



Doctoral Thesis

## Der Einfluss der Suspensionsgüte auf die kontinuierliche Massenkristallisation

**Author(s):**

Aeschbach, Stefan

**Publication Date:**

1976

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095070> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 5769

DER EINFLUSS DER SUSPENSIONSGUETE  
AUF DIE  
KONTINUIERLICHE  
MASSENKRISTALLISATION

ABHANDLUNG

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

STEFAN AESCHBACH

Dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 10. April 1940

von Burg (Kt. Aargau)

Angenommen im Auftrag von

Herrn Prof. Dr. J. R. Bourne, Referent

Herrn Prof. Dr. W. Richarz, Korreferent

1976

## Z U S A M M E N F A S S U N G

Das kristalline Produkt einer Massenkristallisation aus einer Lösung zeigt eine gewisse Korngrößenverteilung, was uneinheitliche Partikelsinkgeschwindigkeiten mit sich bringt. Ein kontinuierlich betriebener Kristallisator hat aus diesem Grund die Tendenz, die leichter suspendierbaren kleinen Kristalle bevorzugt auszuschwemmen und die grösseren Teilchen durch Sedimentation zurückzuhalten. Diese Klassierung kann industriell genutzt werden, um grössere Produktkristalle zu erhalten. Zur experimentellen Messung der Kristallisationskinetik dagegen wird eine homogene Durchmischung des Tankinhalts verlangt, wobei der Produktstrom dieselben Eigenschaften bezüglich Kornverteilung und Feststoffkonzentration haben soll, wie der Kesselinhalt.

In einem ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das Problem der Suspension polydisperser Feststoffe im kontinuierlichen Rührkessel experimentell untersucht. Für Fest-Flüssigsysteme mit Sedimentationsgeschwindigkeiten bis zu 50 mm/s wurde gefunden, dass die gebräuchlichen Rührkesselkonfigurationen nicht in der Lage sind, den Feststoff homogen zu suspendieren. Zur Beurteilung der Arbeitsweise einer Anordnung wurden instationäre Suspensionsversuche mit einem physikalischen System gemacht, wobei die zeitliche Abnahme der Feststoffkonzentration im Tank und die Konstanz der Kornverteilung des Ueberlaufs als Merkmale für homogenes Mischen gewählt wurden. In der Folge wurde eine Rührkesselanordnung entwickelt, die annähernd ideal gemischt arbeitete. Als Hauptmerkmal zeigt dieser Tank einen gemäss dem Strömungsbild geformten Gefässboden, der homogene Suspension bei kleineren Rührerdrehzahlen ermöglichte als konventionelle Gefässe.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden kontinuierliche Kristallisationsexperimente ausgeführt, die sich über eine Zeitspanne von 20 bis 50 mittleren Verweilzeiten erstreckten. Hexamethylentetramin ( $[\text{CH}_2]_6\text{N}_4$ ) wurde dabei aus einer gesättigten wässrigen Lösung durch Zugabe von Aceton ausgefällt.

Die Kristallisationsexperimente mit dem ideal gemischten Tank ergaben folgende Resultate:

- Stabilität: Nach einer Änderung von Betriebsvariablen

stabilisierte sich die Masse der ausgeschwemmten Kristalle und die Kennwerte der Kornverteilungen derselben nach spätestens 13 bis 15 mittleren Verweilzeiten. Unstabilität im Sinne eines physikalischen Oszillators äusserte sich in Schwingungen der häufigsten Korngrösse mit einer Periode von ungefähr fünf mittleren Verweilzeiten.

- Die Form der Kristallgrössenverteilung stimmte recht gut mit der theoretisch erwarteten überein. Die Variationskoeffizienten waren im Bereich von 45 bis 50 %.
- Die Uebersättigung betrug je nach der mittleren Verweilzeit ungefähr 0.2 bis 0.3 g Hexamin pro 100 g Lösung (relative Uebersättigung  $\sigma \approx 0.9$  bis 1.3%).
- Gemäss einem einfachen Potenzmodell ist die Keimbildungsgeschwindigkeit bei konstanter Suspensionsdichte von der dritten Potenz der Uebersättigung abhängig. Die niedrige Ordnung deutet darauf hin, dass die Keimbildung hauptsächlich sekundärer Natur ist und damit bei der Anwesenheit von Kristallen schon bei relativ kleiner Uebersättigung eintritt.
- Die Ordnung der linearen Kristallwachstumsgeschwindigkeit wurde zu ungefähr 1.2 bestimmt. Das bedeutet, dass das Kristallwachstum neben dem Diffusionsvorgang auch noch abhängig ist von einer Einbaureaktion des Gelösten an der Kristalloberfläche.

Kontinuierliche Kristallisationsexperimente wurden zum Vergleich auch in zwei schlecht gemischten, klassierenden Tankkonfigurationen durchgeführt. Die Produktströme beider Anordnungen zeigten mehr feines Korn als der Tankinhalt, umgekehrt bestand letzterer vor allem aus grösseren Teilchen.

- Eine erste Tankkonfiguration erlaubte den Aufbau einer sehr grossen Kristallmasse im Tank, die rund drei- bis viermal grösser war als es der Löslichkeitsänderung des Kristallisationssystems entsprach. Versuche in dieser Konfiguration verliefen als Folge der hohen Suspensionsdichte stabil. Die Kristallverteilungen des Produktstroms

waren zu breit und in Richtung kleiner Korngrößen verschoben. Die hohe Suspensionsdichte verstärkte ferner den Kristallabrieb: Anstelle der sonst typischen Kristallform des Rhombendodekaeders hatten Teilchen über 0.4 mm Durchmesser beinahe kugeliges Aussehen.

- Eine zweite Rührkesselanordnung, bei welcher die Suspensionsdichte näher beim erwarteten Wert lag, neigte zu starker Unstabilität: Die häufigste Korngröße und die Masse des ausgeschwemmten Produkts bewegten sich in langzeitlichen Zyklen mit einer Schwingungslänge von ungefähr 20 mittleren Verweilzeiten. Die Kornverteilung des Produkts war zu breit.

Der Grund der Instabilität lag in der Mischcharakteristik des Rührkessels, wobei die zeitlich veränderliche Kristallmasse im Tank die Stabilisierung innerhalb der Versuchsdauer verunmöglichte. Diese Resultate bestätigen frühere theoretische Untersuchungen über die Stabilität eines kontinuierlichen Kristallisators, wonach klassierende Produktentnahme die Tendenz zur Unstabilität erhöht.

A B S T R A C T

The effect of the degree of suspension on continuous mass crystallisation

---

The physical aspects of the attainment of a homogeneous suspension in a continuous stirred tank were studied and led to a new design with an improved degree of suspension [Chem. Eng. J., 4, 234 (1972)].

This dissertation describes the effects of mixing homogeneity on continuous mass crystallisation, which was experimentally studied by precipitating hexamethylene tetramine ( $[\text{CH}_2]_6\text{N}_4$ ) in various stirred tank configurations.

In a perfectly mixed tank the length of the transient for the production rate and the product size distribution after start-up (or change of retention time) was no more than 13 to 15 mean residence times. Product crystal size distribution showed good agreement with a theoretical model. Growth and nucleation kinetics were measured.

Inhomogeneous mixing resulted in a broader product size distribution and a higher crystal concentration in the tank compared to the well mixed case. Although small particles were preferentially washed out of the tank, stability of the runs was made possible by a sufficiently high surface area (and also an increased secondary nucleation rate), caused by the high crystal concentration in the tank.

In a slightly altered crystalliser configuration in which the crystal concentration was lower, but still not as low as for well mixed conditions, the rate and the size distribution of the product crystals oscillated in long cycles. This instability was due to the size classification combined with a low solids concentration in the crystalliser.