

Herausgegeben von Günter Hofmann

Kristallisation in der industriellen Praxis



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Herausgegeben von G. Hofmann

Kristallisation in der industriellen Praxis

Weitere empfehlenswerte Bücher:

Sattler, K.

Thermische Trennverfahren Grundlagen, Auslegung, Apparate 3., überarbeitete und erweiterte Auflage

2001, ISBN 3-527-30243-3

Sundmacher, K., Kienle, A. (Hrsg.)

Reactive Distillation Status and Future Directions

2003, ISBN 3-527-30579-3

Schubert, H. (Hrsg.)

Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik (2 Bände)

2003, ISBN 3-527-30577-7

Bohnet, M. (Hrsg.)

Mechanische Verfahrenstechnik

2004, ISBN 3-527-31099-1

Ullmann's Processes and Process Engineering (3 Bände)

2004, ISBN 3-527-31096-7

Herausgegeben von Günter Hofmann

Kristallisation in der industriellen Praxis



**WILEY-
VCH**

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Herausgeber

Dipl.-Ing. Günter Hofmann
Messo-Chemietechnik GmbH
Friedrich-Ebert-Str. 134
47229 Duisburg

Das vorliegende Werk wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Printed in the Federal Republic of Germany

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Satz Kühn & Weyh, Satz und Medien,
Freiburg

Druck betz-druck GmbH, Darmstadt

Bindung Litges & Dopf Buchbinderei GmbH,
Heppenheim

ISBN 3-527-30995-0

Inhaltsverzeichnis

Vorwort IX

Vorwort des Herausgebers XI

Autoren XIII

Häufig verwendete Größen und Einheiten XV

I	Einführung in das Thema	1
1	Übersicht über die behandelten Themen (G. Hofmann)	3
1.1	Einteilung des Grundverfahrens Kristallisation	3
1.2	Wirtschaftliche Bedeutung der Kristallisation	5
1.3	Ziele der Kristallisationsverfahren	6
1.4	Bedeutung von Gleichgewichtszuständen	7
1.5	Treibende Kraft: Übersättigung	8
1.6	Keimbildungsmechanismen	9
1.7	Kristallwachstum	10
1.8	Kristallgröße und Kristallgrößenverteilung	12
1.9	Schmelzkristallisation	14
1.10	Druck-Kristallisation	14
1.11	Verfahrenstechnische Realisierung eines Kristallisationsprozesses	14
II	Grundlagen	17
2	Gleichgewichtsdiagramme für die Kristallisation aus Lösungen und Schmelzen (H. Scherzberg et al.)	19
2.1	Grundlagen	19
2.1.1	Begriffe	19
2.1.2	Dimensionen für die Konzentrationsangabe	20
2.1.3	Der Gleichgewichtszustand	21

2.1.4	Der metastabile Zustand	22
2.1.5	Die Gibbs'sche Phasenregel	23
2.1.6	Die Einteilung der Gleichgewichte	25
2.1.7	Die Variablen	25
2.1.8	Löslichkeitskurven und Umwandlungspunkte	26
2.2	Die Darstellung von Mehrstoffsystemen	30
2.2.1	Zweistoffsysteme	30
2.2.2	Dreistoffsysteme	42
2.2.3	Höhere Systeme	52
2.3	Abschluss und Zusammenfassung	60
3	Grundlagen der Kristallisation (W. Beckmann)	63
3.1	Kristallgitter und -formen	63
3.1.1	Bedingungen für den Gitteraufbau – Kristallgitter	63
3.1.2	Indizierung von Flächen – Miller'sche Indices	69
3.1.3	Gitterdefekte	70
3.1.4	Gleichgewichts- und Wachstumsformen	72
3.2	Kristallkeimbildung	75
3.2.1	Primärkeimbildung	76
3.2.2	Metastabiler Bereich und Induktionszeiten für Keimbildung	80
3.2.3	Sekundärkeimbildung	84
3.3	Kristallwachstum	87
3.3.1	Halbkristalllage – F-, S- und K-Flächen	87
3.3.2	Wachstum idealer Kristalle	89
3.3.3	Wachstum von Realkristallen	91
3.3.4	Transportprozesse	94
3.3.5	Fällung	95
3.4	Zusammenfassung	98
4	Grundlagen der Technischen Kristallisation (M. Kind)	101
4.1	Bilanzierung von Kristallisatoren	101
4.1.1	Bilanzierungsbeispiel	104
4.2	Kinetik und Kornzahlbilanz	104
4.3	Vereinfachung der Anzahldichtebilanz (MSMPR-Bedingungen)	105
4.4	Einfluss von Kristallisatorbauart, Betriebsweise und Stoffsystem auf die Kristallgrößenverteilung	106
4.5	Produktqualität	108
4.6	Anfahren und Reisezeit	111
4.7	Mess- und Regeltechnik	112
5	Agglomeration bei der Kristallisation (W. Beckmann)	115
5.1	Einführung	115
5.2	Beispiel Zucker	116
5.3	Agglomeration bei der Feststoffverfahrenstechnik	117
5.4	Kräfte bei der Agglomeration	119

- 5.5 Einflussgrößen bei der Agglomeration 121
- 5.6 Sphärische Agglomeration 124
- 5.7 Aspekte der Vermessung der Korngrößenverteilung von Agglomeraten 126
- 5.8 Härte von Agglomeraten 127
- 5.9 Zusammenfassung 128

- 6 Fremdstoffbeeinflussung in der Kristallisation (J. Ulrich) 131**
 - 6.1 Maßgeschneiderte Additive 136
 - 6.2 Multifunktionelle Additive 138
 - 6.3 Beispiele 138
 - 6.3.1 Caprolactam 138
 - 6.3.2 Gips 141
 - 6.3.3 Kaliumsulfat 142
 - 6.3.4 NaCl 143
 - 6.3.5 KCl 145
 - 6.3.6 Chlornitrobenzol 146
 - 6.4 Ausblick 146

- 7 Partikelgrößenverteilung und Modellierung von Kristallisatoren (S. Heffels) 149**
 - 7.1 Messung von Korngrößenverteilungen 150
 - 7.2 Darstellungsformen für Korngrößenverteilungen 153
 - 7.3 Anzahldichtebilanz (Population Balance) 153
 - 7.3.1 Beispiel: Batch-Verdampfungskristallisation 154
 - 7.3.2 Beispiel: Batch-Kühlungskristallisation 155
 - 7.3.3 Beispiel: MSMPR – Mixed Suspension Mixed Product Removal Kristallisator 156
 - 7.3.4 Beispiel: Draft-Tube-Baffle-Kristaller (DTB) mit Feinkornauflösung 158
 - 7.3.5 Beispiel: DTB mit klassierendem Austrag 160
 - 7.3.6 DTB mit Feinkornauflösung und klassierendem Austrag 160
 - 7.3.7 Forced-Circulation-Kristallisator (FC) 161
 - 7.4 Impftechnologie 162
 - 7.5 Umrechnung Massenverteilung (Korngrößenverteilung) in Anzahldichteverteilung 164
 - 7.6 Zusammenfassung 165
 - 7.7 Anlagen 166
 - 7.7.1 Anlage 1: Berechnung der Kinetik aus einer Siebanalyse durch Anwendung der Populationsbilanz 166
 - 7.7.2 Anlage 2: Beispiel Kühlungskristallisator 168
 - 7.7.3 Anlage 3: Beispiel: Auslegung eines Verdampfungskristallisators 169

III	Anwendungen	171
8	Einfache Kristallisation aus Lösungen (H.-P. Wirges)	173
8.1	Diskontinuierliche Kristallisationsprozesse	173
8.1.1	Einleitung	173
8.1.2	Zielsetzung und Grundtypen der diskontinuierlichen Lösungskristallisation	174
8.1.3	Korngrößenbeeinflussung	178
8.2	Verfahren und Bauarten von Kristallisatoren für die einfache Kristallisation aus Lösungen (G. Hofmann)	189
8.2.1	Theoretische Grundlagen	190
8.2.2	Bauarten von Kristallisatoren	197
8.2.3	Peripherie	207
8.2.4	Prozessbesonderheiten	209
8.2.5	Einstellung von Suspensionsdichten	211
8.2.6	Fallbeispiel – Kristallisation von Natriumchlorid (Speisesalz)	212
8.3	Fallbeispiele ausgeführter Anlagen	217
8.3.1	Aufarbeitung von Nasswäschersuspensionen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen (Th. Riegel)	217
8.3.2	Aufarbeitung von Salzschlacken aus Aluminium-Umschmelzbetrieben (G. Hofmann)	226
9	Andere Kristallisationsverfahren	237
9.1	Druck-Kristallisation (A. König)	237
9.1.1	Grundlagen	238
9.1.2	RESS-Verfahren	241
9.1.3	PGSS-Verfahren	243
9.1.4	Zusammenfassung	246
9.2	Verfahren und Apparate zur Kristallisation aus Schmelzen (J. Ulrich)	248
9.2.1	Merkmale der Schmelzkristallisation	248
9.2.2	Verfahren und Apparate der Schmelzkristallisation	249
9.2.3	Nachbehandlungsprozesse	257
Index		263

Vorwort

Das Haus der Technik e.V. ist Zentrum für Erfahrungsaustausch und Wissenstransfer, für praxisnahe und hochwertige Weiterbildung in Technik und Wirtschaft. Es wendet sich an Fach- und Führungskräfte der Wirtschaft, Verwaltung und Industrie. Innovationen und neue wissenschaftliche Erkenntnisse praxisnah und umsetzungsorientiert zu vermitteln – das ist die Zielsetzung, die das Haus der Technik seit 75 Jahren verfolgt und erfolgreich in seinen Seminaren, Tagungen, Kongressen, Lehrgängen und Weiterbildungsstudiengängen umsetzt. Das Haus der Technik ist als Außeninstitut der RWTH Aachen auch ein Forum, in dem wichtige Themen intensiv erörtert werden, die von zentralem Interesse für Entscheidungen in Wirtschaft und Verwaltung sind.

Das Seminar „Grundlagen und Anwendungen der Kristallisation“ wird vom Haus der Technik seit mehr als 20 Jahren mit großem Erfolg durchgeführt. Führende Wissenschaftler stehen seitdem als Referenten für den Teil der Grundlagen zur Verfügung. Für den praktischen Teil engagieren sich stets Fachleute aus der Industrie und dem Anlagenbau. Zwar wechselten in dieser langen Zeit die Referenten, doch waren es stets die führenden Experten, die ihre gesammelten Kenntnisse an die jeweilige neue Generation weitergegeben haben. Es lag also nahe, den vorhandenen Wissensstoff einem noch größeren Interessentenkreis zugänglich zu machen.

Wir freuen uns, dass als sichtbares Ergebnis der guten Zusammenarbeit zwischen allen jetzt am HdT-Seminar beteiligten Referenten und der WILEY-VCH Verlag GmbH das nun vorliegende Buch für Praktiker entstanden ist und wir als Haus der Technik e.V. unseren Teil dazu beitragen durften.

November 2003
Essen

Dipl.-Ing. Kai Brommann
Haus der Technik e.V.

Vorwort des Herausgebers

In den ersten Seminaren über technische Kristallisation, die in Deutschland in den 70er Jahren durchgeführt wurden und an denen ich als junger, im Beruf unerfahrener Ingenieur teilnehmen durfte, sprach man noch von der Kunst des Kristallisierens. 30 Jahre später sind wir, Dank internationaler Forschung und Lehre auf diesem Gebiet, immerhin schon in der Lage, Kristallisationsprozesse durch naturwissenschaftliche Regeln zu beschreiben. Zu diesem Fortschritt haben Universitäten und Industrie in stetigem Austausch gleichermaßen beigetragen, z. B. über die AIF Gemeinschaftsforschung und den GVC-Fachausschuss *Kristallisation*.

Analog gliedern sich dieses Buch und das diesem Buch zu Grunde liegende, praxisbetonte HdT-Seminar in zwei Abschnitte, die *Grundlagen* und die *Anwendungen*. Alle an diesem Seminar und diesem Buch beteiligten Autoren aus Forschung und Praxis sind seit vielen Jahren auf dem Gebiet der Kristallisation tätig und haben mit ihrer Arbeit maßgeblich zum heutigen Stand des Wissens beigetragen. An dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben dürfen auch jene Dozenten der frühen Jahre, die emeritierten Professoren R. Lacmann (TU Braunschweig) und A. Mersmann (TU München) sowie der frühere Geschäftsführer der Messo-Chemietechnik in Duisburg, W. Wöhlk, die das Seminar Anfang der 80er Jahre ins Leben riefen und auf die Beiträge dieses Buches wesentlichen Einfluss nahmen.

Im Nachfolgenden möchte ich Ihnen die heutigen Referenten und Ihre Beiträge zu diesem Buch kurz vorstellen.

Dr. habil. W. Beckmann vertritt in dem Pharmaunternehmen Schering AG in Berlin das Fachgebiet Kristallisation. In der Pharmaindustrie ist die Kristallisation eine der wichtigsten Trenntechniken und qualitätsbestimmend für die Produkte. Dr. W. Beckmann verfasste die Beiträge „*Grundlagen der Kristallisation*“ und „*Agglomeration bei der Kristallisation*“.

Dr. Ir. S. Heffels von der Siemens-Axiva GmbH & Co. KG in Frankfurt wird Ihnen in seinem Beitrag das Wissenswerte zu „*Partikelgrößenverteilungen und Modellierung von Kristallisatoren*“ vermitteln.

Prof. Dr.-Ing. M. Kind, Lehrstuhlinhaber und Leiter des Institutes für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe und außerdem Leiter des Fachausschusses *Kristallisation* in der VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC) ist Verfasser des Beitrages „*Grundlagen der technischen Kristallisation*“.

Prof. Dr.-Ing. A. König vom Institut für Technische Chemie 2 der Universität Erlangen-Nürnberg stellt mit seinem Beitrag „*Druck-Kristallisation*“ eine jüngere Anwendung des Einheitsverfahrens Kristallisation vor, das der Erzeugung besonders feiner Kristalle dient.

Dipl.-Ing. R. Schmitz¹ †, **Dr. H. Scherzberg**² und **Dipl.-Phys. J. Bach**² von der Messo-Chemietechnik GmbH (¹) in Duisburg bzw. der Kali-Umwelttechnik GmbH (²) in Sondershausen sind Verfasser des grundlegenden Beitrages über die Behandlung der „*Gleichgewichtsdiagramme für die Kristallisation aus Lösungen und Schmelzen*“.

Prof. Dr.-Ing. J. Ulrich ist Lehrstuhlinhaber und Leiter des Institutes für Thermische Verfahrenstechnik an der Universität Halle-Wittenberg, außerdem Vorsitzender der *Working Party on Crystallization* der *European Federation of Chemical Engineering (EFCE)*, die alle drei Jahre das *International Symposium on Industrial Crystallization* veranstaltet, das wichtigste Veranstaltungsereignis in der Welt der Kristallisation. Prof. Ulrich ist Verfasser der Beiträge „*Fremdstoffbeeinflussung in der Kristallisation*“ und „*Verfahren und Apparate zur Kristallisation aus Schmelzen*“.

Dr. P. Wirges von der Bayer Technology Services GmbH (BTS) in Leverkusen und dort zuständig für die Koordinierung der Kristallisations-Aktivitäten der Gesellschaft zeichnet verantwortlich für den wichtigen Beitrag „*Diskontinuierliche Kristallisation*“.

Dipl.-Ing. Th. Riegel, mein Firmenkollege und Geschäftsführer der Messo AG in Winterthur, steht für den Anlagenbau auf dem Gebiet der Kristallisationsanlagen. In seinem Beitrag „*Aufarbeitung von Nasswäschersuspensionen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen*“ wird dargestellt, wie aufbauend auf einer typischen Problemstellung ein Kristallisationsprozess maßgeschneidert werden kann.

Meine Beiträge befassen sich ebenfalls mit dem Gebiet der Anwendungen und stellen die „*Verfahren und Bauarten von Kristallisatoren für die einfache Kristallisation aus Lösungen*“ vor sowie ein weiteres Fallbeispiel, die Entwicklung und Realisierung eines Prozesses zur „*Aufarbeitung von Salzschlacken aus Aluminium-Umschmelzbetrieben*“.

Natürlich können wir in diesem Buch bei weitem nicht alle Bereiche des Thermischen Trennverfahrens *Kristallisation* behandeln oder auch nur erwähnen. Dafür ist dieses Gebiet einfach zu groß. Wir hoffen aber, dass wir Sie mit unserer Freude an diesem Fachgebiet Kristallisation, die teilweise sicher Begeisterung ist, anstecken können und wünschen jedem unserer Leser, dass er Nutzen aus der Lektüre unseres Buches ziehen kann.

November 2003
Duisburg

Günter Hofmann
Messo-Chemietechnik GmbH

Herausgeber und Autoren

Herausgeber

Dipl.-Ing. G. Hofmann
Messo-Chemietechnik GmbH
Friedrich-Ebert-Straße 134
47229 Duisburg-Rheinhausen

Haus der Technik e. V.
Hollerstraße 1
45127 Essen

Autoren

Dipl.-Phys. J. Bach
Kali-Umwelttechnik GmbH
Am Petersenschacht 7
99706 Sondershausen
Kapitel 2

Dr. habil. W. Beckmann
Chemische Entwicklung-Verfahrenstechnik
Schering AG
Müllerstraße 170–178
13353 Berlin
Kapitel 3, 5

Dr. Ir. S. Heffels
Siemens-Axiva GmbH & Co. KG
Industriepark Höchst
Gebäude G 811
65926 Frankfurt/Main
Kapitel 7

Dipl.-Ing. G. Hofmann
Messo-Chemietechnik GmbH
Friedrich-Ebert-Straße 134
47229 Duisburg-Rheinhausen
Kapitel 1, 8.2, 8.3.2

Prof. Dr.-Ing. M. Kind
Universität Karlsruhe (TH)
Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Kaiserstraße 12
76128 Karlsruhe
Kapitel 4

Prof. Dr.-Ing. A. König
Universität Erlangen-Nürnberg
Institut für Technische Chemie (TC2)
Egerlandstraße 3
91058 Erlangen
Kapitel 9.1

Dipl.-Ing. Th. Riegel
Messo AG
Bürglistraße 29
CH-8401 Winterthur
Kapitel 8.3.1

Dr. H. Scherzberg
Kali-Umwelttechnik GmbH
Am Petersenschacht 7
99706 Sondershausen
Kapitel 2

Dipl.-Ing. R. Schmitz †
ehemals Messo-Chemietechnik GmbH
Friedrich-Ebert-Straße 134
47229 Duisburg-Rheinhausen
Kapitel 2

Prof. Dr.-Ing. J. Ulrich
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Hoher Weg 7
06120 Halle/Saale
Kapitel 6, 9.2

Dr. H.-P. Wirges
Bayer Technology Services GmbH
Gebäude E41
51368 Leverkusen
Kapitel 8.1

Häufig verwendete Größen und Einheiten

A	Kristalloberfläche	m^2
B_o	Keimbildungsrate	$\#/s^{-1}m^{-3}$
c	Konzentration	kg/m^{-3}
Δc	Übersättigung	kg/m^{-3}
CV	Verteilungskoeffizient	–
D	Rührer- oder Laufraddurchmesser	m
g	Erdbeschleunigung	m/s^{-2}
G	Wachstumsrate	m/s^{-1}
H	Förderhöhe	m Fl. S.
K	Geschwindigkeitskoeffizient	–
k_A	Oberflächenformfaktor	–
k_V	Volumenformfaktor	–
k_g	Proportionalitätskonstante Kristallwachstumsrate	
k_N	Proportionalitätskonstante Keimbildungshäufigkeit	
L	Korngröße	m
L_{50}	Kristallgröße bei 50 % Massensummenverteilung	m
L_c	Trennkorngröße	m
L_p	mittlere Produktkristallgröße	m
L_s	mittlere Impfkristallgröße	m
M	Kristallmasse	kg
M_s	Impfkristallmasse	kg
M_{sl}	Suspensionsdichte	kg/m^{-3}
m_T	suspendierte Kristallmasse	kg
\dot{m}	Massenabscheidungsrate	kg/h^{-1}
N	Anzahl	#
N_e	Leistungszahl Rührer	
n	Drehzahl	min^{-1}
n	Anzahldichte	$\#/m^{-4}$
n	Gleichmäßigkeitszahl	–
P	Leistung	kW
\dot{P}	Produktionsleistung	kg/h^{-1}
t	Zeit	s
W_s	Gewicht Saatgut	kg

xvi | Häufig verwendete Größen und Einheiten

W	Gewichtsfraction	–
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom, Umwälzmenge	m ³ /h ⁻¹
ρ	Dichte	kg/m ⁻³
σ	relative Übersättigung	–
τ	Verweilzeit	s
η	Wirkungsgrad	–
ε	spezifischer Leistungseintrag	kW/m ⁻³
ω	Rührerdrehzahl	#/s ⁻¹

I
Einführung in das Thema

1

Übersicht über die behandelten Themen

G. Hofmann

1.1

Einteilung des Grundverfahrens Kristallisation

Die Kristallisation ist ein Stofftrennungungsverfahren, das den thermischen Prozessen der Verfahrenstechnik zuzuordnen ist (vgl. Abb. 1.2). Jedoch müssen zusätzlich zum Einheitsverfahren Kristallisation Kenntnisse aus einer Vielzahl anderer Einheitsverfahren in die Anlagenplanung und den Anlagenbetrieb mit eingebracht werden. Gemäß Abbildung 1.1 kann das Grundverfahren Kristallisation nach verschiedenen Gesichtspunkten unterteilt werden.

Geht es um die Erzeugung einzelner – im allgemeinen besonders reiner – Kristalle, spricht man von der *Einkristallzuchtung*. Siliciumeinkristalle für die Solartechnik oder Galliumarsenidkristalle, deren Züchtung schon im Weltraum erprobt wurde, sind hierfür Beispiele. Werden in einem Verfahren dagegen Kristalle in großen Mengen produziert, spricht man von der *Massen-* bzw. *Kornkristallisation*. Die

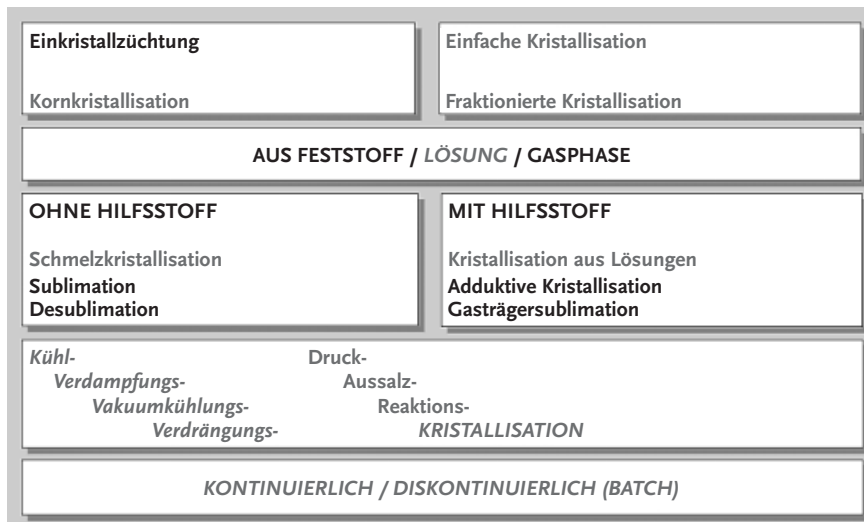


Abbildung 1.1 Einteilung des Grundverfahrens Kristallisation.

<p>Mechanische Prozesse</p> <ul style="list-style-type: none"> Mahlen Sieben Dosieren 	<p>Thermische Prozesse</p> <ul style="list-style-type: none"> Wärmeaustausch Eindampfung <i>Kristallisation</i> Destillation Trocknen Gasverdichtung Gasverflüssigung Kälteerzeugung
<p>Chemische / Biochemische Prozesse</p> <ul style="list-style-type: none"> Reaktion Synthese Fermentation 	
<p>Hydrodynamische Prozesse</p> <ul style="list-style-type: none"> Fördern Gasreinigung Endicken Filtern Zentrifugieren Mischen 	<p>Diffusionsprozesse</p> <ul style="list-style-type: none"> Trocknung Ad/Absorption Extraktion

Abbildung 1.2 Einheitsverfahren in einer Kristallisationsanlage.

Apparate und Verfahren, in denen Einkristalle bzw. Massenkristallite hergestellt werden, sind sehr unterschiedlich. Im Rahmen dieses Buches wird die *Kornkristallisation* behandelt werden.

Wird für die Trennung eines Stoffgemisches nur eine theoretische Stufe benötigt, spricht man von der *einfachen Kristallisation*. Zur Trennung eines Stoffgemisches, das Mischkristalle bildet, benötigt man mehrere theoretische Stufen und nennt das Verfahren in Analogie zur Rektifikation *fraktionierte Kristallisation*.

Die bekannteste und auch am weitesten technisch genutzte Methode ist die Kristallisation aus der flüssigen Phase. Daneben existieren aber auch technisch durchaus bedeutungsvolle Verfahren, bei denen aus fester oder aus der Dampfphase kristallisiert wird. Im Rahmen dieses Buches wird die *Kristallisation aus der flüssigen Phase* behandelt.

Verwendet man zusätzlich zu der zu gewinnenden Substanz einen weiteren Stoff, spricht man von der *Hilfsstoff-Kristallisation*. Zu dieser Methode zählt auch die am häufigsten angewandte Kornkristallisation aus Lösungen. Die *Sublimation/Desublimation* und die *Schmelzkristallisation* benötigen vom Grundsatz her keinen weiteren Stoff als die Substanz, die kristallin gewonnen werden soll. Hierbei spricht man dementsprechend von einer *hilfsstofffreien Kristallisation*.

Schmelzkristallisation und *Lösungskristallisation* werden in diesem Buch behandelt.

Schließlich unterscheidet man die Kristallisationsverfahren nach der Art der Erzeugung der für die Kristallisation erforderlichen treibenden Kraft – der *Übersättigung*. Diese kann erzeugt werden durch Kühlung, durch Verdampfung, durch Verdampfungskühlung, durch Reaktion von Stoffen, durch Anlegen eines hohen Druckes oder durch Erniedrigung der Löslichkeit des zu gewinnenden Produktes mittels Zugabe eines anderen, z. B. löslichen Stoffes (*Drawning-out, Aussalzen*).

Die Kristallisationsverfahren werden darüber hinaus nach der Art der Betriebsweise in kontinuierliche und Batch-Prozesse unterteilt. Wenngleich der kontinuierliche Betrieb mit den Attributen besser und moderner verbunden ist, insbesondere wegen des geringeren Investitions- und niedrigeren Personalaufwandes, wenn es um Anlagen mit größeren Leistungen geht, finden sich diskontinuierliche Prozesse in der Industrie in bedeutend größerer Zahl als kontinuierliche. So sind auch heute noch in den Unternehmen der Großchemie deutlich mehr diskontinuierlich geführte Kristallisationsprozesse als kontinuierliche vertreten. Die diskontinuierlichen Prozesse haben dann ihre besondere Berechtigung, wenn die Produktionsleistungen verhältnismäßig klein sind, wenn die Anlagen für die Gewinnung unterschiedlicher Produkte verwendet werden sollen (multi purpose) oder wenn die Prozess- oder Reaktionskontrolle kontinuierlich nur schwer durchgeführt werden kann. *Auch die diskontinuierliche Kristallisation wird in diesem Buch vorgestellt.*

1.2

Wirtschaftliche Bedeutung der Kristallisation

Weltweit werden jährlich viele Millionen Tonnen kristalliner Produkte hergestellt. Für eine Auswahl bekannter kristalliner Produkte sind in Tabelle 1.1 jährliche Produktionsleistungen aufgelistet. Wegen der sehr unterschiedlichen Marktwerte der einzelnen Produkte gibt die reine Aufzählung der Leistungsgrößen allerdings noch keinen vollständigen Überblick über die kommerzielle Bedeutung einzelner Produktionsverfahren. So werden anorganische Massenprodukte, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, zwar für eine Reihe von chemischen Prozessen in großen Mengen benötigt, Spezialchemikalien können aber trotz kleinerer Produktionsleistungen hinsichtlich ihrer Produktionswerte durchaus die so genannten Massenprodukte übersteigen.

Tabelle 1.1 Die wirtschaftliche Bedeutung der Kristallisation.

Produkt	Formel	für Jahr	für Gebiet	Produktion	Wert
				t/a	Mio. €
Natriumchlorid	NaCl	2001	EU	38.348.000	230,1
Zucker	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	2001	EU	15.000.000	628,5
Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	2000	Welt	6.500.000	58,5
REA-Gips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1998	BRD	5.000.000	25,0
Kaliumchlorid	KCl	1998	EU	4.150.000	45,7
Caprolactam	C ₆ H ₁₁ NO	2002	Welt	3.500.000	385,0
Zitronensäure	C ₆ H ₈ O ₄	2002	Welt	1.423.000	189,5
Silizium-Metall	Si	1999	Welt	300.000	36,4
Isomaltulose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	2002	Welt	50.000	10,0

Hiermit wird deutlich, dass die Beherrschung des Grundverfahrens Kristallisation eben nicht nur für die spektakulären, großen Produktleistungen erforderlich ist, sondern auch zur Sicherung optimaler Produktqualitäten für organische oder anorganische Kristallisate, die in kleineren Anlagen hergestellt werden.

1.3

Ziele der Kristallisationsverfahren

Das offenkundige Ziel der Kristallisation, nämlich die Gewinnung einer kristallinen Phase, die als End- oder Zwischenprodukt weiter verwendet wird, ist nur ein Teil aller denkbaren Aufgabenstellungen für Kristallisationsverfahren (Abb. 1.3).

Bei dem im Rahmen dieses Buches behandelten Beispiel (Kapitel 2), der Aufarbeitung einer komplex zusammengesetzten Lösung aus der Kali-Industrie, ist das Endziel des Verfahrens die Erzeugung einer hoch konzentrierten Magnesiumchloridlösung, in der nur noch möglichst wenige der NebenkompONENTEN aus der Kalidüngerherstellung enthalten sind. Die hierzu eingesetzten Kristallisationsverfahren dienen demnach zur Trennung eines Stoffgemisches und nicht primär zur Gewinnung eines Produktkristallisates.

Für nahezu alle Schmelzkristallisationsprozesse gilt die gleiche Zielsetzung.

Für die Aufkonzentrierung von Lösungen werden üblicherweise Eindampfprozesse oder auch Membranverfahren angewandt. Für solche Aufgabenstellungen sind aber auch Kristallisationsverfahren im Einsatz. So werden bspw. Fruchtsäfte durch Ausfrieren, d. h. durch Kristallisation des im Fruchtsaft enthaltenen Wassers aufkonzentriert.

Mit ähnlichen Technologien wird ein anderes Ziel von Kristallisationsverfahren verfolgt: die Gewinnung des reinen Lösungsmittels. Kristallisiert man bspw. aus Meerwasser das Lösungsmittel Wasser aus und trennt das Eis von der verbleibenden aufkonzentrierten Sole ab, erhält man Süßwasser bei verhältnismäßig geringem Energieaufwand im Vergleich zur einstufigen Destillation.

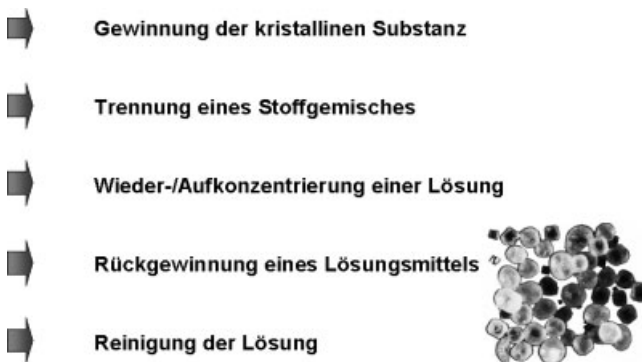


Abbildung 1.3 Ziele der Kristallisationsverfahren.

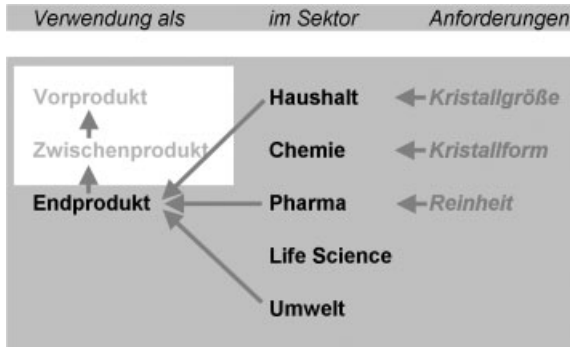


Abbildung 1.4 Anforderungen an das Kristallisat.

Schließlich kann mit einem Kristallisationsverfahren auch die Reinigung einer Lösung durchgeführt werden. Fällungsoperationen, z. B. zur Ausfällung von Schwermetallen aus Lösungen, sind Beispiele hierfür.

Kristallisationsprozesse mit all diesen unterschiedlichen Zielvorstellungen werden sowohl im Hauptproduktionskreislauf, d. h. zur Erzeugung von industriellen Produkten, wie auch im Nebenkreislauf, beispielsweise zur Aufarbeitung von Abstoßlösungen, eingesetzt.

Die Anforderungen an den Verfahrenserfolg ergeben sich angelehnt an die jeweilige Aufgabenstellung für das Kristallisationsverfahren. Im Rahmen dieses Seminars werden im Wesentlichen solche Anforderungen behandelt, die der Markt, das sind der private und der industrielle Nutzer, an das kristalline Produkt stellt (Abb. 1.4). Das Kristallisat hat in aller Regel in Hinblick auf Reinheit, Farbe, Form, Kristallgröße und Kristallgrößenverteilung sehr konkrete Anforderungen zu erfüllen. Um zu klären, wie insbesondere eine geforderte Kristallgröße oder Kristallgrößenverteilung Einfluss auf die Anlagenauslegung nimmt, sind auch die wissenschaftlichen Grundlagen zu erörtern.

1.4

Bedeutung von Gleichgewichtszuständen

Die Gleichgewichte zwischen den beteiligten festen und flüssigen Grenzen stellen die Grenzen des thermodynamisch Machbaren dar. Sie werden grafisch dargestellt in Phasendiagrammen, welche die Gleichgewichtszusammensetzung koexistierender Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen (und ggfs. Drücken) angeben. Bei der Kristallisation aus Lösungen erfolgt der Übergang von flüssiger zu fester Phase nach einem streng organisierten Plan in drei Dimensionen. Hierbei müssen Diffusionswiderstände in der Grenzfläche Lösung/Kristall und Einbauwiderstände in der festen Phase selbst überwunden werden. Die Gleichgewichtseinstellung bei der Kristallisation nimmt deshalb u. U. längere Zeit in Anspruch. In Abbildung 1.5 sind zwei Beispiele für Fest-Flüssig-Gleichgewichte wiedergegeben. Sie zeigen zwei

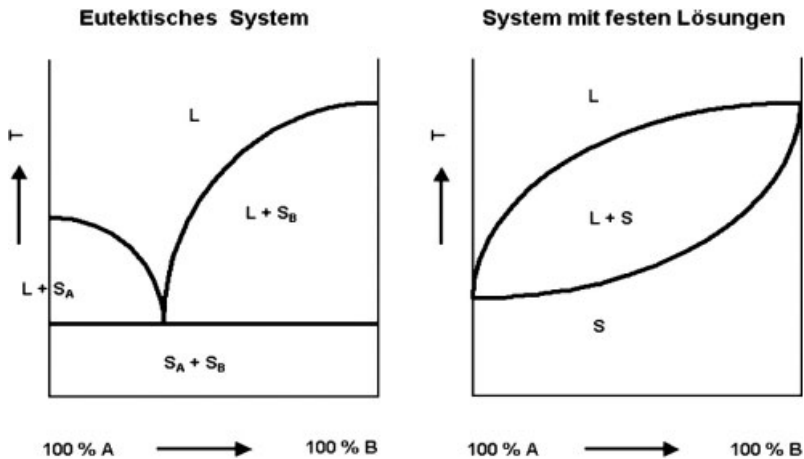


Abbildung 1.5 Bedeutung von Fest/ Flüssig-Gleichgewichten.

Möglichkeiten der Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen und der Temperatur bei konstantem Druck für binäre Systeme.

Beim eutektischen System kann prinzipiell sowohl Komponente A oder die Komponente B durch einfache Kühlung in einer theoretischen Stufe rein dargestellt werden. Die meisten großtechnisch interessanten Produkte sind prinzipiell der Gruppe der eutektischen Systeme zuzuordnen.

Das zweite Diagramm in Abbildung 1.5 zeigt ein System, in dem über den gesamten Konzentrationsbereich der Stoffe A und B „Mischkristalle“ mit jeweils anderer Zusammensetzung A und B – so genannte feste Lösungen – gebildet werden. Ein System, das diesem Gleichgewichtstyp folgt, benötigt mehrere theoretische Kristallisationsstufen, um zu den reinen Stoffen A oder B zu gelangen.

In Analogie zur Rektifikation spricht man bei der Trennung solcher Stoffsysteme durch Kristallisation von einer fraktionierten Kristallisation.

1.5

Treibende Kraft: Übersättigung

Die Kristallisation, d. h. der Übergang aus der flüssigen in die feste Phase benötigt eine treibende Kraft, d. h. das Verlassen des Gleichgewichtszustandes. Das System muss hierzu übersättigt werden, d. h. es muss ein Zustand hergestellt werden, in dem mehr Gelöstes vorhanden ist, als im Gleichgewichtszustand gelöst sein kann. Wird eine Lösung so übersättigt, versucht sie, ihren Gleichgewichtszustand wieder herzustellen durch

- Bildung neuer fester Partikel (Keimbildung),
- Anlagerung von „Übersättigungsmasse“ auf bereits vorhandenen Feststoffen (Kristallwachstum).

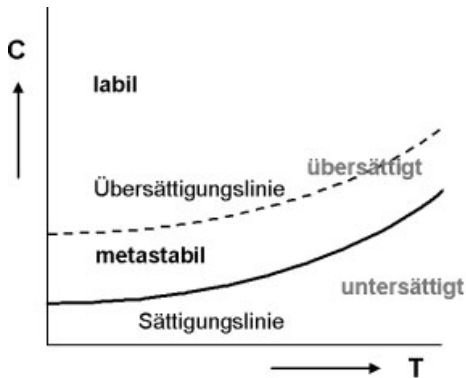


Abbildung 1.6 Der metastabile Bereich der Übersättigung.

Abbildung 1.6 zeigt die Löslichkeit einer kristallisierenden Komponente in einem Lösungsmittel als Funktion der Temperatur. Auf der Löslichkeitslinie (Sättigungslinie) bezeichnet man die Lösung als gesättigt. Bei Zuständen unterhalb dieser Löslichkeitslinie, d. h. geringerer Konzentration als es der Löslichkeitsgrenze entspricht, ist die Lösung untersättigt, bei höheren Konzentrationen übersättigt. Die übersättigte Region kann in zwei Zonen aufgeteilt werden, in eine metastabile und in eine instabile. Wird in der Lösung ein Zustand erreicht, der als instabil zu bezeichnen ist, d. h. überschreitet die tatsächlich vorhandene Konzentration an Gelöstem die so genannte Überlöslichkeitsgrenze, erfolgt die Bildung einer festen Phase spontan. Innerhalb der „metastabilen“ Zone werden bereits vorhandene Kristalle durch die anliegende Übersättigung wachsen. Bei Abwesenheit von Feststoffen kann sich jedoch die Übersättigung sehr lange Zeit in der Lösung halten, eine selbstständige Keimbildung ist in diesem Bereich per Definition eher unwahrscheinlich.

1.6

Keimbildungsmechanismen

Keimbildung ist nicht nur die spontane Bildung eines Feststoffes aus einer übersättigten Lösung. Der tatsächliche Vorgang der Geburt neuer Partikel bei der Kristallisation ist komplexer. Neue Kristalle werden aufgrund unterschiedlicher Mechanismen erzeugt (Abb. 1.7).

Die Bildung von Keimen, die lediglich durch Übersättigung erzeugt werden – aufgrund des Zusammenfügens von gelösten Wachstumseinheiten ohne Beeinflussung durch andere Komponenten – wird *primäre homogene Keimbildung* genannt.

Wird die primäre Keimbildung „katalysiert“ durch fremdes Material, z. B. durch feste Verunreinigungen in der Lösung, erfolgt durch Interaktion des Fremdstoffes mit der kristallisierenden Komponente eine Erniedrigung der Energiebarriere zur Keimbildung. Diesen Vorgang bezeichnet man als *primäre heterogene Keimbildung*.

Neben der primären gibt es die *sekundäre Keimbildung*. Diese wird hervorgerufen durch bereits in der übersättigten Lösung vorhandene Kristalle. Kollisionen zwi-

schen Kristallen oder zwischen Kristallen und den Wänden des Kristallisators oder dem Laufrad der Umwälzpumpe führen dazu, dass bspw. Partikel, die dabei sind in das Gitter bereits vorhandener, größerer Kristalle eingebaut zu werden, durch mechanische Beanspruchung vom Kristalliat wieder entfernt werden und nun einen eigenständigen wachstumsfähigen Keim bilden.

Im Bereich der Sekundärkeimbildung gibt es allerdings eine ganze Reihe weiterer Mechanismen, die für die Bildung neuer Partikeln verantwortlich sein können.

In der industriellen Kristallisation darf die primäre Keimbildung keine wesentliche Rolle spielen, da die Produktkorngrößen nur sehr fein und nur schlecht kontrollierbar sein würden. Die Auslegung industrieller Kristallisatoren ist deshalb auf eine vollständige Vermeidung der primären Keimbildung ausgerichtet. Kontrolle von Keimbildung in technischen Kristallisatoren heißt deshalb Kontrolle der Sekundärkeimbildung. Treibende Kräfte für die Sekundärkeimbildung sind Übersättigung und Eintrag an mechanischer Energie. Will man möglichst große Kristalle erzeugen, muss die Anzahl der Keime gering gehalten werden, auf welcher im Verlaufe des Kristallisationsprozesses die Kristallmasse aufwachsen soll. Dazu

- darf die Übersättigung nicht zu hoch sein,
- muss der Energieeintrag in den Kristallisator, bspw. zur Suspendierung, begrenzt werden.

Neben den von der Übersättigung abhängigen Keimbildungsmechanismen kann es in Kristallisatoren durch Abrieb oder Bruch bereits vorhandener Kristalle zusätzlich zu einer rein mechanischen Partikelvermehrung kommen.

Verantwortlich für diesen Mechanismus ist ausschließlich die Hydrodynamik in einem Kristallisator. Ist ein Kristallisationssystem hydrodynamisch so ausgelegt, dass bereits die sekundäre Keimbildung kontrolliert minimiert ist, nimmt die rein mechanische Partikelvermehrung kaum noch Einfluss auf das Produktionsergebnis.

1.7

Kristallwachstum

Der Keimbildung folgt im Kristallisationsprozess das Wachstum der vorher gebildeten Keime. Kristallwachstum ist ein relativ langsamer Prozess: Die auf die Keime aufzubauende Masse muss zunächst aus der Lösung an die Kristalloberfläche herantransportiert, und an der Kristalloberfläche muss für den Einbau dieser Masse in das Kristallgitter eine geeignete Stelle gefunden werden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit vieler Substanzen liegt in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-9} m s⁻¹. Sie nimmt zu mit wachsender Übersättigung.

Zwingt man die Kristalle jedoch durch Anlegen einer hohen Übersättigung zu schnellem Wachstum, resultiert häufig ein nicht spezifikationsgerechtes Kristalliat. Außerdem entstehen bei hohen Übersättigungen häufig unerwünschte Kristallformen, wie Nadeln und Dendriten, die sich vergleichsweise schlecht aus der Suspension abtrennen lassen.