

7 Kristallisation

Kristallisieren ist das Überführen eines Stoffes oder mehrerer Stoffe aus dem amorph-festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand in den kristallinen Zustand. Bedeutung hat die Kristallisation vor allem als thermisches Trennverfahren zur Konzentrierung oder Reindarstellung von Stoffen aus Lösungen, Schmelzen oder aus der Gasphase.

7.1 Grundlagen und Gleichgewichte

Eine Phase, z. B. eine Lösung, muss übersättigt werden, damit Kristalle entstehen oder vorhandene Kristalle wachsen können. Die Übersättigung lässt sich z. B. durch Abkühlen der Lösung oder durch Verdampfen von Lösungsmitteln erreichen. Man spricht dann von Kühlungs- respektive Verdampfungskristallisation. Bei der Vakuumkristallisation wird der Vorgang der Entspannungsverdampfung benützt, um eine Übersättigung zu erzielen. Abkühlen und Verdampfen überlagern sich.

Manchmal wird einer Lösung ein dritter Stoff, ein sogenanntes Verdrängungsmittel, zugegeben, welches die Löslichkeit des gelösten Stoffes vermindert und somit zu einer Übersättigung führt. Man spricht von Verdrängungskristallisation. So lassen sich die Löslichkeiten vieler wässriger Lösungen anorganischer Salze durch die Zugabe von organischen Lösungsmitteln (z. B. Aceton, Methanol) vermindern. Bei der Reaktionskristallisation reagieren zwei oder mehr Reaktanden miteinander zu einem Produkt, welches dann übersättigt vorliegt und deshalb auskristallisiert. So führen Reaktionen zwischen einer Säure und einer Lauge zum Ausfall eines festen Salzes. Man spricht von Fällungskristallisation. Allerdings ist anzumerken, dass dieser Begriff weder eindeutig definiert noch einheitlich benutzt wird.

Obwohl es keine strenge und allgemein gültige Grenze zwischen einer „Lösung“ und einer „Schmelze“ gibt, ist es üblich und auch zweckmäßig, zwischen der Kristallisation aus der Lösung und der Schmelzkristallisation zu unterscheiden. Kristallisiert nur der häufig in niedriger Konzentration vorliegende gelöste Stoff aus, spricht man von Kristallisation aus der Lösung. Wenn jedoch beide Komponenten (bei einem Mehrkomponenten-System alle Komponenten) von der flüssigen in die feste Phase übergehen, hat sich dafür der Begriff Schmelzkristallisation eingebür-

gert. Während die Kinetik bei der Lösungskristallisation häufig durch den Stofftransport bestimmt wird, ist bei der Schmelzkristallisation in vielen Fällen der Wärmetransport die limitierende Größe.

Manchmal besteht der Wunsch, den oder die gelösten Stoffe in einer Lösung dadurch aufzukonzentrieren, dass das Lösungsmittel ausgefroren, also kristallisiert wird (und nicht wie bei der Lösungskristallisation der gelöste Stoff). Dann spricht man von Ausfrieren oder Gefrierkristallisation oder auch von Gefrierkonzentration.

Ist ein Kristallinat mit einer bestimmten Korngrößenverteilung, Kornform und Reinheit erwünscht, sind die lokale und mittlere Übersättigung sowie die Verteilung und die Verweilzeit des Feststoffes in der übersättigten Lösung zu steuern. Dies lässt sich u. a. über die Strömungsführung und die Verweilzeit erreichen. Im Allgemeinen haben die Kristalle eine größere Dichte als die Lösung. Deshalb ist eine Aufwärtsströmung im Kristallisator erforderlich, um die Kristalle in Schwebelage zu halten. Diese Strömung lässt sich durch ein Umwälzorgan im Kristallisator oder eine externe Umwälzung durch eine Pumpe erreichen. Es wird später gezeigt, dass u. a. die Strömungsmechanik die Korngröße von Kristallen beeinflusst (Literatur siehe Anhang zu diesem Kapitel).

7.1.1 Grundlagen

Zunächst wird erörtert, was Kristalle von amorphen Feststoffen unterscheidet. Angaben zum Phasengleichgewicht von Fest/flüssig-Systemen, Löslichkeits- und Schmelzdiagramme wurden in Kap. 1 vorgestellt.

Kristalle sind Festkörper mit dreidimensional-periodischer Anordnung von Elementarbausteinen (Atome, Ionen, Moleküle) in Raumgittern. Durch seine hochgeordnete Struktur unterscheidet sich der Kristall vom amorphen Körper. Der geordnete Aufbau kommt durch unterschiedliche Bindungskräfte zustande, s. Tabelle 7.1-1. Dort sind für verschiedene Kristallarten typische Eigenschaften sowie einige Stoffe als Beispiel angegeben

Das Kristallgitter des Idealkristalls ist vollkommen regelmäßig aus Elementarzellen aufgebaut, an deren Ecken oder auch an deren Flächen und Raumzentren Gitterbausteine angeordnet sind. Die Elementarzelle legt ein Koordinatensystem mit den Achsen x , y , und z sowie den Winkeln α , β , und γ fest. Kristalle verschiedener Stoffe unterscheiden sich in den Elementarabmessungen a , b und c und durch die Größe der Winkel. Abb. 7.1-1 zeigt eine derartige Elementarzelle. Je nach der räumlichen periodischen Anordnung der Bausteine unterscheidet man sieben verschiedene Kristallsysteme, s. Tabelle 7.1-2.

Tabelle 7.1-1: Kristallarten.

Kristallart	Bausteine	Gitterkräfte	Eigenschaften	Beispiele (Bindungsenergie in kJ/mol)
Metallgitter	Atomrumpf mit freien Außenelektronen	metallische Bindung	schwerflüchtig, hohe elektrische und Wärmeleitfähigkeit	Fe (400) Na (110) Messing
Ionengitter	Ionen	Ionenbindung (Coulombsche Kräfte)	schwerflüchtig, Nichtleiter, leitfähig in der Schmelze; meist löslich	NaCl (750) LiF (1000) CaO (3440)
Atomgitter	Atome	Atombindung = Valenzbindung (gemeinsame Elektronenpaare)	schwerflüchtig, Nichtleiter, unlöslich, große Härte	Diamant (710) SiC (1190) Si, BN
Molekülgitter	Moleküle	Van der Waalsche Kräfte (induzierte Dipole) feste Dipole (z. B. Wasserstoffbrücken)	leichtflüchtig, Nichtleiter	CH ₄ (10) J ₂ , SiCl ₄

Tabelle 7.1-2: Kristallsysteme.

Kristallsystem	Elementarlängen	Achsenwinkel
1) triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2) monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3) (ortho)rhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4) tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5) hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
6) trigonal-rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
7) kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Die äußere Form des gleichmäßig ausgebildeten Kristalls ist durch den Gittertyp noch nicht vollständig festgelegt. Es sind Angaben über die Begrenzungsflächen nötig, die i. d. R. Netzebenen mit einer hohen Belegungsdichte an Elementarbausteinen darstellen. Auch bei der Ausbildung der gleichen Begrenzungsflächen können die Wachstumsbedingungen den äußeren Gesamteindruck oder Habitus von Kristallen des gleichen Stoffes unterschiedlich prägen. Man spricht von prismatischem, nadeligem, dendritischem, tafligem oder –bei gleichmäßigem Wachsen in alle Raumrichtungen– von isometrischem Habitus.

Durch geeignete Wahl von Temperatur, Übersättigung, Art des Lösungsmittels und Zusatzstoffen ist es häufig möglich, unerwünschten Kristallhabitus zu vermeiden

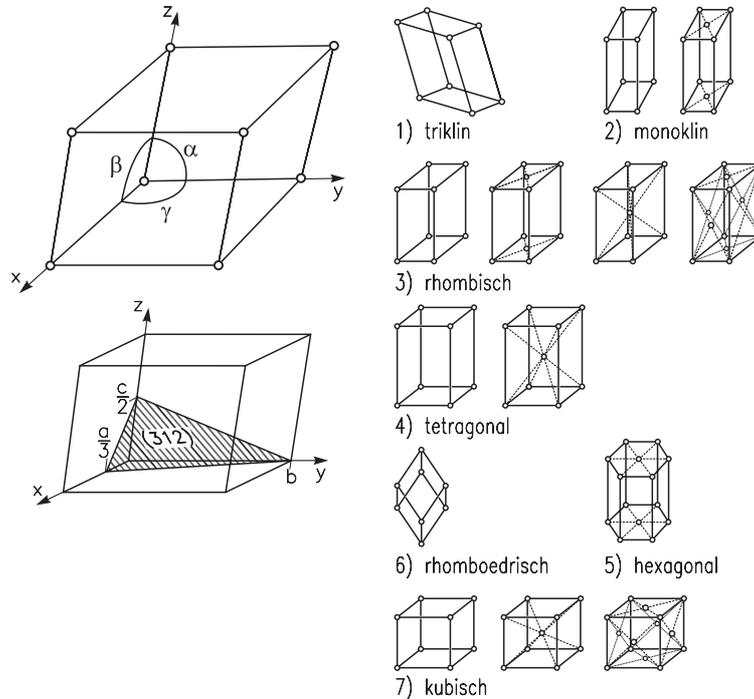


Abb. 7.1-1: Elementarzelle (links oben); Verschiedene Kristallsysteme (rechts); Erläuterung der Millerschen Indizes (links unten).

und Kristalle zu erhalten, von denen die anhaftende Mutterlösung sich gut trennen lässt und die gut schütt-, dosier- und verpackbar sind. Die Lage einer Netzebene wird im Allgemeinen durch das kleinste ganzzahlige Verhältnis $h:k:l$ der Kehrwerte ihrer Achsenabschnitte festgelegt, s. Abb. 7.1-1. Die Größen h , k und l sind die sog. Millerschen Indizes, für die die Schreibweise (hkl) üblich ist. Falls eine Substanz unter verschiedenen Wachstumsbedingungen andere Flächenkombinationen ausbildet –z. B. Kuben oder Oktaeder– bezeichnet man die unterschiedlichen Kristallformen als Trachten.

Realkristalle enthalten i. Allg. Inhomogenitäten (Einschlüsse von Gas, Flüssigkeiten oder festen Fremdstoffen) und Gitterfehler (Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen und Verwerfungen). Von den Idealformen weichen sie auch dadurch ab, dass sich die Ecken und Kanten durch mechanische Beanspruchung im Kristallisationsator abschleifen. Oft sind die Oberflächen durch Reste der Mutterlösung, die beim Trocknen auskristallisieren kann, verunreinigt.

Wie später gezeigt wird, entscheidet bei größeren Realkristallen deren Abriebsverhalten die Produktqualität, z. B. die Korngrößenverteilung und die Kornform. Das

Abriebsverhalten hängt von folgenden physikalischen Eigenschaften der Kristalle ab:

- Elastizitätsmodul E und Gleitmodul μ ,
- Härte H_v und von der
- Risszähigkeit (Γ/K').

Der Elastizitätsmodul und der Gleitmodul sind über die Poissonzahl ν_c ($\nu_c \approx 1/3$) miteinander verknüpft:

$$\nu_c = \frac{E}{2 \cdot \mu} - 1. \quad (7.1-1)$$

Es genügt also in erster Näherung, einen der beiden Module experimentell zu bestimmen. Die Risszähigkeit (Γ/K') lässt sich aus der Gleichung von (Orowan 1949) abschätzen:

$$\left(\frac{\Gamma}{K'}\right) \approx 1,7 \cdot E \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \tilde{c}_c \cdot N_A}\right)^{1/3}. \quad (7.1-2)$$

Hierin ist n die Zahl der Atome im Molekül. In der Tabelle 7.1-3 sind Richtwerte der Größen E , μ und (Γ/K') für anorganische wie auch organische Kristalle angegeben.

Tabelle 7.1-3: Charakteristische Festigkeitskennwerte von Kristallen.

Elastizitätsmodul E	10^{10} bis $5 \cdot 10^{10}$ [N/m ²] oder [J/m ³]
Gleitmodul μ	10^9 bis 10^{10} [N/m ²] oder [J/m ³]
Risszähigkeit (Γ/K')	2 bis 20 [J/m ²]

7.1.2 Gleichgewichte

Wichtige Grundlagen der Lösungsgleichgewichte wurden bereits in Kap. 1 vorgestellt. Deshalb soll hier nur kurz erörtert werden, wie sich Fest/flüssig-Gleichgewichte experimentell ermitteln lassen. Es ist naheliegend, den Sättigungszustand einer Lösung mit Bodenkörper abzuwarten und dann die Konzentration und die Temperatur zu messen. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass bei mehrkomponentigen Bodenkörpern mit Begleitkomponenten oder Verunreinigungen die sich einstellende Konzentration der nicht kristallisierenden Begleitkomponenten von der

Menge an eingewogenem Bodenkörper abhängt. In diesem Fall kann die eingesetzte Menge an Bodenkörper das Ergebnis beeinflussen. Hinzu kommt, dass Konzentrationen schwer messbar sind. Bei binären Systemen lassen sich Konzentrationen am besten durch Messen der Lösungsdichte bestimmen. Im Fall von Mehrkomponenten-Gleichgewichten ist es zweckmäßig, die Massen der einzelnen Komponenten genau zu wägen und aus ihnen eine untersättigte Lösung herzustellen. Dann wird durch Temperaturänderungen (Heizen oder Kühlen) oder Änderungen der Komponente „Lösungsmittel“ (Verdunsten/Verdampfen/Zugabe) die Löslichkeitskurve in die eine und in die andere Richtung durchschritten. Wenn beim zyklischen Überschreiten und Unterschreiten der Löslichkeitskurve der Bodenkörper kaum wächst oder sich auflöst, liegt Gleichgewicht vor. Die kleinen Temperaturschritte und die kleinen Änderungen der Komponente „Lösungsmittel“ sind hierbei genau einzustellen. Es ist immer ratsam, sich dem Gleichgewicht von zwei Seiten zu nähern, um sicherzustellen, dass ein Punkt der Löslichkeitskurve gemessen wurde. Diese Annäherung sollte einerseits langsam, andererseits mehrmals mit unterschiedlicher Temperatur-Geschwindigkeit durchgeführt werden. Wenn sich dann immer das gleiche Ergebnis einstellt, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass das Gleichgewicht ermittelt wurde. Es soll noch erwähnt werden, dass sich die unbekannte Beladung einer Lösung dadurch bestimmen lässt, dass zunächst das ganze Lösungsmittel verdampft und dann das Kondensat des Dampfes gewogen und schließlich die Masse des trockenen Kristallisates ebenfalls durch Wiegen ermittelt wird.

Die experimentelle Bestimmung von Gleichgewichten wird erheblich schwieriger, wenn es sich um polymorphe und pseudo-polymorphe Mehrkomponentensysteme handelt. Hierzu zählen u. a. Hydrate, Solvate und Razemate. Häufig stellt sich das Gleichgewicht erst nach sehr langer Zeit ein. Denn nach der Aufprägung einer Übersättigung bilden sich zunächst amorphe Stoffe oder instabile Modifikationen. Dies kann vor allem dann auftreten, wenn die Übersättigung groß ist. Messungen der Konzentrationen in der fluiden und insbesondere in der festen Phase sind häufig schwierig. Da Phasenwandlungen im Feststoff häufig mit latenten Wärmen verbunden sind, bieten sich die Differential-Thermoanalyse (DTA) oder die Differential Scanning Calorimetry (DSC) als Hilfsmittel an.

7.2 Kristallisationsverfahren und -apparate

Es ist üblich, bei der Kristallisation aus Lösungen je nach Art und Weise der Übersättigungseinstellung zwischen

- Kühlungskristallisation

- Verdampfungskristallisation
- Verdrängungskristallisation
- Reaktionskristallisation

zu unterscheiden. Die sog. Vakuumkristallisation ist eine Überlagerung von Kühlungs- und Verdampfungskristallisation. Manchmal führen auch Temperaturerhöhungen zur Übersättigung von Lösungen. Die Grenzen zwischen Verdrängungs- und Reaktionskristallisation können fließend sein, je nachdem, ob und in welchem Maße ein der Lösung zugegebener dritter Stoff mit einer oder mehreren Komponenten in der Lösung chemisch reagiert. So kann es zum Auskristallisieren kommen, wenn beim sog. Aussalzen einer organischen Lösung ein starker Elektrolyt zugegeben wird. Der Begriff „Fällungskristallisation“ wird in der Literatur verwendet, wenn es sich um eine sehr schnelle, oft schlecht kontrollierbare Kristallisation handelt, bei welcher eine große Zahl von Kristallkeimen entsteht.

7.2.1 Kühlungskristallisation

Das Verfahren der Kühlungskristallisation bietet sich immer dann an, wenn die Löslichkeit des auszukristallisierenden Stoffes stark mit der Temperatur ansteigt, siehe Abb. 7.2-1 und Abb. 7.2-2. Typische Beispiele hierfür sind wässrige Lösungen von Kalium-, Natrium-, und Ammoniumnitrat sowie Kupfersulfat. Die heiße, untersättigte Lösung wird in den Kristallisator eingespeist und dann entweder über einen äußeren Doppelmantel oder einen innen angeordneten Kühler gekühlt. Beim kontinuierlichen Betrieb des Apparates wird eine optimale Übersättigung Δc angestrebt, welche einerseits eine möglichst große Wachstumsgeschwindigkeit bewirkt, andererseits aber die Rate der Keimbildung noch so niedrig hält, dass sich ein ausreichend grobes Kristallisat ergibt. In kleinen Produktionsanlagen werden

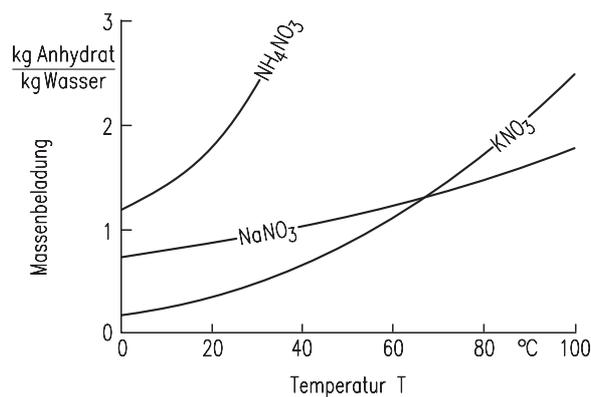


Abb. 7.2-1: Löslichkeit anorganischer Systeme; steile Löslichkeitskurven.

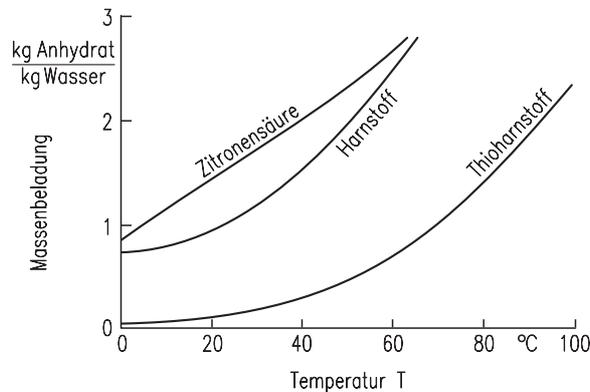


Abb. 7.2-2: Löslichkeit organischer Systeme; steile Löslichkeitskurven.

Kristallisatoren meistens absatzweise betrieben. Eine einfache Betriebsweise besteht dann darin, die Lösung mit einer konstanten Kühlrate abzukühlen, doch ist dies deshalb nicht optimal, weil zu Beginn der Abkühlung entweder keine oder nach dem Impfen nur die kleine Impfgutoberfläche zur Verfügung steht, so dass sich hohe Übersättigungen mit anschließender starker Keimbildung ergeben. Am Ende der Abkühlung besitzt das Kristallinat zwar eine große Oberfläche, wächst aber angesichts kleiner Übersättigungen nur noch sehr langsam. Vorteilhaft ist es deshalb, die Abkühlrate so einzustellen, dass die Übersättigung während der Abkühlzeit angenähert konstant bleibt. Wenn der Kristallisorinhalt gut durchmischt ist und die Wärme räumlich gesehen gleichmäßig entzogen wird, herrscht dann überall angenähert die gleiche, im Hinblick auf die Korngrößenverteilung optimale Übersättigung.

7.2.2 Verdampfungskristallisation

Die Verdampfungskristallisation ist dann vorteilhaft, wenn die Löslichkeit nur wenig mit der Temperatur ansteigt oder nahezu konstant ist oder sogar abfällt, siehe Abb. 7.2-3. Typische Stoffsysteme hierfür sind wässrige Lösungen von Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und Kaliumsulfat sowie methanolische Lösungen von Dimethylterephthalat. Die untersättigte Lösung wird in den Kristallisor eingespeist und darin auf die Siedetemperatur der Lösung erwärmt, so dass das Lösungsmittel verdampft. Da die Siedetemperatur der Lösung eine Funktion des Druckes ist, läuft der Siedevorgang vorzugsweise an der Flüssigkeitsoberfläche ab. Dies kann dort zu hohen Übersättigungen führen. Bei kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren hängt die sich im Mittel einstellende Übersättigung von der Verdampfungsrate ab. Wird der Apparat absatzweise betrieben, gelten weiterhin die glei-

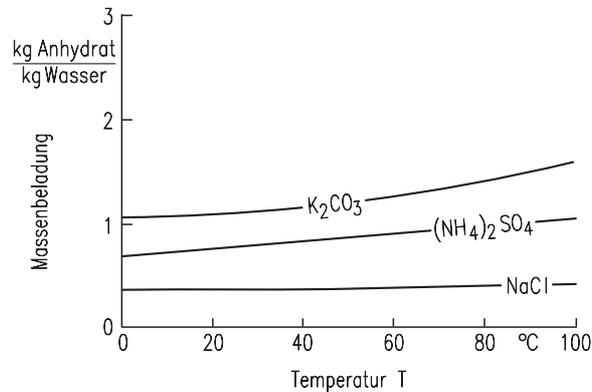


Abb. 7.2-3: Löslichkeit anorganischer Systeme; flache Löslichkeitskurven.

chen Aussagen wie bei der Kühlungskristallisation. Bei einer konstanten Verdampfungsrate ergeben sich zu Beginn der Betriebszeit ungünstig große und am Ende unwirtschaftlich kleine Übersättigungen. Auch hier ist es vorteilhaft, die Verdampfungsrate abhängig von der Zeit so einzustellen, dass die Übersättigung angenähert konstant bleibt und den im Hinblick auf die Korngrößenverteilung optimalen Wert besitzt.

7.2.3 Vakuumkristallisation

Bei der Vakuumkristallisation wird die Lösung durch Druck- und Temperaturabsenkungen gleichzeitig verdampft und gekühlt. Das Vakuum wird beispielsweise durch Dampfstrahler erzeugt und aufrecht erhalten, siehe Kap. 6. Weil der Lösung Verdampfungsenthalpie entzogen wird, kühlt sie sich dabei ab. Daher ist es in vielen Fällen möglich, auf verkrustungsanfällige Kühlflächen zu verzichten. Allerdings reißt der an der Flüssigkeitsoberfläche austretende Dampf stark übersättigte Tröpfchen mit, welche an die Wand spritzen, nachverdampfen, dort zu heterogener Keimbildung und schließlich zum Verkrusten führen. Als Gegenmaßnahme empfiehlt sich das Spülen der Apparatewand mit Lösungsmitteln, Kondensat oder untersättigter Lösung. Außerdem hält sich das Mitreißen von Tröpfchen in Grenzen, wenn ein von Gas-Flüssigkeitskolonnen bekannter F-Faktor nicht überschritten wird ($F \equiv u_G \cdot \rho_G^{1/2} \cdot [\text{Pa}^{1/2}]$ mit u_G als der Dampferrohrgeschwindigkeit) s. Kap. 4. Da bei einigen Lösungen absolute Drücke von maximal einigen hundert Pascal erforderlich sind, ist es notwendig, die Flansche des Kristallisators entsprechend auszuführen, z. B. mit Nut-und-Feder oder O-Ring.

7.2.4 Verdrängungs- und Reaktionskristallisation

Die Verdrängungskristallisation anorganischer Salze aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von organischen Stoffen bietet gegenüber anderen Verfahren bisweilen den Vorteil eines geringeren Energieverbrauchs, weil die Verdampfungsenthalpie vieler Verdrängungsmittel erheblich kleiner ist als die von Wasser. Allerdings konkurrieren solche Verfahren mit der mehrstufigen Verdampfungskristallisation oder Verfahren mit einer Brüdenverdichtung oder mit der Kombination solcher Prozesse, die allesamt eine Energieeinsparung bei der Kristallisation ermöglichen, vgl. Kap. 6. Die Verdrängungskristallisation von Natriumsulfat und Kalialaun aus wässrigen Lösungen durch Methanol und von Ammoniumalaun mit Hilfe von Äthanol wurde bereits wissenschaftlich untersucht (Fleischmann und Mersmann, 1984; Wirges, 1986; Liszi und Liszi, 1990). Ähnlich wie bei der Kühlungs- und

Tabelle 7.2-1: Beispiele für Reaktionskristallisationen.

Homogene Reaktion	
$\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightleftharpoons \text{BaSO}_4\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\rightleftharpoons \text{BaSO}_4\downarrow + 2 \text{NaCl}$
$\text{AgNO}_3 + \text{KCl}$	$\rightleftharpoons \text{AgCl}\downarrow + \text{KNO}_3$
$\text{NaClO}_4 + \text{KCl}$	$\rightleftharpoons \text{KClO}_4\downarrow + \text{NaCl}$
$\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	$\xrightleftharpoons{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{TiO}_2\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\rightleftharpoons \text{MgC}_2\text{O}_4\downarrow + 2 \text{NaCl}$
$\text{Ba(NO}_3)_2 + 2 \text{NH}_4\text{F}$	$\rightleftharpoons \text{BaF}_2\downarrow + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3$
$\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}\downarrow$
Heterogene Reaktion	
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HF}(\text{g})$	$\rightleftharpoons \text{CaF}_2\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons 2 \text{KHCO}_3\downarrow$
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2$	$\rightleftharpoons \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Verdampfungskristallisation hängt auch hier die mittlere Korngröße u. a. von der Übersättigung ab.

Bei der homogenen Reaktionskristallisation reagieren ein oder mehrere Reaktanden mit einer oder mehreren Komponenten in einer flüssigen Phase. In Tabelle 7.2-1 sind einige Beispiele angegeben. Im Falle einer heterogenen Reaktion wird häufig ein Reaktand gasförmig zugeführt. Verfahrenstechnische Aspekte bei der Reaktionskristallisation wie Makro- und Mikromischen sowie Art und Ort der Zugabe der Reaktanden werden später diskutiert.

7.2.5 Kristallisationsapparate

Die Auswahl und Auslegung von Kristallisationsapparaten hängt u. a. von den Eigenschaften der beteiligten Phasen und der zum Mischen und Suspendieren erforderlichen Strömung ab.

Grundsätzlich kann hinsichtlich der Kristallisationsapparate zwischen Lösungskristallisation und Kristallisation aus der Schmelze unterschieden werden. Die Verfahrensprinzipien der Schmelzkristallisation lassen sich wiederum in zwei Gruppen unterteilen:

- Verfahren, bei denen meistens diskontinuierlich aus einer Schmelze an gekühlten Oberflächen zusammenhängende Kristallschichten abgeschieden werden, so dass die Restschmelze hiervon ohne weitere Trennoperation separiert werden kann.
- Verfahren, bei denen meistens kontinuierlich die gesamte Schmelze durch Abkühlen in eine Kristallsuspension überführt wird, die in einem weiteren Verfahrensschritt, oft durch eine mechanische Flüssigkeitsabtrennung, in Feststoff und Restschmelze getrennt wird.

Das vollständige Erstarren einer Schmelze, die sog. Solidifikation, soll hier nur erwähnt werden.

7.2.5.1 Kristallisation aus Lösungen

Wenn in einem Kristallisator Kristalle aus der Lösung kristallisiert werden, muss die Suspension vermischt und das Absetzen der Kristalle verhindert werden. Bezüglich der Umwälzung ist grundsätzlich zu unterscheiden, ob die ganze Suspension einschließlich grober Kristalle durch ein Umwälzorgan (Rührer, Axial- oder Radialpumpe) umgewälzt wird oder nur ein Teilstrom mit kleinen Kristallen unter ungefähr 100 μm . Im ersten Fall kommt es nämlich in der Regel zu mehr oder weniger starkem Abrieb insbesondere großer Kristalle. Da Abriebsteilchen als

effektive sekundäre Kristallkeime wirken können, wird die Korngrößenverteilung eines technischen kristallinen Produktes und damit auch die mittlere Korngröße häufig von den Abriebsvorgängen mitbestimmt. Von den in Abb. 7.2-4 dargestellten typischen industriellen Kristallisatoren (Wöhlk und Hofmann 1984) zeichnet sich der Fließbettkristallisor dadurch aus, dass ein Suspensionsstrom mit nur kleinen Kristallen z. B. unter $100\ \mu\text{m}$ über das Umwälzorgan (Pumpe) geleitet wird. Deshalb liefern Fließbettkristallisatoren in der Regel gröbere Kristalle als Rührwerks- und Forced Circulation (FC)-Apparate. FC- und Fließbettkristallisatoren bieten gegenüber Rührwerken den Vorteil, dass bei ihnen wegen der externen Wärmeaustauscher das Verhältnis aus Wärmeaustauschfläche zu Kristallisorvolumen bei der Maßstabsvergrößerung beibehalten werden kann.

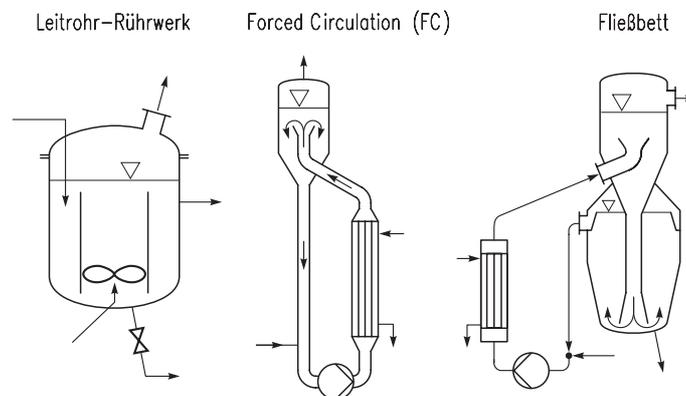


Abb. 7.2-4: Typische industrielle Kristallisatoren.

In den Abb. 7.2-5 und 7.2-6 (links) wird diese Aussage für Fließbettkristallisatoren erläutert. Es handelt sich dabei um klassierende Kristallisatoren mit äußerer Lösungsumwälzung, bei denen eine räumliche Trennung von Übersättigung und Wachstum angestrebt wird. In einer möglichst kristallfreien Zone wird die Lösung übersättigt, während in der Wachstumszone die Übersättigung an das Kristallinat abgegeben wird. Die Wachstumszone ist so ausgelegt, dass sich durch die Aufwärtsströmung ein Fließbett einstellt. Die Kristalle halten sich je nach ihrer Größe in bestimmten Schichten auf.

Abb. 7.2-5 zeigt einen Fließbett-Kühlungskristallisor mit externem Wärmetauscher. Hierin sind trotz der nur geringen zulässigen Temperaturdifferenzen –meist unter $2\ \text{K}$ – zwischen umgewälzter Lösung und Kühlmittel hohe Wärmestromdichten erreichbar. Ein geringer Strom an warmer, konzentrierter Zulauflösung wird direkt in den viel größeren Zirkulationsstrom vor dem Wärmetauscher zugesetzt. Die im Wärmeaustauscher übersättigte Lösung tritt am Kristallisorboden in den

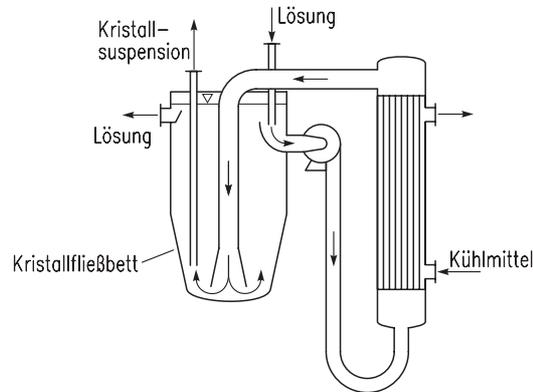


Abb. 7.2-5: Fließbett-Kühlungskristallisator mit Umwälzpumpe und außen liegendem Kühler.

Kristallisationsraum ein und suspendiert das Kristallisat. Durch Erweiterung des Strömungsquerschnittes tritt eine Klassierung des Feststoffes ein. Die wachsenden Kristalle sinken entsprechend ihrer steigenden Sedimentationsgeschwindigkeiten in immer tiefere Schichten, bis sie schließlich in den Produktabzug gelangen.

Die Abb. 7.2-6 (links) zeigt diesen Kristallisatortyp als Verdampfungskristallisator. Verdampfungs- und Kristallisationsteil sind direkt zusammengebaut. Das Kristallisationsgefäß ist über die Zirkulationspumpe mit dem Wärmetauscher verbunden, und die Frischlösung wird in den Umwälzstrom eingespeist.

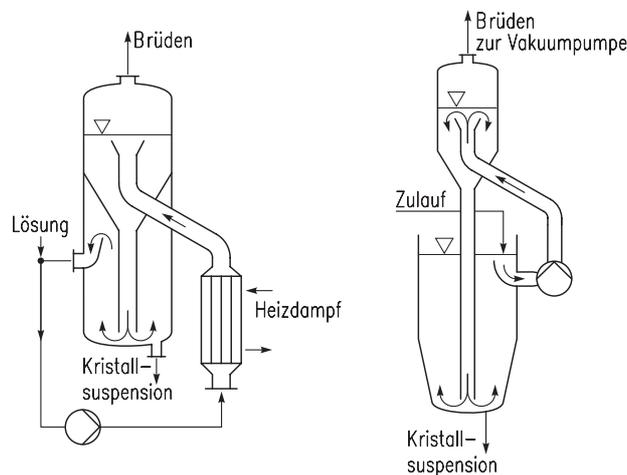


Abb. 7.2-6: Verdampfungskristallisator mit außen liegendem Heizregister (links) und Vakuumkristallisator mit getrenntem Kristallisations- und Ausdampfungsraum (rechts).

Beim Vakuumkristallisator nach Abb. 7.2-6 (rechts) fehlt der Wärmetauscher im Kristallisationsstrom. In diesem Bild ist die offene Bauweise dargestellt, bei welcher der Kristallisationsteil unter Umgebungsdruck steht. Der Druckunterschied zum Vakuumteil wird durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeit kompensiert.

Die Abb. 7.2-7 (links) zeigt einen Vakuumkristallisator mit Aufströmung im Leitrohr und Stromstörern. Mit solchen Kristallisatorotypen lässt sich das für die Erzeugung groben Kristallisats nötige Wachstum verwirklichen. Anstelle einer Zirkulationspumpe wie in den Abb. 7.2-5 und Abb. 7.2-6 ist im unteren Teil des Leitrohres ein Umwälzorgan eingebaut. Die Haltebleche des Leitrohres dienen als Stromstörer. Frischlösung wird direkt in das Leitrohr eingespeist. Das Kristallisat gelangt in die Nähe der Ausdampffläche, wo die Spitzen der Übersättigung auftreten. Feingut kann durch einen Überlauf im Ringraum abgezogen und aufgelöst werden (Feinkornauflösung). Durch ein Klassierrohr am unteren Ende des Kristallisators wird Grobgut einer engen Korngrößenverteilung abgetrennt.

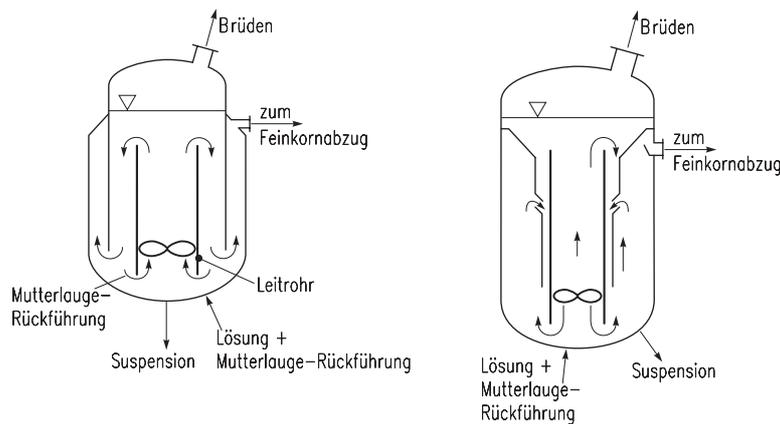


Abb. 7.2-7: Kontinuierlich betriebene Leitrohr-Kristallisatoren mit Feinkornauflösung; links: Draft-Tube-Baffled (DTB); rechts: Wirbelkristallisator Typ Messo.

Im Wirbelkristallisator nach Abb. 7.2-7 (rechts) mit zwei konzentrischen Rohren, einem unteren Leitrohr mit Umwälzorgan und einem äußeren Ejektorrohr und umlaufenden Spalt treten zwei Suspensionskreisläufe auf. Im inneren Kreislauf mit schneller Aufströmung im inneren Leitrohr und hoher Übersättigung an der Ausdampffläche liegt vorwiegend feines Gut vor. Durch die im Ringraum abströmende Lösung wird über den Ejektor ein äußerer Kreislauf mit Klassierzone im unteren Mantelraum hervorgerufen. In diesem äußeren Mantelraum bildet sich ein klassierendes Fließbett aus, in dem vorzugsweise gröbere Kristalle vorliegen; feinere

Kristalle werden ausgetragen und über den Ejektorspalt in den inneren Kreislauf eingezogen. Durch einen Lösungsüberlauf oberhalb der Klassierzone kann der Kristallgehalt beeinflusst werden. Frischlösung wird direkt in das Leitrohr gespeist. Das Produkt wird aus der Klassierzone abgezogen. Die Arbeitsweise des Kristallisators ist durch eine Vielzahl von Steuerungsmöglichkeiten (z. B. Rührerdrehzahl, Lösungsüberlauf, Ejektoreinstellung) sehr variabel.

Die Abb. 7.2-8 zeigt einen liegenden, mehrstufigen Kristallisator, der für die Vakuumkühlungskristallisation geeignet ist. Durch mehrere Zwischenwände sind die Dampf Räume voneinander getrennt; die Lösungsräume sind so miteinander verbunden, dass die Suspension von Stufe zu Stufe fließt. Die Frischlösung wird in die erste Stufe eingespeist und in Folge des von Stufe zu Stufe sinkenden Druckes ständig weiter abgekühlt. Das Produkt wird in der letzten Stufe abgezogen, die beim niedrigsten Druck arbeitet. Dampfstrahler halten die verschiedenen Unterdrücke aufrecht. In vielen Fällen wird in den einzelnen Stufen eine Flüssigkeitsbewegung durch Einperlen von Gas (Luft) erzeugt.

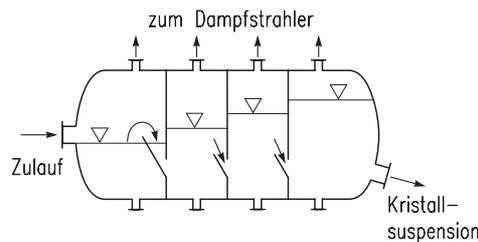


Abb. 7.2-8: Liegender 4-stufiger Vakuumkristallisator.

7.2.5.2 Kristallisation aus Schmelzen

Wie bereits erwähnt, s. Abschnitt 7.1.2, ist der Begriff *Schmelz* nur unzulänglich von dem Begriff *Lösung* abzugrenzen. Als Schmelze werden im allgemeinen Sprachgebrauch die flüssigen Phasen im Randbereich von Phasendiagrammen bezeichnet. Als Lösung werden diejenigen flüssigen Gemische bezeichnet, in denen neben den auszukristallisierenden Komponenten eine oder mehrere weitere Komponenten in nennenswerten Anteilen vorliegen. Aus prozesstechnischer Sicht unterscheiden sich Lösung und Schmelze dadurch, dass eine Schmelze schon durch moderate Temperaturabsenkung unter die Liquiduslinie weitgehend erstarrt werden kann. Bei einer Lösung hingegen müssen mitunter erhebliche Temperaturdifferenzen oder Eindampfverhältnisse realisiert werden, damit technisch sinnvolle Kristallmengen anfallen.

In der Technik kommen Schmelzen als flüssige Reaktionsprodukte meist nach vorangegangenen Reinigungsoperationen (Rektifikation, Extraktion, etc.) vor. Falls

die Reinheit der Schmelze ausreichend für die weitere Verarbeitung ist, so ist die Schmelze für Transport und Lagerung meist nur noch auf Umgebungstemperatur abzukühlen. Wird bei der Abkühlung allerdings die Liquidus-Linie unterschritten, so erstarrt die Schmelze. Damit die erstarrte Schmelze als Feststoff handhabbar, das heißt beispielsweise dosierfähig bleibt, erfolgt die Erstarrung meist mit Kühlwalzen oder Kühlbändern, von denen sie als erstarrter und zu Schuppen gebrochener Film oder beispielsweise als Pastillen abgenommen werden kann. Dieser Prozess bringt trotz Animpfung mitunter erhebliche Probleme hinsichtlich der Erstarrungszeit und Kristallinität mit sich. Er soll jedoch im Folgenden nicht weiter betrachtet werden.

Vielmehr soll im Folgenden die Kristallisation aus der Schmelze als Reinigungsverfahren detaillierter betrachtet werden. Diese Aufgabe fällt der Kristallisation dann zu, wenn das Reaktionsprodukt in den vorangegangenen Reinigungsoperationen (Rektifikation, Extraktion, ...) nicht die erforderliche Reinheit erreicht hat. Neben den Kosten kann eine Ursache für diese unbefriedigende Reinigungswirkung der vorherigen Trennstufen darin liegen, dass das Stoffsystem einen azeotropen Punkt aufweist, oder dass es im Falle von Monomeren mit zunehmender Reinheit chemisch instabil wird und zu polymerisieren beginnt.

In Abb. 7.2-9 ist das Phasendiagramm für ein eutektisch erstarrendes binäres Gemisch ohne Mischkristallbildung dargestellt. Mit Hilfe des Hebelgesetzes erkennt man, dass bei zunehmend reinen Schmelzen schon bei geringer Abkühlung unter die Liquidus-Temperatur erhebliche Mengen an Feststoff ausfallen. Entsprechend dem gezeigten Phasendiagramm für ein binäres Stoffsystem ohne Mischkristallbildung sollte dieser Feststoff idealer Weise hochrein sein. Der thermodynamische Verteilungskoeffizient für eine Verunreinigungs-komponente i , die in den Feststoff eingebaut wird, ist in diesem Fall definiert durch

$$k_i = x_i/y_i \quad (7.2-1)$$

und beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen dem Verunreinigungsgehalt x_i im Feststoff und dem Verunreinigungsgehalt y_i in der Lösung. Das thermodynamische Gleichgewicht wird nur bei vernachlässigbarer Kristallwachstumsgeschwindigkeit $v \rightarrow 0$ erreicht. Bei Stoffsystemen ohne Mischkristallbildung sollte dieser Verteilungskoeffizient idealer Weise Null sein. In der Realität allerdings wird der auskristallisierte Feststoff jedoch nicht einen Verteilungskoeffizienten von Null aufweisen. Wie im Folgenden geschildert wird, liegen die Ursachen dafür in der Kinetik des Stofftransportes während der Kristallisation, in der Morphologie der entstandenen Kristalle und in der verwendeten Kristallisations-Technologie begründet (Wintermantel und Wellinghoff 2001).

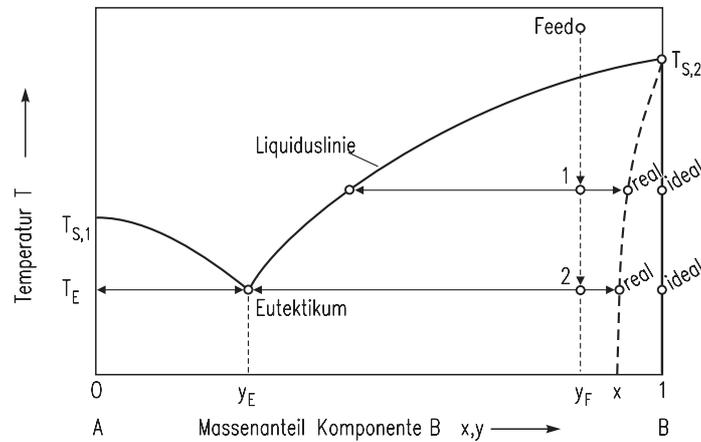


Abb. 7.2-9: Phasendiagramm.

In der Technik haben sich zwei Verfahren zu Reinigung von Schmelzen durch Kristallisation durchgesetzt (Abb. 7.2-10). Es sind dies die Schicht- und die Suspensionskristallisation. Während bei der Schichtkristallisation die abzuführende Wärme immer durch eine Apparatewand abgeführt wird und sich an dieser Wand eine Kristallschicht bildet, so erfolgt bei der Suspensionskristallisation die Wärmeabfuhr entweder über Apparatewände oder über Siedekühlung. Damit es im Falle der Wandkühlung bei der Suspensionskristallisation nicht zur Bildung einer Kristallschicht an der kalten Wand kommen soll, wird diese mitunter in regelmäßigen Abständen mechanisch gereinigt (Kratzkühler). Für die Schichtkristallisation haben sich sowohl durchströmte Rohrbündelapparate wie auch mit ruhender Schmelze betriebene Plattenapparate bewährt.

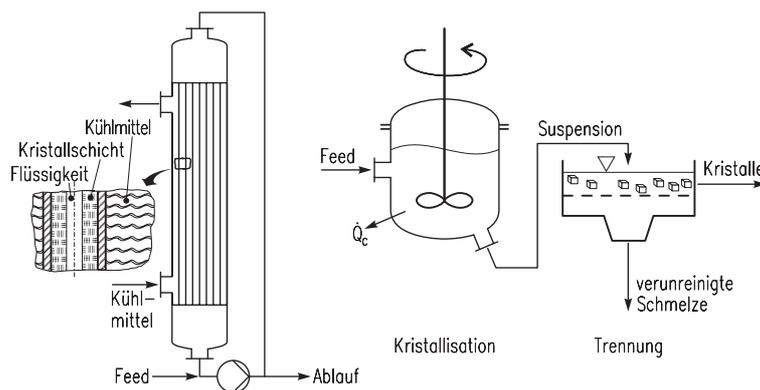


Abb. 7.2-10: links: Schichtkristallisation; rechts: Suspensionskristallisation.

Bei jedem der Stofftrennung dienenden Kristallisationsverfahren müssen nach erfolgter Kristallisation die Kristalle von der Restschmelze (Mutterlauge) getrennt werden, um die gewünschte Reinigungswirkung zu erreichen. Dies geschieht bei der Schichtkristallisation indem die Restschmelze abgelassen, gesondert aufgefangen und anschließend die Kristallschicht abgeschmolzen wird (Abb. 7.2-11). Bei der Suspensionskristallisation erfolgt die Fest-flüssig Trennung entweder in herkömmlichen Filtrations- oder Sedimentationsapparaten, mit oder ohne Unterstützung durch Zentrifugalkräfte. Ein weiterer und bei der Suspensionskristallisation wiederholt diskutierter Apparat zur Fest-flüssig Trennung ist die Waschkolonne. (Arkenbout 1995)

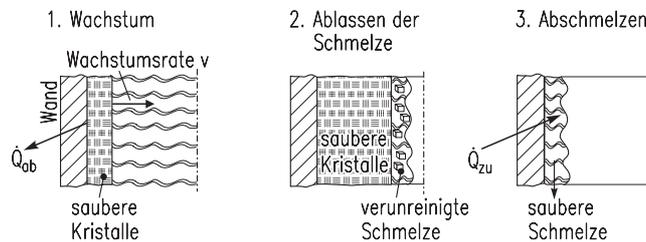


Abb. 7.2-11: Prinzip der Reinigung durch Schichtkristallisation.

Die Kinetik des Stofftransportes verhindert, dass ein wachsender Kristall den thermodynamisch möglichen Verteilungskoeffizient erreicht. In Abb. 7.2-12 ist erkennbar, dass sich die Verunreinigungen vor einer wachsenden Kristallfläche (Phasengrenze Ph) aufpegeln. Wegen des einseitigen Stoffübergangs reichert sich die Verunreinigung an der wachsenden Phasengrenze zu $y_{i, Ph}$ an. Die obige Definition des thermodynamischen Verteilungskoeffizienten liefert nun $k_{i, 0} = x_i / y_{i, Ph}$. Da der Massenanteil an Verunreinigung in der Schmelze an der Phasengrenze $y_{i, Ph}$ messtechnisch nicht zugänglich ist, wird ein effektiver Verteilungskoeffizient $k_{i, eff}$

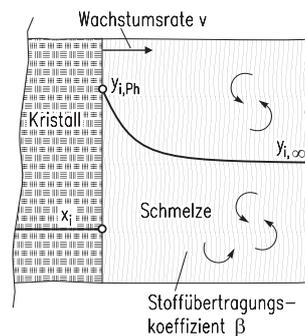


Abb. 7.2-12: Konzentrationsprofil und Verteilungskoeffizient an einem wachsenden Einzelkristall.

eingeführt. Nach (Burton et al. 1953) hängt er vom Verhältnis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit v zum Stoffübergangskoeffizienten β , sowie von $k_{i,0}$ folgendermaßen ab:

$$k_{i,eff} \equiv \frac{x_i}{y_{i,\infty}} = \frac{k_{i,0}}{k_{i,0} + (1 - k_{i,0}) \cdot \exp\left(-\frac{v}{\beta} \cdot \frac{\rho_S}{\rho_L}\right)}. \quad (7.2-2)$$

Für realistische Stoffübergangskoeffizienten β zeigt Abb. 7.2-13, wie der effektive Verteilungskoeffizient von der Kristallwachstumsrate abhängt. Bei entsprechender Kristallwachstumsrate verschwindet also die Reinigungswirkung des Kristallisationsschrittes sogar vollständig. Insbesondere bei der Schichtkristallisation werden allerdings zur Erreichung hoher flächenspezifischer Produktionsraten hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeiten angestrebt.

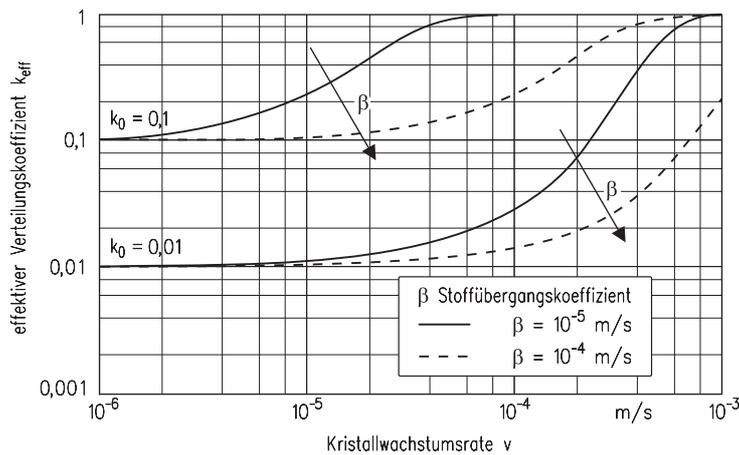


Abb. 7.2-13: Effektiver Verteilungskoeffizient.

Sieht man sich eine Kristallschicht unter dem Mikroskop an, so stellt man fest, dass diese aus Kristalliten besteht, die durch Korngrenzen voneinander getrennt werden (Abb. 7.2-14). In diesen Korngrenzen, aber auch in den Kristallen selbst kann verunreinigte Mutterlauge eingeschlossen werden. Somit kommt es in realen Kristallschichten zu einer weiteren Verschlechterung der Reinigungswirkung im Vergleich zur thermodynamisch möglichen. (Wintermantel 1986) konnte zeigen, dass dieser Einfluss der Kristallmorphologie durch den dimensionslosen Ausdruck

$$\frac{y_{i,\infty}}{1 - y_{i,\infty}} \cdot \left(\exp\left[\frac{v}{\beta} \cdot \frac{\rho_S}{\rho_L}\right] - 1 \right) \quad (7.2-3)$$

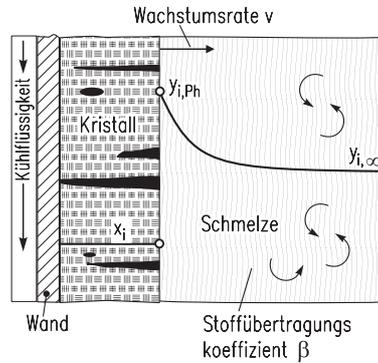


Abb. 7.2-14: Konzentrationsprofil und Verteilungskoeffizient an einer Kristallschicht.

erfasst werden kann. Dieser Ausdruck eignet sich gut für eine geschlossene Darstellung gemessener Verteilungskoeffizienten, s. Abb. 7.2-15. Neben Stoffübergang und Morphologie spielt auch die Ausführung der Anlage hinsichtlich beispielsweise ihrer Restentleerbarkeit von verunreinigter Restschmelze eine wichtige Rolle für den erzielbaren Reinigungseffekt. Eventuell führen Wasch- und Schwitzschritte zu einer wesentlichen Verbesserung der Reinigungswirkung.

Da in einem technischen Apparat die Verunreinigung der Restschmelze während des Kristallisationschrittes ansteigt, steigt auch die Verunreinigung einer Kristallschicht mit zunehmendem Kristallisationsfortschritt $r_f \equiv M_S / M_{L0}$ an. Hierbei sind M_S die Masse an Kristallinat und M_{L0} die Ausgangsmasse an Schmelze. Dieser Effekt kann durch Bilanzierung ermittelt werden und wird in folgender Gleichung berücksichtigt:

$$k_{i,int} \equiv \frac{x_i}{y_{i,0}} = \frac{1 - (1 - r_f)^{k_{i,eff}}}{r_f} \tag{7.2-4}$$

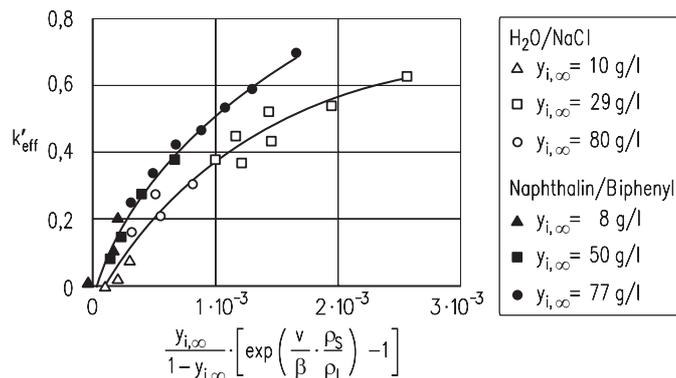


Abb. 7.2-15: NaCl/H₂O und Naphthalin/Biphenyl: Effektiver Verteilungskoeffizient.

In ihrer graphischen Darstellung (Abb. 7.2-16) zeigt diese Gleichung, dass bei zu hohem Kristallisationsfortschritt die Reinigungswirkung verschwindet.

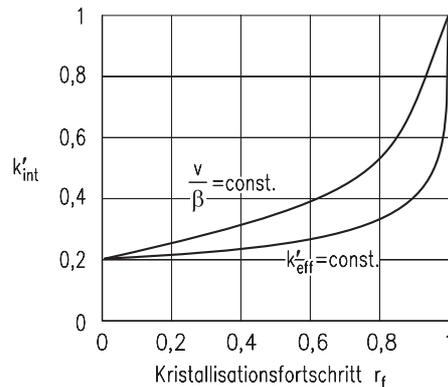


Abb. 7.2-16: Integraler Verteilungskoeffizient.

Bei der Auslegung einer technischen Anlage zur Reinigung einer Schmelze durch Suspensions- oder Schichtkristallisation hat man also neben der Wachstumsgeschwindigkeit, dem Stoffübergangskoeffizienten auch den Kristallisationsfortschritt als zu optimierenden Parameter festzulegen. Häufig erreicht man mit einer Kristallisationsstufe nicht die geforderte Reinheit oder wegen des limitierten Kristallisationsfortschritts in einer Stufe nicht die geforderte Ausbeute. In diesen Fällen muss die Kristallisation mehrstufig durchgeführt werden. Das prinzipielle Schaltbild eines solchen mehrstufigen Verfahrens ist in Abb. 7.2-17 dargestellt. Das Kristallat einer Stufe wird wieder aufgeschmolzen und in weiteren Stufen erneut kristallisiert. Ebenso verfährt man mit der aus einer Stufe anfallenden verunreinigten Restschmelze. Im unteren Teil von Abb. 7.2-17 ist die technische Realisierung für den Fall der Schichtkristallisation dargestellt. Es gibt nur einen Kristallisator und die erhaltenen Schmelzen werden in Tanks zwischengelagert, aus denen sie entsprechend einem programmierten Prozessablauf für eine weitere Kristallisation entnommen werden. Im Falle der mehrstufigen Suspensionskristallisation reicht es nicht, einen Kristallisationsapparat zu haben. Vielmehr werden anstelle des einen – beispielsweise als durchströmtes Rohrbündel oder als statisch betriebener Plattenapparat ausgeführten – Kristallisationsapparates eine Kombination aus Suspensionskristallisator, Fest/flüssig-Trennapparat und Aufschmelzer benötigt.

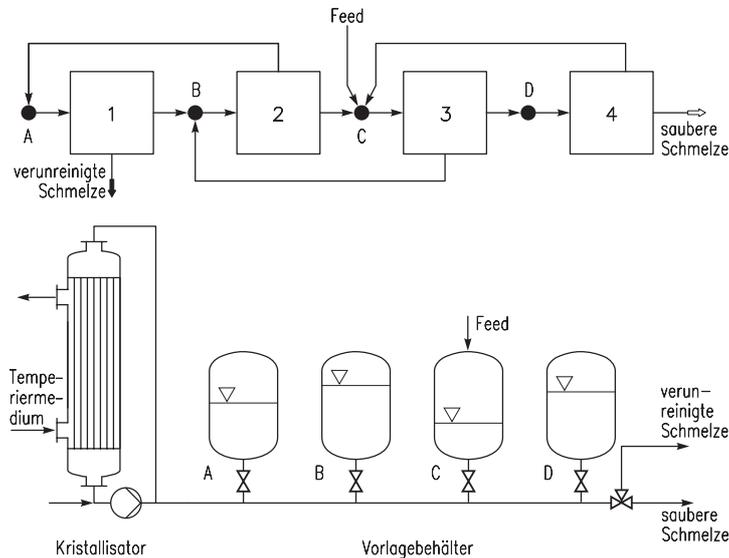


Abb. 7.2-17: Mehrstufenverfahren: Prinzip des Prozesses (oben) und die technische Durchführung als Schichtkristallisation (unten).

7.3 Bilanzen

Die Auslegung von Kristallisatoren basiert zunächst auf Massen- und Energiebilanzen. Es sollen hier die Bilanzen für kontinuierlich und stationär betriebene Kristallisationsapparate formuliert werden, und zwar am Beispiel eines Rührwerkskristallisators. Da es nicht nur darauf ankommt, ein Produkt mit ausreichender Reinheit zu erzeugen, sondern überdies eines mit bestimmter Korngrößenverteilung, mittleren Korngröße und einer gewünschten Kornform, ist es erforderlich, die Zahl neugebildeter Kristallkeime und damit auch die Kristallzahl zu kontrollieren.

7.3.1 Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Kristallisators

In der Kristallisationstechnik ist es üblich, neben Massenbrüchen und -beladungen auch Massenkonzentrationen c in kg/m^3 zu verwenden. In Abb. 7.3-1 ist ein kontinuierlich betriebener Rührwerkskristallisor dargestellt. Im stationären Fall ist der in den Kristallisor eintretende Massenstrom \dot{L}_0 der Lösung mit der Konzentration c_0 gleich der Summe der Massenströme der Brüdendampfmenge $\Delta\dot{L}_r$ (Index 'r' für reines Lösungsmittel) und des Suspensionsstromes \dot{M}_{sus} :

$$\dot{L}_0 = \Delta\dot{L}_r + \dot{M}_{sus} \quad (7.3-1)$$

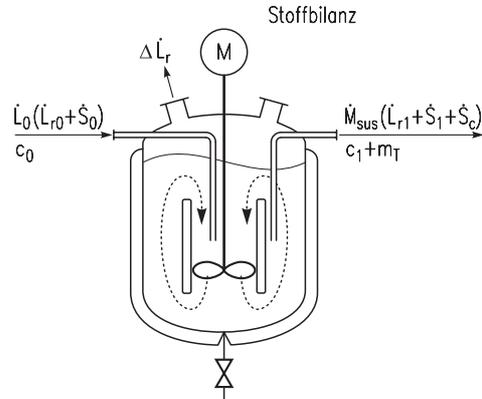


Abb. 7.3-1: Stoff- und Massenbilanz eines kontinuierlich betriebenen Kristallisators.

Es wird hier angenommen, dass der Brühdampf keinen gelösten Stoff enthält und keine Tröpfchen der Lösung mitgerissen werden. Der austretende Suspensionsstrom besteht aus Lösung der Konzentration c_1 und Kristallen, deren Suspensionsdichte m_T sei (in kg Kristall / m³ Suspension). Die Bilanz des gelösten Stoffes lautet mit φ_T als dem Volumenanteil der Kristalle in der Suspension:

$$\dot{V}_0 \cdot c_0 = \dot{V}_{sus} \cdot (1 - \varphi_T) \cdot c_1 + \dot{V}_{sus} \cdot \varphi_T \cdot \rho_c \quad (7.3-2)$$

Oder mit $\dot{M}_{sus} = \dot{V}_{sus} \cdot \rho_{sus}$

$$\dot{L}_0 \cdot \frac{c_0}{\rho_{L,0}} = \frac{\dot{M}_{sus}}{\rho_{sus}} \cdot [(1 - \varphi_T) \cdot c_1 + m_T] \quad (7.3-3)$$

Hierin ist die Größe ρ_c die Dichte der kompakten Kristalle, also die Feststoffdichte. Wenn die Suspensionsdichte (in industriellen Kristallisatoren ist häufig $m_T < 200 \text{ kg/m}^3$) viel kleiner als die Dichte der Suspension ρ_{sus} ist, und wenn die Dichten ρ_L und ρ_{sus} der eintretenden Lösung bzw. der Suspension angenähert gleich sind, liefert eine Kombination der Gleichungen (7.3-1) und (7.3-3):

$$\frac{c_0}{1 - \Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0} - c_1 - m_T \approx 0 \quad (7.3-4)$$

Hierin ist die Größe $\Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0$ das Verdampfungsverhältnis s , welches bei Kühlungskristallisatoren Null ist. In diesem Sonderfall gilt:

$$c_0 - c_1 - m_T \approx 0 \quad (7.3-5)$$

In Kühlungskristallisatoren fällt also bei gleichbleibender Dichte der Lösung die Konzentrationsdifferenz $c_0 - c_1$ als volumenbezogene Kristallisationsmenge m_T aus:

$m_T = (c_0 - c_1)$. (Im Falle eines absatzweise betriebenen Kühlungskristallisators würde man mit der Anfangskonzentration c_α und der Endkonzentration c_ω die Suspensionsdichte $m_T = (c_\alpha - c_\omega)$ erhalten.)

Die Differenz

$$\Delta c_0 = c_0 \cdot \frac{1}{1 - \Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0} - c^* \quad (7.3-6)$$

ist eine rechnerische Übersättigung, welche in einem ideal vermischten Kristallisator überall vorliegen würde, wenn weder Keimbildung noch Kristallwachstum aufträte. In Wirklichkeit liegt im ideal vermischten Apparat nur die Übersättigung $\Delta c < \Delta c_0$ vor, deren Größe vor allem durch die Kinetik (Keimbildung und Wachstum) bestimmt ist. Beim kontinuierlich betriebenen Kristallisator soll Δc zeitlich und auch örtlich möglichst konstant und optimal sein. Die Sättigungskonzentration c^* hängt gemäß der Löslichkeitskurve $c^* = f(T)$ von der Temperatur T ab, deren Wert sich aus der Energiebilanz ermitteln lässt. Die tatsächlich auftretende Übersättigung Δc ist die für das Kristallwachstum maßgebliche Triebkraft. Sie lässt sich bei bekannter Löslichkeitskurve $c^* = f(T)$ aus der Temperaturdifferenz ΔT zwischen der tatsächlichen Temperatur und der zur Konzentration $c = c^* + \Delta c$ gehörigen Sättigungstemperatur ermitteln:

$$\Delta c = \frac{dc^*}{dT} \cdot \Delta T. \quad (7.3-7)$$

Handelt es sich um Stoffsysteme mit großer Kristallwachstumsgeschwindigkeit, ist die Übersättigung häufig viel kleiner als die Suspensionsdichte m_T . In diesem Sonderfall ist die Größe m_T angenähert gleich der rechnerischen Eintrittsübersättigung Δc_0 :

$$m_T \approx \Delta c_0 = \frac{c_0}{[1 - \Delta \dot{L}_r / \dot{L}_0]} - c^*. \quad (7.3-8)$$

Beim diskontinuierlich betriebenen Kristallisator würde sich mit $c_\omega \approx c_\omega^*$ der Zusammenhang

$$m_T \approx \Delta c_0 = \frac{c_\alpha}{[1 - \Delta L_r / L_\alpha]} - c_\omega^* \quad (7.3-9)$$

ergeben, wobei L_α die anfängliche Lösungsmenge darstellt und ΔL_r die abgedampfte Brüdenmenge.

Eine gewisse Schwierigkeit bei der Formulierung von Stoffbilanzen tritt auf, wenn Lösungsmittelmoleküle in das Kristallgitter eingebaut werden. Dies gilt insbeson-

dere für wässrige Lösungen, welche Hydrate als Kristallisate bilden. Als Hydrat bezeichnet man das Kristallisat einschließlich des gebundenen Lösungsmittels, bei wässrigen Lösungen also einschließlich des Kristallwassers. Versteht man unter S_{hyd} die Masse des Hydrats, so lässt sich die Anhydratmasse S_c unter Berücksichtigung der molaren Masse \tilde{M} des kristallwasserfreien Stoffes und derjenigen des Hydrats \tilde{M}_{hyd} berechnen:

$$S_c = S_{hyd} \cdot \frac{\tilde{M}}{\tilde{M}_{hyd}}. \quad (7.3-10)$$

Weiterhin gilt:

$$\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M} = \frac{\text{kg im Kristall gebundenes Lösungsmittel}}{\text{kmol lösungsmittelfreies Kristallisat}}. \quad (7.3-11)$$

Also sind im Kristall $(\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M})$ kg Lösungsmittel pro kmol lösungsmittelfreien Kristalles enthalten. Hieraus folgt:

$$\frac{\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}}{\tilde{M}} = \frac{\text{kg im Kristall gebundenes Lösungsmittel}}{\text{kg lösungsmittelfreies Kristallisat}}. \quad (7.3-12)$$

Die Bilanz des zu kristallisierenden Stoffes gemäß Abb. 7.3-1 liefert:

$$\dot{S}_0 = \dot{S}_1 + \dot{S}_c, \quad (7.3-13)$$

oder mit der Beladung Y in $\frac{\text{kg gelöster Stoff}}{\text{kg Lösungsmittel}}$ auch:

$$\dot{S}_c = \dot{S}_0 - \dot{S}_1 = Y_0 \cdot \dot{L}_{r0} - Y_1 \cdot \dot{L}_{r1}. \quad (7.3-14)$$

Dabei soll der Index r angeben, dass es sich um reines Lösungsmittel handelt. Eine Lösungsmittelbilanz ergibt

$$\dot{L}_{r0} = \dot{L}_{r1} + \Delta \dot{L}_r + \dot{S}_c \cdot \left[\frac{\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}}{\tilde{M}} \right]. \quad (7.3-15)$$

Schließlich erhält man folgendes Ergebnis, welches sich sowohl mit Beladungen Y [kg gelöster Stoff/kg Lösungsmittel] wie auch mit Massenanteilen y [kg gelöster Stoff/kg Lösung] formulieren lässt:

$$S_c = \frac{\dot{L}_{r0} \cdot \left(Y_0 - Y_1 \cdot \left[1 - \frac{\Delta \dot{L}_r}{\dot{L}_{r0}} \right] \right)}{1 - Y_1 \cdot \left[\frac{\tilde{M}_{hyd} - \tilde{M}}{\tilde{M}} \right]} = \frac{\dot{L}_0 \cdot (y_0 - y_1) + \Delta \dot{L}_r \cdot y_1}{1 - y_1 \cdot \frac{\tilde{M}_{hyd}}{\tilde{M}}}. \quad (7.3-16)$$

Die Masse an lösungsmittelhaltigem Kristallinat (bei wässrigen Lösungen an Hydrat) ergibt sich dann zu:

$$S_{hyd} = S_c \cdot \frac{\tilde{M}_{hyd}}{\tilde{M}}. \quad (7.3-17)$$

Die maximale Kristallinatmasse wird dann erzeugt, wenn die austretende Lösung mit der Gleichgewichtskonzentration c_1^* , respektive Gleichgewichtsbeladung Y_1^* , respektive Gleichgewichtsmassenanteil y_1^* austritt, also wenn $c_1 = c_1^*$, respektive $Y_1 = Y_1^*$, respektive $y_1 = y_1^*$ ist.

Im Sonderfall der Kühlungskristallisation ($\Delta \dot{L}_r = 0$) und bei lösungsmittelfreiem Kristallinat ($\tilde{M}_{hyd}/\tilde{M} = 1$) vereinfacht sich die Stoffbilanz für den gelösten Stoff zu:

$$S_c = L_{r0} \cdot (Y_0 - Y_1) = L_0 \cdot \left(\frac{y_0 - y_1}{1 - y_1} \right). \quad (7.3-18)$$

Sind in einem Lösungsmittel zwei Stoffe gelöst, bietet sich zur Darstellung des Kristallisationsvorganges das Dreieckskoordinatennetz an. Die Ausbeute und die Zusammensetzung des Kristallinats lassen sich aus der Mischungsregel bestimmen. Dies wird im Dreieckskoordinatennetz der Abb. 7.3-2 erläutert. Es enthält oben ein Untersättigungsgebiet. In den beiden Zweiphasengebieten GCD und BED befinden sich eine Lösung und ein fester Stoff im Gleichgewicht. Im Dreiphasengebiet GBD treten neben der Lösung entsprechend dem Punkt D feste Kristallinate aus beiden Komponenten auf.

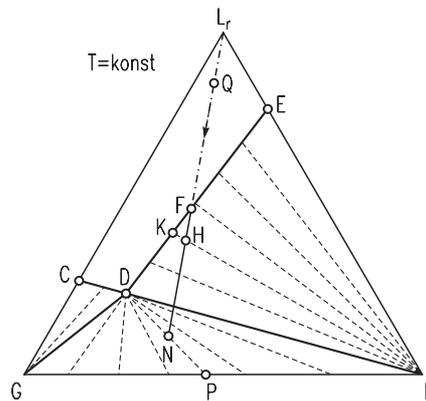


Abb. 7.3-2: Kristallisationsvorgang im Dreieckskoordinatennetz.

Der Kristallisationsvorgang wird anhand einer Verdampfungskristallisation beschrieben. Liegt z. B. eine Lösung entsprechend Punkt Q vor und wird sie eingedampft, ändert sie sich gemäß einer Konjugationslinie durch die Punkte L_r und Q. Im Punkt F werden die ersten Kristalle ausgeschieden, welche aus dem Stoff B bestehen. Wird der Punkt H erreicht, sind mehr Kristalle ausgefallen, und die Lösung ist an B verarmt, entsprechend der Änderung von F nach K. Wird schließlich die Verbindungslinie DB überschritten, gelangt man in das Dreiphasengebiet. Dann fallen auch Kristalle des Stoffes G aus. Die Mengenanteile der Kristallsorten G und B und der Lösung entsprechend Punkt D lassen sich für jeden Punkt im Dreiphasengebiet durch zweimaliges Anwenden der Mischungsregel oder des Hebelgesetzes ermitteln. So zerfällt z. B. der Punkt N in die Lösung D und in ein Gemenge entsprechend Punkt P. Dieses Gemenge kann wiederum gemäß dem Hebelgesetz in die beiden Kristallisate G und B zerlegt werden. Wendet man die Mischungsregel auf die Punkte der Konjugationslinie an, lässt sich die auf die Lösung oder auf die Kristalle bezogene Menge an verdampftem Lösungsmittel ermitteln.

Die mittlere Korngröße eines im kontinuierlich betriebenen Kristallisator erzeugten Produktes hängt entscheidend von der mittleren Übersättigung, der mittleren Aufenthaltsdauer der Kristalle im Apparat und dem Abriebsverhalten des Kristallisates ab. Darüber hinaus können lokale und momentane Übersättigungsspitzen entscheidend sein. Je größer die mittlere Verweilzeit der Suspension im Apparat ist, umso niedriger ist die mittlere Übersättigung und umso kleiner auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und vor allem die Keimbildungsrate (Mersmann 2001).

7.3.2 Stoffbilanz des Batch-Kristallisators

Die Übersättigung in einem diskontinuierlich betriebenen Kristallisator lässt sich, wenn $(dc^*/dT) > 0$ ist, durch Kühlen, Verdampfen von Lösungsmittel oder durch beide Maßnahmen (Druckabsenkung, Vakuumkristallisation) erzielen. Wenn nur eine Komponente kristallisiert, lautet die Stoffbilanz dieser Komponente mit der Suspensionsdichte $m_T = \rho_c \cdot \varphi_T$ oder dem Volumenanteil $\varphi_T = m_T/\rho_c$ der Kristalle

$$(1 - \varphi_T) \cdot V_{sus} \cdot \left(\frac{dc^*}{dT}\right) \cdot \frac{dT}{dt} + V_{sus} \cdot \left(1 - \frac{c^*}{\rho_c}\right) \cdot \frac{dm_T}{dt} + \dots \quad (7.3-19)$$

$$\dots + [\varphi_T \cdot \rho_c + (1 - \varphi_T) \cdot c^*] \cdot \frac{dV_{sus}}{dt} = 0.$$

Diese Bilanz ist nur gültig, solange die Übersättigung Δc sehr klein im Vergleich zur Sättigungskonzentration c^* ist. Es ist zweckmäßig, einen Batch-Kristallisator

zu impfen und nach einem vorgegebenem Temperaturprogramm so zu kühlen, dass die Kristallwachstumsgeschwindigkeit G während der Abkühlung konstant bleibt. Dies dient dazu, die spontane primäre Keimbildung und ihren schädlichen Einfluss auf die Produktqualität zu vermeiden. Es wird nun unterstellt, dass die monodisperse, volumenbezogene Impfmasse m_s [kg Impfgut / m³ Lösung] dann in den Kristallisator gegeben wird, wenn die Lösung gerade gesättigt ist. Mit

$$m_s = \frac{N_s \cdot \alpha \cdot L_s^3 \cdot \rho_c}{V_{sus}} \quad \text{und} \quad m_T = \frac{N_s \cdot \alpha \cdot L^3 \cdot \rho_c}{V_{sus}} \quad (7.3-20)$$

erhält man mit N_s als der Gesamtzahl der Impfkristalle und L_s als deren Durchmesser schließlich

$$m_T = m_s \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^3 \quad \text{und} \quad (7.3-21)$$

$$\frac{dm_T}{dt} = \frac{3 \cdot G \cdot m_s}{L_s} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^2. \quad (7.3-22)$$

Aus Gleichung (7.3-22) erkennt man, dass die Suspensionsdichte m_T zu Beginn nur langsam, dann aber mit der Zeit immer stärker zunimmt, weil die verfügbare Kristalloberfläche entsprechend ansteigt. Wenn die mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit G und damit auch die Übersättigung Δc als deren Triebkraft während der ganzen Batchzeit konstant bleiben sollen, müssen die Kühlrate $\dot{T} = (dT/dt)$ bzw. die Verdampfungsrates $\Delta \dot{L}_r$ mit der Zeit zunehmen. Ohne Verdampfung folgt für die Kühlrate \dot{T} :

$$\dot{T} = - \left(\frac{1 - \frac{c^*}{\rho_c}}{1 - \left(\frac{m_s}{\rho_c}\right) \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^3} \cdot \frac{3 \cdot G \cdot m_s}{\left(\frac{dc^*}{dT}\right) \cdot L_s} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^2 \right). \quad (7.3-23)$$

Wenn bei der Verdampfungskristallisation die Temperatur konstant bleibt, ergibt sich für die Verdampfungsrates des reinen Lösungsmittels (Index r):

$$\Delta \dot{L}_r = \frac{M_{sus,\alpha}}{c^*} \cdot \left(1 - \frac{c^*}{\rho_c}\right) \cdot \frac{3 \cdot G \cdot m_s}{L_s} \cdot \left(1 + \frac{G \cdot t}{L_s}\right)^2. \quad (7.3-24)$$

Hierin ist $M_{sus,\alpha}$ die Suspensions-(oder Lösungs-)masse zu Beginn des Prozesses. Bei einer Vakuumkristallisation überlagern sich beide Prozesse. Bei Abwesenheit jeglicher Wachstumsdispersion, wenn also alle Keime und Kristalle gleich schnell

mit $G = (dL/dt)$ wüchsen, ergäbe sich ein monodisperses Kristallinat mit der Korngröße $L = L_s + G \cdot \tau$ nach der Batchzeit τ .

Betont sei, dass bei einem realen Kristallisor die Prämisse monodispersen Impfgutes sowie des Fehlens von Keimbildung und Wachstumsdispersion nicht zutrifft. Die Bildung sekundärer Keime durch Abrieb kann die Batchzeit bei zeitlich konstanter Übersättigung wesentlich verkürzen.

In Abb. 7.3-3 ist die Suspensionsdichte m_T über der Zeit t aufgetragen. Der Verlauf ist nicht nur von der Zeit, sondern auch von den Parametern mittlere Übersättigung und Strömungsintensität abhängig. Bei erhöhter mittlerer Übersättigung Δc steigt die Kurve steiler von m_s bis $m_{T,\omega}$ an, das heißt in kürzerer Zeit. Anders gesprochen verkürzt sich also die Batchzeit für große Parameter Δc . Der Parameter Strömungsintensität ist ein Maß für die mechanische Belastung durch Rotorumfangsgeschwindigkeit und spezifische Leistung. Große Strömungsintensität führt zu einer hohen sekundären Keimbildung. Ebenso wie für große Δc , verkürzt sich deshalb die Batchzeit auch für größere Strömungsintensitäten. Bei dieser Verkürzung der Batchzeit nimmt zugleich die mittlere Korngröße L_{50} ab, also auch in Richtung größerer Strömungsintensitäten. Die mittlere Übersättigung Δc ist zeitlich möglichst konstant zu halten, was gleichbedeutend mit angenähert konstanter Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist.

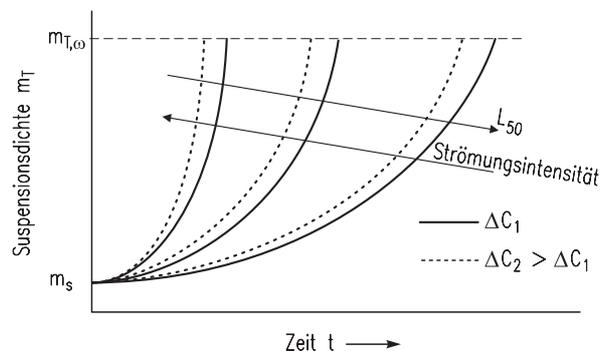


Abb. 7.3-3: Suspensionsdichte abhängig von der Zeit für verschiedene Strömungsintensitäten und Übersättigungen.

Somit müssen die Betriebsparameter Strömung und Übersättigung je nach kristallinem Gut (Abriebs- und Wachstumsverhalten) sorgfältig eingestellt werden, um Produkte mit gewünschter Qualität (Korngrößenverteilung, Kornform, Reinheit, etc.) zu erhalten. Die Vorhersage der Produktqualität ist sehr schwierig, wenn kurzzeitig zu Beginn des Betriebs oder auch später eine spontane Keimbildung auftritt. Handelt es sich um Produkte im Bereich der Korngröße von Mikro- oder gar Nanometern, kann Agglomeration die Kristallgrößenverteilung entscheidend prägen.

7.3.3 Energiebilanz des kontinuierlich betriebenen Kristallisators

Abb. 7.3-4 zeigt einen Kristallisator, in den der Massenstrom \dot{L}_0 der Lösung einströmt und aus dem der Massenstrom \dot{L}_1 austritt. Bei der Kühlungskristallisation wird der Wärmestrom \dot{Q}_{ab} abgeführt, bei der Verdampfungskristallisation dagegen der Wärmestrom \dot{Q}_{zu} zugeführt.

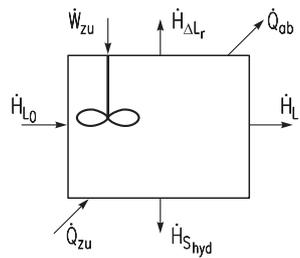


Abb. 7.3-4: Energiebilanz um einen einstufigen Kristallisator

In diesem Falle verlässt der Massenstrom $\Delta \dot{L}_r$ des dampfförmigen Lösungsmittels den Kristallisator, zu welchem der Enthalpiestrom $\dot{H}_{\Delta L_r}$ gehört.

Schließlich kann über das Umwälzorgan Energie zugeführt und bei nicht adiabatem Betrieb Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden. Wird der Kristallisator stationär betrieben, erhält man folgende Energiebilanz um den Kristallisator:

$$\dot{Q}_{zu} + \dot{H}_{L0} + \dot{W}_{zu} = \dot{Q}_{ab} + \dot{H}_{L1} + \dot{H}_{S,hyd} + \dot{H}_{\Delta L_r} \quad (7.3-25)$$

Hierin bedeuten: \dot{Q}_{zu} zugeführter Wärmestrom, \dot{H}_{L0} Enthalpie der zufließenden Lösung, \dot{W}_{zu} zugeführte Leistung, \dot{Q}_{ab} abgeführter Wärmestrom, \dot{H}_{L1} Enthalpie der abfließenden Lösung, $\dot{H}_{S,hyd}$ Enthalpie der Kristalle, und $\dot{H}_{\Delta L_r}$ Enthalpie der Brüden.

Die Kristallisationswärme ist die beim Kristallisieren bei konstanter Temperatur zu- oder abzuführende Wärmemenge und ist gleich dem negativen Wert der Lösungswärme bei der Auflösung von Kristallat in der nahezu gesättigten Lösung. Die Kristallisationswärme ist in den Enthalpiegrößen enthalten. Bequem lassen sich Vorgänge in Kristallisatoren verfolgen, wenn für das zu untersuchende Stoffsystem ein Enthalpie-Konzentrationsdiagramm vorliegt. Hierbei besitzen nur die reinen Komponenten die Enthalpie Null bei der Bezugstemperatur, nicht dagegen die realen Gemische. In solchen Diagrammen lassen sich das Hebelgesetz oder die Mischungsregel anwenden. Dies soll am System Calciumchlorid/Wasser gezeigt werden. In Abb. 7.3-5 ist die spezifische Enthalpie abhängig vom Massenanteil für dieses System dargestellt.

($x = 0,45$, $T = 60$ °C, Punkt 1) wird bei etwa 105 °C (Punkt 3) der Siedepunkt erreicht. Die Lösung steht dann mit einem Dampf im Gleichgewicht, welcher salzfrei ist (Punkt 3", Schnittpunkt der Nassdampfisotherme mit der Ordinate $x = 0$). Wird weiterhin Wärme zugeführt, z. B. $\Delta h = 830$ kJ/kg (Punkt 4) zerfällt das System in eine Dampfphase (Punkt 4" \approx 3") und in eine flüssige Phase (Punkt 4'). Der Dampf und die Lösung weisen eine Temperatur von 130 °C auf. Die Lösung ist gerade gesättigt. Wird noch weiter Wärme zugeführt, so entstehen Kristalle (6), gesättigte Lösung (4') und überhitzter Dampf (5" \approx 4" \approx 3"). Zum Schluss sei betont, dass Stoff- und Energiebilanzen nichts über die sich in einem Kristallisator einstellenden Übersättigungen aussagen.

7.3.4 Anzahlbilanz

Zur Beschreibung der Korngrößenverteilung von Kristallisaten hat sich neben den in der Zerkleinerungstechnik üblichen Verteilungen (logarithmische Wahrscheinlichkeit und RRSB) die Anzahldichte $n(L)$ nach (Hulburt und Katz 1964) und nach (Randolph und Larson 1988) eingebürgert und bewährt:

$$n(L) = \frac{dN}{dL}. \quad (7.3-26)$$

Hierin ist die Größe N die Anzahl der Kristalle pro Volumeneinheit Kristallsuspension und L die Kristallgröße, z. B. deren Durchmesser. Die Anzahldichte $n(L)$ gibt also die Zahl der Kristalle je Korngrößenintervall oder Klassenbreite ΔL in einem Kubikmeter Suspension an:

$$n(L) = \frac{\text{Zahl der Kristalle}}{\text{m}^3 \text{ Suspension} \cdot \text{m Klassenbreite}}. \quad (7.3-27)$$

Die Kornzahlbilanz aller Kristalle in einem Korngrößenintervall dL lässt sich durch folgenden Erhaltungssatz für beliebige Kristallisatoren beschreiben:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + n \cdot \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_i \frac{n_i \cdot \dot{V}_i}{V} = 0. \quad (7.3-28)$$

Der Term $\partial n / \partial t$ gibt die zeitliche Änderung der Anzahldichte eines absatzweise betriebenen Kristallisators an und verschwindet beim kontinuierlich und stationär gefahrenen Apparat. Der Ausdruck $\partial(G \cdot n) / \partial L$ beschreibt die Differenz der Kristalle, welche in ein Korngrößenintervall dL aufgrund der Kristallwachstumsgeschwindigkeit $G = dL/dt$ hinein- und herauswachsen. Der Term $n \cdot \partial V / (V \partial t)$ berücksichtigt zeitliche Veränderungen des Kristallisatorvolumens, z. B. bei

absatzweise betriebenen Verdampfungskristallisatoren die Volumenminderung durch Verdampfung von Lösungsmittel. Die Größen $D(L)$ und $B(L)$ kennzeichnen „Death“- und „Birth“-Raten, welche durch Agglomeration von Kristallen oder deren Abrieb und Bruch zustande kommen können. Vereinigen sich z. B. zwei Kristalle, verschwinden sie aus ihrem Intervall, und der Zwilling wird ein anderes Intervall bevölkern. Reibt dagegen ein Kristall nennenswert ab oder bricht gar in Stücke, werden die abgeriebenen Teilchen oder die Bruchstücke in Intervallen mit kleinerem mittleren Durchmesser auftauchen. Schließlich gibt der Term $\sum n_i \cdot \dot{V}_i/V$ die Summe aller in den Kristallisator aus- minus der eintretenden Partikelströme an. Die Lösung der Gleichung (7.3-28) ist schwierig, weil die Entstehungsrate $B(L)$ und die Verlustrate $D(L)$ sich heute noch nicht allgemein für beliebige Fälle formulieren lassen. Denn Vorgänge wie Bruch und Abrieb von Kristallen werden durch mechanische und fluiddynamische Vorgänge verursacht und werden zunächst von der Kristallisationskinetik nicht beeinflusst. Befinden sich dann aber Bruchstücke und Abriebsteilchen in einer übersättigten Lösung, können sie wachsen. Ihre Wachstumsfähigkeit und ihre Wachstumsgeschwindigkeit werden nun maßgeblich von der Übersättigung Δc beeinflusst. Das komplizierte Zusammenspiel von mechanischen und kinetischen Effekten führt zu der großen Schwierigkeit, Entstehungs- und Verlustaten allgemein zu beschreiben. Im Labor lassen sich nun häufig Kristallisationsversuche so durchführen, dass kaum Bruch und Abrieb von Kristallen auftritt. Wenn dann zusätzlich noch dank einer guten Vermischung überall im Kristallisator die gleiche Übersättigung herrscht, werden sich keine Kristalle auflösen und alle ungefähr gleich schnell wachsen. In mäßig übersättigten Lösungen sollte bei kleinen Suspensionsdichten und nicht zu feinem Produkt auch keine nennenswerte Agglomeration auftreten. Sind alle hier genannten Voraussetzungen erfüllt, lassen sich häufig in der Anzahldichtebilanz die Terme $B(L)$ und $D(L)$ vernachlässigen. Handelt es sich um einen kontinuierlich betriebenen Kühlungskristallisator ohne zeitliche Schwankungen, sind die Terme $\partial n/\partial t$ und $n \cdot \partial V/(V\partial t) = n \cdot \partial(\ln V)/\partial t$ beide gleich Null. Dann vereinfacht sich die Anzahldichtebilanz zu:

$$\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + \sum_i \frac{n_i \cdot \dot{V}_i}{V} = 0. \quad (7.3-29)$$

Häufig ist bei kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren die eingespeiste Lösung frei von Kristallen, und es wird nur ein Volumenstrom \dot{V} kontinuierlich entnommen. In diesem Fall lässt sich die Anzahldichtebilanz noch weiter zu

$$\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + n \cdot \frac{\dot{V}}{V} = 0 \quad (7.3-30)$$

vereinfachen. Da das Verhältnis \dot{V}/V aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem Volumen V gleich der mittleren Verweilzeit τ der als ideal vermischt angenommenen Suspension ist, erhält man mit $\tau = \dot{V}/V$ für einen Kühlungskristallisor:

$$\frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0. \quad (7.3-31)$$

Dabei wird angenommen, dass die Lösung und die Kristalle die gleiche mittlere Verweilzeit im Kristallisor besitzen. Prinzipiell gesehen kann die Kristallwachstumsgeschwindigkeit G von der Partikelgröße abhängen. Bei größeren Kristallen ist das Kristallwachstum häufig angenähert korngößenunabhängig. Dies hängt u. a. damit zusammen, dass bei diffusionslimitiertem Wachstum der Stoffübergangskoeffizient von Partikeln im Korngößenbereich $100 \mu\text{m} < L < 2000 \mu\text{m}$ nur wenig von der Partikelgröße beeinflusst wird. Bei einbaulimitiertem Kristallwachstum und nicht allzu kleinen Übersättigungen hängt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit ebenfalls nur schwach von der Kristallgröße ab. Wenn nun die Größe G keine Funktion der Korngröße L ist, darf sie in der letzten Gleichung vor das Differential gezogen werden. Dann erhält man:

$$G \cdot \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\tau} = 0. \quad (7.3-32)$$

Diese stark vereinfachte Beziehung für die differentielle Anzahldichtebilanz des Korngößenbereiches dL gilt demnach nur für sog. **MSMPR**- (Mixed Suspension Mixed Product Removal) Kristallisatoren. Sie lässt sich integrieren, und man erhält mit der Integrationskonstanten n_0 als Anzahldichte bei der Korngröße $L = 0$:

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{L}{G \cdot \tau}\right) \text{ oder } \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{L}{G \cdot \tau}. \quad (7.3-33)$$

Trägt man den Logarithmus der Anzahldichte n über der Kristallgröße L auf, ergibt sich eine Gerade mit der negativen Steigung $-1/(G \cdot \tau)$. In Abb. 7.3-6 ist die Anzahldichte $n(L)$ logarithmisch über der Korngröße L in einem halblogarithmischen Netz dargestellt. Da das Steigungsmaß der Geraden $-1/(G \cdot \tau)$ ist und die Verweilzeit $\tau = V/\dot{V}$ bekannt ist, lässt sich aus der Steigung der Geraden im Anzahldichtediagramm $\ln(n) = f(L)$ die mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit G aller Kristalle bestimmen.

Bei der primären Keimbildung sind neu entstehende Keime sehr klein und liegen im Nanometerbereich, also im Bereich $L \rightarrow 0$. Mit dem Ordinatenabschnitt n_0 für $L = 0$ erhält man für die Keimbildungsrate B_0 :

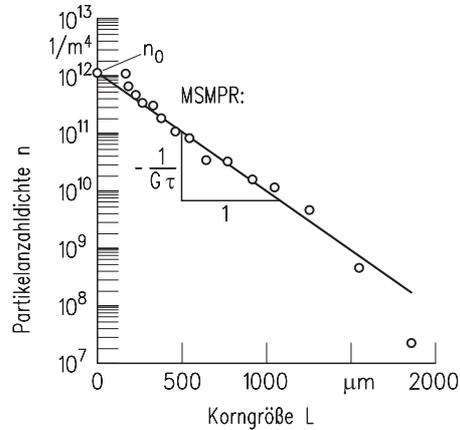


Abb. 7.3-6: Anzahldichte über der Kristallgröße für das Stoffsystem Ammoniumsulfat-Wasser bei einer mittleren Verweilzeit von $\tau = 3432$ s im MSMPR-Kristallisator.

$$B_0 = \frac{dN_0}{dt} = \frac{dN_0}{dL} \cdot \frac{dL}{dt} = n_0 \cdot G. \quad (7.3-34)$$

Damit lassen sich aus der Steigung $-1/(G \cdot \tau)$ und dem Ordinatenabschnitt n_0 der Gerade im Anzahldichtediagramm die beiden kinetischen Parameter, nämlich die Keimbildungs- und die Wachstumsgeschwindigkeit, ermitteln. Diese Größen bestimmen gemäß folgender Gleichung den Medianwert L_{50} der Korngrößenverteilung:

$$L_{50} = 3,67 \cdot \sqrt[4]{\frac{G}{6 \cdot \alpha \cdot (B_0/\varphi_T)}}. \quad (7.3-35)$$

Der Formfaktor α ergibt sich aus dem Partikelvolumen V_p zu $\alpha = V_p/L^3$. Diese Gleichung ist in Abb. 7.3-7 dargestellt. Es ist die auf den volumetrischen Kristallgehalt φ_T ($\varphi_T = \text{Volumen aller Kristalle} / \text{Suspensionsvolumen}$) bezogene Keimbildungsrate B_0 über der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit G aller Kristalle mit der mittleren Kristallgröße L_{50} als Parameter dargestellt. Über die Beziehung

$$L_{50} = 3,67 \cdot G \cdot \tau \quad (7.3-36)$$

ist es dann möglich, auch die mittlere Verweilzeit τ als weiteren Parameter einzutragen.

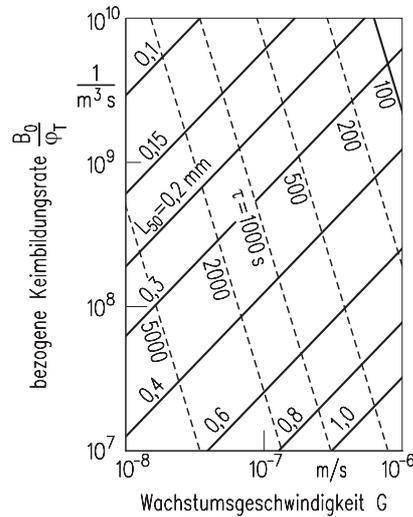


Abb. 7.3-7: Bezogene Keimbildungsrate in Abhängigkeit von der Wachstumsgeschwindigkeit für MSMPR-Kristallisatoren.

7.4 Kristallisationskinetik

Zur Kristallisationskinetik zählen die Keimbildung und das Kristallwachstum.

7.4.1 Keimbildung und metastabiler Bereich

Kristalle entstehen dann, wenn zunächst Keime gebildet werden und diese anschließend wachsen. Die kinetischen Vorgänge Keimbildung und Kristallwachstum setzen eine Übersättigung voraus, welche z. B. durch eine Temperaturveränderung (Kühlen bei positiver Steigung dc^*/dT oder Heizen bei negativer Steigung der Löslichkeitskurve) erzielt werden kann. Übersättigung ist ebenso zu erreichen durch Entzug von Lösungsmittel (meistens durch Verdampfen) oder die Zugabe eines Verdrängungsmittels. Eine weitere Möglichkeit ist die chemische Reaktion mit einem/mehreren zugegebenen Reaktanden. Das System ist dann über Keimbildung und Wachstum der Keime bestrebt, das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen. Befinden sich in einer Lösung weder feste Fremdpartikel noch artige Kristalle, können Keime nur durch homogene Keimbildung entstehen. In Anwesenheit von Fremdstoffteilchen wird die Keimbildung erleichtert. Hierbei spricht man von heterogener Keimbildung. Sowohl die homogene als auch die heterogene Keimbildung können in Abwesenheit artiger Kristalle stattfinden,

und beide werden unter dem Oberbegriff „Primäre Keimbildung“ zusammengefasst. Homogene Keimbildung tritt nur auf, wenn eine gewisse Übersättigung, die metastabile Übersättigung $\Delta c_{met, hom}$, im System überschritten wird. Nun ist aber gerade in halbtechnischen und industriellen Kristallisatoren immer wieder beobachtet worden, dass schon bei sehr kleinen Übersättigungen $\Delta c \ll \Delta c_{met, hom}$ Keime dann auftreten, wenn arteigene Kristalle in Form z. B. von Abriebsteilchen oder zugegebenen Impfkristallen vorliegen. Solche Keime werden als sekundäre Keime bezeichnet. Abb. 7.4-1 zeigt die Übersättigung abhängig von der Löslichkeit für verschiedene Keimbildungsarten.

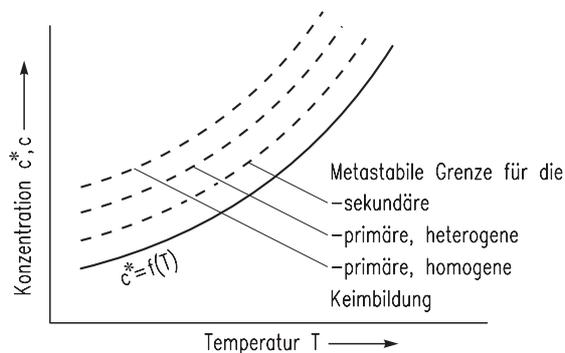
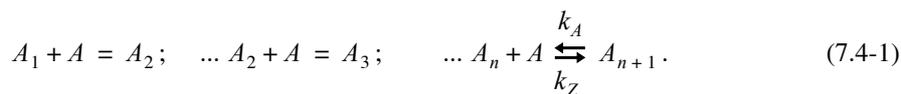


Abb. 7.4-1: Metastabile Übersättigung abhängig von der Temperatur für verschiedenen Keimbildungsarten.

7.4.1.1 Aktivierte Keimbildung

Nach der klassischen Keimbildungstheorie entstehen Keime durch sukzessive Aneinanderlegung von Elementarbausteinen A nach dem Bildungsschema



Hierin ist die Größe k_A die Geschwindigkeitskonstante der Anlagerung und k_Z diejenige des Zerfalls. Da es sich bei der Anlagerung um einen stochastischen Vorgang handelt, können sich bei einer hinreichend großen Übersättigung immer mehr Elementarbauteile anlagern und somit immer größere Keime, sog. *Cluster*, entstehen. Die Änderung der positiven freien Oberflächenenthalpie ΔG_A nimmt mit der Grenzflächenspannung γ_{CL} zwischen der festen Kristalloberfläche und der umgebenden Lösung sowie mit der Oberfläche des Keimes zu. Sie ist dem System zuzuführen und deshalb positiv. Dagegen wird die Änderung der freien Volumenenthalpie ΔG_V bei der Festphasenbildung freigesetzt und ist negativ.

Die Änderung der freien Volumenenthalpie ist dem Volumen des Keimes proportional und ist umso größer, je größer die Energie $R \cdot T \cdot \ln(a/a^*)$ oder in idealen Systemen $R \cdot T \cdot \ln(c/c^*)$ bei der Verdünnung der Elementarbausteine von der Konzentration c auf die kleinere Konzentration $c^* = c - \Delta c$ ist.

Die freien Enthalpien ΔG_A und ΔG_V sowie die Gesamtenthalpie $\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V$ in Abhängigkeit von der Keimgröße sind in Abb. 7.4-2 aufgetragen. Somit erhält man mit der Keimoberfläche A_K und dem Keimvolumen V_K :

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V = A_K \cdot \gamma_{CL} - V_K \cdot \frac{\rho_c}{M} \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c}{c^*}\right). \quad (7.4-2)$$

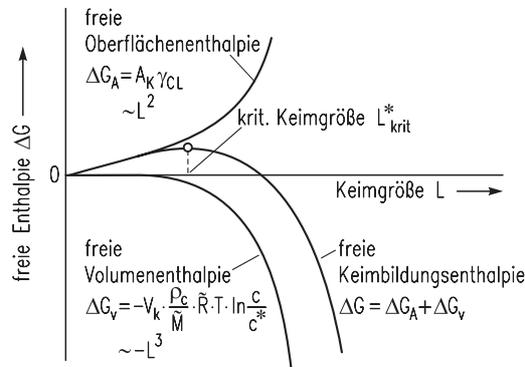


Abb. 7.4-2: Freie Enthalpie ΔG in Abhängigkeit von der Keimgröße L .

Die Änderung der Gesamtenthalpie ΔG abhängig von der Keimgröße L durchläuft ein Maximum. Ein thermodynamisch stabiler Keim liegt dann vor, wenn sich die Gesamtenthalpie ΔG weder beim Anlagern noch beim Entfernen von Elementarbausteinen ändert, also

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial L} = 0. \quad (7.4-3)$$

Bei solchen Keimen ist die Geschwindigkeitskonstante k_A der Anlagerung so groß wie diejenige des Zerfalls k_Z . Es liegt also weder ein Wachsen noch ein Auflösen vor. Die beiden letzten Gleichungen liefern dann folgende Beziehung für den kritischen Keimdurchmesser L_{krit}^* , wenn es sich um kugelige Keime handelt:

$$L_{krit}^* = \frac{4 \cdot \gamma_{CL} \cdot \tilde{M}}{\tilde{R} \cdot T \cdot \rho_c \cdot \ln(c/c^*)} = \frac{4 \cdot \gamma_{CL} \cdot \tilde{M}}{\tilde{R} \cdot T \cdot \rho_c \cdot \ln(1 + \Delta c/c^*)}. \quad (7.4-4)$$

Oder mit dem Moleküldurchmesser

$$d_m \approx 3 \sqrt[3]{\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c}}, \text{ der relativen Übersättigung } \sigma \equiv \frac{\Delta c}{c^*} \text{ sowie } S \equiv 1 + \sigma: \quad (7.4-5)$$

$$\frac{L_{krit}^*}{d_m} = \frac{4 \cdot d_m^2 \cdot \gamma_{CL}}{k \cdot T \cdot \ln S}. \quad (7.4-6)$$

In Abb. 7.4-3 ist das Verhältnis L_{krit}^*/d_m abhängig von der Übersättigung für zwei verschiedene Moleküldurchmesser d_m und zwei verschiedene Grenzflächenspannungen für 20 °C dargestellt.

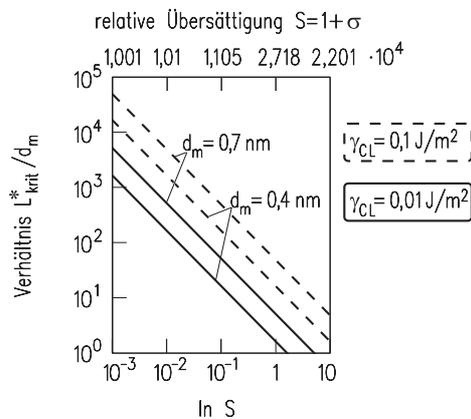


Abb. 7.4-3: Verhältnis L_{krit}^*/d_m abhängig vom natürlichen Logarithmus der Übersättigung S für verschiedene Grenzflächenspannungen und Moleküldurchmesser.

Da die freie Enthalpie ΔG für Keimgrößen $L > L_{krit}^*$ mit der Keimgröße abnimmt, läuft die Anlagerungsreaktion aufgrund der Gesetzmäßigkeiten für gestörte Gleichgewichte von allein ab, d. h. der Keim kann weiter wachsen. Im Bereich $L < L_{krit}^*$ nimmt dagegen die Änderung der freien Enthalpie mit steigender Keimgröße zu. Dies bedeutet, dass die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls größer ist als die des Wachstums; der Keim löst sich auf.

Zur Berechnung der Rate der primären homogenen Keimbildung multipliziert man einen Stoßfaktor s , der die Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit auftreffenden Moleküle angibt, mit der Gesamtoberfläche der im Volumen V enthaltenen Cluster n_c . Die Gesamtoberfläche aller kritischen Cluster berechnet sich aus der Zahl n_c dieser Cluster im Volumen V und aus der Oberfläche A_c eines solchen Clusters. Die Keimbildungsrate $B_{0,hom}$ beträgt dann:

$$B_{0,hom} = s \cdot A_c \cdot \frac{n_c}{V} \cdot Z. \quad (7.4-7)$$

Der Ungleichgewichtsfaktor Z berücksichtigt, dass der Clusterverteilung immer die gerade überkritisch gewordenen Cluster entnommen werden, so dass die einzelnen Größenklassen der Cluster sich im dynamischen Gleichgewicht befinden. Nach (Becker und Döring 1935) beträgt die Größe Z :

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_c}{3 \cdot \pi \cdot k \cdot T \cdot i_c^2}}. \quad (7.4-8)$$

Hierin ist die Größe ΔG_c die freie Keimbildungsenthalpie eines kritischen Clusters aus i_c Elementarbausteinen. Nach (Volmer und Weber 1926) ergibt sich die freie Keimbildungsenthalpie zu:

$$\Delta G_c = \frac{1}{3} \cdot A_c \cdot \gamma_{CL}. \quad (7.4-9)$$

Man nimmt nun an, dass die Clusterverteilung n_i/V durch zufällige Molekülzusammenstöße hervorgerufen wird und sich durch eine Boltzmann-Verteilung beschreiben lässt. Dann ergibt sich (Kind und Mersmann 1983):

$$\frac{n_i}{V} = \frac{n_S}{V} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_i}{k \cdot T}\right], \quad (7.4-10)$$

oder für kritische Cluster:

$$\frac{n_c}{V} = \frac{n_S}{V} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta G_c}{k \cdot T}\right]. \quad (7.4-11)$$

Unter Berücksichtigung von $\Delta G_c = 1/3 \cdot A_c \cdot \gamma_{CL}$ und der Gleichung für den kritischen Clusterdurchmesser

$$L_c^* = \pi \cdot \sqrt{A_c} \quad (7.4-12)$$

erhält man dann:

$$\frac{n_c}{V} = \frac{n_S}{V} \cdot \exp\left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}\right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c}\right)^2 \cdot \frac{1}{(\ln S)^2}\right]. \quad (7.4-13)$$

Die Zahl i_c der Elementarbausteine eines Clusters ergibt sich mit dem Clusterdurchmesser L_c zu:

$$i_c = \frac{\pi}{6} \cdot L_c^3 \cdot \frac{\rho_c \cdot N_A}{\tilde{M}}. \quad (7.4-14)$$

Eine Kombination der Gleichungen (7.4-7) und (7.4-13) liefert schließlich:

$$B_{0, hom} = 2 \cdot s \cdot (\tilde{c} \cdot N_A) \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_c \cdot N_A} \right) \cdot \exp \left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\ln S)^2} \right]. \quad (7.4-15)$$

Der Stoßfaktor s beträgt nach (Kind 1990) mit dem Diffusionskoeffizient D_{AB} :

$$s = \frac{3}{4} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{4/3} \cdot D_{AB}. \quad (7.4-16)$$

Dann erhält man schließlich:

$$B_{0, hom} = 1,5 \cdot D_{AB} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{7/3} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_c \cdot N_A} \right) \cdot \exp \left[-\frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\ln S)^2} \right]. \quad (7.4-17)$$

Oder

$$\phi = \exp \left[-\frac{\Gamma}{(\ln S)^2} \right] \quad (7.4-18)$$

$$\text{mit } \phi = \frac{B_{0, hom}}{1,5 \cdot D_{AB} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{7/3} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T}} \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{\rho_c \cdot N_A} \right)} \quad (7.4-19)$$

$$\text{und } \Gamma = \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{\tilde{M}}{N_A \cdot \rho_c} \right)^2. \quad (7.4-20)$$

In Abb. 7.4-4 ist diese Beziehung dargestellt, wobei der Arbeitsbereich angegeben ist, welcher mit Rücksicht auf die Stoffwerte und die in Kristallisatoren auftretenden Keimbildungsraten technisch interessant ist.

Je nach Grenzflächenspannung γ_{CL} , Moleküldurchmesser $d_m \approx (\tilde{M}/(\rho_c \cdot N_A))^{1/3}$ und Temperatur muss eine bestimmte Übersättigung $\Delta c_{met, hom}$ erreicht werden, um eine bestimmte Rate homogener Keime zu erzeugen. Diese Übersättigung $\Delta c_{met, hom}$ wird als Weite des metastabilen Bereichs bei homogener Keimbildung bezeichnet. Im Bereich $0 < \Delta c < \Delta c_{met, hom}$ entstehen praktisch keine homogenen Keime, obwohl Kristalle bei $\Delta c > 0$ wachsen können. Die Kurve $(c^* + \Delta c_{met, hom})$ als Funktion der Temperatur wird als Überlöslichkeitskurve bezeichnet; sie hängt von thermodynamischen und kinetischen Größen und von einer vorgegebenen Keimbildungsrate ab.

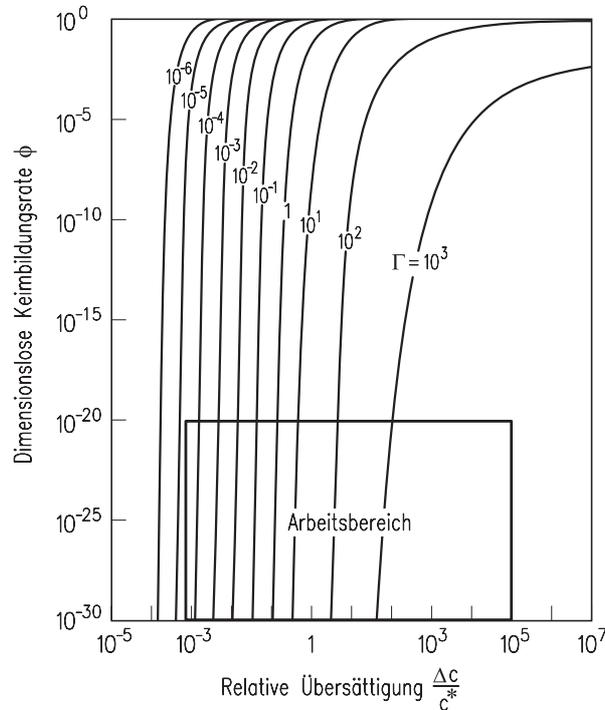


Abb. 7.4-4: Dimensionslose Keimbildungsrate ϕ in Abhängigkeit von der relativen Übersättigung $\Delta c / c^*$ für verschiedene Stoffwert-Kennzahlen Γ .

Mit der Beziehung nach (Mersmann 1990)

$$\gamma_{CL} = K \cdot k \cdot T \cdot \left(\rho_c \cdot \frac{N_A}{M} \right)^{2/3} \cdot \ln \left(\frac{\rho_c}{c^*} \right) \quad (7.4-21)$$

mit $0,31 < K < 0,414$ (Mersmann 2001; Garside et al 2002) lässt sich die metastabile Übersättigung $\Delta c_{met, hom}$ für vorgegebene Keimbildungsraten aus Gleichung (7.4-17) berechnen. Die Abb. 7.4-5 zeigt diese Übersättigung Δc abhängig von der Löslichkeit c^* für beliebige nicht dissoziierende Stoffe, wobei Δc und c^* auf die Kristalldichte ρ_c bezogen sind. Die molare Kristalldichte \tilde{c}_c ist $\tilde{c}_c = \rho_c / M$.

7.4.1.2 Heterogene Keimbildung

Bisher wurde angenommen, dass durch Zusammenstöße von Elementarbausteinen Cluster unterschiedlicher Größe entstehen und dass ein Cluster, der größer ist als die kritische Keimgröße, ein wachstumsfähiger Keim ist. Dabei wird die Aus-

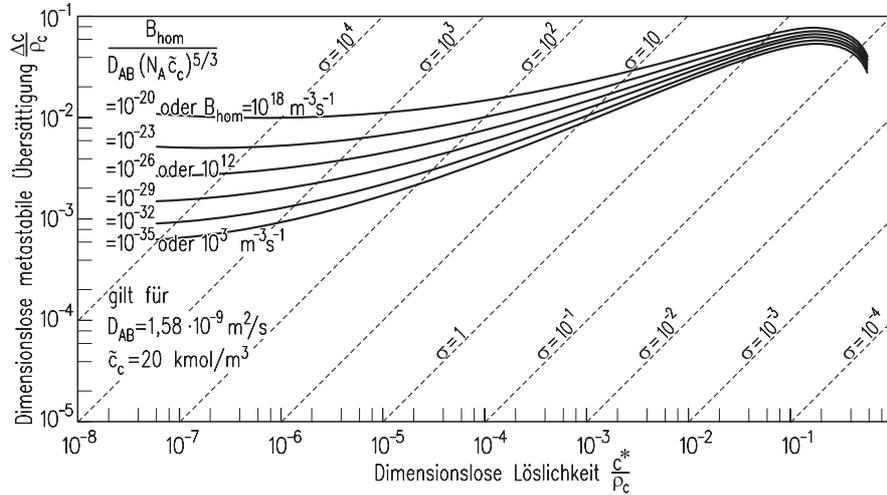


Abb. 7.4-5: Abhängigkeit der dimensionslosen Übersättigung $\Delta c / \rho_c$ von der dimensionslosen Löslichkeit c^* / ρ_c mit der relativen Übersättigung σ als Parameter ($K = 0,414$).

gangslösung als vollkommen sauber, also frei von Feststoffteilchen angenommen. Diese Voraussetzung ist bei technischen Lösungen nicht erfüllt. Wie wirken sich nun kleine Fremdpartikel (wie z. B. Rost, Sand etc.) auf die Keimbildung aus? Dies soll anhand der Abb. 7.4-6 erläutert werden, in welcher oben ein in einer übersättigten Lösung befindliches Fremdpartikel dargestellt ist.

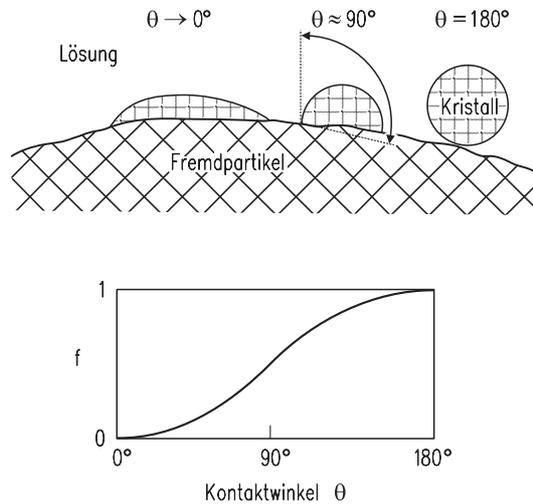


Abb. 7.4-6: Keimbildung auf einem Fremdpartikel für verschiedene Randwinkel θ (oben); Faktor f abhängig vom Randwinkel θ (unten).

Abhängig von der Oberflächen- und Gitterstruktur dieses Körpers, seiner Oberflächenenergie und der Übersättigung der Lösung können sich an ihn Elementarbausteine anlagern, wobei sich zwischen der Fremdpartikeloberfläche und dem aufwachsenden Kristall der Randwinkel θ ausbildet. Je nach „Benetzung“ des Fremdpartikels durch Elementarbausteine liegt dieser Winkel zwischen 0° und 180° . Ein Randwinkel von 180° (Punktberührung) entspricht der Unbenetzbarkeit und damit der homogenen Keimbildung. Wenn der Winkel θ zwischen 0° und 180° liegt, wird die Keimbildungsarbeit durch die benetzbare Fremdstoffoberfläche herabgesetzt, was sich in Gleichung (7.4-22) durch den Faktor f berücksichtigen lässt. In Abb. 7.4-6 ist der Faktor f abhängig vom Randwinkel θ nach Vorstellungen aufgetragen, wie sie von Volmer entwickelt wurden:

$$\Delta G_{c,het} = f \cdot \Delta G_c = f \cdot \frac{A_c}{3} \cdot \gamma_{CL} \quad \text{mit } f = \frac{(2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2}{4}. \quad (7.4-22)$$

Im Falle $\theta \rightarrow 0$ wird der Partikel vollständig benetzt, und sowohl die Keimbildungsarbeit wie auch die für die Entstehung von heterogenen Keimen notwendige Übersättigung gehen gegen Null. Die Übersättigung $\Delta c_{met,het}$, welche in Anwesenheit von Fremdstoffteilchen diese als Keime wachsen lässt und damit die Keimbildung auslöst, wird als metastabiler Bereich bei heterogener Keimbildung bezeichnet. Es gilt:

$$\Delta c_{met,het} < \Delta c_{met,hom}. \quad (7.4-23)$$

Die Rate B_{het} der heterogenen Keimbildung ergibt sich nach (Schubert 1998) zu

$$\begin{aligned} B_{het} = & \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot a_f \cdot d_m \cdot He_{ad} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{7/3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\tilde{c}_c \cdot N_A} \\ & \cdot \left[\frac{D_s \cdot \sin\theta}{r_c} \cdot (He_{ad} \cdot d_m)^{3/2} \cdot (\tilde{c} \cdot N_A)^{1/6} + (1,5 \cdot \pi \cdot D_{AB}) \cdot (1 - \cos\theta) \right] \\ & \cdot \exp \left[-f \cdot \frac{16 \cdot \pi}{3} \cdot \left(\frac{\gamma_{CL}}{k \cdot T} \right)^3 \cdot \left(\frac{1}{\tilde{c}_c \cdot N_A} \right)^2 \cdot \frac{1}{(\nu \cdot \ln S_a)^2} \right]. \quad (7.4-24) \end{aligned}$$

In dieser Gleichung ist a_f die volumenbezogene Oberfläche der Fremdstoffteilchen, d_m der Moleküldurchmesser des gelösten Stoffes, He_{ad} der Henrykoeffizient des Adsorptionsgleichgewichtes zwischen der fluiden und der festen Phase, D_s der Oberflächendiffusionskoeffizient (vergl. Kapitel Adsorbieren) und r_c der Radius des kritischen Keims. Nimmt man an, dass die Fremdstoffteilchen molekulardispers sind und $a_f = d_m^{-1}$ ist sowie $\theta = 180^\circ$ und $f = 1$, geht die Beziehung in die Gleichung für die homogene Keimbildung nach (Kind 1990) über. Somit hängt die heterogene Keimbildung vor allem vom Randwinkel θ ab (und dem

davon abhängigen Faktor f sowie, weniger stark, von der Fremdstoffoberfläche a_f). In Gleichung (7.4-24) ist die Übersättigung S_a mit Aktivitäten anstelle von Konzentrationen gebildet, und ν ist die Zahl der Ionen pro Molekül.

Ist die Feststoffoberfläche in Form von arteigenen Kristalloberflächen vorhanden, liegen hinsichtlich der aktivierten Keimbildung besonders günstige Verhältnisse vor. Dann lässt sich die auf ein Kristallinat mit dem Volumenanteil φ_T [m^3 Kristalle / m^3 Suspension] und dem Sauterdurchmesser L_{32} bezogene Rate B_{surf} wie folgt beschreiben (Mersmann 2001):

$$B_{surf} = E \cdot \frac{6 \cdot \varphi_T}{L_{32}} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^4} \exp \left[-\pi \frac{[K \cdot \ln(\rho_c / c^*)]^2}{\nu \cdot \ln S_a} \right] \quad (7.4-25)$$

Hierin ist E ein Effizienzfaktor mit $0 < E < 1$. Wenn alle Oberflächenkeime durch dendritisches Wachstum und „dendrite coarsening“ von der Kristalloberfläche abgetrennt werden, ist $E = 1$.

7.4.1.3 Abriebskeimbildung

Die günstigste Art der „Keimbildung“ (manche Autoren lehnen diesen Ausdruck für den nachfolgend beschriebenen Vorgang ab) liegt vor, wenn sehr kleine Teilchen entstehen, die am Kristall haften oder aus diesem durch Abrieb oder Bruch mechanisch abgetrennt werden. Je größer ein solches Teilchen mit einem möglichst geringfügig deformierten Kristallgitter und je größer die Übersättigung ist, um so größer ist die Chance, dass es schließlich als herangewachsener Kristall die Kristallgrößenverteilung des Produktes beeinflusst. In der Literatur gibt es eine große Zahl von Gleichungen, welche die Raten der abriebskontrollierten sekundären Keimbildung beschreiben. Hier soll nur eine einfache Beziehung vorgestellt werden, welche sich an einem Abriebsmodell nach (Gahn und Mersmann 1999) orientiert. Danach hängen Zahl und Größe der Abriebsteilchen von der Härte H_V , dem Gleitmodul μ und der Risszähigkeit Γ/K' der Mutterkristalle ab. Handelt es sich um einen Rührwerkskristallisator mit der Newtonzahl Ne und der Volumenstromzahl N_V und wird dieser mit der mittleren spezifischen Leistung $\bar{\epsilon}$ betrieben (vergleiche Kapitel Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung), beträgt die effektive Rate der sekundären Keimbildung

$$B_{0,eff} \approx 7 \times 10^{-4} \cdot \varphi_T \cdot \frac{H_V^5}{\mu^3} \cdot \left(\frac{K'}{\Gamma} \right)^3 \cdot \frac{\pi^2 \cdot \rho_c \cdot \bar{\epsilon} \cdot N_V}{2 \cdot \alpha^3 \cdot Ne} \cdot \left(\frac{N_{a,eff}}{N_{a,tot}} \right) \cdot \eta_w^3 \cdot \eta_g \quad (7.4-26)$$

Das Verhältnis $N_{a,eff}/N_{a,tot}$ der Zahl der effektiv wachsenden Abriebsteilchen zur Zahl aller Abriebsteilchen hängt vom Wachstumsverhalten dieser Teilchen und

damit von der Übersättigung ab und ist allgemein schwierig vorherzusagen. Häufig liegt es im Bereich $10^{-3} < N_{a,eff}/N_{a,tot} < 0,1$ (Mersmann 2001). Die Effizienzfaktoren η_w und η_g berücksichtigen Einflüsse der Strömung bzw. der Geometrie des Rührwerks. Angaben hierzu finden sich in der Fachliteratur (Mersmann 2001). Experimentelle Daten zum metastabilen Bereich $\Delta\tilde{c}_{met,sec}$ in Anwesenheit von Kristallen werden von (Mullin 1993) und von (Nyvlt et al. 1970) mitgeteilt.

Die effektive Übersättigung $\Delta a_{eff} = a - a_{eff}^*$ realer Systeme oder $\Delta\tilde{c}_{eff} = \tilde{c} - \tilde{c}_{eff}^*$ ist kleiner als $(a - a^*)$ bzw. $(\tilde{c} - \tilde{c}^*)$, weil insbesondere kleine Abriebsteilchen ein deformiertes Kristallgitter und deshalb ein höheres chemisches Potential als nicht deformierte Teilchen besitzen. Es ist schwierig, diese Reduktion der Triebkraft für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit allgemein vorherzusagen. Ein Fortschritt bei der Vorhersage würde auch dazu dienen, das vorher erwähnte Verhältnis $N_{a,eff}/N_{a,tot}$ besser als bisher zu verstehen.

7.4.2 Kristallwachstum

Nach der alten Modellvorstellung von (Berthoud 1913 und Valetton 1924) wächst eine Kristalloberfläche so, dass in einer übersättigten Lösung (oder allgemein in einem übersättigten Fluid) aufgrund der Übersättigung Δc als Triebkraft, Elementarbausteine (Atome, Moleküle, Ionen) zunächst durch Diffusion und Konvektion herantransportiert und diese dann durch Integration oder eine Einbaureaktion an der Oberfläche des Kristalls eingebaut werden (Mullin 1993). Je nach Stoffsystem, Strömungszustand und Übersättigung, kann der erste oder der zweite Schritt die Wachstumskinetik bestimmen, oder es können auch beide Schritte in unterschiedlichem Maße das Wachstum kontrollieren. Dies soll anhand von Abb. 7.4-7 erläutert werden, in welcher eine Kristalloberfläche und eine daran angrenzende Lösung mit Konzentrationsprofilen dargestellt sind.

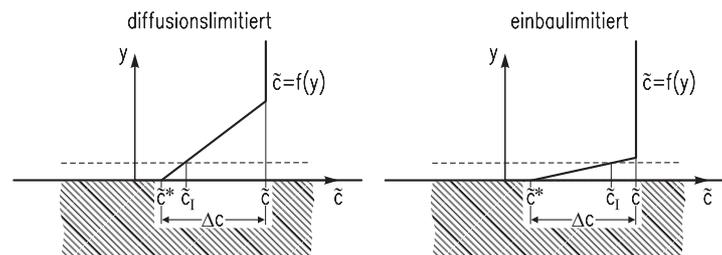


Abb. 7.4-7: Konzentrationsverlauf bei diffusions- und einbaulimitiertem Wachstum.

Danach wird das ganze Konzentrationsgefälle $\Delta\tilde{c} = \tilde{c} - \tilde{c}^*$ in zwei Anteile aufgeteilt: Der erste Anteil $(\tilde{c} - \tilde{c}_I)$ innerhalb einer diffusiv-konvektiven Grenzschicht bewirkt den diffusiv-konvektiven Antransport, während der zweite $(\tilde{c}_I - \tilde{c}^*)$ innerhalb einer Reaktionsgrenzschicht (I = Interface) für die Einbaureaktion maßgeblich ist. Bei vollständig durch Diffusion und Konvektion bestimmtem Wachsen ist $(\tilde{c}_I - \tilde{c}^*) \ll (\tilde{c} - \tilde{c}_I)$ oder $(\tilde{c}_I - \tilde{c}^*) / (\tilde{c} - \tilde{c}_I) \ll 1$. Dagegen ist $(\tilde{c} - \tilde{c}_I) / (\tilde{c}_I - \tilde{c}^*) \ll 1$, wenn die Einbaureaktion das Kristallwachstum kontrolliert. Die auf die Kristalloberfläche gerichtete Stoffstromdichte \dot{n} beträgt:

$$\dot{n} = \beta \cdot (\tilde{c} - \tilde{c}_I) = k_r \cdot (\tilde{c}_I - \tilde{c}^*)^r. \quad (7.4-27)$$

Hierin ist β der Stoffübergangskoeffizient, die Größe k_r die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und r die Ordnung der Einbaureaktion. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante wird in der Regel mit dem Ansatz nach Arrhenius beschrieben:

$$k_r = k_{r0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_r}{R \cdot T}\right). \quad (7.4-28)$$

Hierin ist k_{r0} die Aktionskonstante und ΔE_r die Aktivierungsenergie.

Anstelle der Stoffstromdichte \dot{n} kann das Kristallwachstum auch mit der Verschiebungsgeschwindigkeit \bar{v} einer Kristalloberfläche (bei mit (111) indizierten Flächen mit v_{111} bezeichnet usw.) beschrieben werden.

Bei kugelförmigen Kristallen ist die Wachstumsgeschwindigkeit entweder gleich der zeitlichen Änderung $\bar{v} = dr/dt$ des Partikelradius r oder der zeitlichen Ableitung $G = dL/dt$ einer kennzeichnenden Länge L , in der Regel der Partikeldurchmesser. Mit dem Volumenfaktor $k_V = V_p/L^3$ und dem Oberflächenfaktor $k_A = A_p/L^2$ erhält man folgende Umrechnung zwischen der Massenstromdichte \dot{m} , der Verschiebungsgeschwindigkeit \bar{v} der Kristalloberfläche und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit $G = 2\bar{v}$ von partikelförmigen Kristallen:

$$\dot{m} = \frac{1}{A_p} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{6 \cdot k_V}{k_A} \cdot \rho_c \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{6 \cdot k_V}{k_A} \cdot \rho_c \cdot \bar{v} = \frac{3 \cdot k_V}{k_A} \cdot \rho_c \cdot G. \quad (7.4-29)$$

Zur Vorausberechnung der Wachstumsgeschwindigkeit müsste das Konzentrationsprofil nach Abb. 7.4-7 bekannt sein, was nicht zutrifft. Bevor das Profil allgemein erläutert wird, sollen zunächst die beiden Sonderfälle betrachtet werden, dass nämlich das Kristallwachstum entweder nur durch Diffusion/Konvektion oder nur durch die Einbaureaktion bestimmt ist.

7.4.2.1 Diffusionskontrolliertes Kristallwachstum

Wenn die Einbaureaktion beliebig schnell ist, also $k_r \rightarrow \infty$ geht, wird das Kristallwachstum nur durch den diffusiv/konvektiven Antransport der Elementarbausteine bestimmt. In diesem Fall ist $(\tilde{c} - \tilde{c}_l) \cong (\tilde{c} - \tilde{c}^*) = \Delta\tilde{c}$, und man erhält, wenn es sich um kleine Stoffstromdichten handelt:

$$\dot{n} = \beta \cdot \Delta\tilde{c} \quad (7.4-30)$$

oder

$$\bar{v}_{dif} = \frac{k_A}{6 \cdot k_V} \cdot \beta \cdot \frac{\Delta c}{\rho_c} \quad (7.4-31)$$

oder

$$G_{dif} = \frac{k_A}{3 \cdot k_V} \cdot \beta \cdot \frac{\Delta c}{\rho_c} \quad (7.4-32)$$

Bei den in der Literatur mitgeteilten Stoffübergangskoeffizienten β und den dafür angegebenen Gleichungen ist zu prüfen, ob es sich um eine äquimolare Diffusion oder um den Stoffübergang an einer halbdurchlässigen Phasengrenzfläche handelt. Außerdem ist zu klären, ob ein rein diffusiver Transport vorliegt oder diffusive und konvektive Transporte zusammengefasst sind. Der Unterschied nimmt mit der Größe der Stoffstromdichte zu und kann bei gut löslichen Stoffen nennenswert sein.

7.4.2.2 Integrationskontrolliertes Kristallwachstum

Wenn der Stoffübergangskoeffizient β sehr große Werte annimmt (wenn also die Anströmgeschwindigkeit am Kristall durch die übersättigte Lösung und deren Diffusionskoeffizient sehr groß sind), ist das Kristallwachstum nur noch durch die Integration oder Einbaureaktion der Elementarbausteine bestimmt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit hängt dann unter anderem davon ab, ob die Kristalloberfläche glatt oder rau ist, was seinerseits wieder von der Übersättigung abhängig ist. Darüber hinaus kann die Reinheit des Systems eine Rolle spielen, ob nämlich in der Lösung Fremdstoffe oder bewusst zugegebene Additive vorhanden sind und diese auf der Kristalloberfläche adsorbieren. Das „Birth-and-Spread-Modell“ (B+S) beschreibt die Bildung kritischer Keime auf einer glatten Oberfläche und deren anschließendes Wachstum. Dieses sogenannte „Keim-über-Keim-Modell“ führt zu der Gleichung:

$$\bar{v}_{B+S} = k_{B+S} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c^*}\right)^{5/6} \cdot \exp\left(-\frac{K_{B+S}}{T^2} \cdot \left(\frac{c^*}{\Delta c}\right)\right). \quad (7.4-33)$$

Diese Beziehung liefert sehr kleine Wachstumsgeschwindigkeiten \bar{v} , wenn die relative Übersättigung σ sehr klein ist und eine Hemmung durch eine niedrige Bildungsrate zweidimensionaler Keime vorliegt.

Mit steigender Übersättigung bilden sich Oberflächenkeime (vergleiche „Oberflächenkeimbildung“), welche das Wachstum begünstigen. Die Wachstumsgeschwindigkeit bei polynuklearem Wachstum \bar{v}_{PN} beträgt

$$\bar{v}_{PN} = \frac{D_{AB}}{3 \cdot d_m} \cdot \left(\frac{\Delta c}{c_c}\right)^{2/3} \cdot \exp\left(-\pi \frac{[K \cdot \ln(\rho_c/c^*)]^2}{\nu \cdot \ln S_a}\right). \quad (7.4-34)$$

In dieser Gleichung wurde die Grenzflächenspannung γ_{CL} durch den Term nach Gleichung (7.4-21) ersetzt. Mit ansteigender Übersättigung wird die Kristalloberfläche rauer, was deren Wachstum begünstigt.

Das sogenannte BCF-Modell (Burton, Cabrera, Frank 1951) oder Stufenmodell beschreibt die Addition von Wachstumseinheiten an Eckplätzen auf der Kristalloberfläche mit einer endlosen Folge von Stufen mit gleichen Abständen. Als Quelle dieser Stufen werden Schraubenversetzungen und weit entfernt von den Zentren dieser Schraubenspiralen parallele und abstandsgleiche Stufen betrachtet. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit einer Fläche wird durch die Oberflächendiffusion bestimmt und lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\bar{v}_{BCF} = \frac{2 \cdot k \cdot T \cdot \Gamma^* \cdot D_s}{19 \cdot x_s \cdot \gamma_{CL}} \cdot (\nu \cdot \ln S_a) \cdot \sigma \cdot \tanh\left(\frac{19 \cdot V_m \cdot \gamma_{CL}}{2 \cdot x_s \cdot k \cdot T \cdot \nu \cdot \ln S_a}\right) \quad (7.4-35)$$

In dieser Gleichung ist x_s die mittlere Sprungweite von adsorbierten Wachstumseinheiten (Atome, Moleküle), und Γ^* ist die Gleichgewichtskonzentration von adsorbierten Wachstumseinheiten an der Kristalloberfläche (Einheiten pro Flächeneinheit). V_m stellt das Volumen einer Einheit dar.

Sowohl das BCF-Modell als auch das B+S-Modell sagen bei kleinen relativen Übersättigungen σ eine starke (ungefähr quadratische) und bei großen Werten von σ eine lineare Abhängigkeit von der Triebkraft σ voraus. Allerdings sind die in den Gleichungen auftretenden Größen für beliebige Stoffsysteme nicht allgemein vorauszuberechnen. Dies ist der wesentliche Grund dafür, dass Kristallwachstumsgeschwindigkeiten \bar{v} häufig durch folgende einfache Gleichung beschrieben werden:

$$\bar{v} = k_g' \cdot \sigma^g, \quad (7.4-36)$$

wobei in der Regel $1 < g < 2$ ist. Der kinetische Koeffizient k_g' für ein bestimmtes Stoffsystem ist dann experimentell zu bestimmen und hängt von der Temperatur ab. Allgemein ergibt sich die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit \bar{v} einer Fläche aus der Überlagerung

$$\bar{v} = \left(\frac{1}{\bar{v}_{BCF} + \bar{v}_{B+S} + \bar{v}_{PN}} + \frac{1}{\bar{v}_{dif}} \right)^{-1}. \quad (7.4-37)$$

Dieser Zusammenhang ist qualitativ in der Abb. 7.4-8 dargestellt.

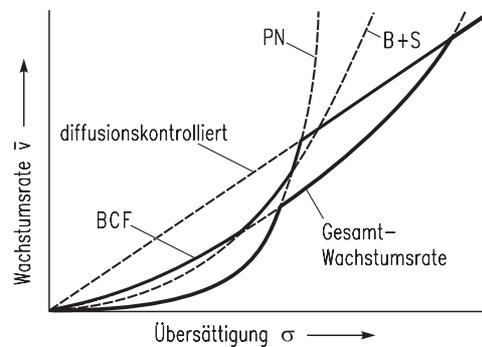


Abb. 7.4-8: Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion der Übersättigung.

Die wichtigsten geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der technischen Kristallisation über den ganzen Übersättigungsbereich sind das Wachstum nach BCF und die Diffusion. Deshalb wird im Folgenden eine vereinfachte Beziehung vorgestellt, welche nur diese beiden kinetischen Hemmungen berücksichtigt.

7.4.2.3 Wachstum mit Diffusions- und Integrationswiderstand

In der Mehrzahl der Fälle ist das Kristallwachstum weder allein durch Diffusion noch allein durch Integration bestimmt, sondern beide Mechanismen wirken limitierend. Dann geht man zweckmäßig von folgendem Ansatz für die Stoffstromdichte \dot{n} aus:

$$\dot{n} = k_g \cdot (\Delta \tilde{c})^g \quad (7.4-38)$$

wobei wieder $1 < g < 2$ gilt. Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Beziehung

$$\dot{n}_{dif} = \beta \cdot (\tilde{c} - \tilde{c}_l) \quad (7.4-39)$$

für reine Diffusionshemmung in Kombination mit der Beziehung für reine Integrationshemmung erhält man, wenn die unbekannt Konzentration \tilde{c}_I an der Grenzfläche (Interface) eliminiert wird (s. Abb. 7.4-7):

$$\dot{n} = k_r \cdot \left(\Delta\tilde{c} - \frac{\dot{n}}{\beta} \right)^r \quad (7.4-40)$$

Diese Gleichung lässt sich für die Sonderfälle $r = 1$ und $r = 2$ nach der Stoffstromdichte \dot{n} auflösen:

$$r = 1: \quad \dot{n} = \frac{\Delta\tilde{c}}{1/\beta + 1/k_r} \quad (7.4-41)$$

$$r = 2: \quad \dot{n} = \beta \cdot \Delta\tilde{c} + \frac{\beta^2}{2k_r} - \left(\frac{\beta^4}{4k_r^2} + \frac{\beta^3 \cdot \Delta\tilde{c}}{k_r} \right)^{1/2} \quad (7.4-42)$$

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r von ungefähr vierzig verschiedenen Stoffsystemen hat ergeben, dass sich die mittlere integrationsbestimmte Kristallwachstumsgeschwindigkeit \bar{v}_{int} in grober Näherung und für Zwecke der Abschätzung genügend genau mit folgender Gleichung berechnen lässt, wenn die Temperatur zwischen 20 °C und 30 °C liegt (Mersmann 1995)

$$\bar{v}_{int} = 2,25 \times 10^{-3} \cdot \frac{D_{AB}}{d_m} \cdot \left(\frac{\rho_c}{c^*} \right)^{2/3} \cdot \frac{1}{\ln(\rho_c/c^*)} \cdot \left(\frac{\Delta c}{\rho_c} \right)^2 \cdot \nu^2 \quad (7.4-43)$$

Hierin ist ν die Zahl der Ionen eines dissoziierenden Stoffes. Wenn diese Beziehung in Gleichung (7.4-42) eingesetzt wird, kommt man zu der allgemeinen Aussage nach Abb. 7.4-9, in welcher die dimensionslose Kristallwachstumsgeschwindigkeit $G/(2k_d) = \bar{v}/\beta$ abhängig von der dimensionslosen Übersättigung $(\Delta c)/\rho_c$ mit dem Kristallisationsparameter P^* entsprechend

$$P^* = \frac{\beta \cdot d_m}{D_{AB}} \cdot \left(\frac{c^*}{\rho_c} \right)^{2/3} \cdot \ln \left(\frac{\rho_c}{c^*} \right) \quad (7.4-44)$$

aufgetragen ist. Die Diagonale beschreibt das rein diffusionslimitierte Kristallwachstum, welches nicht überschritten werden kann. Je nach Größe der dimensionslosen Übersättigung $\Delta c/\rho_c$ und des Parameters P^* ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit kleiner als im Falle eines reinen Diffusionswiderstands, weil eine zusätzliche Hemmung durch den Einbau oder die Integration der Wachstumseinheiten auftritt. Im dunkel schattierten Gebiet, welches mehr als eine Zehnerpotenz unterhalb der Diagonalen für reine Diffusionshemmung liegt, wird das Kristallwachstum praktisch nur noch durch die Einbaureaktion an der Kristalloberfläche

limitiert. Es muss jedoch betont werden, dass die Aussage von Abb. 7.4-9 nur Anhaltswerte für eine Temperatur von ungefähr 20 °C und für den Fall liefert, dass das Kristallwachstum weder durch Fremdstoffe noch durch Additive beeinflusst wird. Es gibt zahlreiche Hinweise, dass solche Stoffe das Wachstum stark vermindern oder sogar ganz blockieren können. Hinzu kommt, dass die Gleichung (7.4-43) die Häufigkeit von Versetzungen oder ganz allgemein die Rauigkeit der Kristalloberfläche nicht berücksichtigt, obwohl nach dem BCF-Modell die Wachstumsgeschwindigkeit wesentlich davon abhängt. Schließlich haben Versuche ergeben, dass der Spannungs- und Deformationszustand des Kristalls das Wachstum beeinflusst (Zacher und Mersmann 1995). So lässt sich erklären, dass eine verschieden große Wachstumsgeschwindigkeit gleich großer Kristalle auftritt, die sog. Wachstumsdispersion, obwohl alle makroskopischen Umgebungsbedingungen wie Übersättigung, Temperatur, Anströmgeschwindigkeit und Turbulenzgrad vollkommen gleich sind.

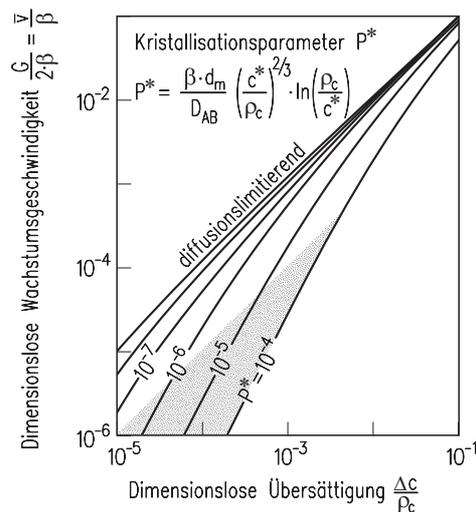


Abb. 7.4-9: Allgemeine Darstellung der dimensionslosen Wachstumsgeschwindigkeit.

In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass das Wachstum von Kristallen in einer Lösung isotherm verläuft. Beim Einbau einer Wachstumseinheit wird zwar die negative Kristallisationsenthalpie frei, oder es muss die positive Enthalpie zugeführt werden, doch ist die Wärmekapazität der Lösung so groß, dass die Temperaturänderung i. Allg. sehr klein ist.

7.4.3 Aggregation und Agglomeration

Die Eigenschaften von Kristallisaten und Fällprodukten können wesentlich durch Aggregation und Agglomeration der entstandenen Primärpartikel beeinflusst werden siehe z. B. (Judat und Kind 2004; Schwarzer und Peukert 2004). In einem Partikelkollektiv, welches beispielsweise in einem Rührwerk oder einem Fließbett suspendiert ist, finden zahlreiche Zusammenstöße der Teilchen statt. Diese Kollisionen werden durch anziehende Kräfte (z. B. van der Waals-Kräfte) begünstigt und durch abstoßende Kräfte (z. B. elektrostatische Kräfte) behindert. Wenn sich in einem Partikelsystem in Abwesenheit von Übersättigung Teilchen vereinigen, spricht man von Aggregation. In einer übersättigten Lösung können aggregierte Kristalle zusammenwachsen. Dieser Vorgang wird Agglomeration genannt, siehe z. B. (Israelachvili 1995). Im Gegensatz zum Kristallwachstum ist die Übersättigung nicht die primäre Triebkraft für Partikelvereinigungsprozesse. Allenfalls besitzen Nanopartikel noch genügend große Diffusionskoeffizienten, dass sich ihre lokalen Konzentrationsdifferenzen diffusiv ausgleichen. Die Vereinigung von zwei oder mehr Partikeln erfordert die Vorgänge

- Kollision (eventuell durch Partikelkräfte begünstigt oder behindert oder verhindert) und
- Haften (durch Partikelkräfte in Lösungen ohne Übersättigung und/oder durch kristalline Brücken in übersättigten Lösungen).

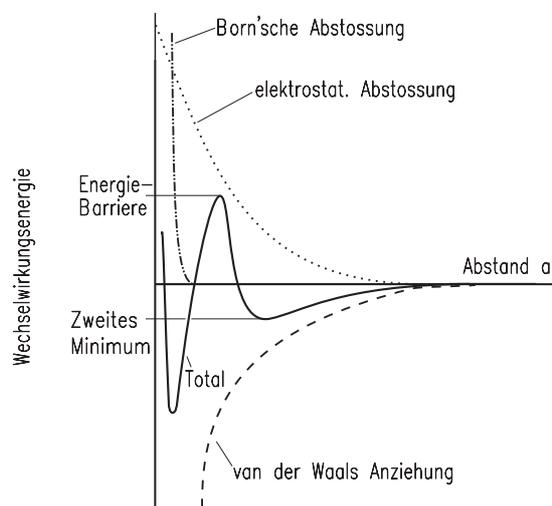


Abb. 7.4-10: Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstandes der Partikel nach der DLVO-Theorie.

In Abb. 7.4-10 sind anziehende van-der-Waals-Wechselwirkung (gestrichelt) und abstoßende elektrostatische Wechselwirkung (gepunktet) zwischen Partikeln abhängig vom Abstand dargestellt. Ferner sind die Born'sche Abstoßung und die resultierende Gesamtwechselwirkungsenergie (durchgezogene Linie) mit einem relativen Maximum (entspricht einer Energiebarriere) und zwei relativen Minima dargestellt.

Es soll zunächst der einfache Fall behandelt werden, dass sich im interessierenden Abstandsbereich die gegensätzlichen Kräfte gerade aufheben und die resultierende Kraft Null ist. Es ist zweckmäßig, eine volumenbezogene Anzahldichte n_V entsprechend

$$n_V \equiv \frac{\text{Zahl der Teilchen}}{(\text{m}^3 \text{ Teilchenvolumenintervall})(\text{m}^3 \text{ Suspension})} \quad (7.4-45)$$

einzuführen, weil das Partikelvolumen bei den Prozessen, die die Teilchenzahl ändern (ohne Keimbildung und Wachstum), konstant bleibt. Die volumenbezogene Anzahldichtebilanz lautet

$$\frac{\partial n_V}{\partial t} + \frac{\partial(n_V \cdot G_V)}{\partial u} + n_V \cdot \frac{\partial V}{V \cdot \partial t} = B_{agg}(u) - D_{agg}(u) + B_{dis}(u) - D_{dis}(u) + B_u \cdot \delta(u - u_0) + \frac{n_{Vf} - n_{Vp}}{\tau} \quad (7.4-46)$$

Hierin ist G_V (in m^3/s) die volumetrische Kristallwachstumsgeschwindigkeit, und $B_{agg}(u) - D_{agg}(u)$ sowie $B_{dis}(u) - D_{dis}(u)$ bedeuten die Nettopartikel-Bildungsrate von Teilchen mit dem Volumen u durch Aggregation bzw. Disruption. Der Quellterm B_u ist die Geburtsrate der kleinsten interessierenden oder messbaren Partikel mit dem Volumen u_0 . Die Vereinigungsrate von zwei Teilchen mit den Volumina u und $(v - u)$ zu einem Partikel v beträgt

$$D_{agg}(u) = n_V(v, t) \cdot \int_0^{\infty} \beta(u, v) \cdot n_V(u, v) \cdot du \quad (7.4-47)$$

Die Größe β (in m^3/s) ist die Agglomerationsraten-Konstante oder das Aggregationskernel, welches von den Partikelvolumina u , $(v - u)$ und v abhängt. Die perikinetische Agglomeration ist diffusionslimitiert, und das Aggregationskernel der Kollision in monodisperser Suspension beträgt für Teilchen mit dem Durchmesser L

$$\beta_{col} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \approx \frac{8k \cdot T}{3\eta_L} \quad (7.4-48)$$

wobei die Gültigkeit der Gleichung nach Einstein für den Diffusionskoeffizienten vorausgesetzt wurde. Handelt es sich um größere, monodisperse Partikel in einem Scherfeld mit der Scherrate $\dot{\gamma}$, spricht man von orthokinetischer Agglomeration, und das Kernel der Kollision beträgt:

$$\beta_{col} = \frac{4}{3} \cdot \dot{\gamma} \cdot L^3. \quad (7.4-49)$$

Jedes Kristallinat hat eine mehr oder weniger breite Korngrößenverteilung, und es treten nicht nur Kollisionen von zwei Partikeln auf. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass drei und mehr Teilchen gleichzeitig zusammenstoßen. Deshalb beschreibt schon die Modellierung als Zweierstoß die realen Verhältnisse gut. Für den Zusammenstoß zweier Kristalle mit den Durchmessern L_1 und L_2 berechnet man die Kollisionskernel:

- für die perikinetische Agglomeration:

$$\beta_{col} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot \left(\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \right) \cdot (L_1 + L_2) \text{ mit } L \approx (L_1 + L_2)/2 \quad (7.4-50)$$

- für die orthokinetische Agglomeration:

$$\beta_{col} = \frac{4}{3} \cdot \dot{\gamma} \cdot \left(\frac{L_1}{2} + \frac{L_2}{2} \right)^3 \quad (7.4-51)$$

In Tabelle 7.4-1 sind einige Gleichungen der perikinetischen und orthokinetischen Agglomeration zusammengefasst. Die Agglomerationsrate $dN(t)/dt$ ist proportional zu N^2 , dem Quadrat der Partikelzahl pro Volumen. Sie nimmt - wenn keine weiteren Primärpartikel gebildet werden - mit der Zeit und ansteigender Aggregatgröße stark ab.

Ein weiterer interessierender Prozess ist der Zusammenschluss von Teilchen in Suspensionen mit beliebiger Partikelgrößenverteilung. Zunächst wird die volumenbezogene Anzahldichte n_V in die längenbezogene Anzahldichte n umgerechnet. In Abb. 7.4-11 ist gezeigt, dass ein Teilchen mit dem Durchmesser λ und dem

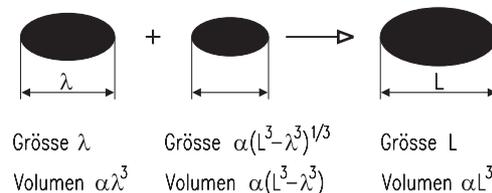


Abb. 7.4-11: Aggregation zweier Partikel.

Volumen $u = \alpha \cdot \lambda^3$ sich mit einem Teilchen des Durchmessers $\alpha \cdot (L^3 - \lambda^3)^{1/3}$ und dem Volumen $v = \alpha \cdot (L^3 - \lambda^3)$ vereinigt. Es ergibt sich ein Agglomerat der Größe L und des Volumens $\alpha \cdot L^3$:

$$\begin{aligned} (u) + (v) &= (u + v) \\ \alpha \cdot \lambda^3 + \alpha \cdot (L^3 - \lambda^3) &= \alpha \cdot L^3. \end{aligned} \quad (7.4-52)$$

Die Teilchen des Durchmessers λ zählt man mit der Teilchenzahl N_λ , die des Durchmessers $\alpha \cdot (L^3 - \lambda^3)^{1/3}$ mit $N_{L-\lambda}$. Im Intervall ist die Rate an Geburten durch Agglomeration proportional zum Kernel β sowie zum Produkt $N_\lambda \cdot N_{L-\lambda}$. Im Fall einer Partikelgrößenverteilung müssen die Beiträge der einzelnen Intervalle summiert werden:

Tabelle 7.4-1: Perikinetische und orthokinetische Agglomeration.

Perikinetische Agglomeration	
$\frac{dN(t)}{dt} = -4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N^2$	oder $\frac{d(1/N)}{dt} = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L$
$\frac{dZ}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{N_0}{N(t)} \right) = 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N_0$	
$Z \equiv \frac{N_0}{N(t)} = 1 + 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N_0 \cdot t$	
$N(t) = \frac{N_0}{1 + 4\pi \cdot D_{AB} \cdot L \cdot N_0 \cdot t}$	
Orthokinetische Agglomeration	
$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3} A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot L^3 \cdot (t) \cdot N^2 \cdot (t)$	
Oder mit dem Volumenanteil $\varphi_T = \alpha \cdot L^3(t) \cdot N(t) \neq f(t)$	
$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3\alpha} \cdot A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot \varphi_T \cdot N \cdot (t)$	
$Z \equiv \frac{N_0}{N(t)} = \exp\left(\frac{2A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot \varphi_T \cdot t}{3\alpha}\right)$	
$N(t) = \frac{N_0}{\exp(2A_{agg} \cdot \dot{\gamma} \cdot \varphi_T \cdot t/3\alpha)} = \frac{\varphi_T}{\alpha \cdot L^3(t)}$	

$$\left(\frac{dN_L}{dt}\right) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=0}^{\alpha(L^3-\lambda^3)^{1/3}} \beta(\lambda, \alpha(L^3-\lambda^3)^{1/3}) \cdot N_\lambda \cdot N_{L-\lambda}. \quad (7.4-53)$$

Gleichzeitig verschwinden aus diesem Intervall Partikel nach einem erfolgreichen Zusammenschluss mit einem oder mehreren Teilchen (Death rate D). Die Netto-rate durch Geburt und Tod beträgt dann

$$\left(\frac{dN_L}{dt}\right)_{\text{netto}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\lambda=0}^{\alpha(L^3-\lambda^3)^{1/3}} \beta(\lambda, \alpha(L^3-\lambda^3)^{1/3}) \cdot N_\lambda \cdot N_{L-\lambda}}_{\left(\frac{dN_L}{dt}\right)_B} - \underbrace{N_L \sum_{\lambda=0}^{\infty} \beta(L, \lambda) \cdot N_\lambda}_{\left(\frac{dN_L}{dt}\right)_D} \quad (7.4-54)$$

(Hounslow 1990) hat gezeigt, wie sich die volumenbezogenen Raten $B_{\text{agg}}(V)$ und $D_{\text{agg}}(V)$ in die längenbezogenen Raten $B_{\text{agg}}(L)$ und $D_{\text{agg}}(L)$ umrechnen lassen:

$$B_{\text{agg}}(L) = \frac{L^2}{2} \cdot \int_0^L \beta(\lambda, (\alpha \cdot L^3 - \alpha \cdot \lambda^3)^{1/3}) \cdot \frac{n(\lambda) \cdot n \cdot (\alpha \cdot L^3 - \alpha \cdot \lambda^3)^{1/3}}{(\alpha \cdot L^3 - \alpha \cdot \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \quad (7.4-55)$$

und

$$D_{\text{agg}}(L) = n(L) \cdot \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) \cdot n(\lambda) d\lambda. \quad (7.4-56)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen gelingt es, in der allgemeinen Anzahldichtebilanz neben der übersättigungsgetriebenen Kinetik (Keimbildung und Wachstum) die Agglomeration zu berücksichtigen. Allerdings werden Agglomerate und Aggregate mit zunehmender Größe immer stärker durch Strömungskräfte beansprucht, und u. a. sind es die interpartikulären Kräfte, die über Stabilität oder Bruch entscheiden. (David und Villermaux 1991) hat die volumenbezogenen Disruptionsraten für Geburt (B) und Tod (D) mit einer Disruptionsfrequenz $\Gamma(\alpha \cdot L^3)$ und einer Disruptionswahrscheinlichkeit $p(\alpha L^3)$ von Teilchen pro Volumenintervall formuliert:

$$B_{dis}(V) = \int_{\alpha L^3}^{\infty} \Gamma(\alpha \cdot \lambda^3) \cdot \nu(\alpha \cdot \lambda^3) \cdot p(\alpha \cdot \lambda^3, \alpha \cdot \lambda^3) \cdot n_\nu(\alpha \cdot \lambda^3) \cdot d(\alpha \cdot \lambda^3) \quad (7.4-57)$$

und

$$D_{dis}(V) = \Gamma(\alpha \cdot L^3) \cdot n_\nu(\alpha \cdot L^3). \quad (7.4-58)$$

Die Größe $\nu(\alpha \cdot \lambda^3)$ ist die volumenbezogene Zahl von entstehenden Teilchen, wenn ein Aggregat oder Agglomerat mit dem Volumen $(\alpha \cdot L^3)$ zerbricht. Die Festigkeit von Teilchen allgemein hängt vor allem von ihrer Größe L und von den interpartikulären Kräften F ab (oder den Energien $dE = F \cdot dD$ mit dem Abstand D). In Abb. 7.4-12 ist ein Übersichtsdiagramm dargestellt, welches eine Abschätzung erlaubt. Die van-der-Waals-Energie E_{vdW} zwischen zwei kugelförmigen Partikeln mit den Radien R_1 und R_2 berechnet sich beispielsweise aus

$$E_{vdW} = \frac{-A_{12}}{6 \cdot D} \cdot \left(\frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right). \quad (7.4-59)$$

Die Größe A_{12} nennt man Hamaker-Konstante. Je nach Stoffsystem nimmt sie Werte zwischen 10^{-21} J und 10^{-20} J an.

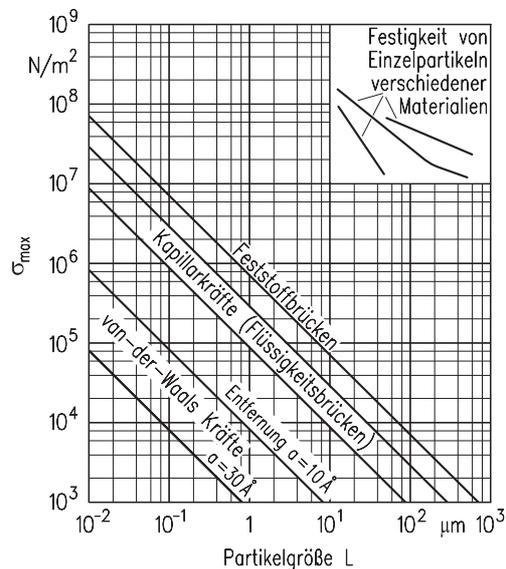


Abb. 7.4-12: Allgemeiner Zusammenhang zwischen maximal übertragbarer Zugspannung und primärer Partikelgröße für verschiedene Bindungsarten.

Die Kapillarkräfte durch Flüssigkeitsbrücken zwischen zwei Teilchen sind ungefähr zwei Zehnerpotenzen größer als van-der-Waals-Kräfte. In Abb. 7.4-13 ist die dimensionslose Kraft $F^* = F_{max}/(\gamma_{LG} \cdot L)$ abhängig vom Abstand a bezogen auf den Partikeldurchmesser L für verschiedene Flüssigkeitsanteile φ mit

$$\varphi = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Feststoffvolumen}} \quad (7.4-60)$$

aufgetragen. Die größte Bindekraft F_{max} beträgt

$$F_{max} \approx (2 \div 2,5) \cdot \gamma_{LG} \cdot L, \quad (7.4-61)$$

wenn der Partikelabstand sehr klein ist, und zwar unabhängig vom Flüssigkeitsanteil (Schubert 1981). Handelt es sich nicht um eine flüssige, sondern um eine in einer übersättigten Lösung entstandene kristalline Brücke, ist die Risszähigkeit (Γ/K') die entscheidende Materialgröße, welche sich aus der Orowan-Gleichung

$$(\Gamma/K') \approx 1,7 \cdot E \cdot \left(\frac{1}{n \cdot \tilde{c}_c \cdot N_A} \right)^{1/3} \quad (7.4-62)$$

abschätzen lässt. Die Risszähigkeit realer Kristalle ist etwa zwei Zehnerpotenzen größer als die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Die höchste Zugfestigkeit besitzen Kristalle, die bei kleiner Übersättigung gewachsen sind. Mit einem Elastizitätsmodul von ungefähr $E \approx 2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ (oder $2 \times 10^{10} \text{ J/m}^3$) erhält man gemäß $\sigma_{max} \approx 0,005 \cdot E$ Werte von $\sigma_{max} \approx 10^8 \text{ N/m}^2$ für 1 mm große Polykristalle.

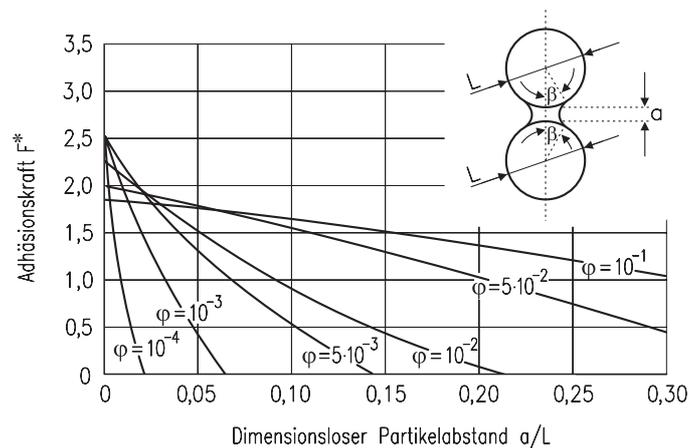


Abb. 7.4-13: Adhäsionskraft π aufgetragen über der dimensionslosen Entfernung a/L mit dem Flüssigkeitsanteil φ als Parameter.

Bisher wurde angenommen, dass zwischen den Kristallen bei der Aggregation oder Agglomeration keine Kräfte wirken oder sie sich gegenseitig gerade kompensieren. Da dies i. Allg. nicht zutrifft, werden im Folgenden einige Kräfte und ihre Resultierenden vorgestellt.

Kräfte zwischen den Teilchen

Wir wollen uns hier auf die DLVO-Kräfte (Derjaguin u. Landau 1941) sowie (Vervey u. Overbeek 1948) konzentrieren und andere Kräfte wie Solvations-, Hydrations- und Strukturkräfte nur erwähnen. Die van-der-Waals-Kraft $F_{vdW} = dE_{vdW}/dD$ wurde bereits vorgestellt: Die repulsive Kraft zwischen zwei Kugeln mit dem Radius r beträgt (Israelachvili 1995)

$$F_{rep} = 2\pi \cdot r \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot \kappa \cdot \psi_0^2 \cdot \exp(-\kappa \cdot D) = 2\pi \cdot r \cdot \sigma^2 \cdot \frac{\exp(-\kappa \cdot D)}{\kappa \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}. \quad (7.4-63)$$

In dieser Gleichung ist $\varepsilon_0 = 8,857 \times 10^{-12}$ (As)/(Vm) die elektrische Feldkonstante, ε_r die relative Dielektrizität und D der Teilchenabstand. Die Zerfallslänge $1/\kappa$ oder der Debye-Hückel-Parameter hängt von der Ionenkonzentration N_i^0 der Ionenart i , von der elektrischen Elementarladung e und der Valenz z_i ab:

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k \cdot T}{\sum (z_i \cdot e)^2 \cdot N_i^0} \right)^{1/2}. \quad (7.4-64)$$

Für das elektrische Potential ψ ist eine relativ einfache Gleichung gültig, wenn es sich um niedrige Elektrolytkonzentrationen mit $|z_i \cdot e \cdot \psi| < k \cdot T$ handelt:

$$\psi = \psi_0 \cdot \exp(-\kappa \cdot D). \quad (7.4-65)$$

In Abb. 7.4-14 ist der Verlauf des elektrischen Potentials ψ abhängig vom Abstand D qualitativ dargestellt. Es wird zwischen der diffusen Bulkschicht und den geordneten Helmholtzschichten unterschieden. Die vorher eingeführte Größe σ ist die Ladungsdichte der Ionen.

Die resultierende Energie $E_{DLVO} = E_{vdW} + E_{rep}$ lässt sich mit der Hamaker-Energie E_{131} wie folgt schreiben:

$$E_{DLVO} = \pi r \left(-\frac{E_{131}}{12\pi \cdot D} + \frac{64N_i^0 \cdot k \cdot T \cdot \Gamma_0^2 \cdot \exp(-\kappa \cdot D)}{\kappa^2} \right). \quad (7.4-66)$$

Hierin ist r der Radius der Kugeln, und das dimensionslose Oberflächenpotential Γ_0 ergibt sich aus

$$\Gamma_0 = \frac{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{2k \cdot T} - 1\right)}{\exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0}{2k \cdot T} + 1\right)}. \quad (7.4-67)$$

Die DLVO-Theorie liefert folgende Aussagen:

- Hohe Oberflächenladungen in verdünnten Elektrolytlösungen liefern weit reichende Abstoßungskräfte und behindern die Aggregation und/oder Agglomeration.
- In konzentrierteren Lösungen können die Teilchen ein kinetisch stabiles Kolloid bilden oder auch — je nach Konzentration — dispergiert, also unaggregiert oder nicht-agglomeriert bleiben.
- Mit abnehmender Oberflächenladung der Teilchen verstärkt sich der Zusammenschluss von Partikeln immer mehr.
- Wenn die resultierende Interaktionsenergie bei der kinetischen Koagulation zu Null wird, tritt keine Hemmung der Partikelvereinigung mehr auf.
- Die anziehenden, den Zusammenschluss unterstützenden van-der-Waals-Kräfte dominieren, wenn das elektrische Potential und die Oberflächenladung der Teilchen zu Null werden.

Somit lassen sich durch die Zugabe von additiven Ionen in Form einer zugegebenen Elektrolytlösung die Vorgänge wesentlich beeinflussen und die vorher eingeführten Kernels β müssen korrigiert werden:

$$\beta = \beta_{cot} \cdot W_{eff} \quad (7.4-68)$$

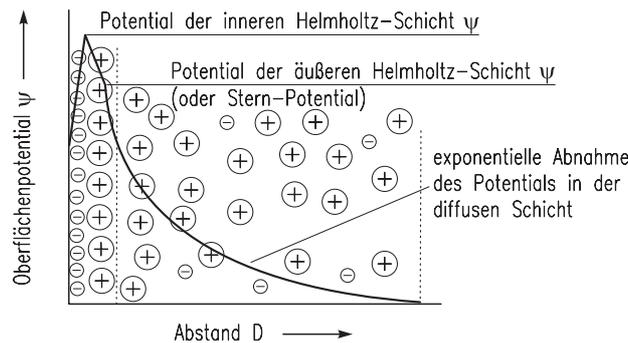


Abb. 7.4-14: Elektrostatistisches Potential ψ als Funktion des Abstandes; von einer adsorbierten Schicht steigt es auf ein Maximum in der Helmholtzschicht, gefolgt von einem linearen Abfall bis auf das Stern-Potential. Der Potentialverlust in der Doppelschicht folgt der Guoy-Chapman-Gleichung.

Die Kollisionseffektivität W_{eff} entsprechend der Definition

$$W_{eff} = \frac{\text{Zahl der erfolgreichen Kollisionen}}{\text{Zahl der Kollisionen bei Abwesenheit von Partikelkräften}}$$

ergibt sich aus

$$W_{eff} = 2R \cdot \int_{2R}^{\infty} \frac{1}{r^2} \cdot \exp\left(\frac{E(r)}{k \cdot T}\right) \cdot dr. \tag{7.4-69}$$

R ist der Radius der Partikel und $r (= D)$ der Abstand. Die Größe $E(r)$ ist das Interaktionspotential. Wenn die Voraussetzungen der DLVO-Theorie erfüllt sind und keine weiteren Kräfte zwischen den Partikeln in einer Suspension auftreten, ist $E(r) = E_{DLVO}$.

7.4.4 Keimbildung und -Wachstum in MSMPR-Kristallisatoren

Bei der Kristallisation ist stets die Übersättigung zu begrenzen, um nicht zu viele Keime und damit ein nicht gewünschtes feines Produkt zu erhalten. Der metastabile Bereich der homogenen Keimbildung wurde bereits in der Abb. 7.4-5 vorgestellt. Die in technischen Kristallisatoren in der Regel auftretenden Übersättigungen sind rund eine Zehnerpotenz kleiner als $\Delta c_{met, hom}$. Dies bedeutet, dass gut lösliche Stoffe mit $\tilde{c}^* > 0,1 \text{ mol/l}$ bei $\sigma < 0,1$ kristallisiert werden, also bei einer Übersättigung, bei welcher primäre, homogene Keimbildung vernachlässigbar ist. In sauberen Lösungen werden durch heterogene Keimbildung kaum Keime

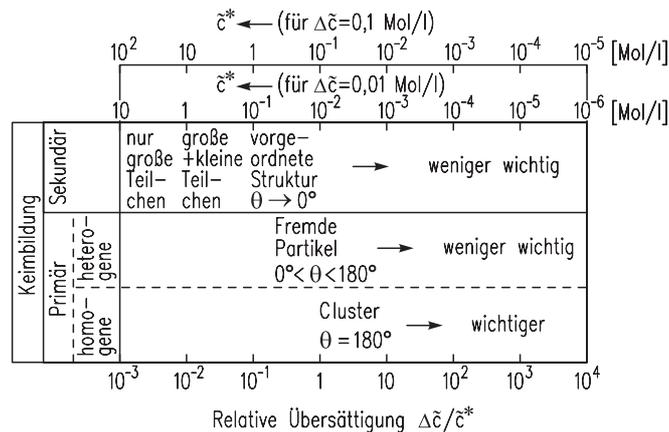


Abb. 7.4-15: Beziehung zwischen der Löslichkeit, der relativen Übersättigung und Keimbildungsmechanismen.

erzeugt. Dagegen entstehen bei Kristallisaten mit $L_{50} > 100 \mu\text{m}$ zahlreiche Abriebsteilchen durch Zusammenstoß von Kristallen mit Rührern, Pumpenlaufrädern, Apparatewänden oder auch mit anderen Kristallen. Sekundäre Keimbildung dürfte bei Systemen mit hoher Löslichkeit vorherrschen, welche zu groben Kristallisaten führen. Je kleiner die Löslichkeit, umso größer die relative Übersättigung σ , bei welcher kristallisiert wird, vergl. Abb. 7.4-15. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass sich heterogene primäre Keime bilden. Da die Kristallisate feiner ($L_{50} < 100 \mu\text{m}$) werden, entstehen deutlich weniger Abriebsteilchen, so dass die sekundäre Keimbildung abnimmt und der heterogene Keimbildungsmechanismus dominiert. Dagegen ist kaum mit homogener primärer Keimbildung zu rechnen, weil dies sehr hohe relative Übersättigungen erfordert, die allenfalls bei der Reaktions- oder Fällungskristallisation auftreten. Selbst dies dürfte nur zeitlich oder örtlich begrenzt zutreffen.

Eine allgemeine Vorausberechnung von Keimbildungsgeschwindigkeiten ist wegen der geschilderten komplizierten Zusammenhänge (Fremdstoff- bzw. Abriebsteilchen) schwierig, so dass sie experimentell bestimmt werden. Hierfür kann man kontinuierlich betriebene und ideal vermischte Rührwerkskristallisatoren mit kristallfreier Einspeisung und isokinetischem repräsentativem Produktabzug benutzen, sog. „Mixed Suspension Mixed Product Removal“ (MSMPR)-Kristallisatoren. Die Versuche werden so durchgeführt, dass bei verschiedenen Verweilzeiten τ kristallisiert und jeweils die Anzahldichte $n(L)$ bestimmt und in einem Anzahldichtediagramm dargestellt wird. Auf diese Weise lassen sich Wertepaare B_0 und G ermitteln. Abb. 7.4-16 zeigt die auf den Kristallvolumenanteil φ_T bezogene Rate der

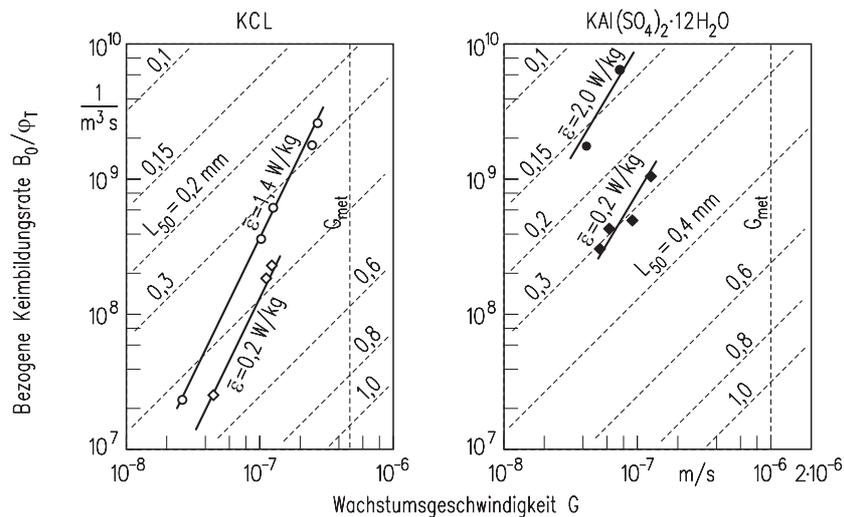


Abb. 7.4-16: Keimbildungsrate verschiedener Stoffsysteme.

Keimbildung B_0 abhängig von der Kristallwachstumsgeschwindigkeit für Kaliumchlorid und Kalialaun, welche jeweils bei konstanter mittlerer spezifischer Leistung $\bar{\epsilon}$ kristallisiert wurden.

Die beiden Geraden für Kaliumalaun zeigen, dass bei konstanter Wachstumsgeschwindigkeit G die Rate der sekundären Keimbildung B_0 mit der spezifischen Leistung $\bar{\epsilon}$ ansteigt, was sich aus einer höheren Abriebsrate und einer dadurch verursachten größeren Zahl von Abriebsteilchen erklären lässt. Die Bestimmung der kinetischen Parameter Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit ist dann einfach und eindeutig, wenn sich für die Korngrößenverteilung des Kristallisates im Anzahldichte-Diagramm $n(L) = f(L)$ Geraden oder angenähert Geraden ergeben. Dies trifft i. Allg. zu, wenn die spezifische Leistung unter $\bar{\epsilon} = 0,5 \text{ W/kg}$, die Suspensionsdichte unter $m_T = 50 \text{ kg/m}^3$ und entsprechend der Kristallvolumenanteil φ_T unter $\varphi_T = 0,02$ liegt und die mittlere Verweilzeit τ kürzer als $\tau = 5000 \text{ s}$ ist. Werden diese Betriebsparameter überschritten, entstehen bei hohen spezifischen Leistungen und Suspensionsdichten sowie langen Verweilzeiten so viele Abriebsteilchen, dass die Vereinfachungen der Anzahldichtebilanz nicht mehr zutreffen. Die Bestimmung der Größen B_0 und G für solche Fälle ist in der Literatur beschrieben (Garside et al. 2002).

7.5 Auslegung von Kristallisatoren

Die mittlere Verweilzeit in kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren beträgt häufig einige Stunden. Bei vorgegebenem Lösungsvolumenstrom \dot{V} eines Kühlungskristallisators ergibt sich dann das Kristallisatorvolumen zu $V = \dot{V} \cdot \tau$. Wählt man die Verweilzeit τ kürzer, wird das Kristallinat feiner. Dagegen ist die Übersättigung Δc bei langen Verweilzeiten sehr klein, so dass das Kristallinat sehr langsam wächst, aber, insbesondere bei hohen spezifischen Leistungen, abgerieben wird. Bei abriebsfreudigem Kristallinat (z. B. KNO_3) durchläuft deshalb die mittlere Korngröße L_{50} abhängig von der Verweilzeit τ bei $\tau \approx 1$ bis 2 Stunden ein Maximum. Entsprechend diesem Maximum wird häufig die mittlere Verweilzeit gewählt.

Bei der Auslegung des Kristallisators sind die Wärmeaustauscherflächen ausreichend groß vorzusehen, um bei der Kühlungskristallisation die Lösung entsprechend zu kühlen bzw. bei der Verdampfungskristallisation das Lösungsmittel zu verdampfen. Dabei sind die Wärmestromdichten $\dot{q} = \alpha \cdot \Delta T$ und damit auch die Temperaturdifferenzen $\Delta T = \dot{q}/\alpha$ zwischen Lösung und Oberfläche des Wärmeaustauschers zu begrenzen. Denn wenn gemäß

$$\Delta c = \frac{dc^*}{dT} \cdot \Delta T = \frac{dc^*}{dT} \cdot \dot{q}/\alpha \quad (7.5-1)$$

die Übersättigung zu groß wird, kann eine so beträchtliche heterogene Keimbildung auftreten, dass ein sehr feines Produkt entsteht und die Wärmeaustauscherflächen schnell verkrusten. Bei der Verdampfungskristallisation wird daher bevorzugt die Vakuum-Entspannungsverdampfung eingesetzt.

Die Strömung und konkret die Rotorumfangsgeschwindigkeit und die spezifische Leistung ε sind so zu wählen, dass die Kristalle in Schwebelage gehalten werden und die Suspension ausreichend vermischt wird. Im Allgemeinen ist in Rührwerken ein Wert von $\bar{\varepsilon} = 0,5 \text{ W/kg}$ ausreichend. Bei einer Maßstabsvergrößerung mit $\bar{\varepsilon} = \text{const.}$ ist zwar mit der gleichen mittleren Korngröße zu rechnen, doch wird die Vermischung schlechter, denn eine konstante Makromischzeit in Modell- und Großausführung würde die gleiche Drehzahl des Rührers oder Umwälzorgans in beiden Kristallisatoren erfordern.

Weitere Modellgesetze von Rührwerkskristallisatoren zeigen, dass bei gleicher mittlerer spezifischer Leistung $\bar{\varepsilon}$ im Modellrührwerk und im großtechnischen Produktionskristallisator mit zunehmender Kristallisatorgröße und geometrischer Ähnlichkeit

- die mittlere Korngröße entweder konstant bleibt oder sogar geringfügig zunimmt,
- die Kristalle gleichmäßiger im Rührwerk suspendiert werden und
- Lösung und Suspension schlechter vermischt sind, was verstärkt zu lokalen Unterschieden der Übersättigung Δc und der Suspensionsdichte m_T führt.

Die Suspensionsdichte m_T kann in Produktionskristallisatoren bis zu 500 kg/m^3 betragen, was Kristallvolumenanteilen von $\varphi_T = 0,2$ bis $0,25$ entspricht.

Wesentliche Grundlagen zur Dimensionierung von Rührwerks- und Fließbettkristallisatoren wurden bereits im Kapitel „Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmung“ vorgestellt. In kleinen Rührwerken ist das Suspendieren der Kristalle schwierig, während in großen Apparaten die Vermischung und damit die Gleichmäßigkeit der lokalen Übersättigung und Suspensionsdichte unzulänglich sind. In kontinuierlich betriebenen Kristallisatoren soll das Verhältnis aus der mittleren Verweilzeit $\tau = V/\dot{V}$ und der Makromischzeit $t_{macro, turb} \approx 5(D^2/\bar{\varepsilon})^{1/3}$ möglichst groß sein.

Handelt es sich um Batch-Kristallisatoren, ist eine gute Vermischung i. Allg. gewährleistet, wenn die Zirkulationszeit τ_{circ} kurz im Vergleich zur Batchzeit ist

($\tau_{circ}/\tau_{Batch} < 0,01$). In sehr großen Apparaten kann der Fall auftreten, dass die Übersättigung rasch an den Kühl- oder Heizflächen oder an den Einspeisestellen abgebaut wird und in einem nennenswerten Volumenanteil des Apparates $\Delta c \approx 0$ ist. Dies lässt sich vermeiden, wenn die Mindestdrehzahl

$$n_{min} \approx 28 \frac{m_T}{\tau \cdot \Delta c} \approx 28 \frac{\varphi_T \cdot \rho_c}{\tau \cdot \Delta c} \quad (7.5-2)$$

nicht unterschritten wird. Hierin ist τ die mittlere Verweilzeit der Kristalle in kontinuierlich betriebenen Kühlkristallisatoren. Danach erfordern Kristallisate, die bei kleiner Übersättigung nahezu diffusionslimitiert wachsen, relativ große Drehzahlen des Rührwerks. In kleinen Apparaten kann das „Off-Bottom-Lifting“ (Index BL) der Kristalle kritisch sein. Die mittlere spezifische Leistung $\bar{\epsilon}_{BL}$ entsprechend

$$\bar{\epsilon}_{BL} \sim \frac{\eta_L \cdot \Delta \rho \cdot g}{H \cdot \rho_L^2} \cdot \left(\frac{D}{d}\right)^{5/2} \quad (7.5-3)$$

ist umso größer, je größer der Unterschied $\Delta \rho$ zwischen der Kristalldichte ρ_c und der Lösungsdichte ρ_L ist. Ein großes Durchmesser Verhältnis d/D ist im Hinblick auf die spezifische Mindestleistung günstig, vergleiche Kap. 2.

Handelt es sich um sehr große Rührwerke, ist für das vollständige Suspendieren (Avoidance of Settling, Index AS) eines bestimmten Kristallisats die spezifische Leistung

$$\bar{\epsilon}_{AS} \sim \left[L \cdot \left(\frac{\Delta \rho \cdot g}{\rho_L} \right)^3 \right]^{1/2} \quad (7.5-4)$$

erforderlich, welche mit der Korngröße L und der Dichtedifferenz $\Delta \rho$ ansteigt. Dies führt dazu, dass große Kristalle besonders abriebsgefährdet sind und zahlreiche sekundäre Abriebskeime liefern. Deshalb sind die mittlere und die maximale Korngröße abriebskontrolliert, wenn es sich um grobe und abriebsfreudige (große Härte, aber geringe Rissfähigkeit) Kristalle mit großer Dichte ρ_c handelt. Die industrielle Kristallisation verfolgt häufig das Ziel, im Hinblick auf niedrige Kosten bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung und beim Trocknen ein möglichst grobes Kristallisat mit einer engen Korngrößenverteilung wirtschaftlich herzustellen. Dies lässt sich in der Regel dann erreichen, wenn die ganze Produktionskapazität in nur einem Kristallisor untergebracht wird. Denn in einem großen Apparat, vorzugsweise ein Fließbett, ist die spezifische Suspendierleistung am geringsten mit dem Ergebnis, dass wenige sekundäre Abriebskeime gebildet werden. Der Kristallisor soll möglichst dauernd bei der optimalen Übersättigung Δc_{opt} betrie-

ben werden, die überall in der Suspension herrschen soll. Ist $\Delta c > \Delta c_{opt}$, wird das Produkt feiner und unreiner, ist dagegen $\Delta c < \Delta c_{opt}$, wird der Apparat nicht wirtschaftlich betrieben. Angaben zur optimalen Übersättigung finden sich in der Literatur (Mersmann und Löffelmann 1999).

In Tabelle 7.5-1 sind einige Richtwerte für die Dimensionierung und den Betrieb von Kristallisatoren angegeben, und zwar für gut lösliche Stoffe. Die Kristallisationskinetik solcher Stoffe wird in der Regel durch die sekundäre Abriebskeimbildung und durch den Übergang von der einbau- zur diffusionskontrollierten Wachstumsgeschwindigkeit G geprägt. Bei reiner Diffusionsbegrenzung gilt $G \sim \Delta c / \rho_c$. Mit abnehmender Löslichkeit des auszukristallisierenden Stoffes werden Kristallisatoren

- bei Übersättigungen $10^{-4} < \Delta c / \rho_c < 5 \times 10^{-2}$ oder
- relativen Übersättigungen $\sigma > 0,1$,
- im Bereich aktivierter Keimbildung und bei
- diffusionskontrolliertem Wachstum

Tabelle 7.5-1: Richtwerte industrieller Kristallisatoren (Produkte mit $c^* > 10 \text{ kg/m}^3$).

Bauart Größe	Zwangsumlauf (Forced Circulation)	Rührwerk (Draft Tube Baffled)	Fließbett (Fluidized Bed)
m_T [kg/m^3]	200 ÷ 300	200 ÷ 400	400 ÷ 600
φ_T	0,10 ÷ 0,15	0,10 ÷ 0,15	0,10 ÷ 0,15
τ [h]	1 ÷ 2	3 ÷ 4	2 ÷ 4
$\bar{\varepsilon}$ [W/kg]	0,2 ÷ 0,5	0,1 ÷ 0,5	0,01 ÷ 0,5
$\Delta c / \rho_c$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$	$10^{-4} \div 10^{-2}$
L_{50} [mm]	0,2 ÷ 0,5	0,5 ÷ 1,2	1 ÷ 5(10)

betrieben. Aus wirtschaftlichen Gründen wird in der Regel nur ein Apparat (und keine Schaltung mehrerer Apparate) gewählt. Die in einem solchen Fall erzielbare Korngröße L_{50} lässt sich grob abschätzen, wenn L_{50} über der relativen Übersättigung σ aufgetragen wird, siehe Abb. 7.5-1 (Mersmann 2001, Garside et al. 2002).

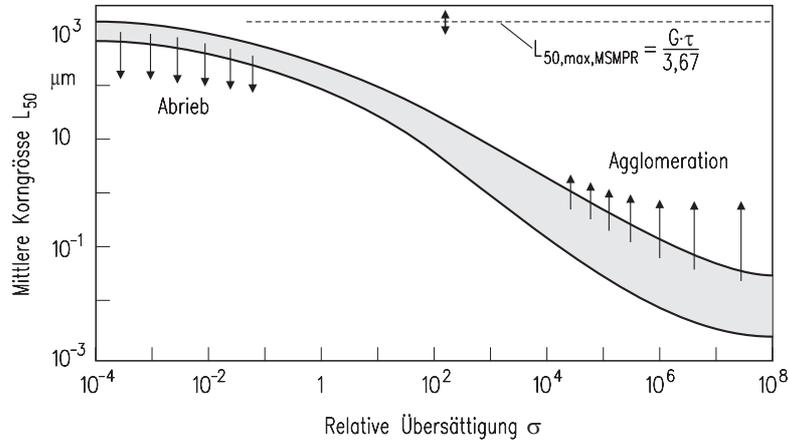


Abb. 7.5-1: Mittlere Korngröße abhängig von der relativen Übersättigung.

Nur wenn die MSMPR-Bedingungen erfüllt sind (u. a. kein Abrieb), ist $G \cdot \tau / L_{50} = 3,67$. Ist $\sigma < 0,1$, prägt häufig der Abrieb die mittlere und vor allem die maximale Korngröße L_{max} ($L_{max} \approx 2 \cdot L_{50}$). Dagegen ist für $\sigma > 10^3$ die mittlere Korngröße häufig von der Agglomeration abhängig. Nanopartikel lassen sich nur dann gewinnen, wenn die relative Übersättigung und damit die aktivierte Keimbildung groß sind und die Agglomeration verhindert wird. Aggregate, also Partikelzusammenschlüsse in Abwesenheit von Übersättigung, lassen sich in der Regel redispersieren.

Formelzeichen

B	$1/(m^4 \cdot s)$	Entstehungsrate
B_0	$1/(m^3 \cdot s)$	Keimbildungsrate
D	$1/(m^4 \cdot s)$	Verlustrate
D	m	(Partikel-)Abstand, Apparatedurchmesser
E	N/m^2	Elastizitätsmodul
ΔE_r	J/mol	Aktivierungsenergie
e	$A \cdot s$	elektrische Elementarladung ($e = 1,0602 \cdot 10^{-19} A \cdot s$)
G	m/s	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
He		Henrykoeffizient

H_V	N/m^2	Vickers Härte
h	$J \cdot s$	Plancksches Wirkungsquantum
K		Konstante
k_r, k_{r0}	var.	Aktionskonstanten
L	m	Kristallgröße
L	kg	Flüssigkeitsmasse
m_T	kg/m^3	Suspensionsdichte
Ne		Rührer-Newtonzahl
N_i^0	$1/m^3$	Ionenkonzentration
N	$1/m^3$	volumetrische Teilchenzahl
N_V		Rührer-Volumenstromzahl
n	$1/m^4$	Anzahldichte
P^*		Parameter
S		Übersättigung ($S \equiv c/c^* = 1 + \sigma$)
s	$1/(m^2 \cdot s)$	Stoßfaktor
\dot{T}	K/s	Kühlrate
u	m^3	Teilchenvolumen
v	m^3	Teilchenvolumen
v	m/s	Wachstumsgeschwindigkeit
W		Kollisionseffektivität
x_s	m	mittlere Sprungweite einer Wachstumseinheit
Z		Ungleichgewichtsfaktor nach Zeldovich
Z	$1/s$	Agglomerationsgeschwindigkeit

Griechische Symbole

α_0	$(A \cdot s \cdot m)^2/J$	Polarisierbarkeit
α		Volumen-Formfaktor
β		Oberflächen-Formfaktor
β	m^3/s	Agglomerationskernel
$\dot{\gamma}$	$1/s$	Scherrate
γ	J/m^2	Grenzflächenspannung
ϵ_0	$A \cdot s/(V \cdot m)$	elektrische Feldkonstante ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} A \cdot s/(V \cdot m)$)
ϵ_r		relative Dielektrizität
η		Effizienzfaktor
κ	$1/m$	Debye-Hückel Parameter
λ	m	Partikeldurchmesser
μ	N/m^2	Gleitmodul
ν		Zahl der Ionen im Molekül
ν	$1/s$	Frequenz
ν_c		Poissonzahl
σ	$A \cdot s/m^2$	elektrische Ladungsdichte
σ		relative Übersättigung

σ	N/m^2	Zugspannung
φ		Volumenanteil
φ_T		Kristallvolumenanteil
ψ	V	elektrisches Potential
Θ	<i>grad</i>	Randwinkel
Γ		Stoffparameter
Γ/K	J/m^2	Risszähigkeit
Φ		dimensionslose Keimbildungsrate

Indices

<i>A</i>	Addition, Oberfläche
<i>a</i>	Aktivitätsbezogen
<i>ab</i>	Abfuhr
<i>agg</i>	Agglomeration
<i>at</i>	atomar
<i>B + S</i>	Birth and Spread
<i>c</i>	kristallin
<i>CL</i>	Kristall-Lösung
<i>col</i>	Kollision
<i>dif</i>	diffusionslimitiert
<i>dis</i>	Disruption, Bruch
<i>eff</i>	effektiv
<i>g</i>	growth
<i>h</i>	halbdurchlässig
<i>het</i>	heterogen
<i>hom</i>	homogen
<i>hyd</i>	Hydrat
<i>I</i>	Interface
<i>int</i>	integrationslimitiert
<i>K</i>	Keim
<i>L</i>	Lösung, Längenbezogen
<i>m</i>	molekular
<i>max</i>	maximal
<i>PN</i>	Poly-Nucleation
<i>r</i>	rein, Reaktion
<i>s</i>	Impfen (seed)
<i>sus</i>	Suspension
<i>Z</i>	Zerfall
<i>zu</i>	Zufuhr