



Lehrstuhl für Thermische
Verfahrenstechnik

**Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg**



Untersuchungen zur membrangestützten Kristallisation am Modellsystem NaCl/Wasser

Max-Buchner-Forschungstiftung
Forschungsprojekt Kennziffer 2673

Abschlussbericht für den Förderzeitraum 01.07.2006 bis 30.06.2008

Dipl.-Ing. D. Weckesser, Prof. Dr. A. König

Kontakt: Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik
Egerlandstr. 3
D-91058 Erlangen
Tel.: 09131-85-27446
Fax: 09131-85-27441
E-Mail: axel.koenig@cbi.uni-erlangen.de

1 Einleitung

Kristallisationsverfahren sind technisch etablierte Lösungen für Stofftrennung und Stoffreinigung. Allen Kristallisationsverfahren liegt der Verfahrensschritt der Übersättigungserzeugung zu Grunde, dem sich dann der Abbau der Übersättigung durch das Ausbilden der festen kristallinen Phase anschließt. An der Phasengrenzfläche – also an dem Ort, an dem die Triebkraft für den Übersättigungsabbau erzeugt wird – kann es zu lokal hohen Übersättigungsgradienten kommen. Bei hohen Übersättigungen dominiert die Keimbildung gegenüber dem Kristallwachstum. Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls ist direkt vom Grad der Übersättigung abhängig. Kleine Übersättigungen führen zu atomar glattem Wachstum, während hohe Übersättigungen zu einer aufgerauten Kristallform führen. Bei hohen Übersättigungen und somit gestört gewachsenen Kristallen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit des Mutterlaugeneinschlusses in die Kristalle und damit eine Verringerung der Produktreinheit. Zusätzlich führen hohe Übersättigungen zu kleinen Korngrößen und häufig zur Ausbildung unerwünschter metastabiler fester Phasen.

Die Dynamik von Übersättigungsaufbau und –abbau (Bild 1.1) und der sich hieraus ergebende Parameter der aktuellen Übersättigung (integral und lokal) bestimmen die Produktqualität. Ein dynamischer Kristallisationsprozess kann über den Übersättigungsaufbau oder den Übersättigungsabbau oder über beide kontrolliert werden. Während die Kontrolle des Übersättigungsabbaus durch z. B. Seeding oder Klassierung und des Übersättigungsaufbaus durch z. B. Verdampfungsprofile umfänglich untersucht ist, stellt auch die Einflussnahme durch kontrollierten Massentransfer über eine Membran eine interessante Alternative zur Steuerung der Produktqualität dar (**Zarkadas 2006**).

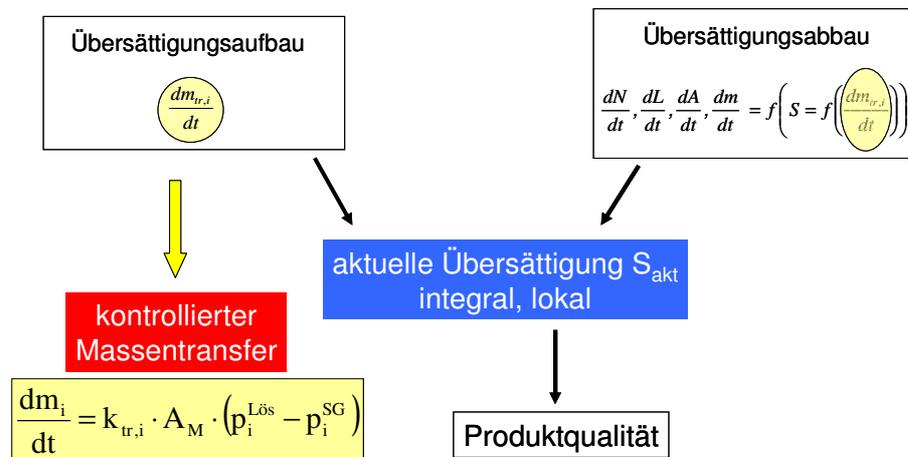


Bild 1.1: Schematischer Überblick einer Kristallisation mit Übersättigungsaufbau und Übersättigungsabbau

Hieraus geht die Motivation dieser Forschungsarbeit hervor, die Übersättigungserzeugung, d. h. den Triebkraftaufbau, gezielt zu beeinflussen. Über die erzeugte aktuelle Übersättigung kann somit direkt die lineare Wachstumsgeschwindigkeit variiert und damit die Reinheit kontrolliert werden.

In vorausgegangenen Arbeiten (**Weckesser 2007**) wurde der Zusammenhang zwischen Produktreinheit, den Übersättigungsbedingungen und der linearen Wachstumsgeschwindigkeit bei der Verdampfungskristallisation von NaCl mit der Verunreinigung KCl quantifiziert. Die Verdampfungsgeschwindigkeit und damit letztendlich die lineare Wachstumsgeschwindigkeit wurde über mehrere Größenordnung variiert. Zur Realisierung von langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten bei lokal kleinen Triebkräften wurde die membrangestützte Verdampfung verwendet. Im Vergleich zu konventionellen Verdampfungstechniken führte die membrangestützte Kristallisation zu höheren Produktreinheiten.

Die bei der membrangestützten Kristallisation im System NaCl/H₂O gewonnenen Erkenntnisse werden nun auf das Dreistoffsystem NaCl/H₂O/Ethanol übertragen, um die Verallgemeinerungsfähigkeit des Konzeptes der gekoppelten Stoffströme aufzuzeigen. Dem zu kristallisierenden System wird das Antisolvent Ethanol zugegeben. Im Unterschied zur Verdampfungskristallisation, bei der ein Stofffluss *aus* der zu übersättigenden Lösung *heraus* erfolgt, liegt bei der Antisolventkristallisation ein Stofffluss *in* die zu übersättigende Lösung *hinein* vor. Darüber hinaus liegt bei der membrangestützten Antisolventkristallisation neben der Antisolventzugabe auch gleichzeitig eine Entnahme des Lösungsmittels Wasser vor, also gekoppelte Stoffflüsse. Im Fall der membrangestützten Verdampfungskristallisation als auch der Antisolventkristallisation wird durch den kontrollierten Stofftransport über die Membran die Löslichkeit des Salzes NaCl herabgesetzt und somit das System übersättigt.

Ziel der Untersuchungen ist es, mit Hilfe der membrangestützten Antisolventzugabe kleine flächenbezogene Dosierungsgeschwindigkeiten zu realisieren. Bei der membrangestützten Antisolventkristallisation wird die Übersättigung gleichmäßig über die gesamte Membranfläche verteilt. Hierdurch werden lokal kleine Übersättigungen hervorgerufen, ohne dass die Gesamtkapazität des Prozesses beeinflusst wird. Die membrangestützte Antisolventzugabe wird mit herkömmlichen Methoden verglichen und bewertet. Zur Bewertung wird der experimentell messbare Parameter der Produktreinheit verwendet.

Zur gesamtheitlichen Beschreibung des Hybridverfahrens transmembrane Übersättigungserzeugung und Kristallisation wird ein mathematisches Modell erarbeitet. Den Schwerpunkt innerhalb der Modellierung bildet die Kopplung des Stofftransports über die Membran (Übersättigungserzeugung) und der Kristallisationskinetik (Übersättigungsabbau). Hierdurch wird insbesondere die Dynamik beim Anfahrzustand eines Batch-Kristallisationsexperiments abschätzbar und damit prozesstechnisch kontrollierbar.

2 Membrangestützter Stofftransfer

Zur Übersättigungserzeugung wird im Rahmen dieser Arbeit die membrangestützte Verdampfung bzw. Sorption verwendet. Beide Verfahren werden in Membrankontaktoren durchgeführt und basieren auf den physikalischen Grundlagen der Membrandestillation, die umfassend von **Lawson 1997** und **Schneider 1984** beschrieben sind. Eine hydrophobe mikroporöse Membran aus Polypropylen trennt die flüssige Phase der zu übersättigenden Salzlösung von der Sweeping-Gas-Phase (s. Bild 2.1).

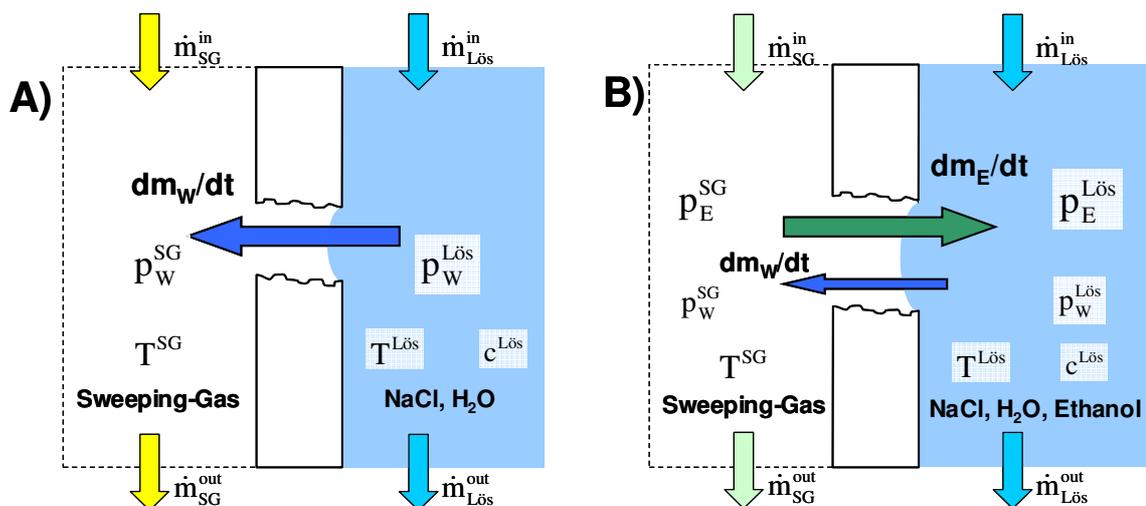


Bild 2.1: Membrantransport bei der membrangestützten Verdampfungs- (A) und Antisolventkristallisation (B)

Bei der Verdampfungskristallisation wird das Wasser an der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig verdampft und nach dem Transport im gasförmigen Zustand durch die Membranporen vom Sweeping-Gas aufgenommen. Eine umgekehrte Transportrichtung liegt für das Antisolvent Ethanol vor. Gasförmig

miges Ethanol aus einem mit Ethanol gesättigten Trägerstrom wird nach Transport durch die Membranporen in die Mischung aus Salz, Wasser und Ethanol sorbiert.

Im Fall der Verdampfungskristallisation besteht der transmembrane Fluss dm_w/dt aus Wasser W, während bei der Antisolventkristallisation neben einem Hauptfluss an Ethanol E (dm_E/dt) ein paralleler gekoppelter Fluss an Wasser (dm_w/dt) vorliegt. Die Triebkraft der transmembranen Flüsse wird durch die Partialdruckdifferenz der entsprechenden Komponenten Wasser und Ethanol zwischen Lösungsseite (Lös) und Sweeping-Gas-Seite (SG) hervorgerufen. Neben dem Transportkoeffizienten $k_{tr,i}$ ist der Massenfluss von der aktiven Membranfläche A_M abhängig:

$$\frac{dm_i}{dt} = k_{tr,i} \cdot A_M \cdot (p_i^{Lös} - p_i^{SG})$$

Die Triebkraft wird gezielt durch die Prozessbedingungen der an die Membran grenzenden Phasen eingestellt, da der Partialdruck eine Funktion der Konzentrationen c und der Temperaturen T ist. Die mathematische Beschreibung des Verfahrens ergibt sich aus der Kopplung der Stoffströme parallel zur Membran (im Abgeber- bzw. im Aufnehmermedium) mit den transmembranen Stoffströmen, die sich aus den Massenbilanzen ableiten.

3 Ableitung der Aufgabenstellung

Mit der Übertragung des Konzeptes der membrangestützten Übersättigungserzeugung auf ein weiteres, komplexeres stoffliches System soll die Verallgemeinerungsfähigkeit des technologischen Konzeptes validiert werden.

An dem Qualitätsmerkmal der Produktreinheit werden die membrangestützten Kristallisationstechniken mit herkömmlichen Techniken verglichen und eingeordnet. Hierzu wird die lineare Wachstumsgeschwindigkeit variiert, indem die Übersättigungserzeugung durch den Membrantransfer kontrolliert wird. Bewertet werden die Reinigungsergebnisse anhand der erhaltenen Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der linearen Wachstumsgeschwindigkeit.

Neben der Kristallisationstechnik sind eine effektive Waschprozedur und eine der Aufgabenstellung adäquate Analytik zu entwickeln. Abschließend wird ein mathematisches Modell zur Beschreibung des gekoppelten Verfahrens vorgestellt.

4 Experimentelles

Der Versuchsaufbau für die batchweise durchgeführte membrangestützte Verdampfungs- und Antisolventkristallisation ist in Bild 4.1 dargestellt. Eine gesättigte Lösung wird im Kreislauf über das Membranmodul gepumpt und mit dem Aufnehmer bzw. Abgeberstrom (Sweeping-Gas) in Kontakt gebracht. Bei der Verdampfungskristallisation wird Wasser über den Kondensator verflüssigt und aus dem System Lösung entfernt. Bei der Antisolventkristallisation wird Ethanol gezielt aus einem an Ethanol gesättigten Trägergasstrom zugeführt. Über die Partialdruckdifferenzen wird der transmembrane Stofffluss eingestellt. Die Probenvorbereitung für die ionenchromatographischen Reinheitsbestimmungen erfolgt mit einer speziellen Technik, die in **Weckesser 2008** beschrieben ist.

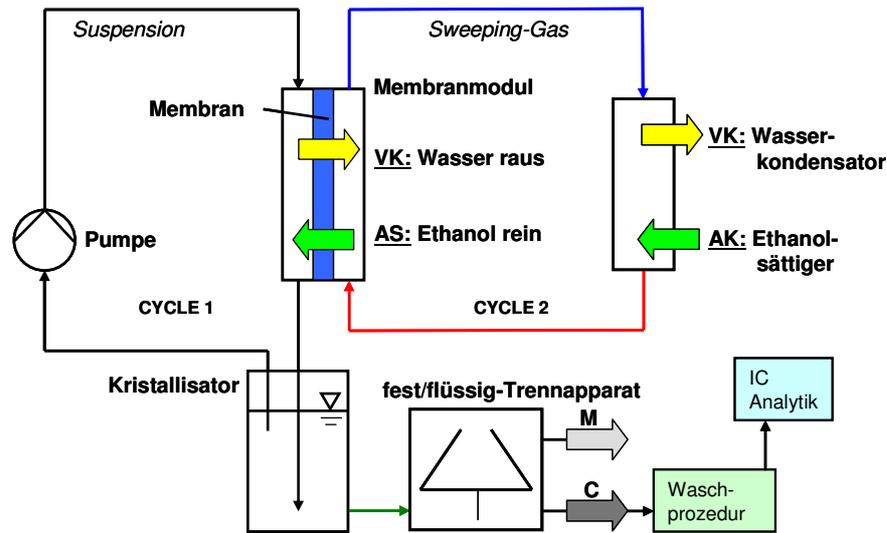


Bild 4.1: Versuchsaufbau für membrangestützte Verdampfungs- (VK) und Antisolventkristallisation (AK)

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Form und Reinheit bei der Antisolventkristallisation

Bei der Antisolventkristallisation wurde die Zugabegeschwindigkeit des Antisolvents Ethanol systematisch variiert. Die jeweils gleiche Gesamtmenge an Ethanol wird a) langsam über die Membran, dann b) über einen definierten Zeitraum mittels einer Dosierpumpe und schließlich c) durch direktes Zuschütten zugegeben. Die mittlere lineare Wachstumsgeschwindigkeit, die einen direkten Vergleich der unterschiedlichen Antisolvent-Zugabegeschwindigkeiten ermöglicht, wird aus der massenbezogenen Kristallisationsrate des Salzes unter Einbeziehung der mittleren Partikelgröße errechnet.

Die fluiddynamischen Bedingungen, die Nachbereitungsschritte und die Ausgangskonzentration an Fremdsalz ($w_{\text{KCl,F}}=7\%$ bezogen auf das Salz) werden konstant gehalten. Als Verunreinigungs-komponente wurde KCl gewählt. In Tabelle 5.1 sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Experimentelle Ergebnisse zur Antisolventkristallisation von NaCl

	Membran	Pumpendosierung	direkte Zugabe
Dosierzeit t / s	20520	1800	10
Dosierrate $dm/dt / \text{kg/s}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
lin. Wachstumsgeschwindigkeit $dL/dt / \text{m/s}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
Produkt-Reinheit $w_{\text{NaCl}} / \%$	$99,967 \pm 0,0034$	$99,915 \pm 0,0088$	$99,897 \pm 0,011$
effektiver Verteilungskoeffizient $k_{\text{eff}} / -$	$0,00400 \pm 0,00053$	$0,0120 \pm 0,0014$	$0,0150 \pm 0,0017$

Wie erwartet, verändert sich die mittlere lineare Wachstumsgeschwindigkeit aufgrund der verschiedenen Zugabegeschwindigkeiten (Membran, Pumpe, direkt) über 3 Größenordnungen.

Langsame Wachstumsgeschwindigkeiten führen zu wohlgeformten und großen NaCl-Kristallen, während schnelle Wachstumsgeschwindigkeiten zu deutlich unstrukturierteren und kleineren Kristallen führen (s. Bild 5.1).

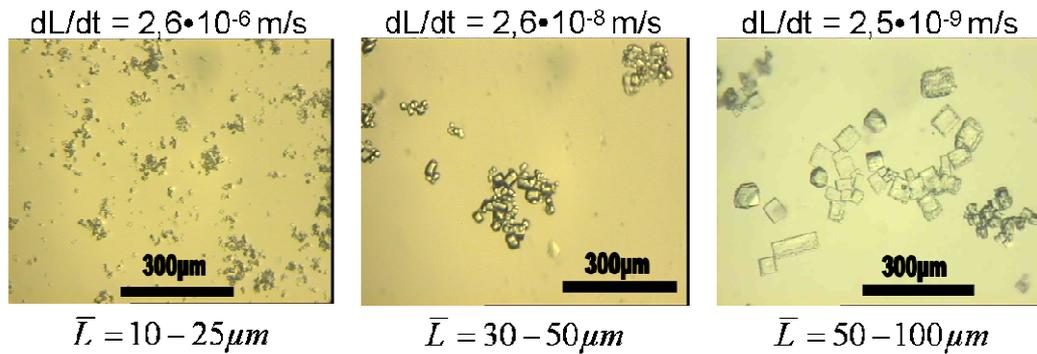


Bild 5.1: Kristallgröße und -form von NaCl als Funktion der linearen Wachstumsgeschwindigkeit dL/dt ; Links: direkte Zugabe, Mitte: Dosierung mittels Pumpe, Rechts: membrangestützte Antisolventkristallisation

Die Produktreinheit nimmt mit langsam werdender linearer Wachstumsgeschwindigkeit zu. Die Ergebnisse sind bezüglich des qualitativen Zusammenhangs $\text{Reinheit} = f(dL/dt)$ in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von **Burton 1953** und **Schreiner 2001**. Diese untersuchten den Zusammenhang für andere stoffliche Systeme, wie z. B. Metallschmelzen bzw. organische Schmelzen. Bei kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten wird dendritisches Wachstum vermieden, somit treten weniger Einschlüsse auf und die Reinheit wird hauptsächlich vom Einbau der Verunreinigung in das Kristallgitter der Hauptkomponente dominiert.

In Bild 5.2 werden die Ergebnisse aus den Versuchsreihen zur Verdampfungs- und Antisolventkristallisation zusammengefasst und in Abhängigkeit der linearen Wachstumsgeschwindigkeit $G = dL/dt$ dargestellt. Während bei der Antisolventkristallisation die Feedverunreinigung $w_{KCl,F} = 7\%$ betrug, wurde bei der Verdampfungskristallisation eine Feedverunreinigung von $w_{KCl,F} = 14\%$ eingesetzt. Neben der membrangestützten Übersättigungserzeugung sind zum Vergleich die Ergebnisse aus Techniken bei größeren Wachstumsgeschwindigkeiten aufgetragen, die mit klassischen Zugabetechniken erzielt wurden. Zusätzliche Ergebnisse stammen aus der Applikation der Kristallzüchtung aus wässriger Lösung bei natürlicher Verdampfung mit sehr kleinen Verdampfungs- und somit Wachstumsgeschwindigkeiten.

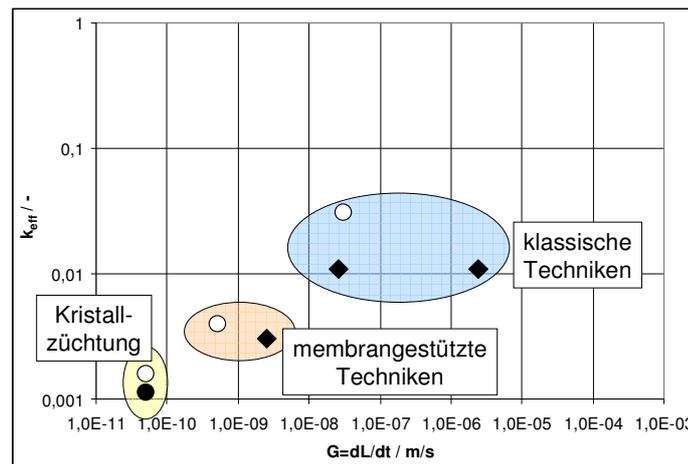


Bild 5.2: Einordnung der Reinigungsergebnisse bei verschiedenen Kristallisationsverfahren unter Variation der linearen Wachstumsgeschwindigkeit; Kreise: Verdampfungskristallisation $w_{KCl,F} = 14\%$; Rauten: Antisolventkristallisation, $w_{KCl,F} = 7\%$

Sowohl bei der Verdampfungs- als auch bei der Antisolventkristallisation von NaCl werden mit kleiner werdender Wachstumsgeschwindigkeit signifikant reinere Kristalle erhalten. Die klassischen Techniken zur Übersättigungserzeugung führen in Folge großer Wachstumsgeschwindigkeiten zu deutlich geringeren Reinheiten, während bei der Einkristallzüchtung mit extrem kleinen Wachstums-

geschwindigkeiten das beste Reinigungsergebnis erzielt wird. Die membrangestützten Verfahren liegen dazwischen.

Während bei der Kristallzuchtung die höchste Reinheit – also Qualität – bei geringer Quantität erhalten wird, wird bei den herkömmlichen Verfahren die größte Raum-Zeit-Ausbeute – also Quantität – bei jedoch geringerer Qualität erhalten. Mit der membrangestützten Kristallisation existiert eine alternative Kristallisationsmethode, bei der mit technisch sinnvollen Raum-Zeit-Ausbeuten mit guter Produkt-Reinheit gearbeitet werden kann.

5.2 Modellierung und Simulation

Zur Modellierung des Hybridverfahrens wurde der Übersättigungsaufbau im Verdampfer mit dem Übersättigungsabbau im Kristallisator gekoppelt. Es wurden Betriebszustände simuliert, die den Experimenten nahe kommen. Von besonderem Interesse war dabei, den kritischen Anfahrzustand bei einer Batchkristallisation aus der gesättigten Lösung zu beschreiben.

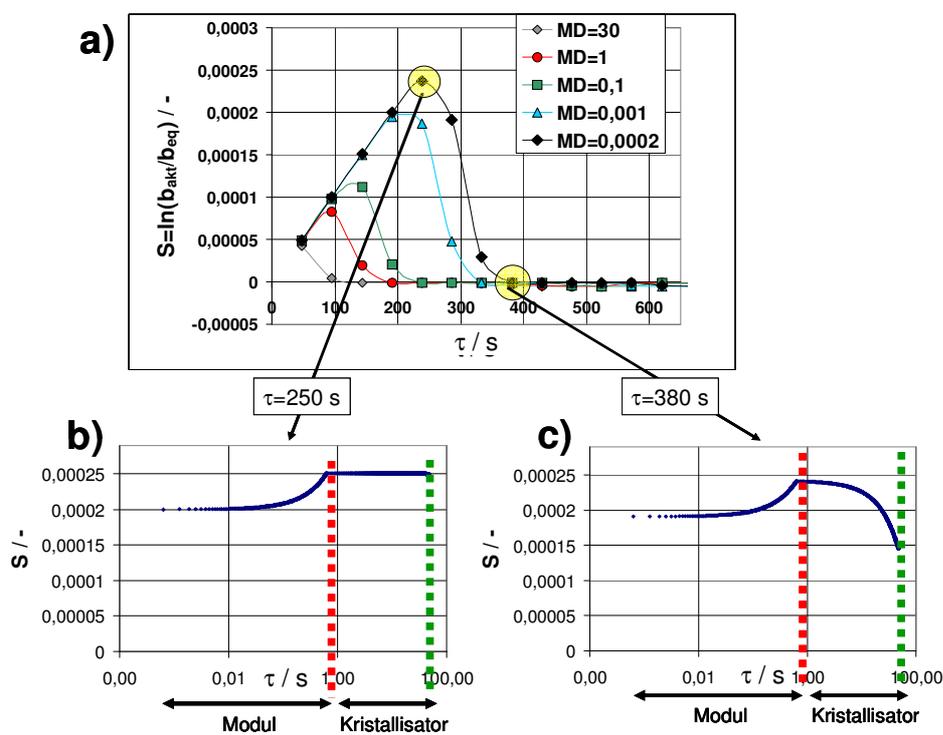


Bild 5.3: Ergebnisse der Modellierung, Gesamtübersättigung als Funktion der Versuchszeit (a) und Übersättigungsprofile in Membranmodul (Verdampfer) und Kristallisator zu ausgewählten Versuchszeiten (b und c) für die membrangestützte Verdampfungskristallisation

Bild 5.3 zeigt im oberen Diagramm (a) die Gesamtübersättigung S des Systems in Abhängigkeit der Versuchszeit t für verschiedene Saatkristallmengen (Magma Density: MD). Es wurde angenommen, dass die Saatkristalle eine mittlere Korngröße von $L=4 \mu\text{m}$ aufweisen. Zusätzlich sind in den unteren Diagrammen die Profile der Übersättigung in Strömungsrichtung auf der Kristallisationsseite (Cycle 1 in Bild 4.1) für zwei ausgewählte Versuchszeiten (b: $\tau=250$ s, c: $\tau=380$ s) dargestellt. Bei Darstellung der Gesamtübersättigung (a) wird ersichtlich, dass das System im Anfahren eine hohe Übersättigung aufbaut und nach dem Abbau der Übersättigungsspitze nach ca. $t=400$ s mit konstanter Übersättigung weiterkristallisiert. Wenn praktisch keine Saatkristalle eingesetzt werden ($MD=0,0002 \text{ kg/m}^3$), ist die anfangs aufgebaute Übersättigung deutlich höher, als bei Verwendung von Saatkristallen ($MD=30 \text{ kg/m}^3$).

Die Übersättigungsprofile zeigen, dass zu Beginn eines Batches nur Übersättigungsaufbau im Modul erfolgt und noch kein Übersättigungsabbau im Kristallisator (b: $\tau=250$ s). Bereits 130 s später erfolgt deutlich der Übersättigungsabbau im Kristallisator, da nun die Keimbildung im System dominant wird

und genügend Fläche zum Abbau der Übersättigung durch Kristallisation zur Verfügung steht ($c: \tau=380$ s). Ist der kritische hohe Übersättigungszustand überwunden, bildet sich ein gleichmäßiges niedriges Übersättigungsniveau aus, das durch den kontrollierten Massentransport über die Membran aufrecht erhalten wird.

Obwohl die membrangestützte Kristallisation bei kleinen integralen Übersättigungen betrieben wird, besteht am Anfang, wenn keine Saatkristalle vorhanden sind, die Gefahr eines lokalen Scalings im Membranmodul und damit einer Verblockung, da hier die höchsten Übersättigungen vorliegen. In der Praxis wurde die membrangestützte Kristallisation über einen Zeitraum von $\Delta t > 8$ h stabil betrieben; es trat keine Verblockung der Membran auf. Weiterhin besteht bezüglich der Reinheit im Anfahrzustand die Gefahr, dass die Kristalle einen erhöhten Anteil an Mutterlaugeneinschlüssen aufweisen, da lokal hohe Wachstumsgeschwindigkeiten auftreten.

Die Modellrechnungen zeigen, dass im praktischen Betrieb der membrangestützten Kristallisation – die im Vergleich zu klassischen Verfahren bei kleinen Übersättigungsniveaus arbeitet – für den Abbau der Übersättigung genügend Kristalloberfläche in Form von Saatkristallen zur Verfügung gestellt werden sollte, um eine hohe Anfangsübersättigung und demnach lokale Übersättigungsspitzen zu vermeiden.

6 Zusammenfassung

Mittels der membrangestützten Kristallisation ist eine alternative Methode verfügbar, um hochreine Kristalle herzustellen. Durch die gleichmäßige Verteilung der Übersättigung auf die gesamte Membranfläche wird bei lokal kleinen Übersättigungen kristallisiert und Übersättigungsspitzen, die typischerweise zu Mutterlaugeneinschlüssen führen, vermieden.

Das Konzept des membrangestützten Übersättigungsaufbaus konnte erfolgreich von der Verdampfungskristallisation auch auf die Antisolventkristallisation übertragen werden. Durch die aufgestellte gekoppelte Modellierung des Übersättigungsaufbaus (Membrantransport) und des Übersättigungsabbaus (Kristallisation) ist es möglich, optimale Kristallisationsbedingungen (z. B. Impfkristallzugabe) festzulegen und instationäre Anfahrzustände abzuschätzen.

7 Literatur

- Burton 1953** Burton, J. A.; Prim, R. C.; Slichter, W. P.: The distribution of solute in crystals grown from the melt. I. Theoretical. *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953), S. 1987
- Lawson 1997** Lawson, Kevin W.; Lloyd, Douglas R.: Membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 124 (1997), Nr. 1, S. 1
- Schneider 1984** Schneider, Klaus; Van Gassel, Thomas J.: Membrane distillation. *Chemie Ingenieur Technik*, 56 (1984), Nr. 7, S. 514
- Schreiner 2001** Schreiner, Andreas; König, Axel: Determination of crystallization kinetics of organic melts in suspension crystallization. *Chemie Ingenieur Technik*, 73 (2001), Nr. 1-2, S. 44
- Weckesser 2007** Weckesser, Dirk; König, Axel: *Untersuchungen zur membrangestützten Kristallisation am Modellsystem NaCl/Wasser*, Zwischenbericht Max-Buchner-Forschungstiftung, Kennziffer 2673, 2007
- Weckesser 2008** Weckesser, Dirk; König, Axel: Particle shape and purity in membrane based crystallization. *Chemical Engineering & Technology*, 31 (2008), Nr. 1, S. 157
- Zarkadas 2006** Zarkadas, Dimitrios M.; Sirkar, Kamalesh K.: Antisolvent crystallization in porous hollow fiber devices. *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), Nr. 15, S. 5030