprozess. Auf die Keimbildung folgt im Kristallisationsprozess das Wachstum der vorher gebildeten Keime. Das Kristallwachstum aus der Lösung ist ein relativ langsamer Prozess. Die auf die Keime aufzubauende Masse muss zunächst aus der Lösung an der Kristalloberfläche herantransportiert und an der Oberfläche muss für den Einbau dieser Masse ins Kristallgitter eine geeignete Stelle gefunden werden [26].

Das Kristallwachstum aus der Lösung umfasst drei wichtige Schritte:

- Stofftransport von der Lösung zu der Kristalloberfläche durch Diffusion oder Konvektion.
- Einbau der kristallisierenden Komponente ins Kristallgitter durch Oberflächenintegration [ 22].
- Abführen der Phasenübergangswärme (in der Lösungskristallisation zumeist vernachlässigt).

Es gibt mehrere Literaturstellen, die das Kristallwachstum ausführlich beschrieben haben z. B. Mullin [2], Wilke-Bohm [27], Ohara-Reid [28] Strickland-Constable [29], Ulrich [30], Myerson [31].

## **2.3 Kristalline Verkrustungen**

Kristalline Verkrustungen lassen sich in zwei Kategorien unterteilen. In der Ersten ist die Verkrustung ein unerwünschtes Nebenprodukt des Kristallisationsprozesses. Ein Beispiel sind die kristallinen Verkrustungen in Meerwasserentsalzungsanlagen, die sogenannten Krustenbildner, sind Stoffe wie Kaliumcarbonat und Magnesiumhydroxid, sie haben eine mit steigender Temperatur fallende Löslichkeit. Werden Lösungen mit diesen gelösten Salzen erhitzt, fallen diese Krustenbildner auf den Wärmeübertragungsflächen aus und erhöhen somit den Wärmeleitwiderstand, der zum Anstieg des Energieverbrauches und zur Abnahme der Produktionsrate führt [17].

In den Wasserentsalzungsanlagen schädigen die kristallinen Verkrustungen sowohl die Qualität als auch die Quantität des produzierten entsalzten Wassers und in Erdgasentnahmelöcher reduzieren die kristallinen Verkrustungen das Fließen des Gases durch Rohrleitung, dadurch verringert sich die Produktion [32].

Im Gegensatz zu der ersten Kategorie, ist es in der zweiten das Hauptprodukt, das verkrustet, wobei die Verkrustungen aus dem Stoff des gewünschten Produktes bestehen, sie aber an unerwünschten Stellen auftreten, und um diese Verkrustungen zu beseitigen muss der Kristallisor abgefahren werden. Dadurch reduziert sich die Produktivität des Kristallisationsprozesses

### **2.3.1 Technische und wirtschaftliche Verkrustungsprobleme**

Verkrustungen stellen ein großes Problem in vielen Kristallisationsprozessen dar. Sie sind ein häufiger Grund für Betriebsunterbrechungen in den Kristallisationsanlagen. Sie führen in Wärmeaustauschern zu einem hohen Wärmeleitwiderstand, welcher zu reduzierter Leistung führt. Für manche Verkrustungsarten ist es einfach diese mit Wasser oder untersättigter Lösung aufzulösen bei anderen wie Kalziumsulfate sind sie schwer zu entfernen [6]. Es werden dazu aufwendige mechanische Arbeiten gebraucht. Weiter kann es z.B. zu Verstopfungen der Kristallisorabflüsse führen, was katastrophale Auswirkungen hätte. Diese Verkrustungen lassen sich oft nur teilweise und unter enorm hohen Aufwand wieder entfernen [7]. Die Reinigungsmaßnahmen sind zeit- und arbeitsintensiv, stellen aber aus technischer und wirtschaftlicher Sicht eine unbedingte Notwendigkeit dar. An den wärmeübertragenden Oberflächen können Verkrustungen Wärmeübertragungsrate, und Verdampfungsgeschwindigkeiten reduzieren und damit

auch die Produktionsrate. In Tabelle 2.1 sind die Kosten durch Verkrustungen als Anteil des Bruttosozialprodukts in einigen Staaten gezeigt. Aus diesen Gründen stellt ein Vermeiden oder Verringern von Verkrustungen ein enormes Einsparungspotential dar [17].

**Tabelle 2.1:** Verkrustungsgebundene Kosten [33].

<b>Staat</b>	<b>Verkrustungskosten in Million \$US</b>	<b>Verkrustungskosten als % der Bruttosozialprodukt</b>
<b>UK(1978)</b>	700-930	0,2-0,33
<b>New Zeland (1984)</b>	35	0,15
<b>Westdeutschland (1984)</b>	260	0,15
<b>Japan(1984)</b>	1533	0,25

### 2.3.2 Methoden zur Verringerung der Verkrustungsbildung

Wegen der Verkrustungen ist die Betriebszeit eines Kristallisatores begrenzt und die Reinigung ist notwendig. In der Industrie gibt es Methoden, die eingesetzt werden um die Fahrzeit der Anlage zu verlängern und das Abfahren der Anlage zu vermeiden. Allerdings können diese Methoden die Verkrustungen nicht verhindern. Die Methoden zur Reduzierung von Verkrustungsbildung lassen sich in fünf Kategorien einteilen. Eine Kombination zweier Methoden ist manchmal erforderlich.

#### ➤ Chemische Methoden

Obwohl es bewiesen ist, dass es einen Schaden für die Umwelt darstellt, ist der Einsatz von chemischen Zusatzstoffen die gebräuchlichste Methode zur Verringerung von Ablagerung in der Prozessindustrie [16]. Sie besitzt eine Reihe von Vorteilen gegenüber mechanischer Methode nämlich, sie ist relativ schnell und hat nur geringe schädliche Auswirkung auf die Oberflächen der Apparate. Zusätzlich erreichen die chemischen Lösungen normalerweise alle unzugänglichen Bereiche. Auch sind sie weniger arbeitsintensiv als eine mechanische Reinigung [33].

In Tabelle 2.2 sind in der Industrie häufig eingesetzte Additive gegen verschiedene Verkrustungsarten aufgelistet.

**Tabelle 2.2:** Eingesetzte chemische Additive für verschiedene Verkrustungsarten [33].

<b>Verkrustungsmechanismen</b>	<b>Additive</b>
<b>Biofouling</b>	Chlorgas, Ozon Chlordioxid
<b>Kristalline Verkrustung</b>	EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid)
<b>Partikelförmige Fouling</b>	EDTA (ethylene diamine tetra acetic acid)
<b>Korrisuonsfouling</b>	Orthophosphates, amines

### ➤ **Physikalische Methoden**

Physikalische Methoden zur Verkrustungskontrolle haben den Vorteil, dass sie keine chemischen Zusätze benötigen (laufende Kosten), aber sie können sehr kapitalintensiv sein, und ihre Wirksamkeit kann nicht immer gewährleistet werden. Eine der am häufigsten eingesetzten Online-Methode ist das Schwammkugelverfahren. In dem Schwammkugelverfahren Reinigungsmethode werden die gewählten Kugeln durch den Wärmetauscher zirkuliert und mit Hilfe eines nachgeschalteten Siebs eingesammelt.

### ➤ **Vergößerte Oberfläche**

Aus den Erfahrungen in der Prozessindustrie ist bekannt, dass Wärmeaustauscher oft nicht bei Auslegungsbedingungen betrieben werden. Hier kann ein erheblicher Beitrag zur Verkrustungsbildung liegen.

Diese Methode ist kapitalintensiv und nicht immer wirksam, und manchmal resultieren durch sie auch ungewollt Effekte.

### ➤ **Alternative Methoden**

Die Notwendigkeit für eine wirksame und umweltfreundliche Methode für eine Verringerung der Verkrustung fordert kontinuierliche Entwicklungen von alternativen Methoden wie magnetische, elektrische oder Methoden mittels Ultraschall. Einige von ihnen haben das Potenzial für eine kommerzielle Anwendung. Einige können in

selektiven Anwendungen eingesetzt werden, und bei einigen bestehen bisher nur Forschungsinteressen [17].

## **2.4 Einflussgrößen auf die Verkrustungen im Kristallisator**

Die Bildung von Verkrustungen in einem Kristallisator ist eine Funktion mehrere Parameter unter anderem sind es die Temperatur, die Temperaturdifferenz zwischen der Oberflächentemperatur und der Temperatur im Inneren der Lösung, die Konzentration der kristallinen Materialien, die Oberflächenmaterial, die Oberflächenbeschaffenheit, die Geschwindigkeit der Lösung im Kristallisator, die Haftfähigkeit der Kristalle an der Wand und die Verunreinigungen.

Die Temperaturdifferenz und das Oberflächenmaterial spielen dabei die größte Rolle und es wurde festgestellt, dass glatte, nichtkorrodierte Oberflächen weniger Neigung zur Verkrustungen haben als raue und korrodierte Materialien [34].

### **2.4.1 Einfluss der Oberfläche auf die Verkrustungsbildung**

Die Beschaffenheit der Oberfläche eines Körpers hat einen starken Einfluss auf seine Verkrustungsneigung. Dabei sind zum Einen wichtig welche energetischen Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem entsprechenden Medium zu erwarten sind. Zum Anderen wird aber auch die Rauigkeit der Oberfläche als wichtiger Aspekt angesehen. Generell lässt sich sagen, dass sich die Oberfläche mit steigender Aufrauung vergrößert. Außerdem entstehen bei diesen Behandlungen auch neue Knicke und Treppen im Kristallgefüge. Durch diese beiden Umstände steigt die Anzahl der zur Keimbildung vorteilhaften Stellen. Bei einer Aufrauung wird die notwendige Keimbildungsarbeit herabgesetzt, und es können sich eher Keime an diesen Stellen bilden [4]. Die energetischen Wechselwirkungen lassen sich mittels Analyse der Kontaktwinkel und Oberflächenenergie ermitteln. Theoretische Grundlage für diese Überlegungen sind die Untersuchungen von Young an einem 3-Phasen- System, bestehend aus gasförmiger und flüssiger Phase, sowie einer festen Oberfläche. Es gibt mehrere Literaturstellen, die diese Theorie ausführlich beschrieben haben, z.B. Haasner [9].



## 2.5 Kühlfinger zur Untersuchungsmethode der kristallinen Verkrustung

Für die geplanten Untersuchungen werden Kühlfinger zum Qualifizieren der kristallinen Verkrustungen eingesetzt. Die heterogene Keimbildung sowie das Kristallwachstum sollen dort stattfinden. Diese Methode wird in der Schmelzkristallisation zur Trennung und Aufreinigung von Stoffgemischen genutzt. Es gibt eine Reihe von Autoren, die die Kühlfingertechnik beschrieben und eingesetzt haben, z.B. Haasner [9], Neumann [10] und Bierwirth [11].



Abbildung 2.3: Stahlkühlfinger

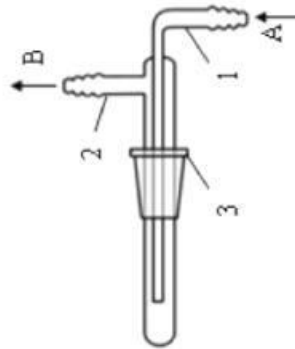


Abbildung 2.4 Aufbau eines Kühlfingers.

Hierbei wird eine Vorrichtung in eine Lösung getaucht, die eine Oberfläche simulieren soll und als Kühlfinger bekannt ist. Es handelt sich hierbei um ein doppelgängiges Rohr, welches von innen durchströmt und somit von einem Thermostat temperiert werden kann. Anhand dieser Darstellung lässt sich erkennen, dass der Kühlfinger aus einem kleineren Innenrohr (1) sowie einem größeren Außenrohr (2) aufgebaut ist. Der Pfropfen (3) dient dazu, den Kühlfinger im vorgesehenen Gefäß zu arretieren, bzw. das System luftdicht abzuschließen. Der temperierende Thermostat wird sowohl an das Außenrohr, als auch an das Innenrohr angeschlossen, damit sich für das Kühlmittel ein Kreislauf bildet. Dabei dient der Stutzen am Außenrohr als Auslauf (B), der Stutzen am Innenrohr hingegen als Einlauf (A). Da im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss des Oberflächenmaterials und auch der Beschaffenheit dieser Oberfläche untersucht werden soll, werden zu diesem Zweck unterschiedliche Kühlfinger eingesetzt. Dabei sollen die hierfür eingesetzten Werkstoffe Oberflächen repräsentieren, die in der Industrie häufig vorkommen. Zur Verfügung stehen verschiedene Stahlkühlfinger mit unterschiedlich bearbeiteten Oberflächen. Sie werden ergänzt durch einen Kühlfinger aus Glas, sowie einem weiteren metallernen Kühlfinger mit Emaillebeschichtung. Außerdem wurde eine zusätzliche Schicht aus Polytetrafluorethylen (PTFE) hergestellt, die über einen der Stahlkühlfinger gezogen wurde und somit die Oberfläche zur Untersuchung darstellt

## **2.6 Ziel der Arbeit**

In industriellen Kristallisationsprozessen zeigt sich die Ablagerung von kristallinen Materialien viele Probleme und auch Kosten verursachen.

In der wissenschaftlichen Literatur zur Verkrustungsverhinderung wurden bisher überwiegend Verkrustungen betrachtet, die als Nebenprodukt der Kristallisationsprozesse auftraten. Diese Nebenprodukte haben zumeist eine negative Löslichkeit. Sie kristallisieren auf wärmeübertragenden heißen Oberflächen siehe auch Helaliyadeh [36], Bohnet [37], Sabbides [38], Tianqing [39], Linnikov [40,41,42]. Zu Verkrustungen, die das Hauptprodukt darstellen, wurden dagegen fast keine Angaben in der Literatur gefunden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es einen Beitrag dazu zu leisten, dass die Zusammenhänge der Verkrustungen des Hauptproduktes mit den Prozessparametern verstanden werden

und damit die Möglichkeiten zur Aufstellung einer Handlungsanweisung für die Vermeidung bzw. Minimierung der gestaltiger Verkrustungen möglich werden.

Mit Hilfe der Kühlfingertechnik und der Schmelzkristallisation als Werkzeug sollen sie untersucht werden. Es ist der Einfluss der kristallinen Verkrustungen auf das Produkt des Kristallisationsprozesses zu bestimmen. Weiter sind noch die Oberflächenmateriellen und die -beschaffenheit sowie die Arbeitsbedingungen zu untersuchen, die zu weniger Verkrustungen und mehr Ausbeute führen.

Diese Arbeit befasst sich auf Grund des o.g. mit den folgenden Punkten:

- Experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Oberflächenmateriellen Oberflächenbeschaffenheiten und der Oberflächentemperatur sowie des Übersättigungsniveaus auf die heterogene Keimbildung und die anschließende Verkrustungsbildung.
- Einfluss der Verkrustungsbildung auf das Produkt im Kristallisor.
- Das Erstellen eines Ablaufschemas, welches es Anlagenplanern bzw. -betreiber erlaubt die Verkrustungen in Kristallisationsanlagen zu minimieren und gleichzeitig die Produktivität der Anlagen zu erhöhen.

## 3 Experimentelle Untersuchung

### 3.1 Stoffsysteme und Stoffdaten

Die experimentellen Untersuchungen werden an zwei Stoffsystemen durchgeführt. Die Stoffsysteme sind so ausgewählt, dass sie nicht teuer sind und keine Gefahr für Menschen sowie die Umwelt darstellen.

- Kaliumsulfat-Wasser mit einer Zusammensetzung von 10,89 % Kaliumsulfat.
- Zucker-Wasser mit zwei verschiedenen Zusammensetzungen 32 % und 76 % Zucker.

#### 3.1.1 Zucker-Wasser-System

Zucker ist ein wichtiger Rohstoff im Welthandel. Über 100 Millionen Tonnen Zucker werden weltweit jährlich produziert [43]. Kristallisation ist ein sehr wichtiger Schritt in der Zuckerindustrie. Der Zucker wird durch Kristallisation aus den Zuckerlösungen im Verdampfungskristallisator gewonnen.

Wie in Abbildung 3.1 gezeigt wird, bildet das Zucker-Wasser-System ein Eutektikum, d.h. beim Abkühlen einer Zuckerlösung kann theoretisch eine fast reine Komponente gewonnen werden. Ob Eis oder Zucker aus einer Zuckerlösung bestimmter Zusammensetzung auskristallisiert wird, hängt von der Zusammensetzung der Lösung in ihrer Position in Bezug auf die eutektische Zusammensetzung ab. Ist die Zusammensetzung niedriger als die eutektische Zusammensetzung so wird Eis auskristallisieren und im umgekehrten Fall wird Zucker auskristallisieren. Für das Zucker-Wasser-System werden deshalb Versuche mit zwei verschiedenen Zusammensetzungen nämlich 32 % und 76 % durchgeführt. In der industriellen Zuckerkrystallisation ist die Verkrustung eine bedeutsame Erscheinung. Sie ist unerwünscht, da sie den kontinuierlichen Betrieb erheblich einschränkt und mit den Saatkristallen in der Suspension um die Übersättigung konkurriert [44].

In Abbildung 3.2 werden die stabilen, metastabilen und labilen Bereiche für das Zucker-Wasser-System gezeigt.

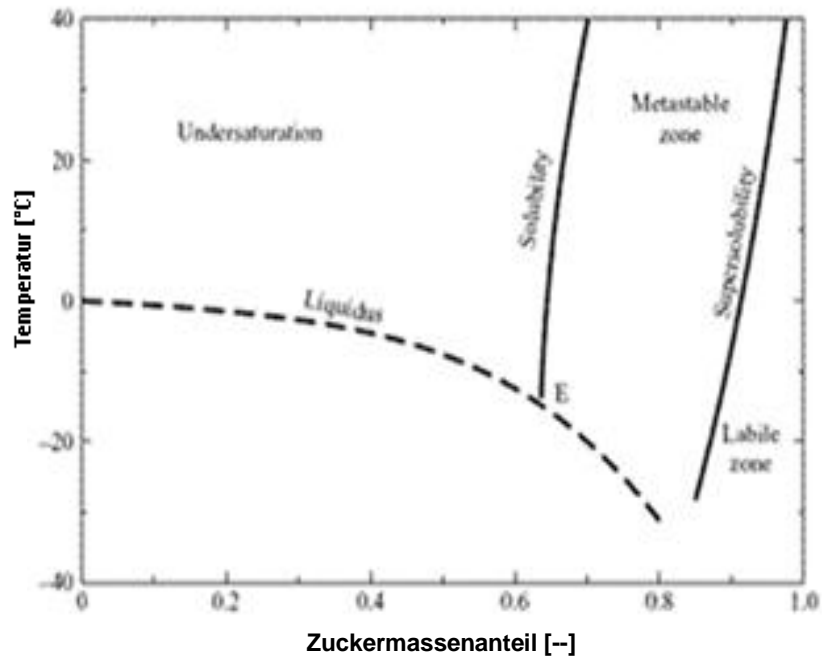


Abbildung 3.1: Phasendiagramm für das Zucker-Wasser-System [45].

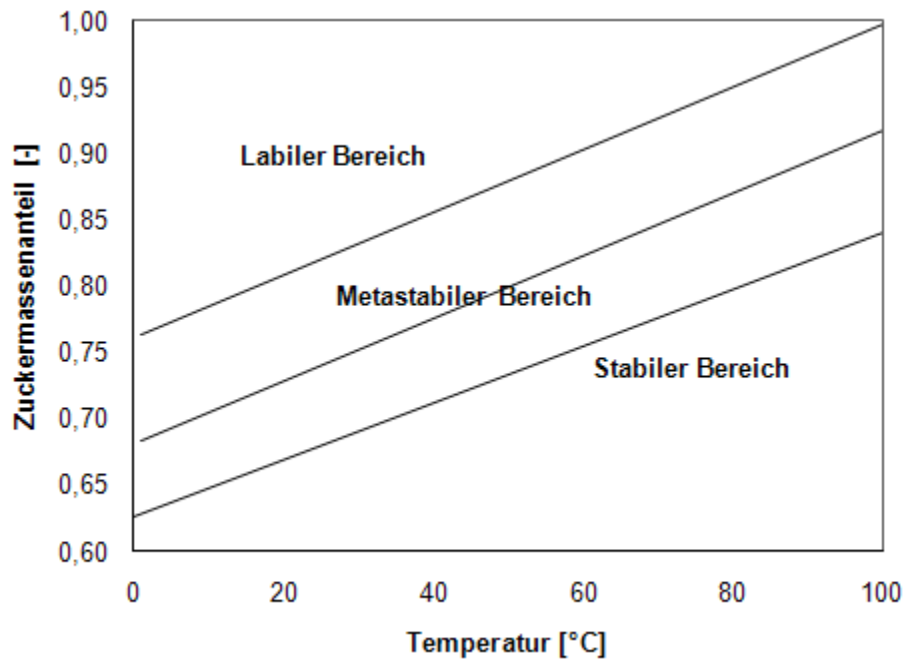


Abbildung 3.2 Stabile, metastabile und labile Bereiche für Zucker-Wasser-System [46].

### 3.1.2 Kaliumsulfat-Wasser-System

Etwa 5,5 Million Tonnen Kaliumsalze pro Jahr werden weltweit hergestellt, wobei 90 % dieser Produktion für die landwirtschaftliche Nutzung bestimmt sind. Kaliumsulfat ist eine wichtige Quelle für das Kalium und den löslichen Schwefel, welches beide wesentliche Pflanzennährstoffe sind. Das Kaliumsulfat wird auch zur Herstellung von Glas, in der Medizin und bei der Polymerisation von natürlichen und synthetischen Kautschuk verwendet [35]. Normalerweise wird das Kaliumsulfat durch Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation hergestellt. In Abbildung 3.3 sind die Ausmaße des metastabilen Bereichs von Kaliumsulfat dargestellt.

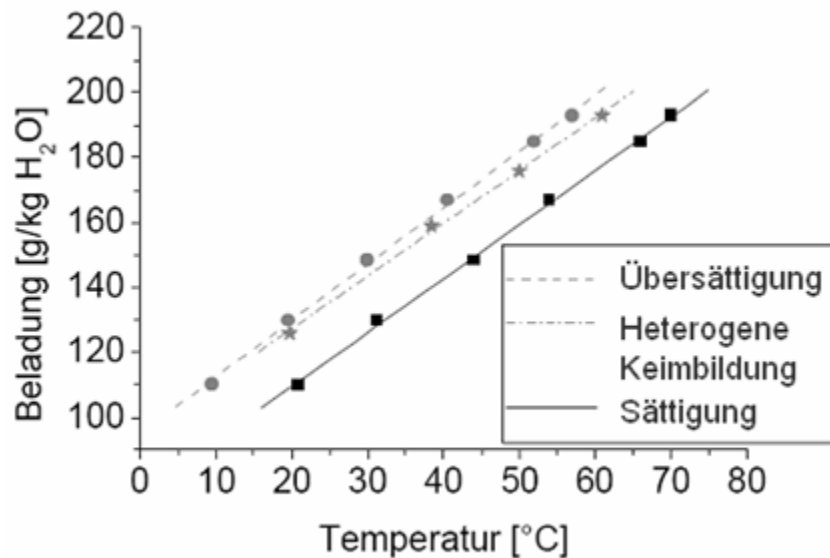


Abbildung 3.3: Breite des metastabilen Bereichs von Kaliumsulfat-Wasser-System [23].

### 3.2 Vorversuche

Bevor mit den Hauptversuchen zum Verkrustungsverhalten begonnen werden kann, sind einige Voruntersuchungen notwendig. Hierzu zählt die Ermittlung der Temperatur, die am Thermostat eingestellt werden muss, um eine einheitliche Oberflächentemperatur der Kühlfinger zu erreichen. Außerdem werden die Oberflächeneigenschaften der

Kühlfinger bezüglich und ihrer Rauigkeit und ihres Benetzungsverhaltens mit gesättigter Kaliumsulfatlösung und Zuckerlösung untersucht.

### 3.2.1 Messung der Oberflächenrauheit

Zur Bestimmung der Oberflächenrauheit unterschiedlicher Kühlfingermaterialien bedient man sich im Allgemeinen eines Perthometers. Für die folgenden Untersuchungen wurde ein Perthometer des Typs S3P der Firma Mahr eingesetzt, welches mit dem so genannten Tastschnittverfahren arbeitet. Als wichtigster Wert zur Charakterisierung der Oberflächenrauheit wird allerdings lediglich der Mittenrauheitswert  $R_A$  herangezogen. Jeder Versuch wurde fünfmal durchgeführt und der Mittelwert berechnet. In Abbildung 3.4 ist eine vom Perthometer ausgegebene Grafik zu einer Messung gezeigt. Die Rauheiten der einzelnen Kühlfinger sind Tabelle 3.1 zu entnehmen.

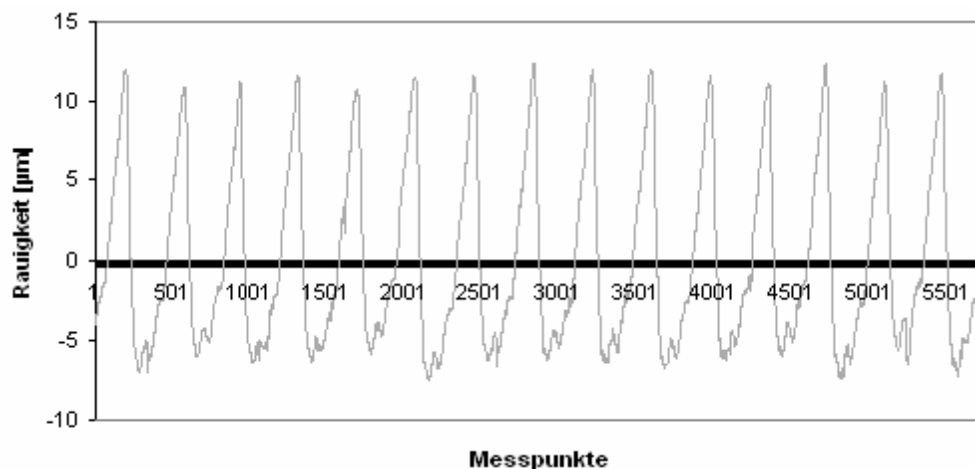


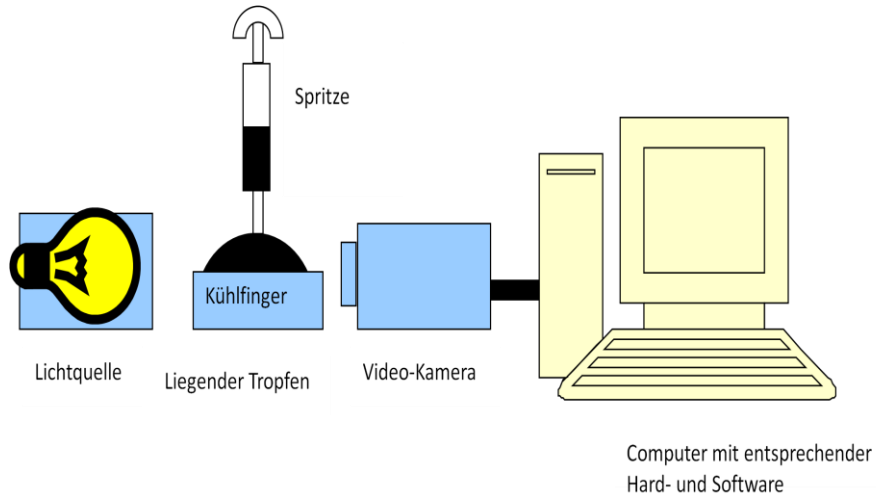
Abbildung 3.4 Eine vom Perthometer ausgegebene Grafik zu einer Messung.

### 3.2.2 Benetzbarkeit

Zur Messung des Kontaktwinkels der gesättigten Kaliumsulfatlösung auf den unterschiedlichen Oberflächen der einzelnen Kühlfinger, benötigt man die entsprechenden technischen Voraussetzungen. In diesem Fall bedient man sich der DSA-Methode (Drop-Shape-Analysis), welche die Kontur eines Tropfens optisch analysiert. Insgesamt sind für jeden Kühlfinger 5 Messungen zu realisieren. Aus diesen

5 Werten für den Kontaktwinkel ist ein Mittelwert zu ermitteln, welcher als Kontaktwinkel für dieses Material in Verbindung mit der Kaliumsulfatlösung angenommen wird. Die Kontaktwinkel sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Die Versuche der Benetzbarkeit werden sowohl für das Stoffsystem Kaliumsulfat-Wasser als auch für die Zuckerlösungen durchgeführt.



**Abbildung 3.5** Schematische Darstellung der Methode des liegenden Tropfens.

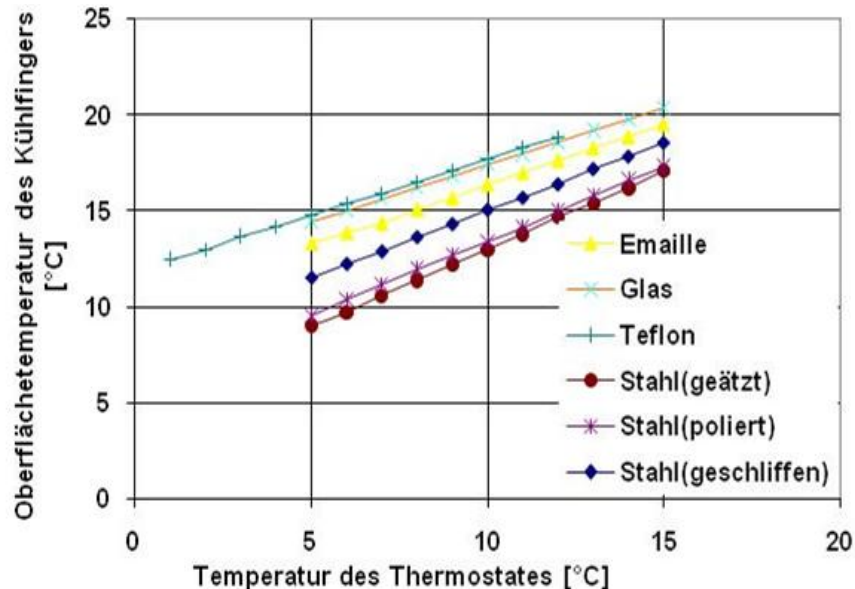
**Tabelle 3.1** Eigenschaften der Kühlfinger und die Kontaktwinkel zur gesättigten  $K_2SO_4$ - $H_2O$  Lösung.

	<b>Stahl angeschliffen</b>	<b>Stahl poliert</b>	<b>Stahl geätzt</b>	<b>Emaille</b>	<b>Glas</b>	<b>Teflon</b>
<b>Bezeichnung</b>	Stahl 1	Stahl 2	Stahl 3	Emaille	Glas	<b>Teflon</b>
<b>Durchmesser [mm]</b>	20,0	20,0	20,0	22,0	18,0	<b>24,0</b>
<b>Rauheit [µm]</b>	4,99	0,67	3,79	0,04	0,01	<b>0,37</b>
<b>Kontaktwinkel θ [Grad]</b>	<b>85,15</b>	<b>94,2</b>	<b>94,6</b>	<b>32,5</b>	<b>39,9</b>	<b>105,7</b>



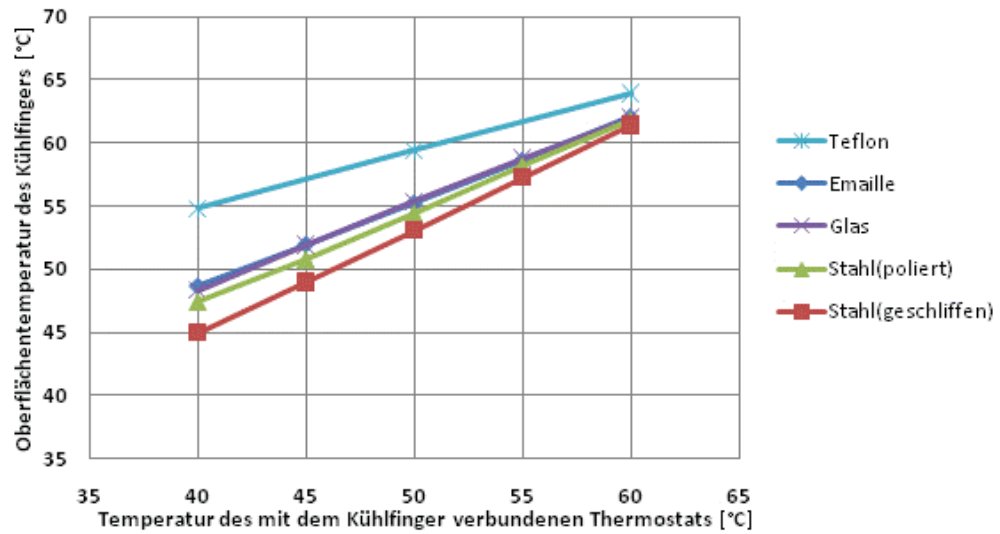
### 3.2.3 Oberflächentemperatur der Kühlfinger

Zur einheitlichen Bewertung, der im Hauptversuch gemessenen Werte, sind gleiche Bedingungen für die unterschiedlichen Versuchsreihen zu gewährleisten. Die Oberflächentemperatur aller Kühlfinger sollte deshalb bei einer einheitlichen Temperatur liegen. Aufgrund der verschiedenen, eingesetzten Materialien lagen unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten vor, deshalb mussten vorab Untersuchungen durchgeführt werden, um die einzustellenden Parameter für die gewählte Oberflächentemperatur zu ermitteln. Zur exakten Bestimmung der Oberflächentemperatur, wird ein Temperaturfühler auf der Oberfläche der Kühlfinger angebracht. Bei dem Teflon-Kühlfinger wurde als Alternative zu der Silikonfixierung eine Fixierung auf der Oberfläche durch Drähte gewählt, da es keine ausreichende Haftung durch das Silikon gab.

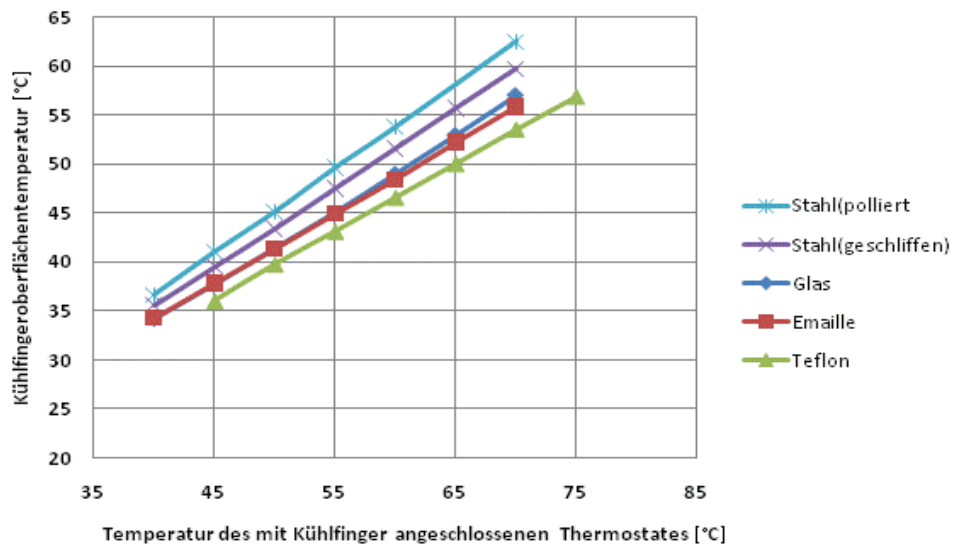


**Abbildung 3.6** Oberflächentemperatur gegen die Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats für eine Kaliumsulfatlösung bei 28 °C.

Die Oberflächentemperaturen aller eingesetzten Kühlfinger sind über der Temperatur des mit Kühlfinger verbundenen Thermostats bei einer Lösungstemperatur für das Kaliumsulfat-Wasser-System bzw. für das Zucker-Wasser-System in den Abbildungen 3.6, 3.7 und 3.8 gezeigt.



**Abbildung 3.7** Oberflächentemperatur gegen die Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats für eine Zuckerlösungstemperatur von 70 °C.

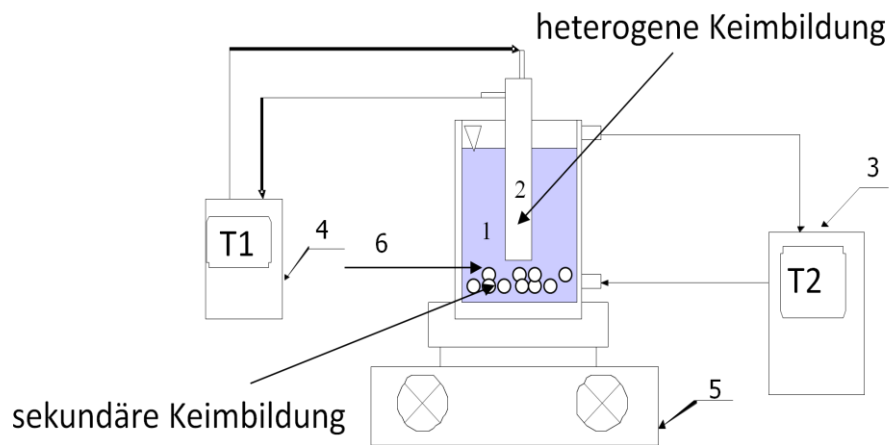


**Abbildung 3.8** Oberflächentemperatur gegen die Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats für eine Zuckerlösungstemperatur von 20 °C.

### 3.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

#### 3.3.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage ist schematisch in Abb. 3.9 dargestellt und besteht aus einem doppelwandigen Glassbecher, dessen Inhalt über einen Thermostat temperiert wird und dem ebenfalls Temperatur kontrollierten Kühlfinger, auf dem die heterogene Keimbildung und das Wachstum der Verkrustung stattfinden soll.



**Abbildung 3.9** Apparativer Aufbau mit Impfkristallen und Kühlfinger, (1) Lösung, (2) Kühlfinger, (3) und (4) Thermostaten, (5) Rührer, (6) Impfkristalle.

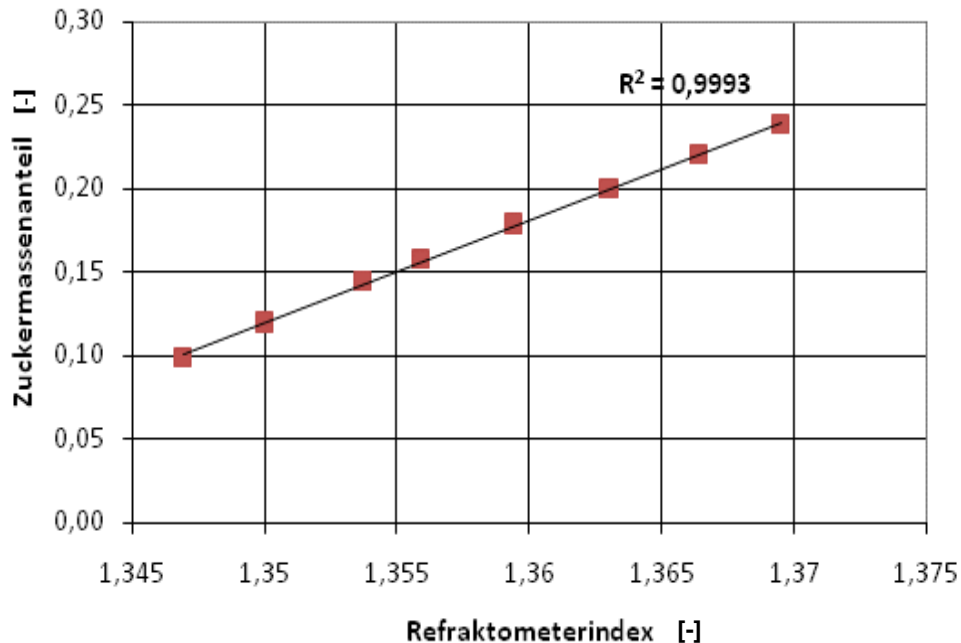
#### 3.3.2 Versuchsablauf

##### 3.3.2.1 Zucker-Wasser-System

###### ➤ Zusammensetzung auf der linken Seite des eutektischen Punktes

Die Versuchsanlage für das Experiment zur Schichtkristallisation ist in Abb. 3.9 dargestellt. Ein doppelwandiges 600-mL Glasgefäß ist mit einem Thermostat verbundenen. Die Lösung (32 % Zucker) besteht aus 128 g Zucker und 272 g Wasser. Es wird mit einem Magnetrührer gerührt. Der Kühlfinger, aus Stahl, zylindrisch hat einen Außendurchmesser von 2,0 cm und wird mit einem Thermostat temperiert. Es wurde

immer nur ein Kühlfinger benutzt. Der Erstarrungspunkt der Mischung wurde der Literatur entnommen und ist  $-3,0\text{ °C}$  [43]. Die Mischung wurde bei einer konstanten Temperatur über dem Erstarrungspunkt gehalten, um sicherzustellen, dass es zu keiner Keimbildung in der Lösung kommt. Die Temperaturen des Kühlfingers wurden so ausgewählt, dass sie zwischen der Erstarrungstemperatur  $-3,0\text{ °C}$  und der eutektischen Temperatur der Mischung  $-14,0\text{ °C}$  liegen, nämlich bei  $-6,0$ ,  $-8,0$  und  $-10,0\text{ °C}$ . Wenn die Temperatur des Kühlfingers zu nah an der eutektischen Temperatur gewählt würde, wird keine Trennung stattfinden, sondern nur ein Ausfallen des eutektischen Gemisches. Ist die Temperatur zu nahe an dem Erstarrungspunkt, der reinen Komponente wird die Ausbeute zu gering. Für jeden Versuch wird die Modellsubstanz vorbereitet und hochgeheizt und dann auf die Arbeitstemperatur gekühlt. Der Kühlfinger wird auf die gewünschte Temperatur gekühlt, dann wird er in die Mischung für 3 Stunden für jeden Versuch eingetaucht. Hier wurden keine Impfkristalle benutzt. Am Ende des Versuches wurde der Kühlfinger aus der Lösung genommen und das Produkt (die Verkrustung) aufgeschmolzen, gesammelt und analysiert. Das Analysieren wurde mit Hilfe eines Refraktometers durchgeführt um den Anteil der Verunreinigung im Produkt zu bestimmen. Da es die Zusammensetzung der Mischung auf der linken Seite des eutektischen Punktes ist, ist das Hauptprodukt Eis (Wasser). In Abbildung **3.10** ist der Zusammenhang zwischen Refraktometerindex und Zuckermassenanteil bei einer Temperatur von  $30\text{ °C}$  gezeigt.



**Abbildung 3.10** Refraktometerindex gegen Zuckermassenanteil bei einer Temperatur von 30 °C.

➤ **Zusammensetzung auf der rechten Seite des eutektischen Punktes**

❖ **Für eine relativ niedrige Übersättigung**

Die Versuchsanlage besteht aus einem doppelwandigen 100-mL Glassbecher. Zu Beginn des Versuches wird die gesättigte Lösung bestehend aus 20 g destilliertem Wasser und 64,74 g Zucker in das Glasgefäß gegeben. Dieses Verhältnis entspricht einer bei 70 °C gesättigten Lösung [43]. Die gesättigte Lösung wird auf 80 °C aufgewärmt. Danach wurden die Lösungen auf die Lösungstemperaturen 70, 65, 60 und 55 °C in den metastabilen Bereichen gekühlt. In der Zwischenzeit ist der Kühlfinger auf die gewünschte Temperatur zu kühlen und für alle genutzten Kühlfinger war die Kühlfingeroberflächentemperatur beim Versuchsstart 55 °C. Es werden der Lösung jeweils 1,0 g Zucker als Impfkristalle, als Produkt, zugegeben und der Kühlfinger wird in die Lösung getaucht. Die Versuche wurden hier in ruhender Lösung durchgeführt. Nach 6 Stunden wird der Kühlfinger aus der Lösung genommen und die darauf gebildeten Verkrustungen (Zuckerkristalle) werden eingesammelt und gewogen. Parallel wird die

Lösung abgegossen und die gewachsenen Impfkristalle werden getrocknet und das Wachstum der Impfkristalle wird bestimmt.

Jeder Versuch wurde zweimal durchgeführt, einmal in Anwesenheit 1,0 g Zucker als Impfkristalle in der Lösung mit dem Kühlfinger und im zweiten Mal wurden keine Impfkristalle zugesetzt.

#### ❖ Für eine relativ hohe Übersättigung

Für die hohen Übersättigungsversuche war die Kühlfingeroberflächentemperatur beim Versuchsstart 45 °C und die Lösungstemperatur war 10, 20, 30 und 40 °C. Die Versuchsanlage sowie die anderen Arbeitsbedingungen sind die Gleichen wie bei den Versuchen mit der niedrigen Übersättigung.

#### **3.3.2.2 Kaliumsulfat-Wasser-System**

Die Versuchsanlage ist schematisch in Abbildung **3.9** dargestellt und besteht aus einem doppelwandigen 100-mL Glasbecher, dessen Inhalt über einen Thermostat temperiert ist und dem ebenfalls temperaturkontrollierten Kühlfinger, auf dem die heterogene Keimbildung und das Wachstum der Verkrustung stattfinden soll. Zu Beginn des Versuches wird die gesättigte Lösung für 27 °C bestehend aus 52 g destilliertem Wasser und 6,36 g Kaliumsulfat in das Glasgefäß gegeben. Die Löslichkeit von Kaliumsulfat in Wasser bei 27 °C wurde im Labor gemessen und 10,9 Massen-% gefunden. In der Literatur ist die Löslichkeit von Kaliumsulfat in Wasser bei 27 °C 11,1 Massen-% [2]. Die Lösung wird auf 40 °C aufgewärmt. In der Zwischenzeit ist der Kühlfinger auf die gewünschte Temperatur zu kühlen. Danach wurden die Lösungen auf die Lösungstemperaturen in den metastabilen Bereichen gekühlt. Sind die Temperaturen erreicht, wird der Rührer entfernt und es werden der Lösung jeweils 2,0 g Kaliumsulfat als Impfkristalle als Produkt zugegeben und der Kühlfinger wird 5,4 cm tief in die Lösung getaucht. Nach 2 Stunden wird der Kühlfinger aus der Lösung entnommen und die darauf gebildeten Verkrustungen werden eingesammelt und gewogen. Parallel dazu wird die Lösung filtriert und die gewachsenen Impfkristalle werden getrocknet und das Wachstum der Impfkristalle wird bestimmt.

## 4 Darstellung der Ergebnisse

### 4.1 Zucker-Wasser-System

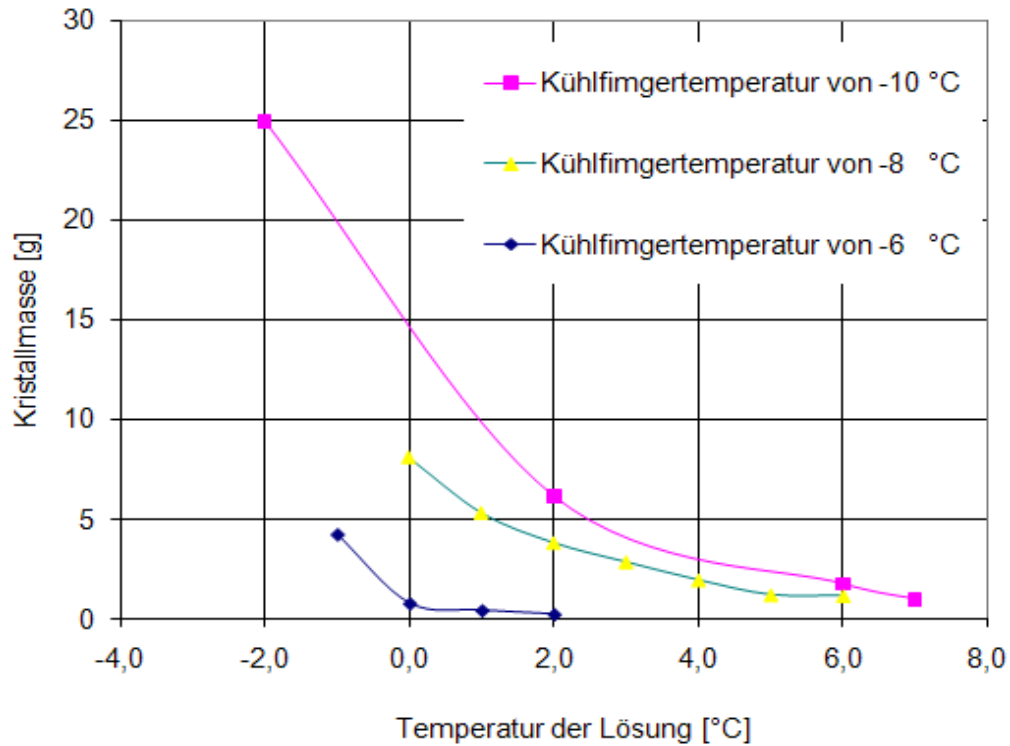
#### 4.1.1 Zusammensetzung auf der linken Seite des eutektischen Punktes

Beim Abkühlen einer Zuckerlösung, deren Zusammensetzung auf der linken Seite des eutektischen Punktes liegt, wird zuerst Eis auskristallisiert. Dagegen wird Zucker auskristallisiert, wenn die Zusammensetzung auf der rechten Seite des eutektischen Punktes liegt. In Abbildung 4.1 ist die Kristallmasse über der Lösungstemperatur für verschiedene Kühlfingertemperaturen nämlich -6, -8 und -10 °C bei einer Lösungszusammensetzung von 32 % Zucker dargestellt, wobei der Einfluss der Kühlfingertemperatur sowie der Lösungstemperatur auf die Verkrustungsbildung demonstriert werden konnte. Es ist zu sehen, dass die Kristallmasse mit steigender Lösungstemperatur abnimmt und mit abnehmender Kühlfingertemperatur zunimmt.

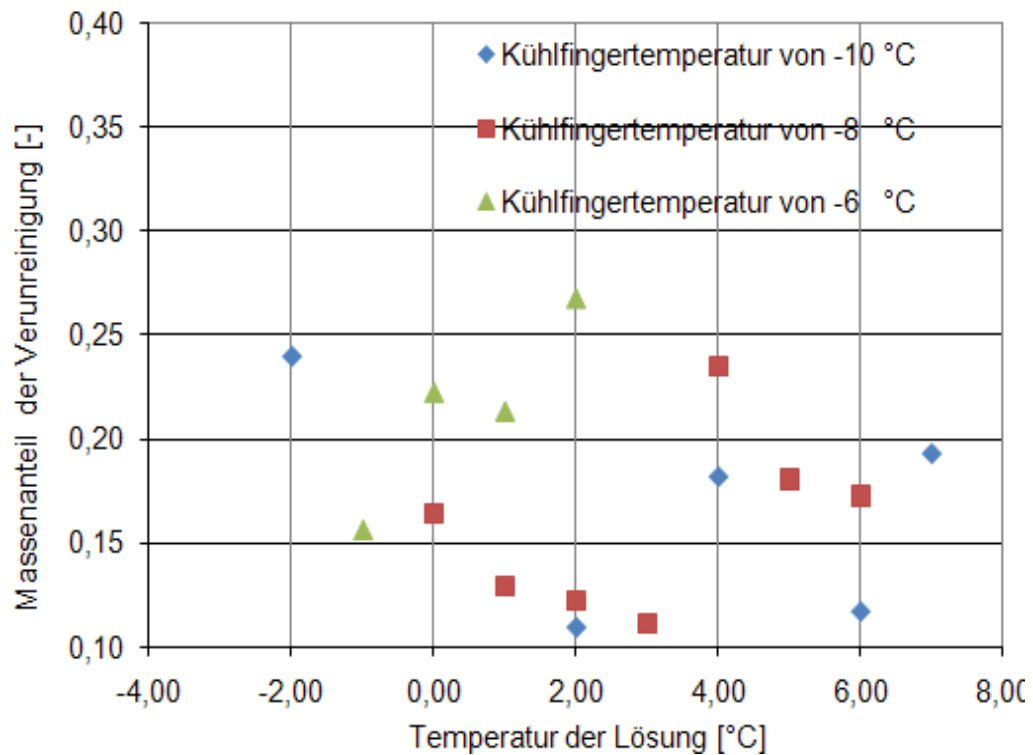
In Abbildung 4.2 ist die Konzentration der Verunreinigung (Zucker) gegen die Lösungstemperatur für drei verschiedene Kühlfingertemperaturen aufgetragen.

Eine Normierung (Faktor F) der Konzentration der Verunreinigung auf die Kristallmasse wurde eingeführt, so dass alle Versuche mit verschiedenen Kühlfingertemperaturen miteinander verglichen werden können. Da es das Ziel jedes Schichtkristallisationsprozesses ist eine hohe Ausbeute mit hoher Reinigung zu bekommen bedeutet das, dass je kleiner die normierte Größe "F" ist desto besser sind die gewählten Arbeitsbedingungen. In Abbildung 4.3 ist der Faktor F (die Verunreinigungskonzentration bezogen auf die Kristallmasse) gegen die Temperatur der Lösung für drei verschiedene Kühlfingertemperaturen aufgetragen. Der Faktor nimmt mit steigender Lösungstemperatur zu.

Der höchste Betrag für den Faktor F wurde bei einer Kühlfingertemperatur von -6 °C registriert und er wird kleiner bei niedrigen Kühlfingertemperaturen.

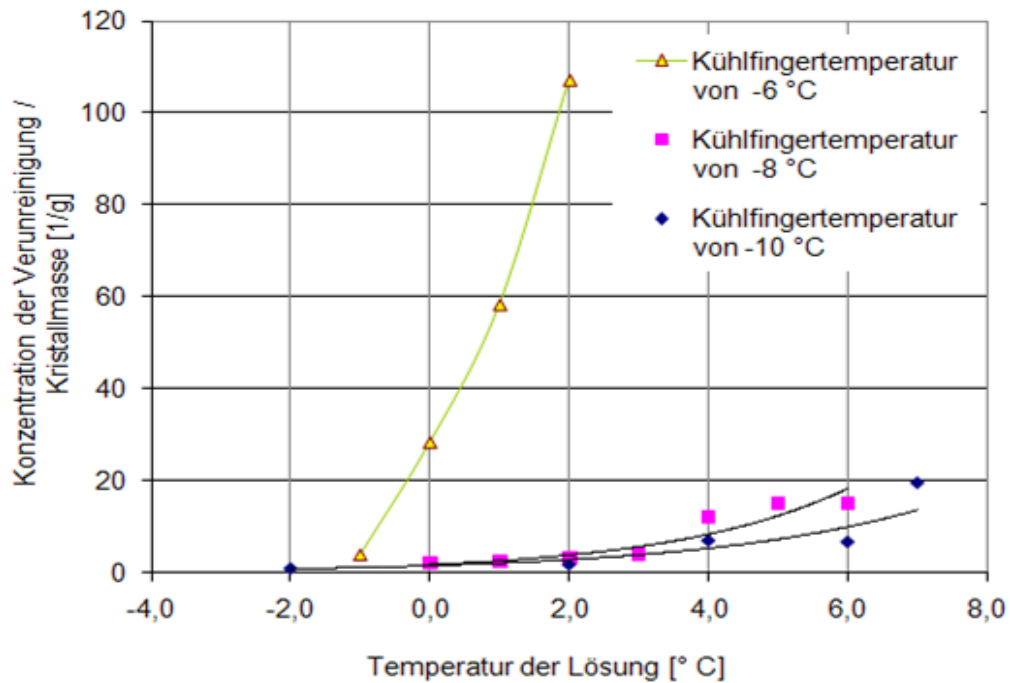


**Abbildung 4.1** Die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen (Eis) für drei verschiedene Kühlfingertemperaturen aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung.



**Abbildung 4.2** Die Massenanteile der Verunreinigungen (Zucker) aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung für drei verschiedene Kühlfingertemperaturen.

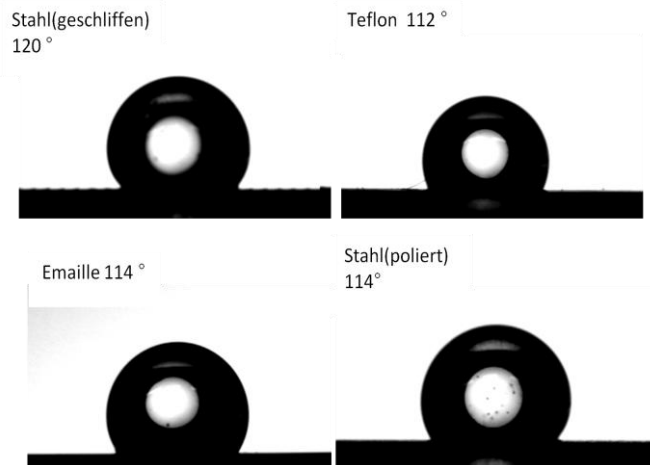




**Abbildung 4.3** Der Faktor F aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung für drei verschiedene Kühlfingertemperaturen.

#### 4.1.2 Zusammensetzung auf der rechten Seite des eutektischen Punktes

Für das Zucker-Wasser-System werden die Kontaktwinkeln auf den genutzten Kühlfingern bei Raumtemperatur vermessen.



**Abbildung 4.4:** Zuckerlösungstropfen auf verschiedenen Kühlfingern zur Bestimmung der Kontaktwinkel.

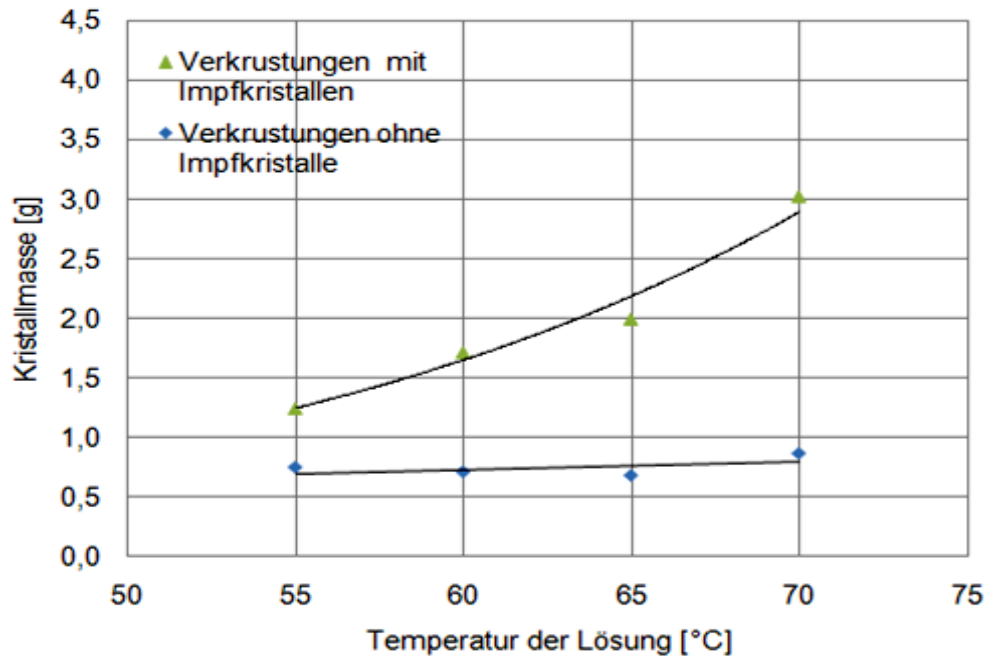
**Tabelle 4.1** Eigenschaften der Kühlfinger und die Kontaktwinkel der gesättigten Zuckerlösung.

	<i>Stahl angeschliffen</i>	<i>Stahl poliert</i>	<i>Emaille</i>	<i>Glas</i>	<i>Teflon</i>
<b>Bezeichnung</b>	Stahl 1	Stahl 2	Emaille	Glas	Teflon
<b>Durchmesser [mm]</b>	20,0	20,0	22,0	18,0	24,0
<b>Rauheit [µm]</b>	4,99	0,67	0,04	0,01	0,37
<b>Kontaktwinkel θ [Grad]</b>	118,19	112,23	115,41	82,47	108,56

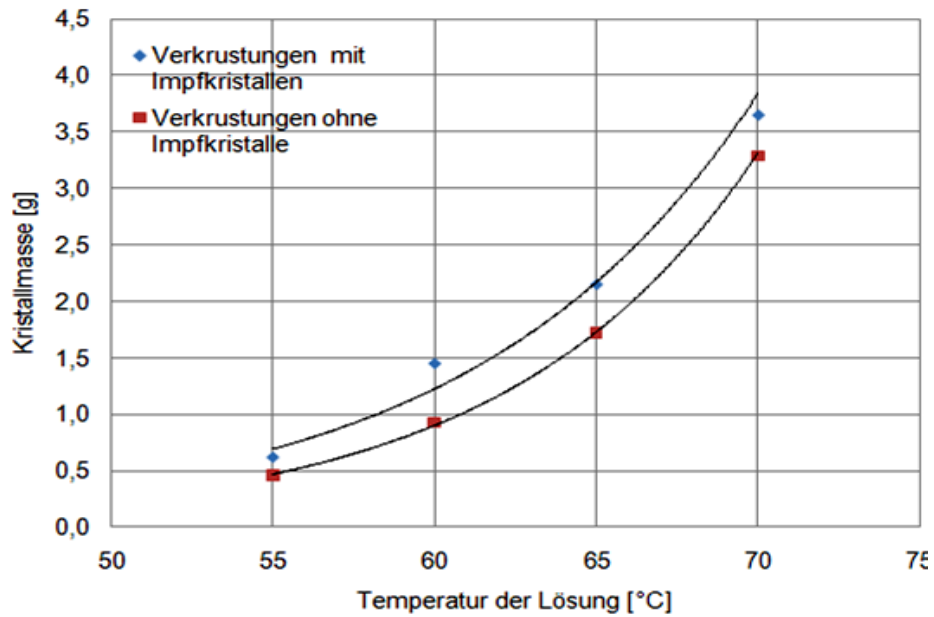
➤ **Für eine relativ niedrige Übersättigung**

In den Abbildungen **4.5** bis **4.9** sind die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungsmassen (der Zucker) aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung mit einer Zusammensetzung von 76 % Zucker für verschiedene Kühlfinger. Zum Einen mit Impfkristallen neben dem Kühlfinger in der Lösung und zum Anderen, für den Fall bei dem sich keine Impfkristalle in der Lösung befinden. In diesen Abbildungen werden der Einfluss des Oberflächenmaterials und der Oberflächenbeschaffenheit in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur und der Oberflächentemperatur des Kühlfingers auf die Entstehung der Verkrustungen gezeigt. Es ist den Abbildungen zu entnehmen, dass es eine Tendenz der Verkrustungsmasse in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur d.h. mit einem Temperaturunterschied zu den Gleichgewichtsbedingungen gibt. Bei allen Kühlfingerarten nehmen die Verkrustungen mit steigender Lösungstemperatur, d.h. kleinerer Übersättigung, aber größere Temperaturdifferenz zwischen der Lösung und dem Kühlfinger, zu. Bei Anwesenheit der Impfkristalle werden mehr Verkrustungen gebildet als in dem Fall, wenn es keine Impfkristalle neben dem Kühlfinger in der Lösung gibt. In **Abbildung 4.10** sind die gebildeten Verkrustungen auf allen genutzten Kühlfingern zusammengefasst dargestellt, wenn es neben dem Kühlfinger Impfkristalle in der Lösung

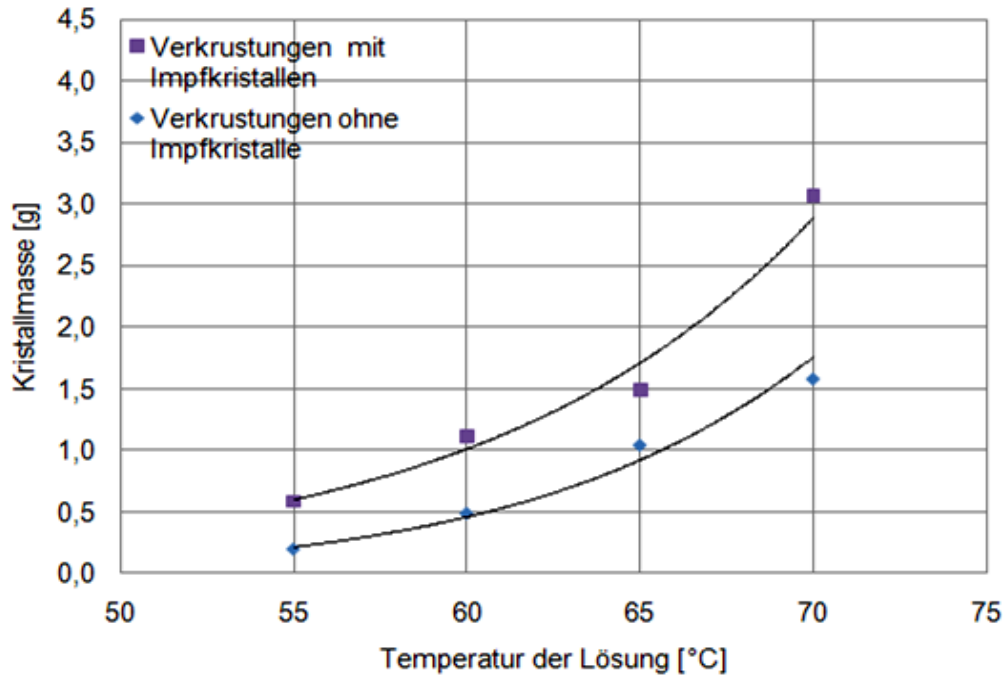
gibt. Dagegen zeigt die **Abbildung 4.11** eine Zusammenfassung der gebildeten Verkrustungen auf allen Kühlfingern ohne Impfkristalle in der Lösung.



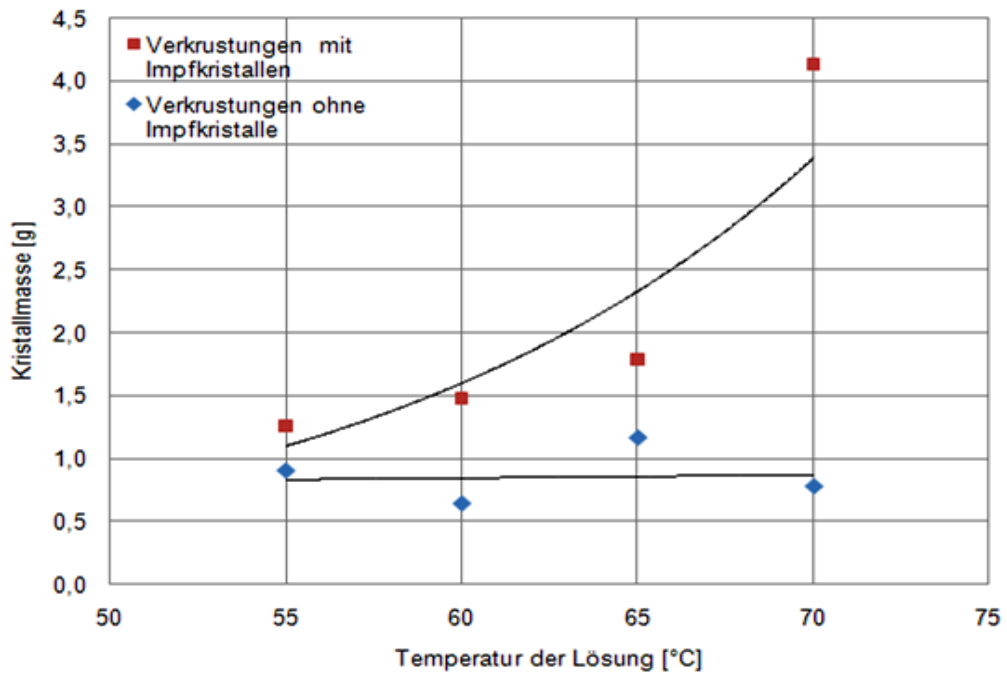
**Abbildung 4.5** Die auf dem Stahlkühlfinger (angeschliffen) gebildeten Verkrustungen (Zucker) in Ab- und Anwesenheit von Impfkristallen aufgetragen über der Temperatur der Lösung.



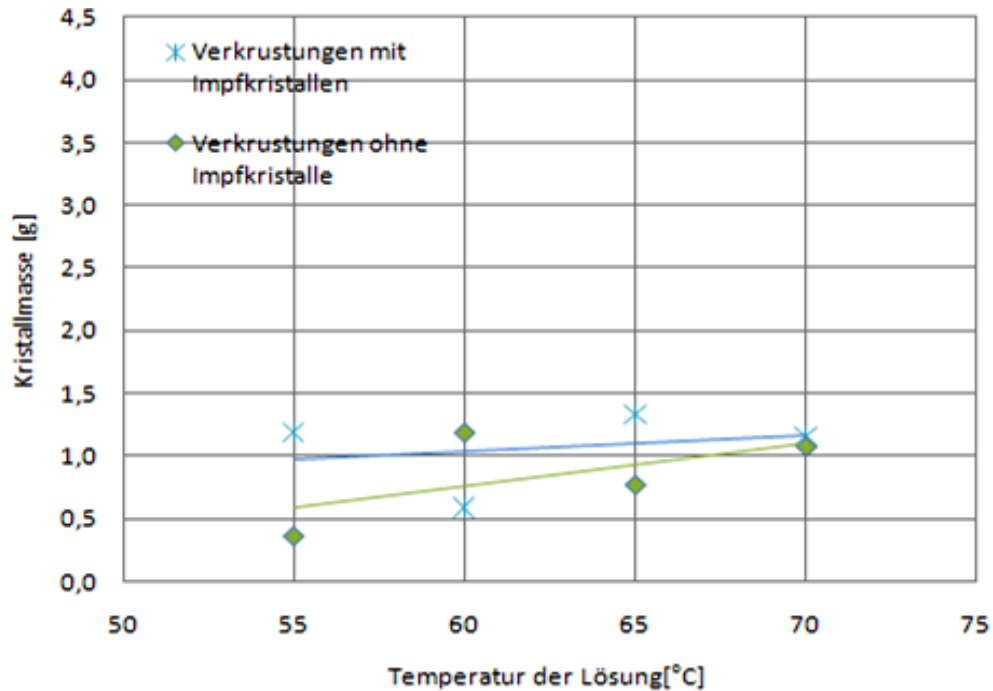
**Abbildung 4.6** Die auf dem Stahlkühlfinger (poliert) gebildeten Verkrustungen (Zucker) in Ab- und Anwesenheit von Impfkristallen aufgetragen über der Temperatur der Lösung.



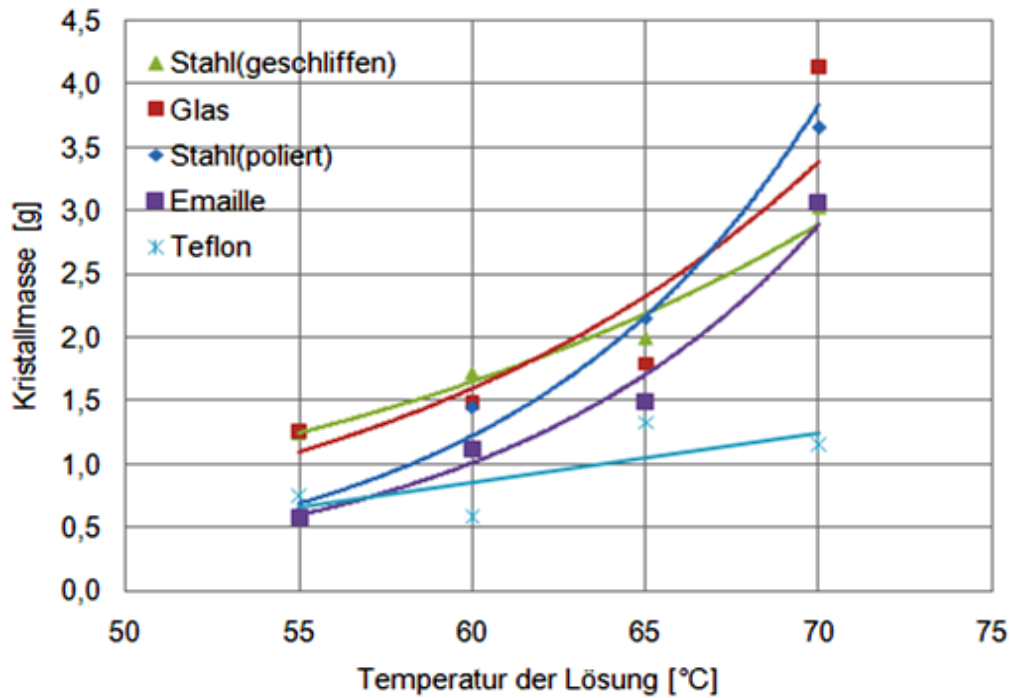
**Abbildung 4.7** Die auf dem Emaillekühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) in Ab- und Anwesenheit von Impfkristallen aufgetragen über der Temperatur der Lösung.



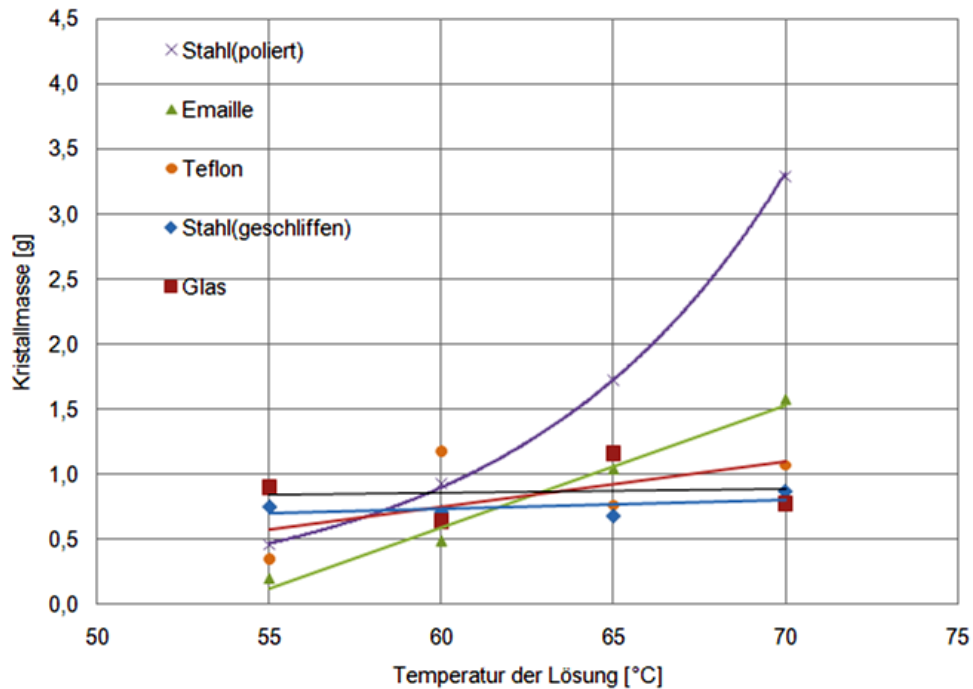
**Abbildung 4.8** Die auf dem Glaskühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) in Ab- und Anwesenheit von Impfkristallen aufgetragen über der Temperatur der Lösung.



**Abbildung 4.9:** Die auf dem Teflonkühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) in Ab- und Anwesenheit von Impfkristallen aufgetragen über der Temperatur der Lösung.



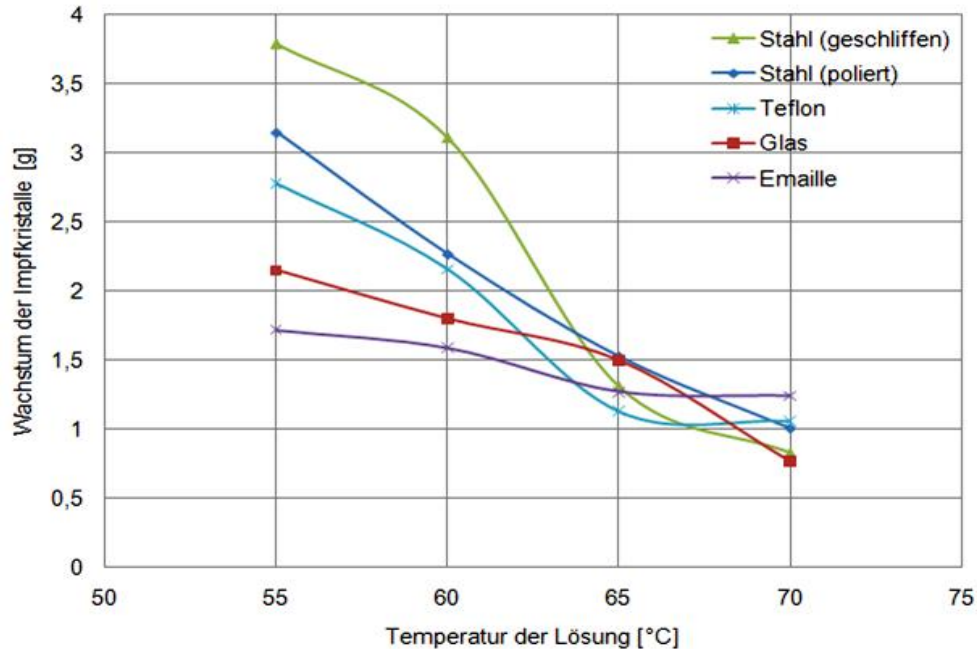
**Abbildung 4.10** Die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) mit Impfkristallen in der Zuckerlösung aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung für alle eingesetzten Kühlfinger.



**Abbildung 4.11** Die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) ohne Impfkristalle in der Zuckerlösung aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung für alle eingesetzten Kühlfinger.

In **Abbildung 4.12** ist gezeigt, dass das Wachstum der (ein Gramm) Impfkristalle bei den verschiedenen Kühlfingerarten und Lösungstemperaturen bei einer Oberflächentemperatur von 55 °C stattfindet. So nimmt bei jedem der eingesetzten Kühlfinger das Kristallwachstum der Impfkristalle mit erhöhter Temperatur der Lösung ab. Den Werten zufolge lassen sich die höchsten Ausbeuten dann erreichen, wenn in der Lösung ein Stahlkühlfinger, oder Teflonkühlfinger benutzt wird. Beim Einsatz eines Glas- oder Emaillekühlfingers ist das Wachstum bei niedriger Lösungstemperatur deutlich geringer, aber mit steigender Lösungstemperatur nähert sich das Wachstum in Anwesenheit des Glaskühlfingers bzw. des emaillierten Kühlfingers an die Ergebnisse der anderen Kühlfinger an.

Da die Oberflächentemperatur der Kühlfinger beim Start bei allen Versuchen konstant gehalten wird, während die Lösungstemperatur gesenkt wird, erhöht sich natürlich die Temperaturdifferenz zwischen der Lösungstemperatur und den Gleichgewichtsbedingungen und somit auch die Triebkraft zum Wachstum der Impfkristalle.



**Abbildung 4.12** Das Wachstum der neben dem Kühlfinger in der Zuckerlösung befindlichen Zuckerimpfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung für alle eingesetzten Kühlfinger.

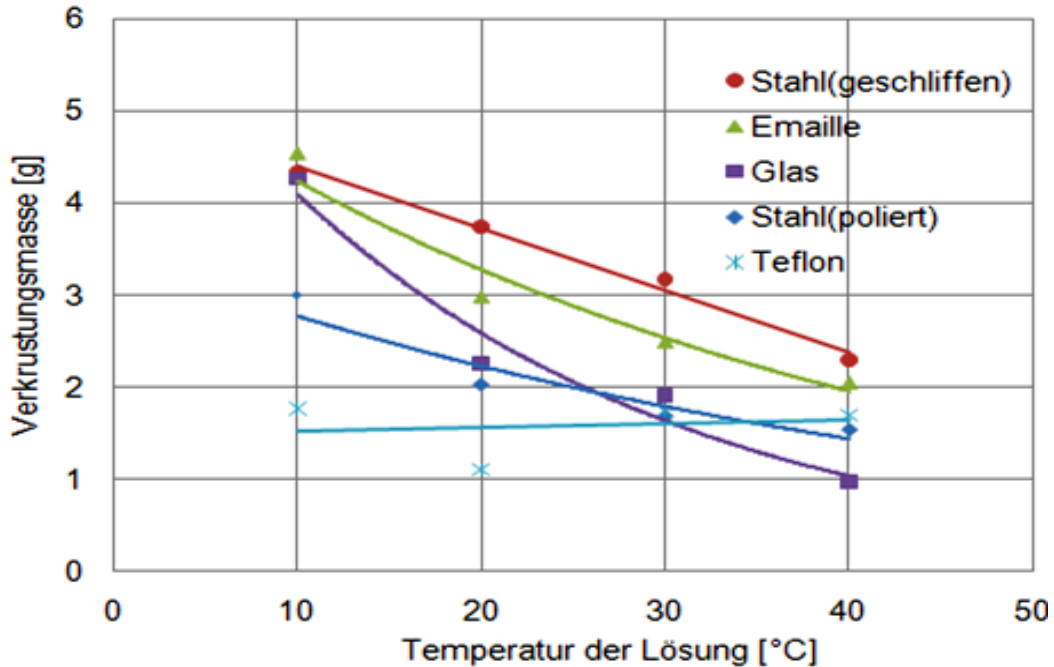
➤ **Für eine relativ höhere Übersättigung**

In Abbildung 4.13 sind die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen (der Zucker) aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung mit einer Zusammensetzung von 76 % Zucker für verschiedene Kühlfinger, wenn sich neben dem Kühlfinger keine Impfkristalle in der Lösung befinden. Je niedriger die Lösungstemperatur ist, desto mehr Verkrustungen bilden sich auf allen Kühlfingern. Für den Teflonkühlfinger ist die Verkrustungsmasse über der Lösungstemperatur fast konstant. Die höchste Verkrustungsmasse wurde auf dem geschliffen Kühlfinger gebildet.

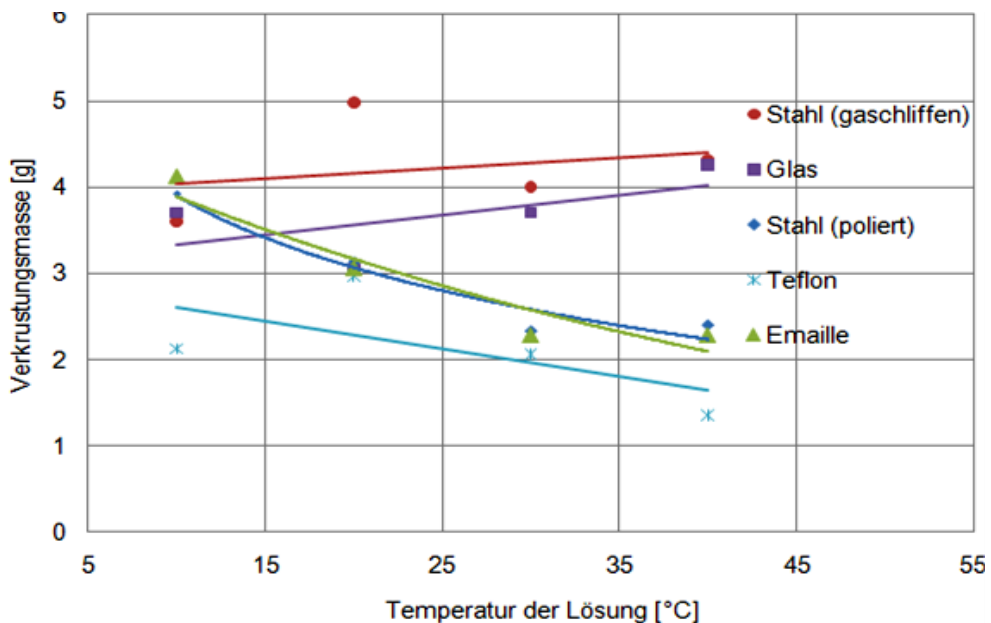
In Abbildung 4.14 sind die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen gegen die Temperatur der Lösung mit einer Zusammensetzung von 76 % Zucker für verschiedene Kühlfinger aufgetragen, wenn sich neben dem Kühlfinger Impfkristalle in der Lösung befinden. Auf die Verkrustungsbildung gibt es keinen größeren Lösungstemperatureinfluss.

In Abbildung 4.15 ist das Wachstum der Impfkristalle gegen die Temperatur der Lösung aufgetragen. Für Stahlkühlfinger sowie den Glaskühlfinger nimmt das

Wachstum der Impfkristalle mit abnehmender Lösungstemperatur drastisch zu, dagegen hat die Lösungstemperatur fast keinen Einfluss auf das Wachstum der Impfkristalle in dem Fall von Emaille- und Teflonkühlfingern.

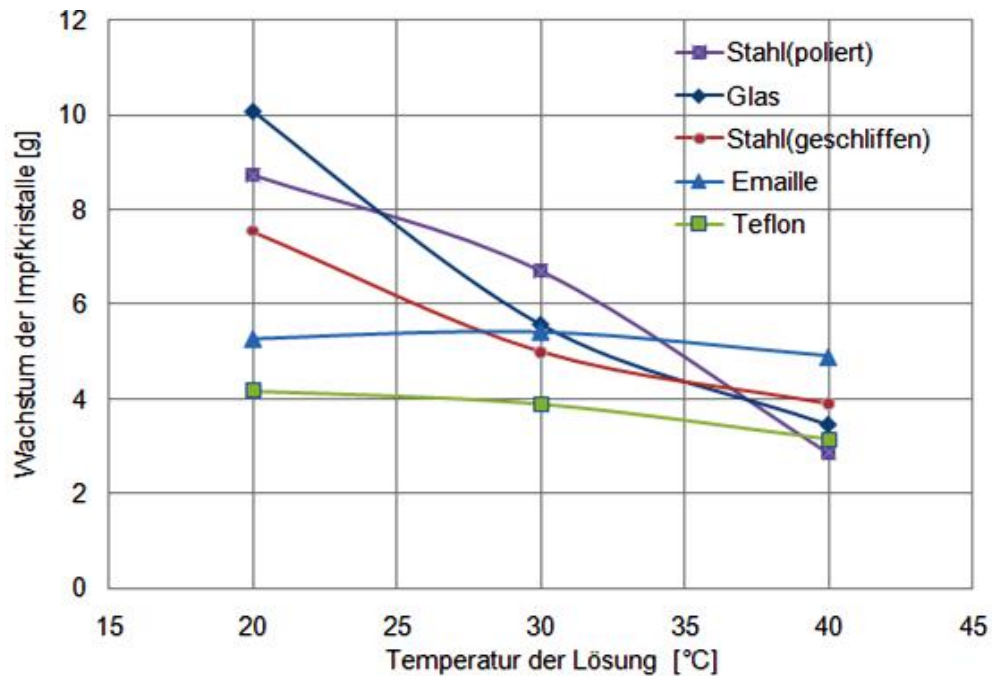


**Abbildung 4.13** Die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) aufgetragen gegen die Temperatur der Zuckerlösung ohne Impfkristalle in der Lösung für alle eingesetzten Kühlfinger.



**Abbildung 4.14** Die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen (Zucker) aufgetragen gegen die Temperatur der Zuckerlösung mit Impfkristallen in der Lösung für alle eingesetzten Kühlfinger.

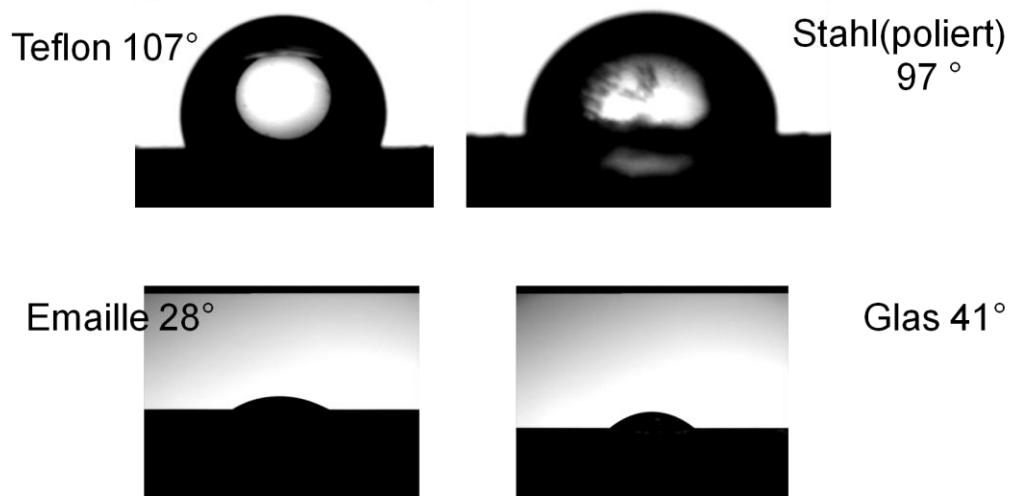




**Abbildung 4.15** Das Wachstum der neben dem Kühlfinger in der Zuckerlösung befindlichen Zuckerimpfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung für alle eingesetzten Kühlfinger.

## 4.2 Kaliumsulfat-Wasser-System

Für das Kaliumsulfat-Wasser-System werden die Kontaktwinkeln auf den genutzten Kühlfingern bei Raumtemperatur gemessen. Die Rauheiten so wie der Kontaktwinkel sind Mittelwerte aus jeweils fünf Messungen.



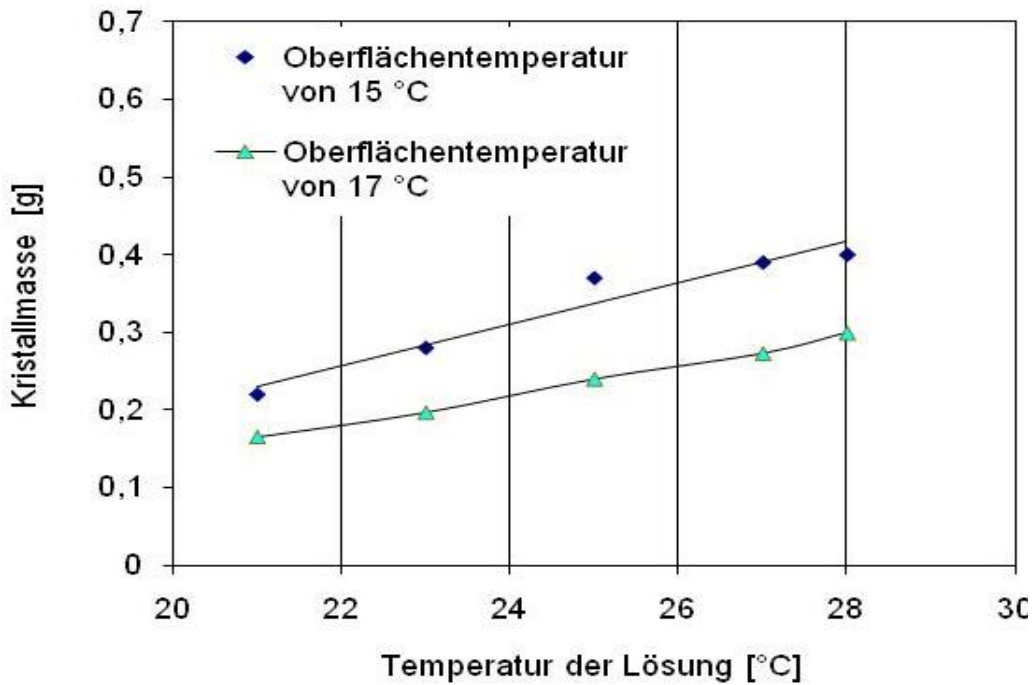
**Abbildung 4.16** Kaliumsulfatlösungstropfen auf verschiedenen Kühlfingern zur Bestimmung der Kontaktwinkel.

**Tabelle 4.2** Eigenschaften der Kühlfinger und ihre Kontaktwinkel zur gesättigten Kaliumsulfatlösung.

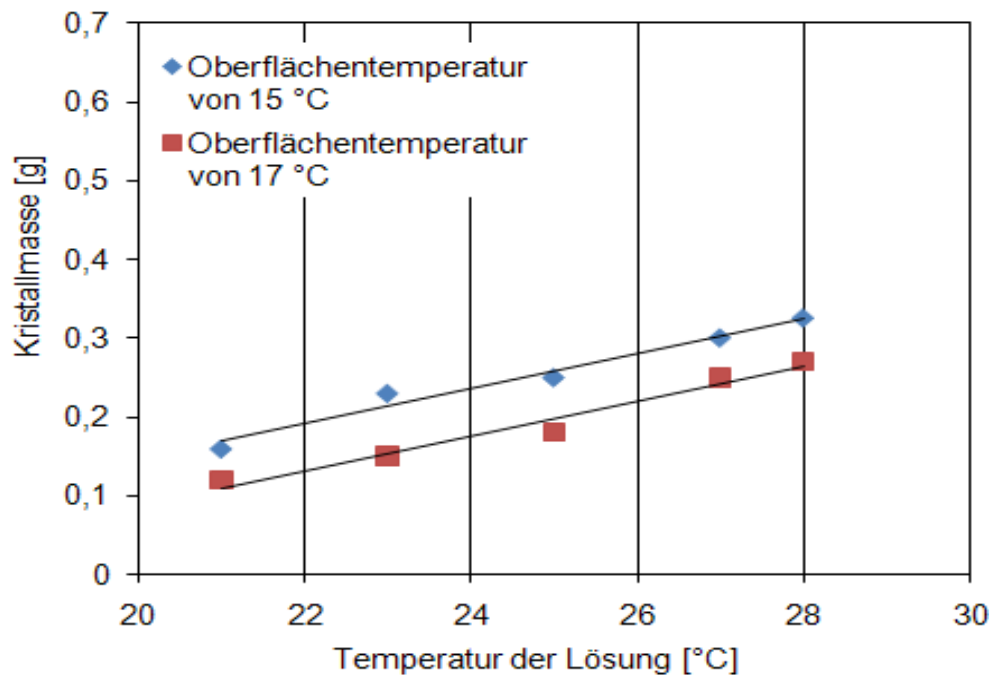
	<i>Stahl angeschliffen</i>	<i>Stahl poliert</i>	<i>Stahl geätzt</i>	<i>Emaile</i>	<i>Glas</i>	<i>Teflon</i>
<b>Durchmesser</b> <i>[mm]</i>	20,0	20,0	20,0	22,0	18,0	24,0
<b>Rauheit</b> <i>[µm]</i>	4,99	0,67	3,79	0,04	0,01	0,37
<b>Kontaktwinkel</b> <i>θ [Grad]</i>	85,15	94,2	94,6	32,5	39,9	105,7

Die Oberflächenmaterialien und deren Oberflächenbeschaffenheit zusammen mit den Arbeitsbedingungen sind die wichtigsten Parameter, die Einfluss auf die Verkrustungsbildung haben. In den Abbildungen **4.17** bis **4.22** sind die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen über der Temperatur der Lösung für zwei Kühlfingeroberflächentemperaturen nämlich 15 und 17 °C für die Metallkühlfinger und Nichtmetallkühlfinger dargestellt.

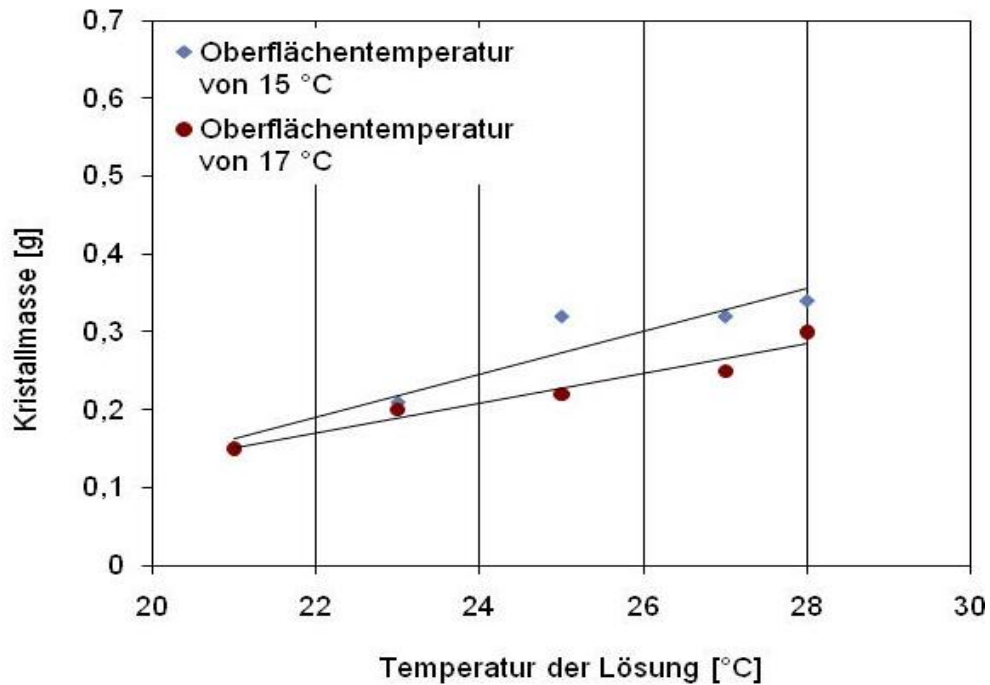
Es ist allen Abbildungen zu entnehmen, dass es eine Abhängigkeit zwischen der Verkrustungsmasse und der Lösungstemperatur gibt. Hierbei handelt es sich um die Verkrustung, die sich am Kühlfinger gebildet hat und bis zum Ende des Versuches haftengeblieben ist, während im Kristallisator die Saatkristalle wachsen. Bei allen Kühlfingerarten nehmen die Verkrustungen mit steigender Lösungstemperatur, d.h. kleinerer Übersättigung aber größerer Temperaturdifferenz zwischen der Lösung und dem Kühlfinger, zu.



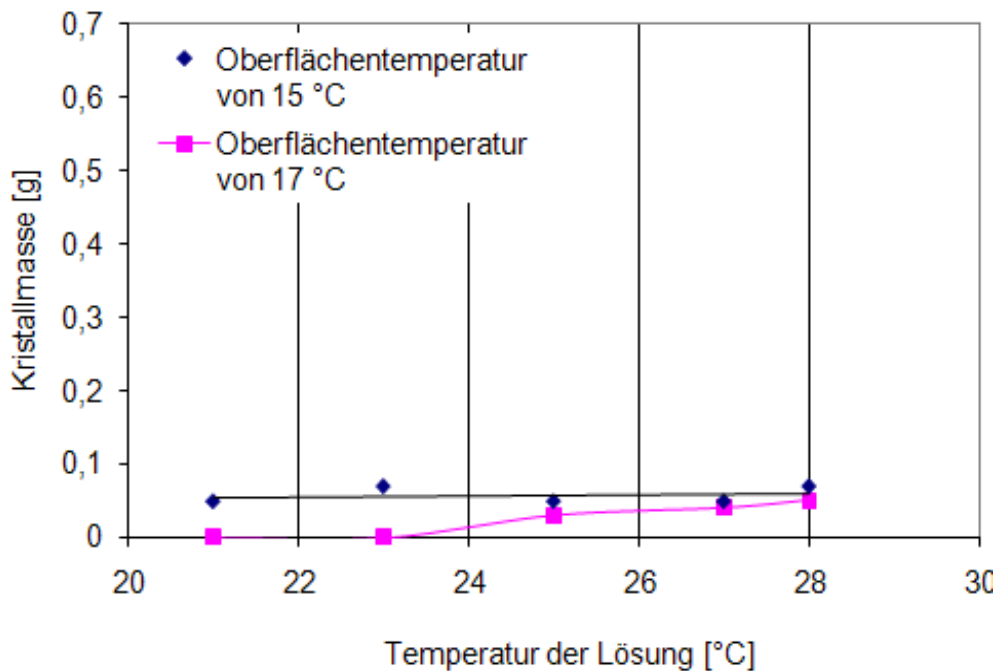
**Abbildung 4.17** Die auf dem Stahlkühlfinger (angeschliffen) gebildeten Verkrustungen ( $K_2SO_4$ ) in Anwesenheit von Impfkristallen für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächen-temperaturen aufgetragen über der Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung.



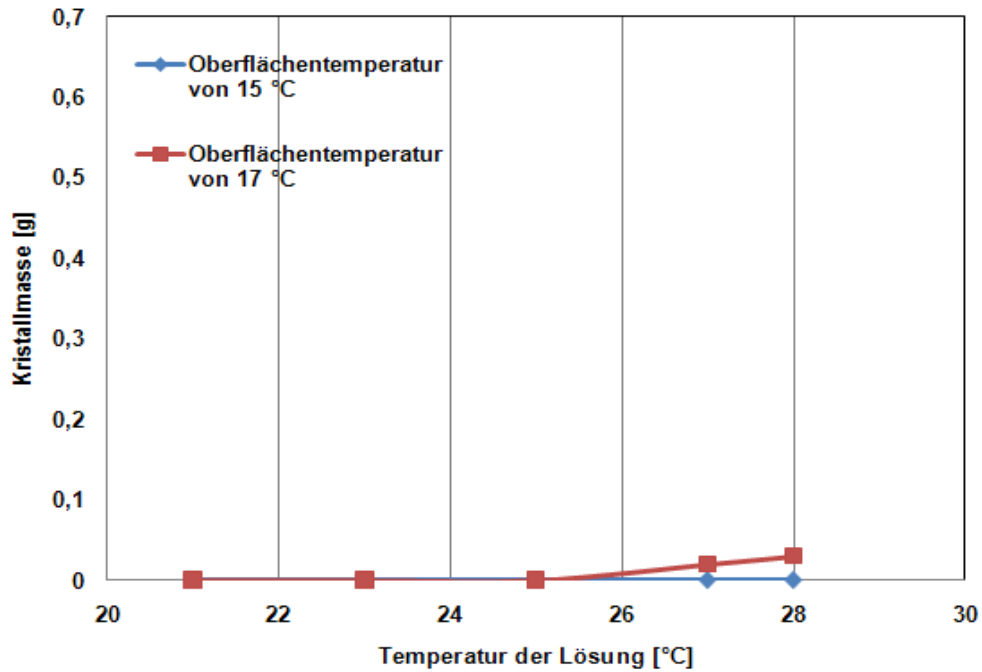
**Abbildung 4.18** Die auf dem Stahlkühlfinger (poliert) gebildeten Verkrustungen ( $K_2SO_4$ ) in Anwesenheit von Impfkristallen für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächen-temperaturen aufgetragen über der Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung.



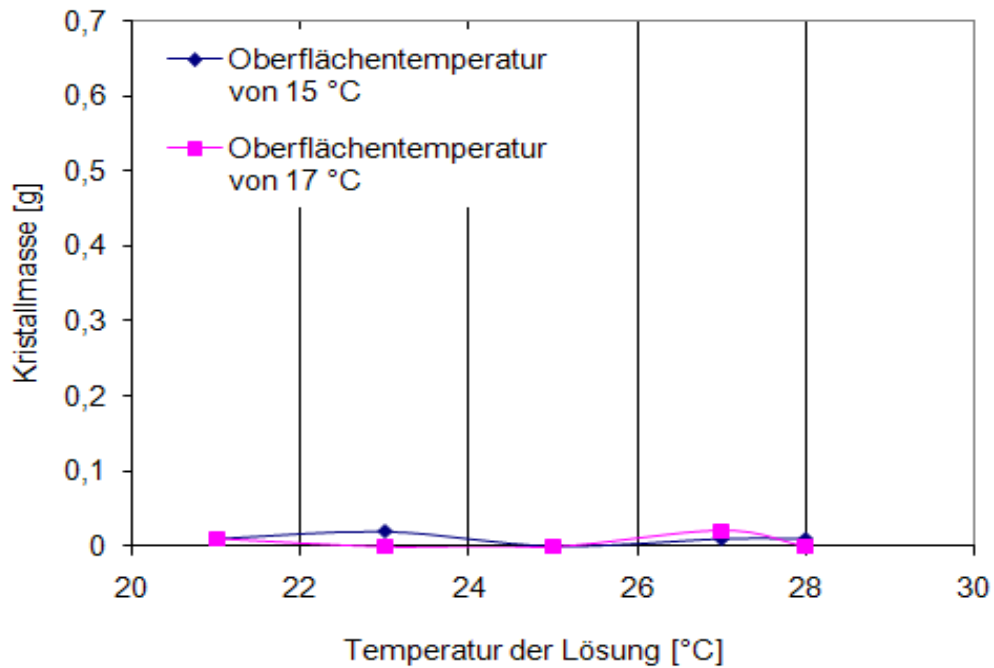
**Abbildung 4.19:** Die auf dem Stahlkühlfinger (geätzt) gebildeten Verkrustungen ( $K_2SO_4$ ) in Anwesenheit von Impfkristallen für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen aufgetragen über der Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung.



**Abbildung 4.20** Die auf dem Teflonkühlfinger gebildeten Verkrustungen ( $K_2SO_4$ ) in Anwesenheit von Impfkristallen für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen aufgetragen über der Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung.



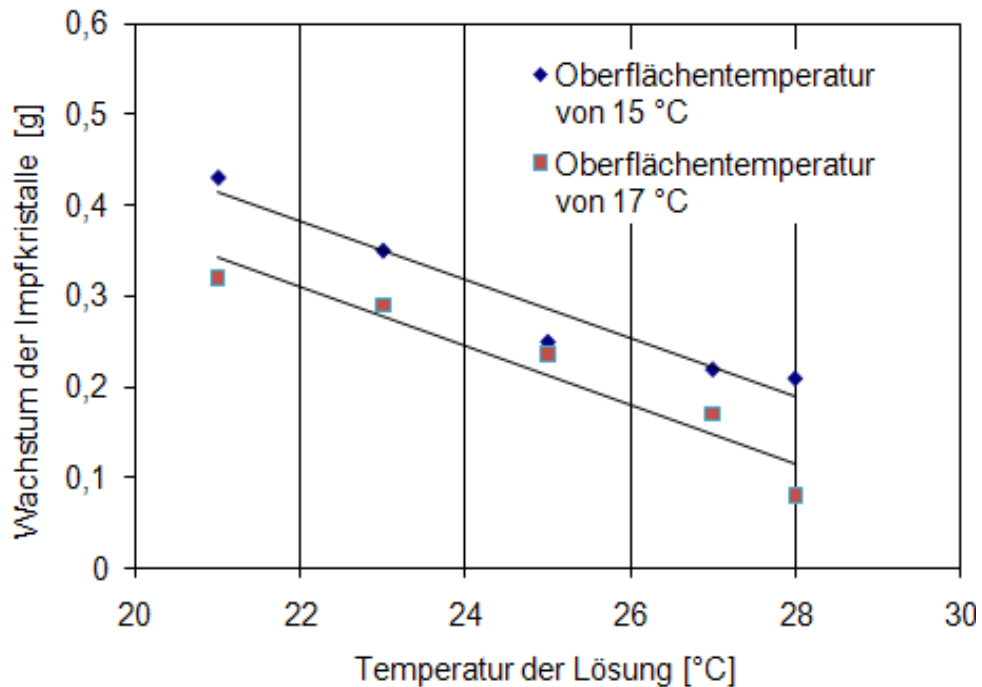
**Abbildung 4.21** Die auf dem Glaskühlfinger gebildeten Verkrustungen ( $K_2SO_4$ ) in Anwesenheit von Impfkristallen für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen aufgetragen über der Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung.



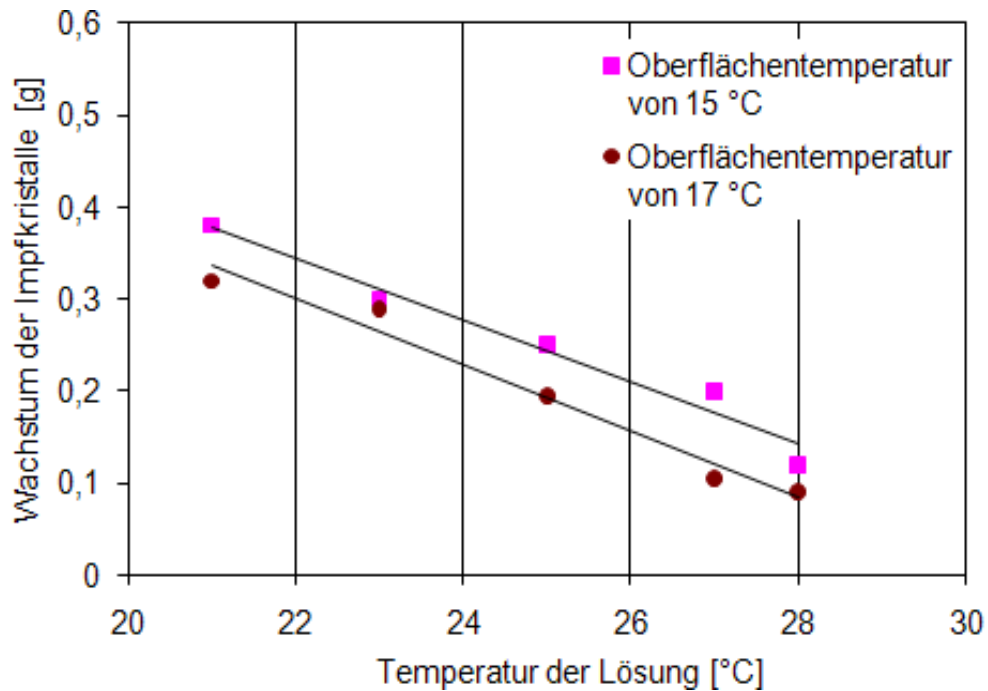
**Abbildung 4.22** Die auf dem Emaillekühlfinger gebildeten Verkrustungen ( $K_2SO_4$ ) in Anwesenheit von Impfkristallen für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen aufgetragen über der Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung.

### Wachstum der Impfkristalle:

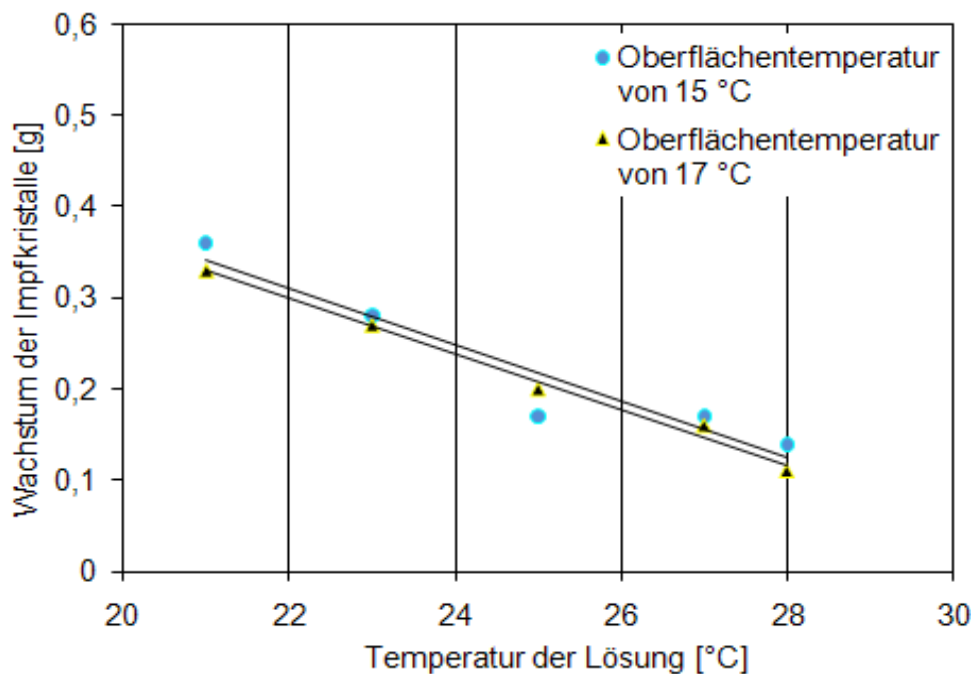
In den Abbildungen 4.23 bis 4.28 ist das Wachstum der zwei-Gramm-Impfkristalle von Kaliumsulfat, die sich neben dem Kühlfinger in der Lösung befinden, über der Lösungstemperatur für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen 15 und 17 °C gezeigt. Bei Abnahme der Lösungstemperatur nimmt das Wachstum wegen des höheren treibenden Potentials zu, aber mit steigender Kühlfingeroberflächentemperatur ab.



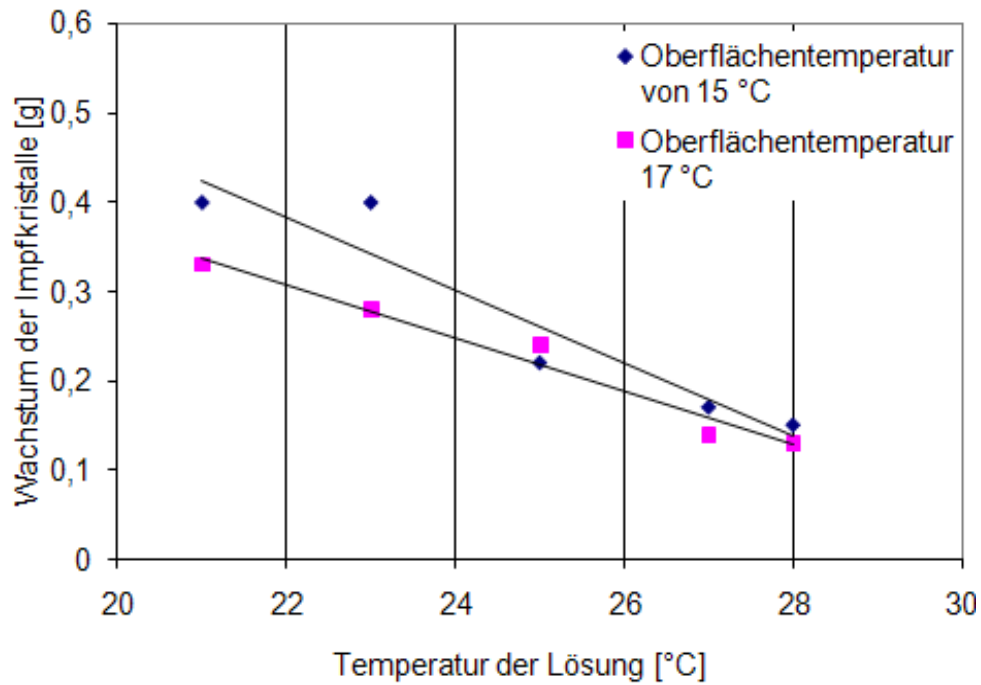
**Abbildung 4.23** Das Wachstum der neben dem Stahlkühlfinger (angeschliffen) in der Lösung befindlichen  $K_2SO_4$ -Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung für zwei verschiedenen Kühlfingeroberflächentemperaturen.



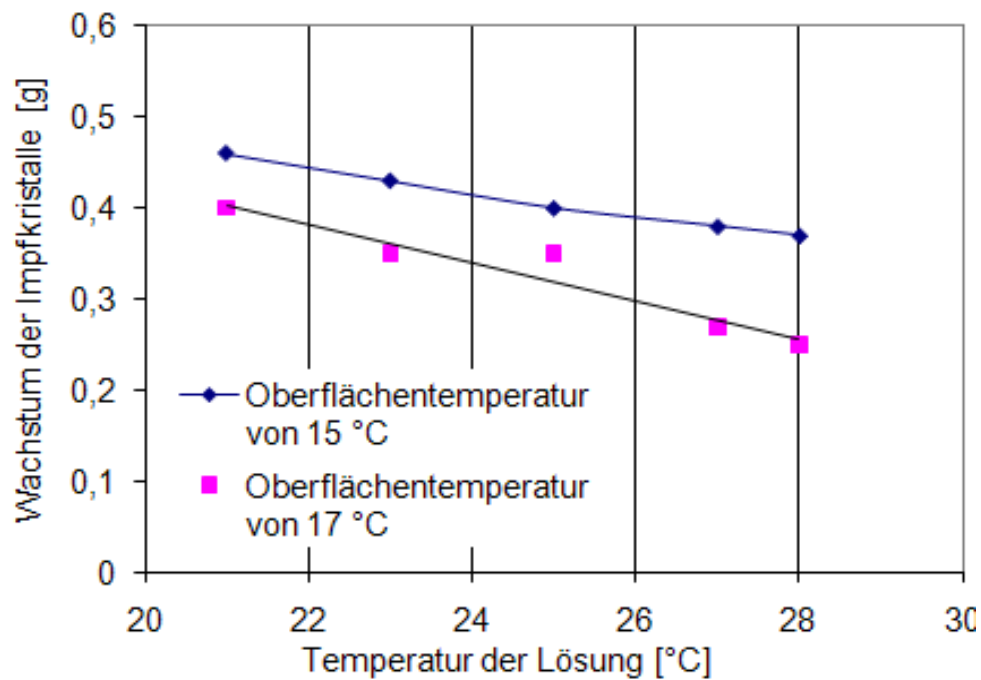
**Abbildung 4.24** Das Wachstum der neben dem Stahlkühlfinger (poliert) in der Lösung befindlichen  $K_2SO_4$ -Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen.



**Abbildung 4.25** Das Wachstum der neben dem Stahlkühlfinger (geätzt) in der Lösung befindlichen  $K_2SO_4$ -Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen.

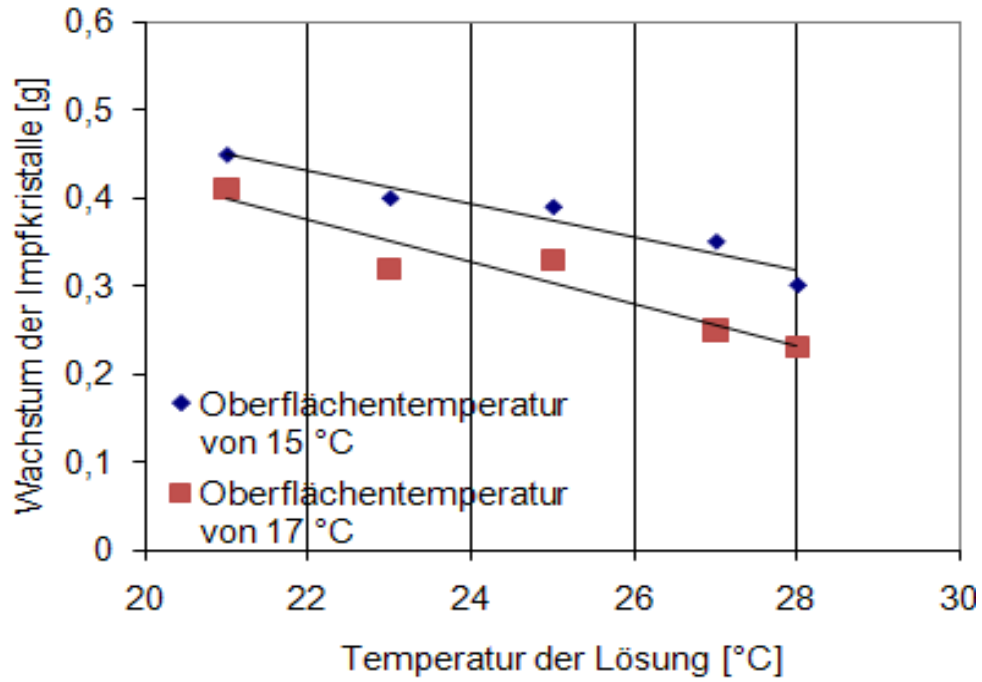


**Abbildung 4.26** Das Wachstum der neben dem Teflonkühlfinger in der Lösung befindlichen  $K_2SO_4$ -Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen.



**Abbildung 4.27** Das Wachstum der neben dem Glaskühlfinger in der Lösung befindlichen  $K_2SO_4$ -Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung für zwei verschiedenen Kühlfingeroberflächentemperaturen.





**Abbildung 4.28** Das Wachstum der neben dem Emailleühlfinger in der Lösung befindlichen  $K_2SO_4$ -Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der  $K_2SO_4$ -Lösung für zwei verschiedene Kühlfingeroberflächentemperaturen.

## 5 Diskussion

### 5.1 Zucker-Wasser-System

#### 5.1.1 Zusammensetzung auf der linken Seite des eutektischen Punktes

In Abbildung 4.1 ist es deutlich zu sehen, dass die Masse der Verkrustung sowohl mit abnehmender Lösungstemperatur als auch mit abnehmender Kühlfingertemperatur zunimmt und einen Höchstwert von 25 g bei einer Lösungstemperatur von  $-2,0\text{ °C}$  und einer Kühlfingertemperatur von  $-10,0\text{ °C}$  erreicht. Dies kann auf die treibende Kraft (Temperaturunterschied) zurückgeführt werden. Je größer der Temperaturunterschied zwischen der Sättigungstemperatur und der Kühlfingertemperatur ist, desto höher ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Bei einer Lösungstemperatur von  $-2,0\text{ °C}$  und einer Kühlfingertemperatur von  $-10,0\text{ °C}$  hat die Wachstumsgeschwindigkeit einen mittleren Wert von  $5,268 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$ .

Ein niedrige Wert für die Wachstumsgeschwindigkeit  $1,053 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$ , der bei einer Lösungstemperatur von  $-1,0\text{ °C}$  und bei der Kühlfingertemperatur von  $-6,0\text{ °C}$  registriert wurde. Ein Mittelwert wird gebraucht, weil beim Start des Versuches die Schichtwachstumsgeschwindigkeit hoch ist und mit zunehmender Kristallsichtdicke die Schichtwachstumsgeschwindigkeit aufgrund der Isolationswirkung der wachsenden Kristallsicht abnimmt. Mit höherer Wachstumsgeschwindigkeit nimmt nicht nur die Verkrustungsmasse zu, sondern auch die Verunreinigungszusammensetzung. Da bei höherer Wachstumsgeschwindigkeit die hoch verunreinigte Lösung in die Kristallschichten mit eingebaut wird.

Die Zusammensetzung der Verunreinigung nimmt mit abnehmender Lösungstemperatur zu, aber bei niedriger Verkrustungsmasse ist die Zusammensetzung der Verunreinigung hoch ist. Da das Verhältnis von Oberfläche der Verkrustung zu deren Volumen so groß ist, dass die Oberflächenverunreinigung, die durch Anhaften der Restlösung verursacht wird, einen hohen Betrag im Vergleich zur Kristallmasse darstellt und damit sich die Verunreinigung erhöht.

Aus Abbildung 4.3 ist zu entnehmen, dass um eine gute Ausbeute zu erzielen und gleichzeitig einen niedrigen Verunreinigungsinhalt zu haben, es vorteilhaft ist, bei einer Kühlfingertemperatur von  $-10\text{ °C}$  zu arbeiten.

## 5.1.2 Zusammensetzung auf der rechten Seite des eutektischen Punktes

### 5.1.2.1 Relativ niedrige Übersättigung

Durch die Abbildungen 4.5 bis 4.9 ist es klar, dass mehr Verkrustungen auf dem Kühlfinger in Anwesenheit von Impfkristallen gebildet werden, als ohne Impfkristalle in der Lösung. Dies ist ein ähnliches Ergebnis, wie das von Heffels [44]. Der Grund für dieses Ergebnis ist, dass die Impfkristalle, obwohl sie mit Aceton gewaschen wurden, bevor sie in die Lösung gegeben wurden, noch feine Partikeln enthalten können, die erst in der Lösung abgespült werden und dann auf dem Kühlfinger haften und zu wachsen beginnen. In Abbildung 4.12 ist das Wachstum der Impfkristalle aufgetragen gegen die Temperatur der Lösung. Das Wachstum der Impfkristalle nimmt mit abnehmender Temperatur der Lösung für alle verwendeten Kühlfinger ab, da sich die Übersättigung erhöht. Die maximale Ausbeute ist dabei bei niedrigen Lösungstemperaturen zu erreichen, wenn Stahl- und Teflonkühlfinger verwendet werden. Bei den Glas- oder Emaillekühlfinger war die Ausbeute geringer. Im Falle der Stahlkühlfingern entstammen nicht alle Werte in der Abbildung 4.12 aus reinem Wachstum der Impfkristalle. Kristalle wachsen auch auf der Innenseite des Becherglases, sie fallen dann ab, d.h. in die Lösung, Dagegen war es für die Glas- und Emaillekühlfinger reines Wachstum der Impfkristalle. Bei höherer Lösungstemperatur zeigen alle Kühlfinger fast den gleichen Wert für das Kristallwachstum. In Abbildung 5.1 ist ein möglicher Mechanismus der Verkrustungsbildung für beide eingesetzte Stoffsysteme aufgezeigt. In Teil A) ist gezeigt wie die Keime auf der kälteren Oberfläche in  $K_2SO_4$ -Lösung entstehen und senkrecht zur Oberfläche wachsen. Sie erreichen nach bestimmter Zeit eine bestimmte Größe, dann werden dendritisch wachsende Kristalle abgebrochen oder ganz von der Oberfläche abgetrennt. Dagegen wird im Teil B) gezeigt wie Keime in Zuckerlösung entlang der kälten Oberfläche wachsen. Sie bleiben an der Oberfläche haften und wachsen weiter zu einer Verkrustungsschicht. Ein möglicher Grund dafür sind die physikalischen Eigenschaften der Keime und der Zuckerlösung, nämlich die hohe Viskosität und der kleine Dichteunterschied zwischen der Zuckerlösung und den neu entstandenen Keimen. Diese Bedingungen erhöhen die Möglichkeit, dass die Keime an der Oberfläche haftenbleiben und zusammen mit benachbarten Keimen zu einer Verkrustungsschicht wachsen.



gebildeten Verkrustung am Kühlfinger bleibt nicht am Kühlfinger haften sondern fallen ebenfalls in die Lösung.

## 5.2 Kaliumsulfat-Wasser-System

In den Abbildungen 4.17 bis 4.22 sind die auf dem Kühlfinger gebildeten Verkrustungen gegen die Lösungstemperatur aufgetragen. Es ist den Abbildungen zu entnehmen, dass es eine klare Tendenz der Masse an Verkrustung in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur (d.h. mit einem Temperaturunterschied zu den Gleichgewichtsbedingungen) gibt. Hierbei handelt es sich um die Verkrustung, die sich am Kühlfinger gebildet hat und bis zum Ende des Versuches haftengeblieben ist, während im Kristallisator die Saatkristalle wachsen. Bei allen Kühlfingerarten nehmen die Verkrustungen mit steigender Lösungstemperatur, d.h. kleinerer Übersättigung aber größerer Temperaturdifferenz zwischen der Lösung und dem Kühlfinger, zu. Je rauer ein Kühlfinger ist, desto mehr Verkrustungen bilden sich an den Metallkühlfinger. Im Vergleich zu den Nichtmetallkühlfingern sind die drei Stahlkühlfinger deutlich stärker verkrustet. Allerdings ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass sich diese Aussage lediglich auf die erhaltene Verkrustungsmasse bezieht. Eine Aussage zu den entsprechenden Haftkräften findet nicht statt. Beim Entfernen der Verkrustungen wurde folgende Besonderheit festgestellt. Da die Versuche nur in einer ruhenden Lösung durchgeführt wurden, ist zu vermuten, dass eine erzwungene Strömung die Verkrustungen beeinflusst hätten. Es konnte außerdem im Ergebnis der Versuche festgestellt werden, dass die Verkrustungen an den Kühlfingern nach unterschiedlichen Mustern wachsen. So ist die Verkrustungsschicht an den Stahlkühlfingern sehr gleichmäßig und häufig ähnlich deren Oberflächenstruktur entstanden. Bei Glas und Teflon waren hingegen nur vereinzelte Kristalle als Verkrustung gewachsen. Die Kristalle bilden sich an Stellen, wo die Oberfläche rauer als den Rest der Oberfläche ist und andere Kristalle an glatten Stellen bleiben offenbar nicht haften.

In den Abbildungen 4.23 bis 4.28 wird gezeigt wieviel Wachstum der Impfkristalle bei den verschiedenen Kühlfingerarten und Lösungstemperaturen bei einer Oberflächentemperatur von 15 °C und 17 °C stattfindet. So nimmt bei jedem der eingesetzten Kühlfingern das Kristallwachstum der Impfkristalle mit erhöhter Temperatur der Lösung ab. Da die Oberflächentemperatur der Kühlfinger über alle Versuche konstant gehalten wird, während die Lösungstemperatur gesenkt wird, erhöht sich

natürlich die Temperaturdifferenz zwischen der Lösungstemperatur und den Gleichgewichtsbedingungen und somit auch die Triebkraft zum Wachstum der Impfkristalle. Den Werten zufolge lassen sich die höchsten Ausbeuten dann erreichen, wenn in der Lösung ein Glaskühlfinger, oder ein emaillierter Kühlfinger genutzt wird. Bei Einsatz eines Stahl oder Teflonkühlfingers ist das Wachstum bei höherer Lösungstemperatur deutlich geringer, aber mit sinkender Lösungstemperatur nähert sich das Wachstum in Anwesenheit des Glaskühlfingers bzw. des emaillierten Kühlfingers an die Ergebnisse der anderen Kühlfinger an.

Bei höherer Oberflächentemperatur der Stahlkühlfinger nimmt sowohl die gebildete Verkrustungsmasse als auch das Wachstum der Impfkristalle ab. Deswegen ist ein Optimierungsprozess notwendig. Dagegen ist bei Nichtmetallkühlfingern der Betrieb bei einer niedrigeren Oberflächentemperatur zu empfehlen.

### **5.3 Einfluss der Oberflächentemperatur der Kühlfinger auf eine Verkrustungsbildung**

Die Versuche mit unterschiedlichen Oberflächentemperaturen der Kühlfinger wurden nur für das Kaliumsulfat-Wasser-System durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Versuche des Kaliumsulfat-Wasser-Systems ist es erkennbar, dass die Ergebnisse sich in zwei Gruppen unterteilen lassen. Zum Ersten für die Stahlkühlfinger, wo die Oberflächentemperatur des Kühlfingers einen großen Einfluss sowohl auf die gebildete Verkrustung als auch auf das Wachstum der Impfkristalle hat, die sich in der Lösung neben dem Kühlfinger befinden. Mit abnehmender Oberflächentemperatur des Kühlfingers wurden mehr Verkrustungen gebildet und es nimmt auch das Wachstum aufgrund der erhöhten Übersättigung zu. Zum Zweiten, wenn Nichtmetallkühlfinger eingesetzt wurden, nimmt das Wachstum bei höherer Oberflächentemperatur der Kühlfinger ab, aber die Menge der gebildeten Verkrustungen ändert sich nicht so stark. Deswegen ist das Arbeiten bei niedriger Oberflächentemperatur zu empfehlen.

## 5.4 Einfluss des Kontaktwinkels auf die Verkrustungsbildung

Die Kontaktwinkelmessung wurde sowohl für die Zuckerlösung als auch für die Kaliumsulfatlösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Wie in Table 4.2 angedeutet, lässt sich die Auswertung der Daten bei der Messung der Kontaktwinkel für die Kaliumsulfatlösung in zwei Bereiche unterteilen. Mit Ausnahme des Teflonkühlfinger weisen die Kühlfinger, die eine höhere Benetzbarkeit (kleiner Kontaktwinkel) Emaillekühlfinger 32,5° und Glaskühlfinger 39,9° besitzen, weniger Verkrustungen auf als die anderen Kühlfinger, die eine niedrige Benetzbarkeit (großer Kontaktwinkel), Stahlkühlfinger (angeschliffen) 85,15°, Stahlkühlfinger (poliert) 94,2°, Stahlkühlfinger (geätzt) 94,6°, besitzen. Den höchsten Wert erreicht der Teflonkühlfinger mit 105,7°. Teflon ist dafür bekannt, dass beinahe keine Substanz daran haftet. Im Falle der Kontaktwinkelmessung für die Zuckerlösung und bezüglich der Frage, ob es einen Zusammenhang zwischen den gemessenen Kontaktwinkeln und den gebildeten Verkrustungen auf den Kühlfingern gibt, wie Table 4.1 zeigt, haben alle Kühlfinger eine geringe Benetzbarkeit (großer Kontaktwinkel) gezeigt: mit Emaillekühlfinger 114°, Stahlkühlfinger (angeschliffen) 120°, Stahlkühlfinger (poliert) 114°, Teflon 112° und der Glaskühlfinger hat einen relativ kleinen Kontaktwinkel von 82,47°. Ein Grund für die größeren Kontaktwinkel der Zuckerlösung im Vergleich zu der Kaliumsulfatlösung liegt in der höheren Oberflächenspannung der Zuckerlösung. Generell mit Ausnahme der Teflonkühlfingerversuche im Kaliumsulfat-Wasser-Stoffsystem wurden mit größeren Kontaktwinkeln immer vermehrt Verkrustungen gebildet.

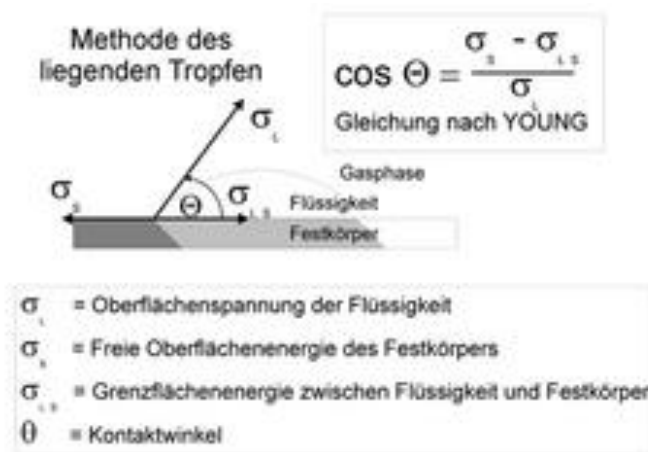


Abbildung 5.1: Youngische Gleichung [47]

In Abbildung 5.1 ist die Gleichung nach YOUNG dargestellt. Sie stellt eine Beziehung zwischen einer Oberflächenspannung eines Festkörpers, einer Flüssigkeit und eines Gases her. Bei konstanter Festkörperoberflächenspannung und konstanter Gasoberflächenspannung wird der Kontaktwinkel größer bei größerer Flüssigkeitsoberflächenspannung.

## 5.5 Einfluss des Oberflächenmaterials und der Oberflächenrauigkeit auf die Verkrustungsbildung

Für das Kaliumsulfat-Wasser-System spielen, wenn man die Ergebnisse zugrunde legt, welche in Abbildungen 4.17 bis 4.22 gezeigt werden, sowohl des Kühlfingermaterial als auch die Oberflächenrauheiten der Kühlfinger eine große Rolle in der Verkrustungsbildung. Es lässt sich folgende Einteilung der Kühlfinger nach aufsteigender Rauigkeit erkennen. Glas und Emaille sind die glattesten Materialien, gefolgt vom Teflonkühlfinger und dann kommen die Stahlkühlfinger.

Wie man erwartet hat, waren die Stahlkühlfinger viel mehr verkrustet als die Nichtmetallkühlfinger, auf denen sich nur sehr wenige Verkrustungen gebildet haben. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Keime, die auf dem Glaskühlfinger bzw. Emaillekühlfinger entstehen, aufgrund der niedrigen Lösungsviskosität 14,01 mPa.s bei einer Temperatur von 30 °C und dem größeren Dichteunterschied (zwischen der Lösung und den gebildeten Keimen) 1,58 g/cm<sup>3</sup> nicht haftenbleiben. Dagegen war das Kristallwachstum am höchsten im Falle des Glas- und des Emaillekühlfingers, weil sowohl die Impfkristalle in der Lösung als auch die Oberfläche eines Kühlfingers um die Übersättigung konkurrieren. Wenn also nicht zu viele Verkrustungen auf dem Kühlfinger entstehen, dann haben die Impfkristalle mehr Übersättigung zum Wachsen bzw. umgekehrt.

Für das Zucker-Wasser-System, wie in den Abbildungen 4.10 und 4.11 gezeigt, haben das Oberflächenmaterial und die Oberflächenbeschaffenheit bei relativ niedriger Übersättigung keinen großen Einfluss auf die Bildung kristalliner Verkrustungen, mit der Ausnahme des Teflonkühlfingers, der zum Vergleich mit anderen Kühlfingern eine relativ kleine Masse an Verkrustungen aufweist. Aufgrund seiner chemischen Eigenschaften existieren beinahe keine Materialien, die an Teflon haften bleiben, weil es eine extrem niedrige Oberflächenspannung besitzt. Die Ursache dafür, dass alle Kühlfinger nahezu die gleiche Masse Verkrustungen aufweisen, unabhängig davon ob der Kühlfinger aus



Metall oder Nichtmetall bestehen, liegt in den physikalischen Eigenschaften der Zuckerlösung.

Keime auf dem Kühlfinger entstehen und bleiben haften, aufgrund der Begründung, dass die Zuckerlösung eine hohe Viskosität von 1655,4 mPa.s bei einer Temperatur von 30 °C und einen kleinen Dichteunterschied von 0,21 g/cm<sup>3</sup> besitzt, welche ein Abrutschen der neu gebildeten Keime in die Lösung erschweren. Aus diesen Gründen bleiben die Keime am Kühlfinger haften und wachsen zu einer Verkrustungsschicht.

Wachsen die Keime am Kühlfinger weiter zu einer Verkrustungsschicht bestimmter Dicke, dann können diese manchmal in die Lösung abrutschen. Dies passiert dann, wenn der Kühlfinger sich in einer relativ hohen übersättigten Zuckerlösung befindet, wie Abbildung 4.13 zeigt. Der geschliffene Stahlkühlfinger und Emaillekühlfinger weisen mehr Verkrustungen auf als die anderen Kühlfinger.

## 6 Schlussfolgerung

Aus den Ergebnissen der Versuche zu den kristallinen Verkrustungen mit Einsatz der Methode der Schmelzkristallisation und Kühlfingertechnik ergeben sich die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das Verkrustungsverhalten ist stoffsystemabhängig, d.h. die Eigenschaften des Stoffsystems, das im Kristallisator behandelt wird, wie auch die Löslichkeit, die Oberflächenspannung und der Dichteunterschied zwischen der Lösung und den neu gebildeten Keimen sowie die Arbeitsbedingungen bestimmen den Start und das Wachstum der kristallinen Verkrustung und deren Anhaften an den Oberflächen. Deswegen muss die Beurteilung von Krusten für jedes Stoffsystem gesondert erfolgen.
2. Für die beiden beispielhaft gewählten Stoffsysteme ( $K_2SO_4$ /Wasser und Zucker/Wasser) ist es möglich, durch die Arbeitsbedingungen, die Bildungsgeschwindigkeit der Verkrustung zu beeinflussen. Z.B. lassen sich durch ein hohes Übersättigungsniveau im Kristallisator bei Anwesenheit von Saatkristallen die Verkrustungen reduzieren. Da durch eine hohe Übersättigung die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Saatkristalle groß wird, läuft der Verkrustungsprozess langsamer ab. Die Dauer der Zeitintervalle, in denen der Kristallisator gespült werden muss um die Verkrustungsschicht zu beseitigen, verlängert sich dadurch. Jedoch sind für das Zucker-Wasser-System bei einem sehr hohen Übersättigungsniveau mehr Verkrustungen zu erwarten.
3. Eine Möglichkeit zum Verringern der Verkrustung und dem gleichzeitigen Erhöhen der Quantität des Produktes im Kaliumsulfatkristallisator liegt in der Auswahl des Oberflächenmaterials des Kristallisators. Oft lassen sich die Verkrustungen stark reduzieren, wenn der Kristallisator mit Emaille oder Glas ausgekleidet ist. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, nicht die gesamte innere Oberfläche zu beschichten, sondern nur den Bereich im Kristallisator, der für eine heterogene Keimbildung anfällig ist. Im Gegensatz zum Kaliumsulfat hat das Oberflächenmaterial im Zucker-Wasser-System keinen großen Einfluss auf die Verkrustungsbildung. Eine Maßnahme gegen eine Verkrustung über die Wahl des Oberflächenmaterials hängt somit auch von dem zu kristallisierenden Stoffsystem ab (siehe hierzu auch Punkt 4).

4. Für eine Vorhersagbarkeit des Effektes der Oberflächenmaterialien (siehe Punkt 3) ist der Zusammenhang zwischen der Benetzbarkeit und der Verkrustungsbildung von Bedeutung. Es konnte hier aber leider keine quantitative sondern nur eine qualitative Aussage erzielt werden. Mit Ausnahme des Teflonkühlfingers entstehen an den Kühlfingern, die eine höhere Benetzbarkeit (kleiner Kontaktwinkel) besitzen, weniger Verkrustungen als an den anderen Kühlfingern. Dies spricht dafür, dass die Stoffsysteme, die eine hohe Oberflächenspannung besitzen und damit größere Kontaktwinkel auf dem Substrat bilden, die Tendenz haben, kristalline Verkrustungen zu bilden.
5. Die kristallinen Materialien, die eine hohe Löslichkeit aufweisen, haben eine größere Neigung sich an den kalten Oberflächen abzulagern, unabhängig davon ob die Oberflächen aus Metall oder Nichtmetall bestehen. Es hat also beim Vorliegen eines solchen Stoffsystems keinen Zweck, die Oberfläche zu polieren oder Nichtmetallmaterialien einzusetzen. Die einzige Möglichkeit hier die Verkrustungsbildung zu minimieren liegt darin, den Kristallisator bei einem höheren Übersättigungsniveau zu betreiben (siehe Punkt 2). Im Gegensatz dazu haben die kristallinen Materialien, die eine niedrige Löslichkeit im besagten Lösungsmittel aufweisen, die Neigung sich bevorzugt an den Oberflächen, die aus Metall bestehen, abzulagern und viel stärkere Verkrustungen zu bilden als an Nichtmetalloberflächen. Es können daher die kristallinen Verkrustungen durch eine geeignete Auswahl der Oberflächenmaterialien deutlich reduziert werden.
6. In Anwesenheit von arteigenen Saatkristallen muss man grundsätzlich mit mehr kristallinen Verkrustungen rechnen. Bei Materialien, die eine negative Löslichkeit aufweisen werden in eigenen Prozessen Saatkristalle eingesetzt [16] mit dem Ziel die Verkrustungen an den heißen Oberflächen zu reduzieren. Das Wachsen der Saatkristalle soll die Zusammensetzung in der Lösung so verändern, dass die Verkrustungsneigung reduziert wird.
7. In der entsprechenden Literatur zum Verkrustungsverhalten wurden leider keine Ergebnisse gefunden, die zu einem Datenvergleich herangezogen werden können.
8. Mit Hilfe der hier eingesetzten Kühlfingertechnik ist es möglich, die heterogene Keimbildung sowie das Verkrustungswachstum in Kristallisationsanlagen nachzustellen. Der Einfluss des Oberflächenmaterials, der -beschaffenheit sowie der Übersättigung auf den Start und das Wachstum der Krusten kann beobachtet und qualifiziert werden. Die Auswirkung auf das Wachstum der Produktkristalle, die sich

neben dem Kühlfinger in der Lösung befinden, kann bestimmt werden. Die gewählte Versuchstechnik stellt somit ein gutes Handwerkzeug dar wie ist für entsprechende Vorversuche bei Anlagenauslegungen zu empfehlen.

9. Der Versuchsaufbau unter Verwendung von einer Schmelzkristallisationseinrichtung, um das Verkrustungsverhalten in Suspensionskristallisation besser zu verstehen, ist auch deshalb zu empfehlen, weil die Anreicherung von Verunreinigungen in der Restlösung aufgrund der Bildung der Verkrustungen mit hoher Reinheit und deren Auswirkung auf das Produkt so ebenfalls gut untersucht werden kann.

Aus den Schlussfolgerungen kann folgende zu empfehlende Strategie aufgenommen werden:

Bei allen Stoffsystemen soll ein Kristallisor bei dem höchst möglichen Übersättigungsniveau betreiben werden. Da bei einem hohen Übersättigungsniveau weniger Verkrustungen gebildet werden und gleichzeitig sich die Ausbeute des Kristallisationsprozesses erhöht. Ausnahmen bestehen allerdings z.B. hier sichtbar am Stoffsystem Zucker-Wasser, welches einen sehr breiten metastabilen Bereich besitzt. Es sind bei äußerst hohem Übersättigungsniveau mehr Verkrustungen zu erwarten und diese bilden sich auf der heißesten Stelle.

Die Temperatur der inneren Metalloberflächen des Kristallisators hat einen grossen Einfluss sowohl auf die Verkrustungsbildung als auch auf das Produkt. Mit steigender Oberflächentemperatur bilden sich weniger Verkrustungen und gleichzeitig sinkt aber auch die Produktivität des Prozesses. Deswegen ist zur Bestimmung der geeigneten Temperatur eine Optimierung notwendig. Dagegen hat für Nichtmetalloberflächen die Temperatur einen geringen Einfluss auf den Prozess der Verkrustung. Mit sinkender Oberflächentemperatur steigt die Produktivität des Prozesses. Die Temperatur der inneren Oberflächen kann durch Nutzung von Isolationen kontrolliert werden.

Dann prüft man die physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems (Löslichkeit, Viskosität, Oberflächenspannung und Dichteunterschied zwischen den Keimen und der Lösung). Besitzt das Stoffsystem niedrige Werte für die Löslichkeit 11 [Massen-%], die Viskosität 14 [mPa.s], die Oberflächenspannung 44 [mN/m] und hat einen hohen Dichteunterschied 1,58 [g/cm<sup>3</sup>], dann kann der Verkrustungsprozess durch den Einsatz von polierten Metalberflächen verlangsamt werden. Er kann noch stärker verlangsamt werden, wenn die inneren Oberflächen mit Glas oder Emaille beschichtet werden. Hier müssen nicht immer die gesamten inneren Oberflächen eines Kristallisators

beschichtet werden, sondern nur die Kältebrücken im Kristallisator, an denen die heterogene Keimbildung startet, die Befestigungsstellen oder die Schweißnähte.

Besitzt ein Stoffsystem dagegen hohe Werte für die Löslichkeit 76 [Massen-%], die Viskosität 1655 [mPa.s], die Oberflächenspannung 78 [mN/m] und hat einen niedriger Dichteunterschied 0,21 [g/cm<sup>3</sup>], dann kann durch eine Einführung einer inneren Oberfläche aus Teflon die Verkrustungsbildung reduziert werden. Andere Maßnahmen, wie die innere Oberflächen glattzupolieren oder den Einsatz von Nichtmetallen zur Beschichtung der Inneren Oberflächen, können den Verkrustungsprozess jedoch nicht weiter reduzieren.

In Abbildung **6.1** sind schematisch die Bedingungen, unter denen sich kristalline Verkrustungen bilden, gezeigt und die Bedingungen, unter denen kristalline Verkrustungen reduziert werden können.

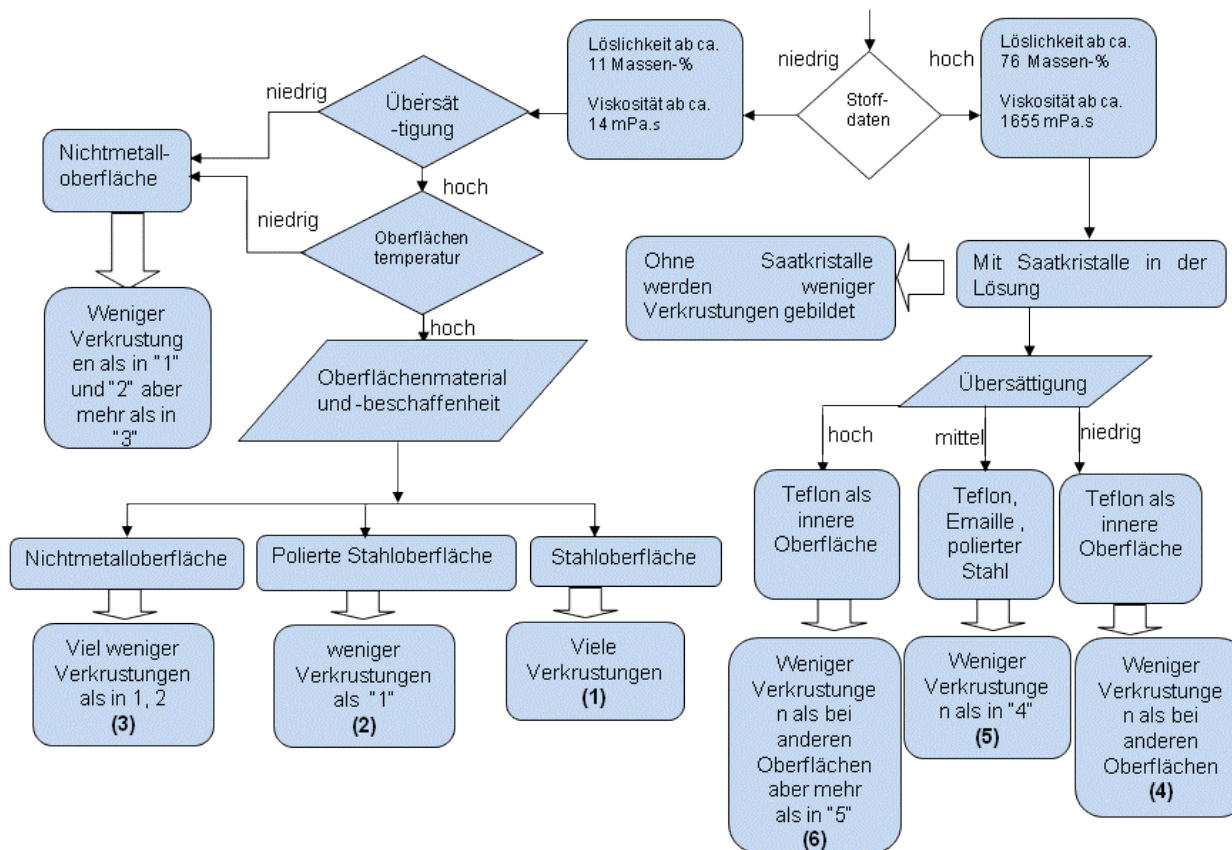


Abbildung 6.1 Ablaufdiagramm zum Vorgehen zum Minimieren von Kristallinen Verkrustungen.

## 7 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit kristallinen Verkrustungen und ihren Auswirkungen auf das Produkt eines Kristallisationsprozesses, wenn das Material der kristallinen Verkrustungen gleichzeitig das Hauptprodukt des Kristallisationsprozesses ist. Kristallisationsprozesse werden durch Verkrustungserscheinungen erschwert. Verkrustungen werden oft so groß, dass die Anlagen runtergefahren werden müssen um die Verkrustungen zu beseitigen. Dies führt zu Stillstandzeiten und Kosten. Die Wirtschaftlichkeit wird dadurch stark beeinträchtigt. Vorteile eines kontinuierlichen Betriebs gegenüber einem batchweise Betrieb gehen dabei leicht verloren.

In der Literatur wurden bisher übergehend Verkrustungen, die Nebenprodukt eines Kristallisationsprozesses dargestellt, diskutiert und vermessen. Zu dem hier angesprochenen Fall gibt es kaum Literatur.

Die heterogene Keimbildung ist der Startpunkt für kristalline Verkrustungen, diese Verkrustungen entstehen an unerwünschten Stellen, die hier Kältebrücken genannt werden. Die Temperatur an diesen Kältebrücken ist niedriger als die Gleichgewichtstemperatur der Lösung im Kristallisor. Kommen diese Stellen in Kontakt mit übersättigter Lösung, startet die heterogene Keimbildung und wächst zur Verkrustungsschicht.

Zum besseren Verständnis und einer besseren Beurteilung von kristallinen Verkrustungen wurden Methoden der Schmelzkristallisation eingesetzt. Die Versuche wurden mit Hilfe eines Kühlfingers, der aus verschiedenen Materialien bestehen und unterschiedliche Rauheiten besitzen kann, durchgeführt. Diese Kühlfinger simulieren die Kältebrücken im Kristallisor, an denen heterogene Keimbildung auftritt. Die Wechselwirkung zwischen der Verkrustung und dem Produkt wurden hier beispielhaft für das Kaliumsulfat-Wasser-System und das Zucker-Wasser-System untersucht.

Es wurde festgestellt, dass ein hohes Übersättigungsniveau zu einem höheren Kristallwachstum und gleichzeitig zu einer geringeren Verkrustungsmasse führt. Mit einem reduzierten Übersättigungsniveau konnte das entgegengesetzte Ergebnis erzielt werden. Darüber hinaus ist die Verkrustungsbildung im Zuckerkristallisor unabhängig von den Oberflächenmaterialien der Kühlfinger (mit Ausnahme des Teflonkühlfingers, an

dem weniger Verkrustungen anfällt), aus denen der Kristallisator (Stahl, Glas, Emaille) besteht, oder der Rauheit der Oberfläche. Anders ist dies Ergebnis im Falle von Kaliumsulfat. Dort ist die Bildung von kristallinen Verkrustungen sehr abhängig vom Material des Kühlfingers und der Oberflächeneigenschaften des Kristallisators. Die physikalischen Eigenschaften der Lösung im Kristallisator spielen eine große Rolle in der Verkrustungsbildung. Dies sind z.B. die Löslichkeit, die Dichtedifferenz zwischen der Lösung und den Keimen, sowie der Oberflächenspannung. Je höher die Viskosität der Lösung und je geringer der Dichteunterschied zwischen der Lösung und der Keime ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Keime an der Oberfläche haftenzubleiben und zu Verkrustungsschichten zu wachsen.

Es wird zum Schluss ein Ablaufschema aufgestellt, das es ermöglicht beim Bau sowie beim Optimieren von Kristallisatoren das Auftreten von Hauptproduktverkrustungen zu minimieren bzw. zu vermeiden.



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Wey, J. S., Karpinski, P. H.  
Batch Crystallization.  
In: Handbook of industrial crystallization, Ed. By: Myerson, A. S.  
Butterworth-Heinemann, 2001, 231-247.
- [2] Mullin, J. W. Crystallization; Butterworth-Heinemann, Oxford 2001.
- [3] Grootscholten, A. M., Jancic, S. J.  
Industrial crystallization.
- [4] Förster, L. M.  
Verminderung des Kristallisationsfoulings durch gezielte Beeinflussung der Grenzfläche zwischen der Kristallen und Wärmeübertragungsfläche, Dissertation, Technische Universität Braunschweig 2001.
- [5] Weiß, S., Militzer, K. E., Gramlich, K.  
Thermische Verfahrenstechnik, Deutscher Vorlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1993.
- [6] Wolfgang, W.  
Calciumsulfat-Verkrustungen in NaCl-verdampferanlagen: Ursachen und Abhilfe, fifth international Symposium on Salt, 1979.
- [7] Schuldei, S.  
Schmelzkristallisation in Apparaten der Lösungskristallisation, Dissertation, Universität Bremen 2000, Shakar Verlag, Aachen 2000.
- [8] Özoguz, M. Y.  
Zur Schichtkristallisation als Schmelzkristallisationsverfahren, Dissertation, Universität Bremen 1991, VDI-Verlag, Düsseldorf 1992.
- [9] Hassner, T.

- Beeinflussung der Keimbildung in der Schichtkristallisation durch gezielte Oberflächenmodifikation, Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, VDI-Verlag, Düsseldorf 2002.
- [10] Neumann, M.  
Vergleich der statischer und dynamischer Schichtkristallisation und das Reinigungspotential der Diffusionswäsche, Dissertation, Universität Bremen, 1995, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld 1996.
- [11] Bierwirth, J.  
Zur Trennwirkung von Schichtkristallisationsprozessen, Dissertation Universität Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1998.
- [12] Müller-Steinhagen, H., Reif, F.  
Thermische und hydrodynamische Einflüsse auf die Ablagerung suspendierter Partikeln an beheizten Flächen. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 29, Nr.0, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1990.
- [13] Epstein, N.  
Fouling of Heat Exchangers. In Heat Exchanger Sourcebook (Ed. J. W. Palen), Hemisphere Publ. Corp., Washington, 1986.
- [14] Pinheiro, J., De Deus R.S.  
Fouling of Heat Transfer Surfaces. In Heat Exchanger Sourcebook (Ed. J. W. Palen), Hemisphere Publ. Corp., Washington, 1986.
- [15] O Callaghan, M.G.  
Fouling of Heat Transfer Equipment: Summary Review. In Heat Exchanger Sourcebook (Ed. J. W. Palen), Hemisphere Publ. Corp., Washington, 1986.
- [16] Panchal, C.B., Knudsen, J.G.  
Mitigation of Water Fouling: Technology Status and Challenges, Advances in Heat Transfer 31 (1998) 431-474.

- [17] Hermersdorf, M.  
Untersuchungen zur Bildung kristalliner Krusten in Horizontalrohrverdampfern,  
Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 2004.
- [18] Junghahn, L.  
Methode zu Herabsetzen oder Verhindern der Krustenbildung, Chemie Ingenieur  
Technik 36 (1964) 60-67.
- [19] Omar, W.  
Zur Bestimmung von Kristallisationskinetiken auch unter Einwirkung von  
Additiven mittels Ultraschallmeßtechnik , Dissertation, Bremen Universität 1999.
- [20] Trümper, I., Ulrich, J.  
Vom Flüssigen zum Festen-Industrielle Kristallisation in der modernen  
Getränkeindustrie, Getränkeindustrie 8 (2005) 54-55.
- [21] Matz, G.  
Kristallisation-Grundlagen und Technik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
New York 1969.
- [22] Jones, A. G.,  
Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann Oxford, 2002.
- [23] Warstat, A.  
Heuristische Regeln zur Optimierung von Batchkühlungs-  
kristallisationsprozessen, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-  
Wittenberg, 2006.
- [24] Mersmann, A.  
Crystallization Technology Handbook, Marcel-Dekker, New York 2001.
- [25] Junghahn, L.  
Ursachen der Krustenbildungen, Materials and Corrosion, 36 (1962)3 143-150.

- [26] Hofmann, G.  
Kristallisation in der Industriellen Praxis, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2004.
- [27] Wilke, K. T., Bohm, J.  
Kristallzüchtung. Vol. 1. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1988, S. 651.
- [28] Ohara, M., Reid, C. R.  
Modelling Crystal Growth Rates from Solutions, Prentice-Hall, Inc., Eaglewood Cliffs/N.J. 1973.
- [29] Strickland-Constable, R. F.  
Kinetics and mechanism of crystallization from the fluid phase and of the condensation and evaporation of liquids, J. Appl. Cryst. (1969) 2, 146.
- [30] Ulrich, J., Glade, H.  
Melt Crystallization: Fundamentals, Equipment and Applications, Shaker Verlag, Aachen 2003.
- [31] Myerson, A. S.  
Handbook of Industrial Crystallization, Butterworth Heinemann, Oxford 2001.
- [32] Abdul Quddus  
Effect of hydrodynamics of the deposition of  $\text{CaSO}_4$  scale on stainless steel, Desalination, 142, (2002) 1, 57-63
- [33] Steinhagen, H. M.  
Heat Exchange Fouling. Mitigation and Cleaning Technologies.
- [34] Mersmann, A,  
Verkrustungsprobleme Ursache, Chemie Ingenieur Technik, 52 (1980) 7, 576-581.
- [35] Taboada, M. E., Veliz, D. M., Galleguillos, H. R., Graber, T. A.

- Solubilities, Densities, Viscosities, Electrical Conductivities, and Refractive Indices of Saturated Solutions of Potassium Sulfate in Water +1-Propanol at 298.15, 308.15, and 318.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 1193-1196.
- [36] Helalizadeh, A., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M.  
Mixed salt crystallisation fouling, *Chemical Engineering and Processing* 39 (2000) 29-43.
- [37] Bohnet, M.  
Fouling von Wärmeübertragungsflächen, *Chem.-Ing.-Tech.* 57 (1985) 1, 24-36.
- [38] Sabbides, T. G., Koutsoukos, P. G.  
The crystallization of calcium carbonate in artificial seawater; role of the substrate, *Journal of Crystal Growth* 133 (1993) 13-22.
- [39] Tianqing, L., Xinghai, W.  
Fouling Induction Period of CaCO<sub>3</sub> on Heated Surface, *Chinese J. of Chem. Eng.*, 7 (1999) 3 230-236.
- [40] Linnikov, O. D.  
Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface, *Desalination* 122 (1999) 1-14.
- [41] Linnikov, O. D.  
Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 2. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface, *Desalination* 128 (2000) 35-46.
- [42] Linnikov, O. D.  
Investigation of the initial period of sulphate scale formation Part 3. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface, *Desalination* 128 (2000) 47-55.

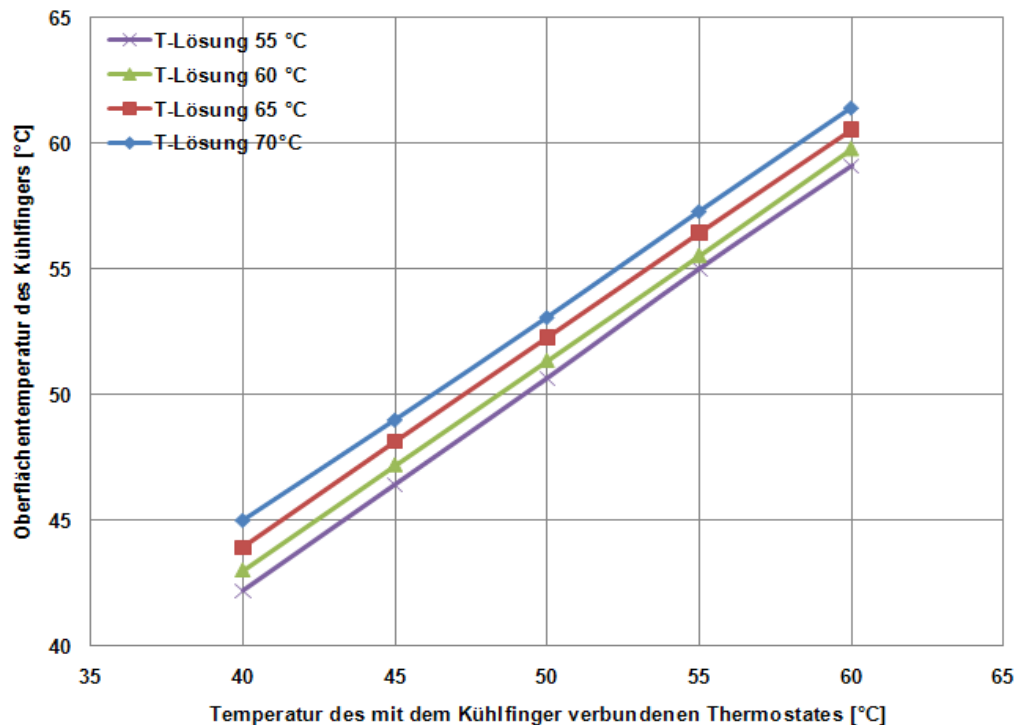
- [43] Mathlouthi, M., Reiser, P.  
Sucrose Properties and Applications, Blackie Academic & Professional, London  
1995.
- [44] Heffels, S. K., Pot, A., de Nie, L. H., de Jong, E. J.  
Inkrustationen oberhalb des Flüssigkeitsstandes in Saccharosekristallisatoren,  
Zuckerind. 111 (1986) 9 845-850.
- [45] Aussillous, P., Sederman, A. J., Gladden, L. F., Huppert, H. E., Worster, M. G.  
Magnetic resonance imaging of structure and convection in solidifying mushy  
layers, J. Fluid Mech. (2006) 552, 99-125.
- [46] Ostwald, W.  
Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. Z. phy. Chem. 22 (1897)  
289-330.
- [47] Young, Thomas  
An Essay on the Cohesion of Fluids. Philosophical Transactions of the Royal  
Society of London, The Royal Society, London (1805) 95, 65--87

## 9 Anhang

### 9.1 Oberflächentemperaturen der Kühlfinger

**Tabelle 9.1** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Kühlfinger Stahl (angeschliffen)

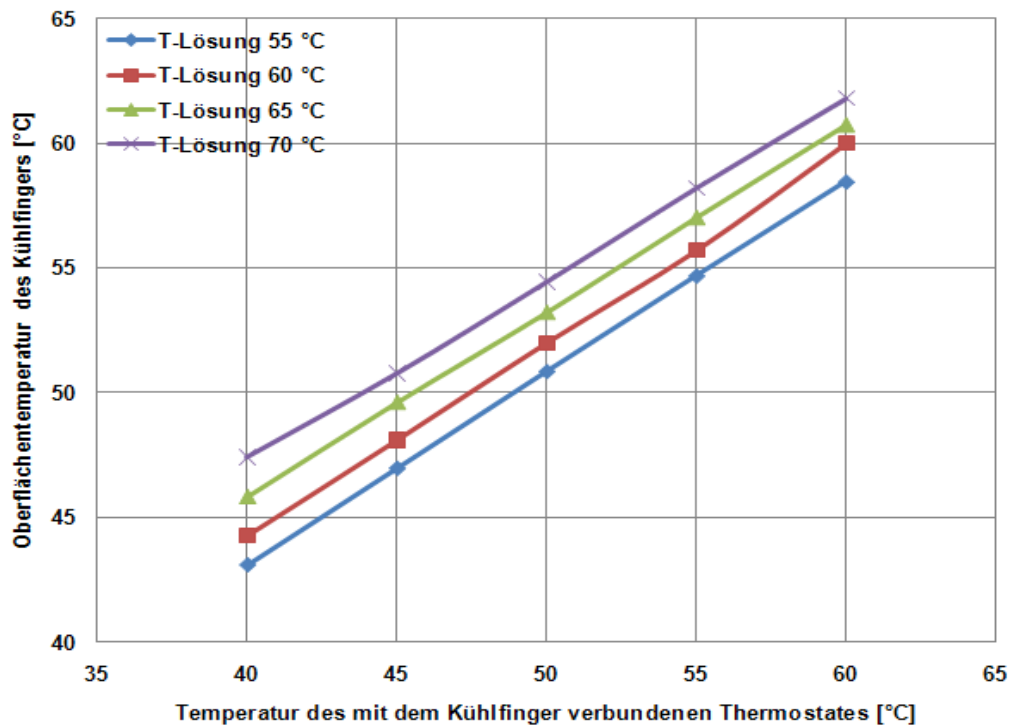
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	55	60	65	70
40	42.20	43.00	43.91	45.00
45	46.42	47.19	48.12	49.00
50	50.65	51.36	52.27	53.08
55	55.00	55.55	56.44	57.30
60	59.09	59.80	60.55	61.42



**Abbildung 9.1:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Kühlfinger Stahl (angeschliffen) in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.2:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Kühlfinger Stahl (poliert) in der Zuckerlösung

Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	55	60	65	70
40	43.07	44.26	45.82	47.40
45	46.95	48.10	49.60	50.76
50	50.84	52.00	53.20	54.43
55	54.68	55.70	57.00	58.20
60	58.46	60.00	60.71	61.80

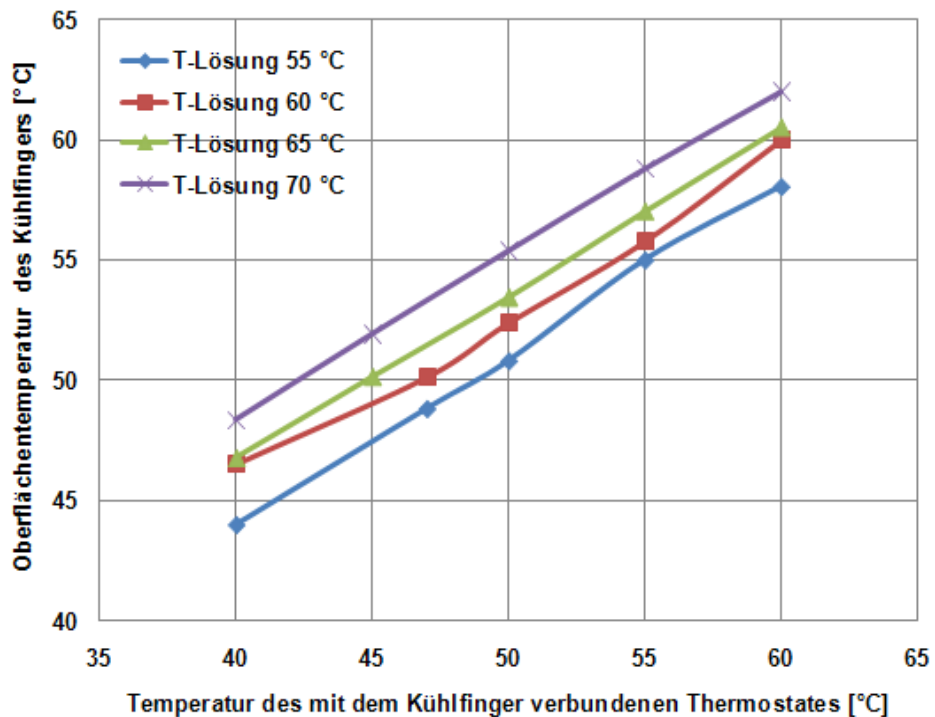


**Abbildung 9.2:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Kühlfinger Stahl (poliert) in der Zuckerlösung.



**Tabelle 9.3:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Kühlfinger Glas in der Zuckerlösung.

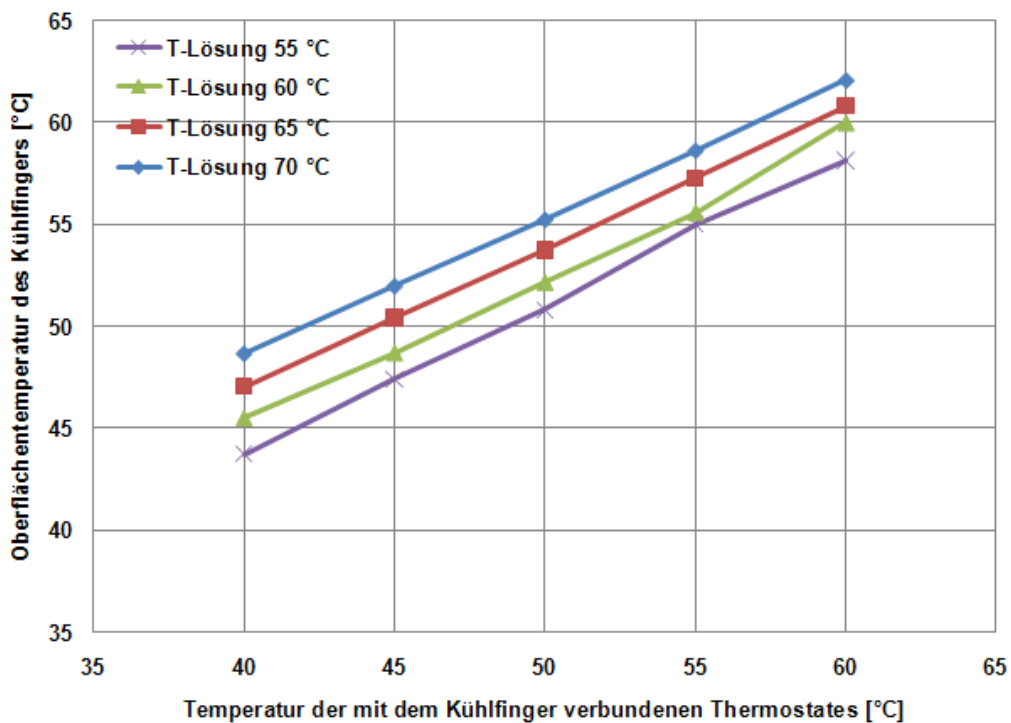
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	55	60	65	70
40	44.00	46.50	46.79	48.35
45	48.82	50.13	50.15	51.92
50	50.81	52.39	53.45	55.38
55	55.00	55.78	57.02	58.79
60	58.05	60.00	60.50	62.00



**Abbildung 9.3:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Kühlfinger Glass in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.4:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Emaillekühlfinger in der Zuckerlösung.

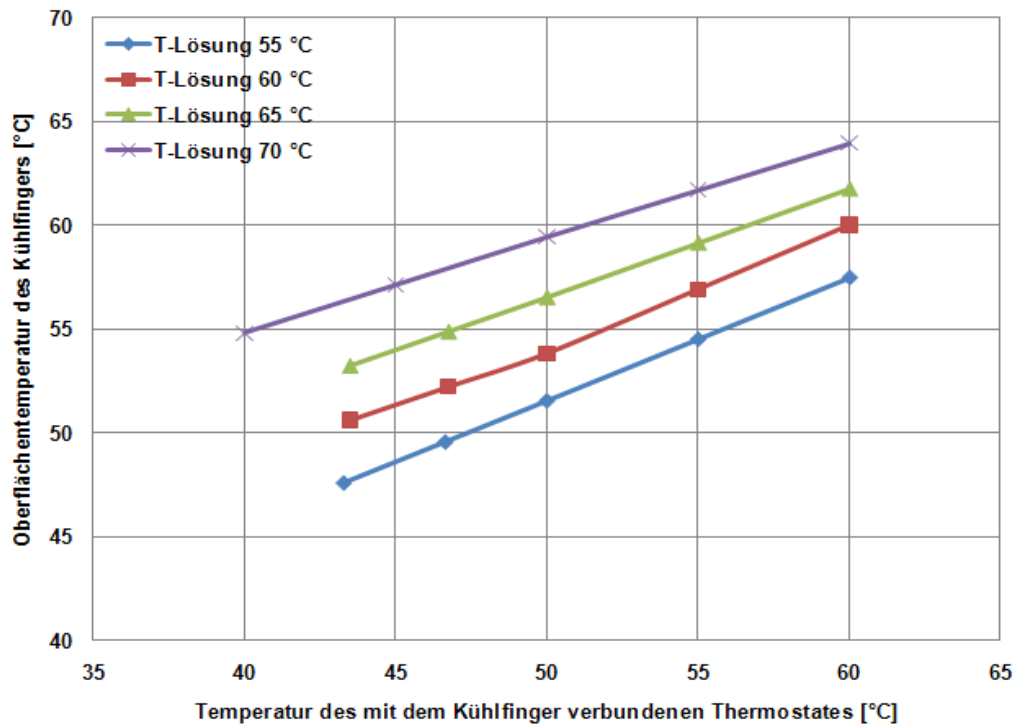
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	55	60	65	70
40	43.75	45.50	47.07	48.65
45	47.41	48.71	50.42	51.97
50	50.82	52.17	53.75	55.24
55	55.00	55.60	57.29	58.63
60	58.14	60.00	60.82	62.08



**Abbildung 9.4:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Emaillekühlfinger in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.5:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Teflonkühlfinger in der Zuckerlösung.

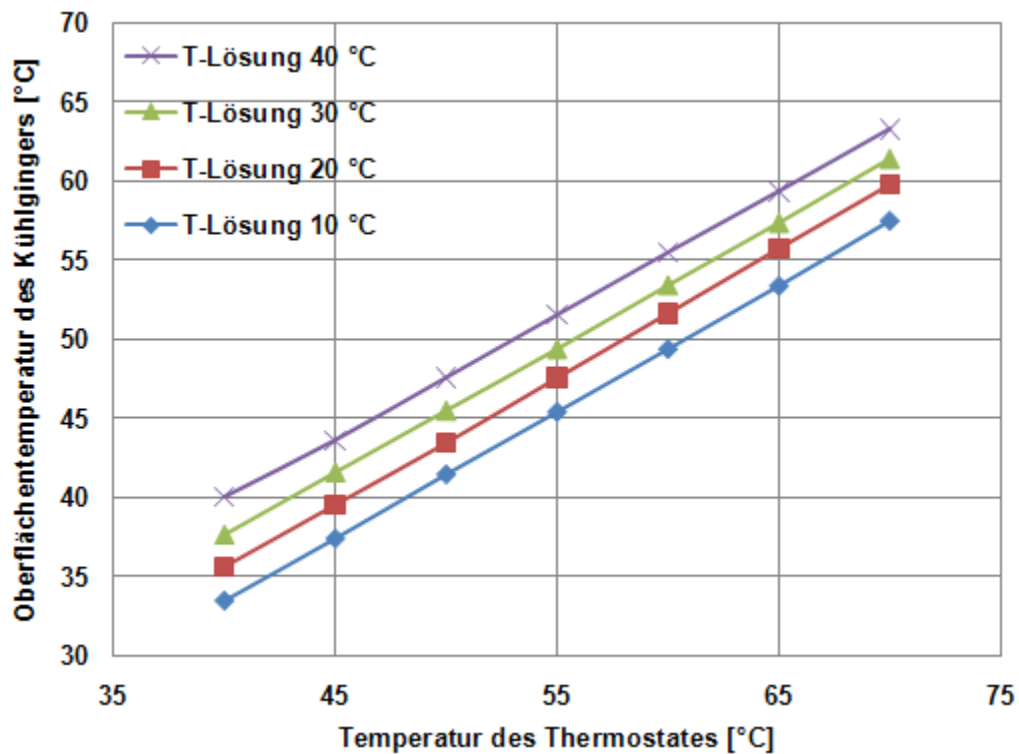
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	55	60	65	70
40	45.56	48.39	51.42	54.80
45	48.52	51.25	53.99	57.12
50	51.55	53.83	56.53	59.43
55	54.51	56.92	59.13	61.68
60	57.48	60.00	61.73	63.94



**Abbildung 9.5:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Teflonkühlfinger in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.6:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Stahlkühlfinger (angeschliffen) in der Zuckerlösung.

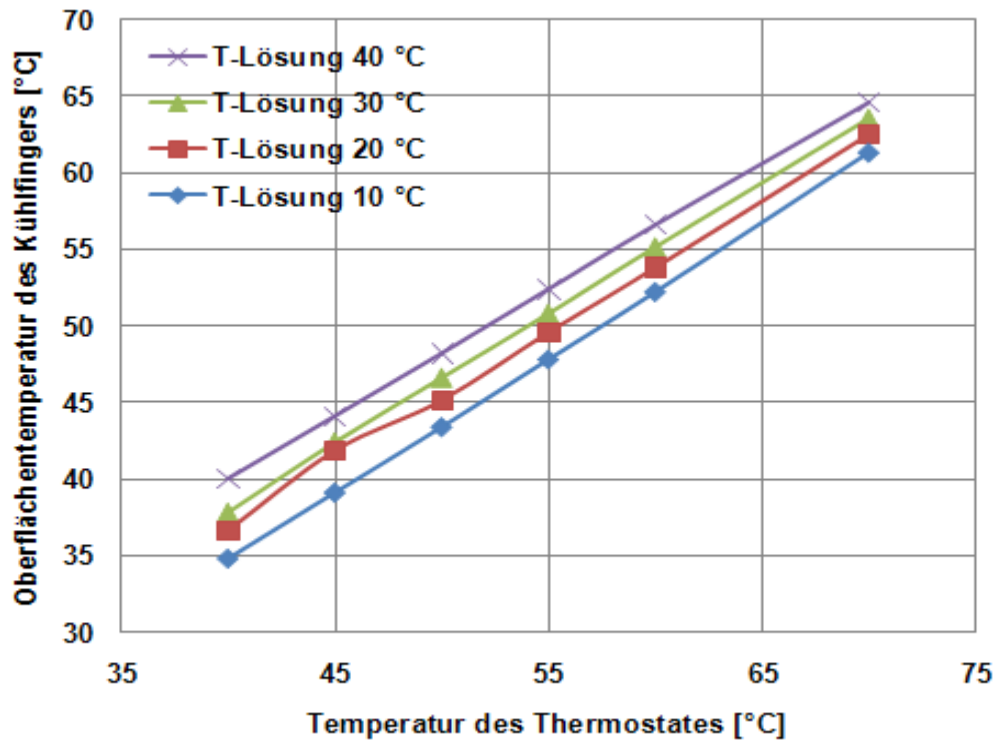
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	10	20	30	40
40	33.45	35.60	37.59	40.00
45	37.39	39.52	41.55	43.59
50	41.45	43.42	45.46	47.54
55	45.40	47.53	49.36	51.50
60	49.38	51.60	53.40	55.45
65	53.38	55.70	57.36	59.31
70	57.50	59.73	61.42	63.26



**Abbildung 9.6:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Stahlkühlfinger (angeschliffen) in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.7:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Stahlkühlfinger (poliert) in der Zuckerlösung.

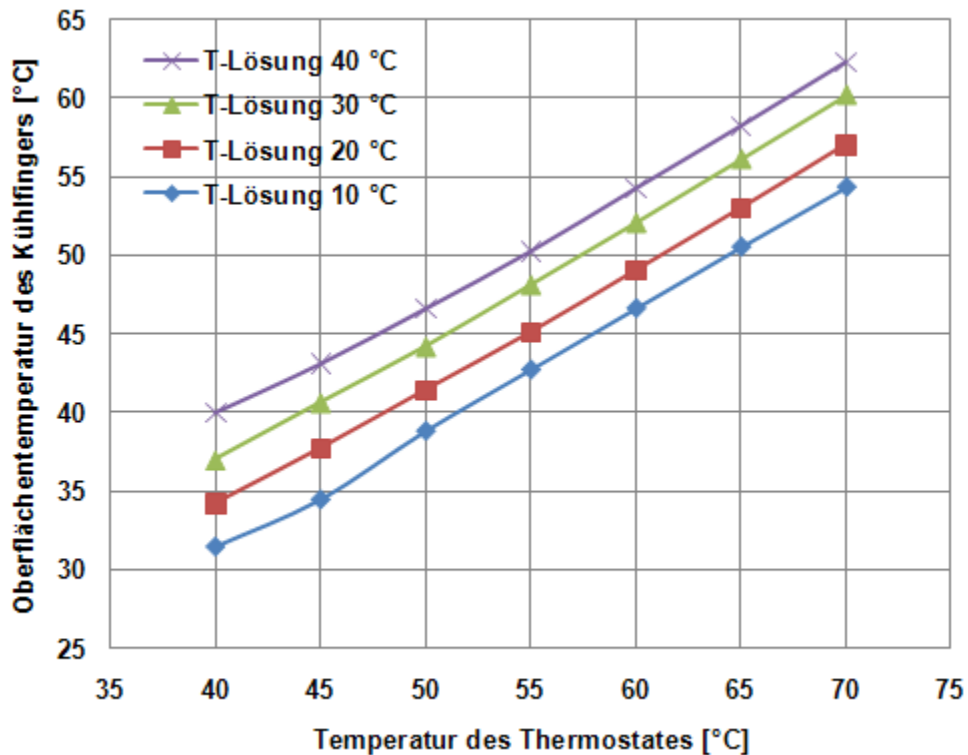
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	10	20	30	40
40	34.85	36.66	37.80	40.00
45	39.15	41.88	42.39	44.09
50	43.42	45.16	46.59	48.19
55	47.83	49.59	50.78	52.38
60	52.22	53.82	55.11	56.58
70	61.30	62.50	63.50	64.58



**Abbildung 9.7:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Stahlkühlfinger (poliert) in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.8:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Glaskühlfinger in der Zuckerlösung.

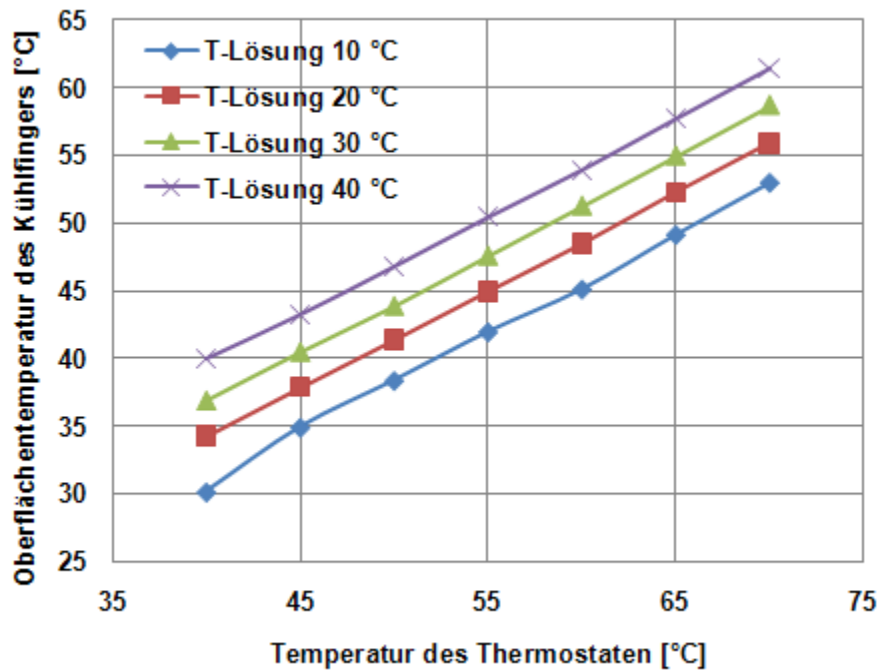
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	10	20	30	40
40	31.45	34.21	37.00	40.00
45	34.45	37.71	40.63	43.10
50	38.80	41.41	44.20	46.61
55	42.70	45.07	48.12	50.25
60	46.60	49.00	52.07	54.26
65	50.50	52.95	56.11	58.23
70	54.30	57.00	60.18	62.30



**Abbildung 9.8:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Glaskühlfinger in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.9:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Emaille Kühlfinger in der Zuckerlösung.

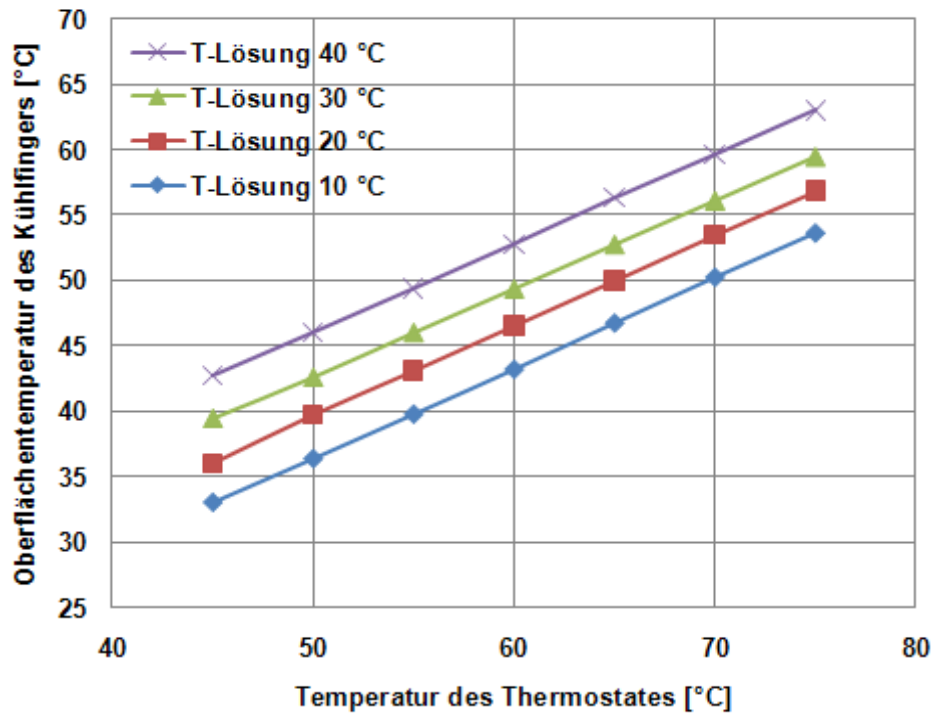
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	10	20	30	40
40	33.45	35.60	37.59	40.00
45	37.39	39.52	41.55	43.59
50	41.45	43.42	45.46	47.54
55	45.40	47.53	49.36	51.50
60	49.38	51.60	53.40	55.45
65	53.38	55.70	57.36	59.31
70	57.50	59.73	61.42	63.26



**Abbildung 9.9:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Emaille Kühlfinger in der Zuckerlösung.

**Tabelle 9.10:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Teflonkühlfinger in der Zuckerlösung.

Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	10	20	30	40
40	33.00	36.00	39.43	42.77
45	36.35	39.73	42.59	46.07
50	39.75	43.10	46.02	49.40
55	43.17	46.55	49.38	52.80
60	46.72	50.00	52.78	56.30
65	50.22	53.50	56.15	59.60
70	53.60	56.85	59.53	63.00

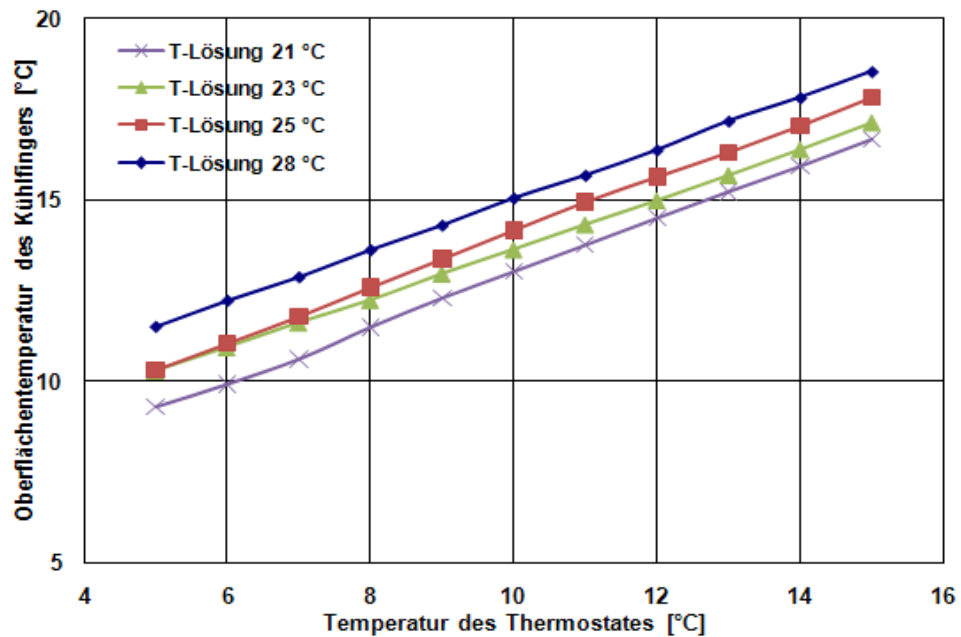


**Abbildung 9.10:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Teflonkühlfinger in der Zuckerlösung.



**Tabelle 9.11:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Stahlkühlfinger (angeschliffen) in der  $K_2SO_4$ -Lösung.

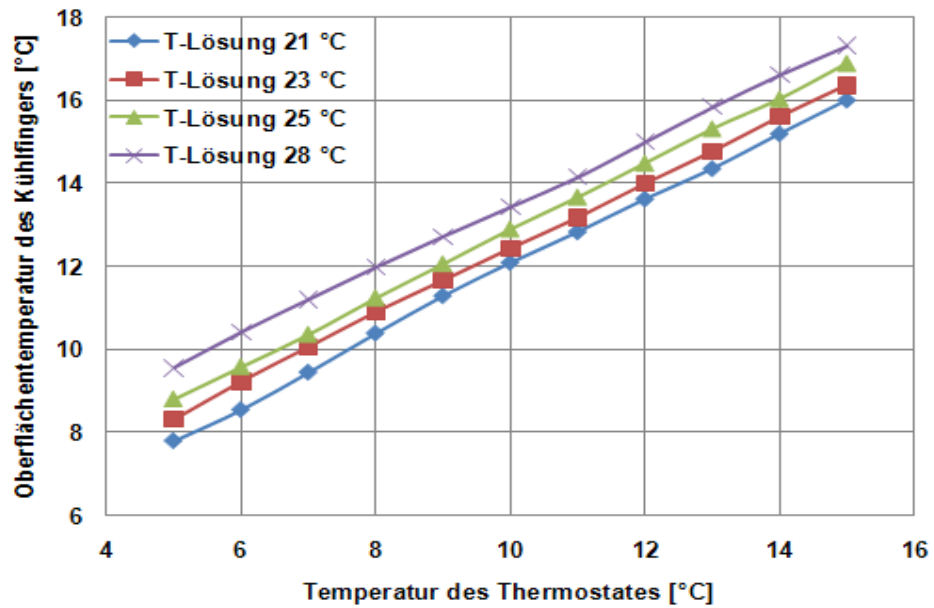
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	21	23	25	28
5	9.26	10	10.35	11.50
6	10.00	10.7	11.10	12.20
7	10.76	11.4	11.85	12.90
8	11.51	12.20	12.60	13.60
9	12.26	12.96	13.30	14.30
10	13.00	13.64	14.00	15.00
11	13.76	14.32	14.85	15.70
12	14.50	15.10	15.60	16.40
13	15.26	15.80	16.35	17.10
14	16.00	16.60	17.00	17.80
15	16.76	17.30	17.85	18.50



**Abbildung 9.11:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Stahlkühlfinger (angeschliffen) in der  $K_2SO_4$  Lösung.

**Tabelle 9.12:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Stahlkühlfinger (poliert) in der  $K_2SO_4$ -Lösung.

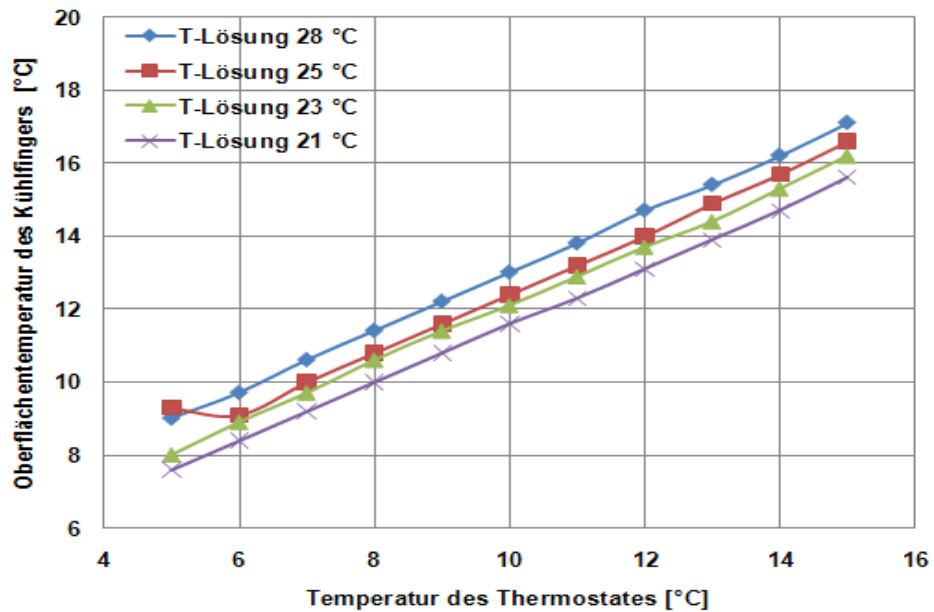
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	21	23	25	28
5	7.80	8.31	8.80	9.55
6	8.55	9.23	9.58	10.41
7	9.45	10.06	10.36	11.20
8	10.39	10.90	11.24	11.98
9	11.29	11.66	12.06	12.72
10	12.09	12.43	12.90	13.43
11	12.83	13.17	13.67	14.15
12	13.62	13.99	14.49	15.00
13	14.35	14.76	15.32	15.84
14	15.19	15.60	16.04	16.62
15	16.00	16.36	16.90	17.32



**Abbildung 9.12:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Stahlkühlfinger (poliert) in der  $K_2SO_4$  Lösung.

**Tabelle 9.13:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Stahlkühlfinger (geätzt) in der  $K_2SO_4$  -Lösung.

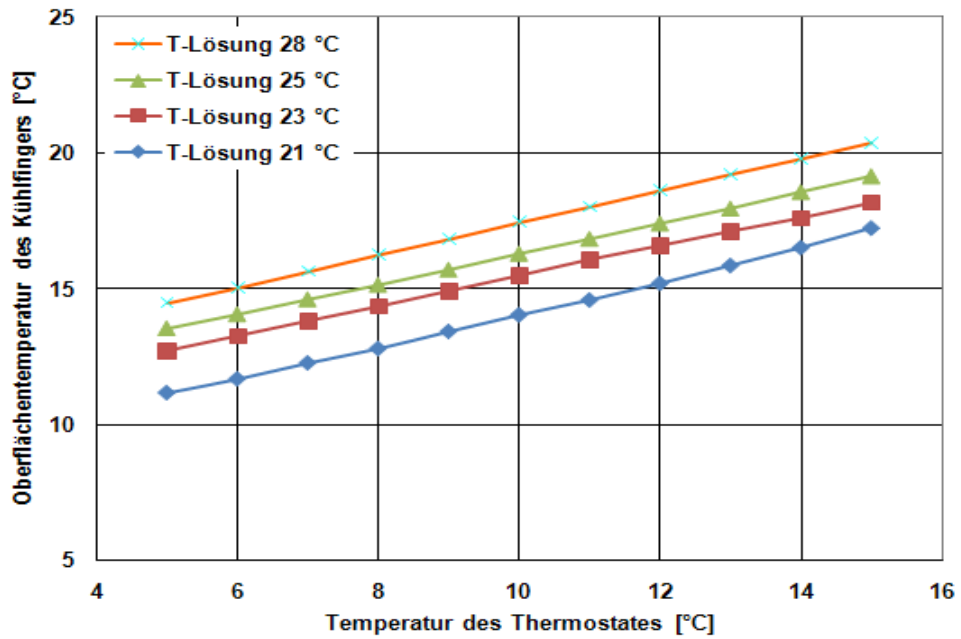
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	21	23	25	28
5	7.6	8.0	8.3	9.0
6	8.4	8.9	9.1	9.7
7	9.2	9.7	10.0	10.6
8	10.0	10.6	10.8	11.4
9	10.8	11.4	11.6	12.2
10	11.6	12.1	12.4	13.0
11	12.3	12.8	13.2	13.8
12	13.1	13.7	14.0	14.7
13	13.9	14.4	14.9	15.4
14	14.7	15.3	15.7	16.2
15	15.6	16.2	16.6	17.1



**Abbildung 9.13:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Stahlkühlfinger (geätzt) in der  $K_2SO_4$  Lösung.

**Tabelle 9.14:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Glaskühlfinger in der  $K_2SO_4$  - Lösung.

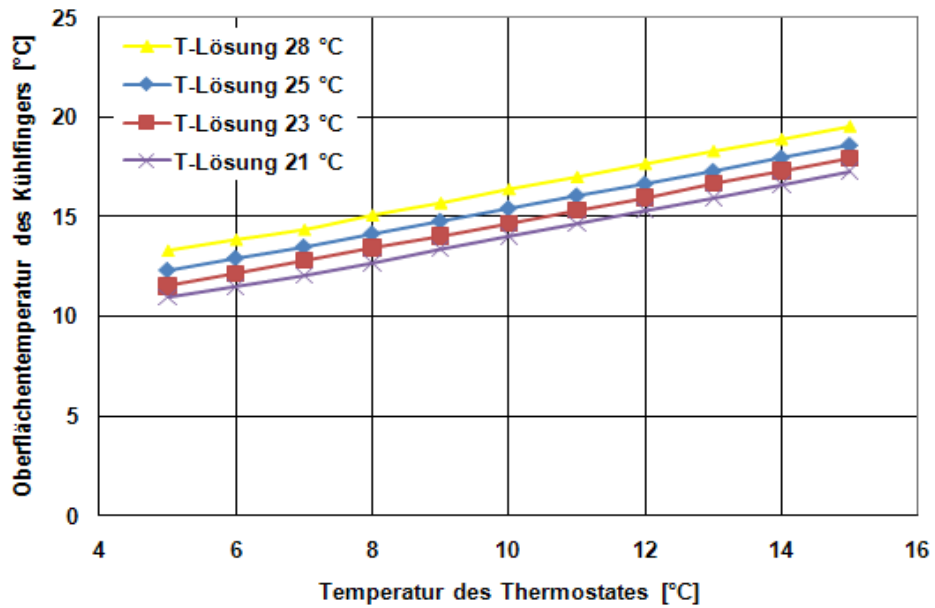
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	21	23	25	28
5	11.0	12.73	13.5	14.46
6	11.6	13.28	14.06	15.05
7	12.2	13.83	14.62	15.64
8	12.8	14.38	15.18	16.23
9	13.4	14.93	15.74	16.82
10	14.0	15.48	16.30	17.41
11	14.6	16.03	16.86	18.00
12	15.2	16.58	17.42	18.59
13	15.8	17.13	17.98	19.18
14	16.4	17.68	18.54	19.77
15	17.0	18.23	19.10	20.36



**Abbildung 9.14:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Glaskühlfinger in der  $K_2SO_4$  Lösung.

**Tabelle 9.15:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Emaillekühlfinger in der  $K_2SO_4$  - Lösung.

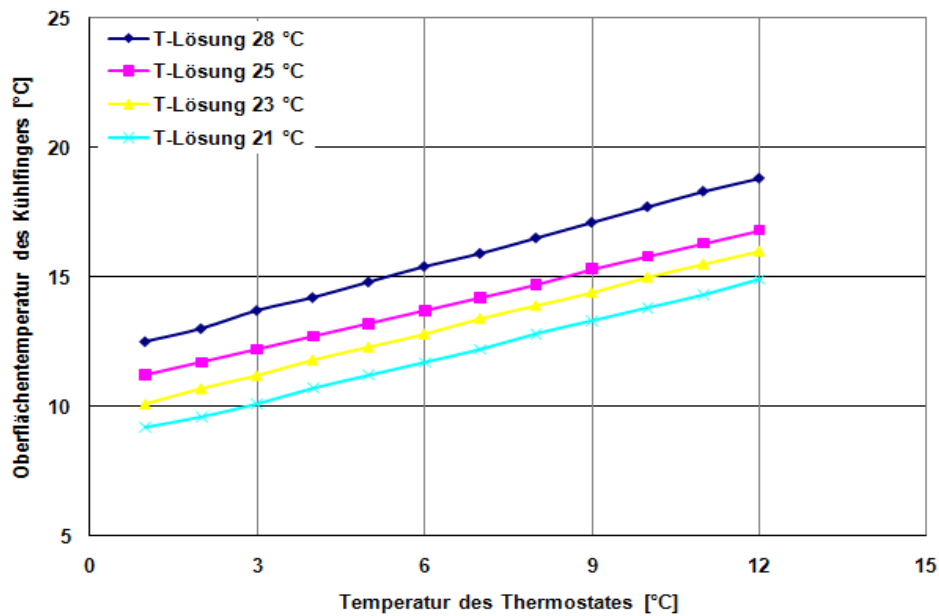
Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	21	23	25	28
5	10.82	11.40	12.24	13.18
6	11.46	12.10	12.87	13.81
7	12.10	12.74	13.50	14.44
8	12.74	13.38	14.13	15.07
9	13.38	14.02	14.76	15.70
10	14.02	14.66	15.39	16.33
11	14.66	15.30	16.02	16.96
12	15.30	15.94	16.65	17.59
13	15.94	16.58	17.28	18.22
14	16.58	17.22	17.91	18.85
15	17.22	17.86	18.54	19.48



**Abbildung 9.15:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Emaillekühlfinger in der  $K_2SO_4$  Lösung.

**Tabelle 9.16:** Messwerte zur Oberflächentemperaturermittlung Teflonkühlfinger in der  $K_2SO_4$  - Lösung.

Temperatur des mit dem Kühlfinger verbundenen Thermostats [°C]	Lösungstemperatur [°C]			
	21	23	25	28
1	9.2	10.1	11.2	12.5
2	9.6	10.7	11.7	13.0
3	10.1	11.2	12.2	13.7
4	10.7	11.8	12.7	14.2
5	11.2	12.3	13.2	14.8
6	11.7	12.8	13.7	15.4
7	12.2	13.4	14.2	15.9
8	12.8	13.9	14.7	16.5
9	13.3	14.4	15.3	17.1
10	13.8	15.0	15.8	17.7
11	14.3	15.5	16.3	18.3
12	14.9	16.0	16.8	18.8



**Abbildung 9.16:** Diagramm zur Ermittlung der Oberflächentemperatur am Teflonkühlfinger in der  $K_2SO_4$  Lösung.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Nach- &Vorname	Abohamra, Essa
Geburtsdatum -ort	10.08.1972, Bani Walid, Libyen
Geschlecht	männlich
Korrespondenzanschrift	HoherWeg7, 06120 Halle
Staatsangehörigkeit	Libysch
E-Mail	essa9@hotmail.com

## Ausbildung

11.2006-12.2010	Promotionsstudent als Stipendiat im Zentrum für Ingenieurwissenschaften, Verfahrenstechnik/TVT an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
10-2002 bis 06.2005	Ergänzungsstudium in Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik an TU Clausthal Abschluss Diplom.
01-2002 bis 09-2002	Deutsche Sprachkurse an Goethe Instituten Bonn und Göttingen, Deutschland
10.2000- 12.2001	Arbeiten an der Universität Baniwalid, Libyen als Assistent
09.1999- 09.2000	Arbeiten bei der Textilfirma in Baniwalid, Libyen
03.1998-03.1999 1992-1997	Zivildienst Studium an "Chemical engineering department" Alfateh-Universität in Tripolis-Libyen (Abschluss Bachelor Degree.
1978-1991	Grundschule Mittelschule Abitur

## Fähigkeiten

Sprachen	Arabisch Muttersprache Deutsch gut in Wort und Schrift Englisch gut in Wort und Schrift
Computer	Gute Kenntnisse in Microsoft Office, Programmierung in Mathcad und Matlab