

## KRISTALLISATIE

### Een belangrijke processtap in de productie van een vaste-stof/damp reactor

J.W. Dijkstra  
R. de Boer

Revisies			
A	Concept versie, december 2001		
B	Definitieve versie, januari 2002		
Gemaakt door:	Goedgekeurd door:	Vrijgegeven door:	ECN Energie Efficiency in de Industrie
J.W. Dijkstra R. de Boer	W.G. Haije	P.T. Alderliesten	

## Verantwoording

Het in dit rapport beschreven onderzoek is uitgevoerd binnen het basissubsidieprogramma van het ECN prioriteitsgebied Energie Efficiency in de Industrie, speerpunt Restwarmte Technologie, onder ECN projectnummer 7.6430.01.

## Abstract

The physical form of the solid sorbent and the design of the sorption reactor are the key factors for the performance of solid sorption systems used for the production of heat or cold. Particle size, size distribution and shape of the solid sorbent must be such that an optimum in both heat and mass transfer is reached. This requires knowledge and skills on how to prepare solid sorption materials.

Metal salts are applied as sorbents in the solid sorption systems that are being developed at ECN. These sorbents are generally prepared by means of crystallisation processes. The report describes the theoretical aspects of crystallisation processes, such as thermodynamics, nucleation and crystal growth, transport processes and crystal size distribution. Also the practical aspects of crystallisation processes and operations are treated. The consequences of both theoretical and practical aspects of crystallisation are interpreted for the relevant metal salts.

This study clarifies that certain parameters of crystallisation processes must be well controlled to obtain the desired crystal size of the product. For the sorbent materials involved this means that batch crystallisation by means of cooling of an aqueous solution of the salt is the most appropriate way. In-situ crystallisation of the sorbent in the solid sorption reactor leads to limited control of the crystallisation process parameters, therefore ex-situ crystallisation is to be preferred. Quantifying the critical parameters in the crystallisation process requires for each sorbent well-controlled laboratory experiments.

Since the range of attainable crystal sizes by common crystallisation processes is limited, processes for size or shape modifications of the crystallised product are sometimes necessary.

## Keywords

Kristallisatie, vaste-stof/damp sorptiesystemen, thermodynamica, fasendiagrammen, kristalgroei, nucleatie, deeltjesgrootteverdeling, kristallisator.

# INHOUD

LIJST VAN TABELLEN	4
LIJST VAN FIGUREN	4
SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	7
2. EISEN AAN EEN VASTE-STOF/DAMP SORPTIESYSTEEM	9
2.1 Warmtetransport	9
2.2 Stoftransport	9
2.3 Reactiekinetiek	10
2.4 Een optimaal vaste-stof/damp sorptiesysteem	10
3. THEORIE VAN KRISTALLISATIE	13
3.1 Inleiding	13
3.2 Thermodynamica	13
3.3 Kiemvorming	21
3.4 Kristalgroei	24
3.5 Transport processen	24
3.6 Kristalgrootte en -verdeling	25
3.7 Kristallisatormodellen	26
3.8 Operatiewijze	27
3.9 Additieven	29
3.10 Kristallisatieapparatuur	30
3.10.1 Suspensiekristallisatoren	30
3.10.2 Layer-growth kristallisatoren	31
3.10.3 Keuze voor kristallisorotype	31
4. NABEWERKINGSMETHODEN	33
5. CONCLUSIES	35
6. REFERENTIES	37
BIJLAGE A OPLOSBAARHEIDSCURVEN	38
BIJLAGE B THERMODYNAMISCHE DATA	41

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 3.1	<i>Zouten en hun hydraten met smelt- en decompositietemperaturen</i>	19
-----------	--	----

## LIJST VAN FIGUREN

Figuur 3.1	<i>Mogelijkheden tot het creëren van oververzadiging</i>	14
Figuur 3.2	<i>Relatie tussen gemiddelde kristal grootte en relatieve oververzadiging [12]</i>	15
Figuur 3.3	<i>Fasendiagram van een zout–water systeem</i>	15
Figuur 3.4	<i>Oplosbaarheid zouten in water in g(zout)/100 g oplossing. (NiCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S en MgCl<sub>2</sub>). Twee industriële referenties: NaCl (verdampingskristallisatie) en NaClO<sub>3</sub> (koelkristallisatie).</i>	17
Figuur 3.5	<i>Oplosbaarheid zouten in water in g(zout)/100 g oplossing (SrBr<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, LiCl, ZnCl<sub>2</sub>). Twee industriële referenties: NaCl (verdampingskristallisatie) en NaClO<sub>3</sub> (koelkristallisatie).</i>	18
Figuur 3.6	<i>Oplosbaarheidcurve met indicatie van het onderverzadigde en oververzadigde gebied. De laatste is weer opgedeeld in de metastabiele en labiele zone.</i>	22
Figuur 3.7	<i>Verloop van temperatuur en oververzadiging bij derde-macht koelcurve met seeding.</i>	28
Figuur 3.8	<i>Verloop van temperatuur en oververzadiging bij derde-macht koelcurve zonder seeding.</i>	29

## SAMENVATTING

Dit rapport beschrijft de factoren die van belang zijn bij de kristallisatie, en de invloed ervan op het eindproduct en hoe het kristallisatieproces te gebruiken is bij de productie van reactoren voor vaste-stof/damp sorptiesystemen.

Kristallisatie van de vaste-stof voor toepassing in vaste-stof/damp sorptiesysteem vormt een belangrijke processtap in de productie van de vaste-stof/damp reactor voor toepassing in een hoge temperatuur chemische warmtepomp. Door kristallisatie wordt de deeltjesgrootte(verdeling) en vorm bepaald, welke belangrijk zijn voor de prestaties van een vaste-stof/damp sorptiesysteem. De processen van warmte- en massatransport zijn bepalend voor de prestaties van het systeem als geheel en worden in sterke mate door de deeltjesgrootte en -vorm beïnvloed. Dit rapport beschrijft het resultaat van een literatuurstudie naar kristallisatie, waarbij de inzichten direct gerelateerd worden aan hun relevantie voor de productie van vaste-stof/damp sorptiesystemen gebaseerd op zout-ammoniakaten.

In Hoofdstuk 2 worden de factoren die van invloed zijn op warmtetransport en massatransport in een vaste-stof/damp sorptiereactor beschreven en in relatie gebracht met de deeltjesgrootte van de vaste-stof. Hieruit blijkt dat de situatie voor maximaal warmtetransport niet verenigd kan worden met een goed stoftransport en omgekeerd. In het ontwerp van de vaste-stof/damp sorptiereactor moet gestreefd worden naar een compromis waarbij massa- en warmtetransport met elkaar in balans zijn.

In Hoofdstuk 3 worden de theoretische aspecten van kristallisatie behandeld en wordt hun relevantie voor vaste-stof/damp sorptiesystemen besproken. Kristallisatie van kan zowel vanuit een waterige oplossing als vanuit een smelt. De drijvende kracht voor kristallisatie is oververzadiging. De meest geschikte wijze voor het creëren hiervan is koeling van de oplossing, verdamping is echter ook mogelijk. Afhankelijk van de initiële temperatuur en samenstelling kunnen verschillende zouthydraten gevormd worden. Deze dienen nog omgezet te worden in zout-ammoniakaten, afhankelijk van de toepassing, waarbij de deeltjeseigenschappen kunnen veranderen.

De belangrijke processen tijdens kristallisatie worden achtereenvolgens behandeld: nucleatie, groei, transport van warmte en massa. Hun invloed op het kristallisatieproces wordt behandeld, mede aan de hand van een simpel kristallisatiemodel. Dit leidt tot een inventarisatie van de belangrijkste operatieparameters:

- temperatuur en samenstelling van de initiële oplossing c.q. smelt,
- afkoelsnelheid,
- mate van roeren,
- al dan niet gebruik van kiemen (seeden).

De keuze van deze parameters hangt af van de keuzes voor operatiewijzen:

- batch of continu,
- in-situ of ex-situ (direct opbrengen op de warmtewisselaar/drager of los daarvan de drager kristalleren en daarna op de drager aanbrenge(n)),
- vereiste deeltjesgrootte(verdeling).

Gezien de schaalgrootte zal batchkristallisatie de voorkeur hebben. Bij ex-situ kristallisatie zijn de procesparameters beter beheersbaar maar is nog een extra stap, het aanbrenge(n) op de drager, noodzakelijk. Voor de productie van grote kristallen dient het ontstaan van kiemen geminimaliseerd te worden door middel van seeden en het instellen van een gematigde afkoelsnelheid volgens een 3-de machts curve. De hoeveelheid menging dient juist voldoende te zijn. De productie van kleine kristallen kan bereikt worden door seeden achterwege te laten, een

hoge afkoelsnelheid te gebruiken, zodat het metastabiele gebied bereikt wordt. Er kan sterk geroerd worden.

De invloed van de procescondities op het uiteindelijke kristallisatieproduct blijkt moeilijk kwantificeerbaar. Het vereist altijd laboratoriumexperimenten om de vereiste kwantitatieve data te verkrijgen. De range van bereikbare kristalgrootten is daarnaast beperkt.

In principe is het mogelijk om met additieven, met name polyelectrolyten, de kristalvorm te beïnvloeden. Deze zijn echter specifiek voor een bepaalde substantie, zodat hiernaar onderzoek vereist is.

Uit een inventarisatie van kristallisatortypen blijken simpele kristallisatoren de voorkeur te hebben. De geroerde tank kristallisator, bij voorkeur met een draft tube heeft de voorkeur. Alternatief is een forced circulation kristallisator. Een geheel andere mogelijkheid is gebruik van een sproeidroogkristallisator.

Hoofdstuk 4 geeft een zeer beknopte inventarisatie naar mogelijke nabewerkingsmethoden. Deeltjesgrootteverkleining is mogelijk met behulp van verschillende maaltechnieken, deeltjesgroottevergroting m.b.v verschillende agglomeratietechnieken. Daarnaast kan door zeven een bepaalde deeltjesfractie verkregen worden.

Het rapport wordt afgesloten met een hoofdstuk conclusies.

## 1. INLEIDING

In het basisproject Restwarmtetechnologie zijn een aantal onderwerpen opgenomen die ter ondersteuning dienen voor lopende projecten binnen de werkeenheden.

Het onderdeel *kristallisatie* dient ter ondersteuning van de projecten die gebaseerd zijn op vaste-stof/damp sorptiesystemen. Kristallisatie van de toe te passen vaste stof, meestal een zout, is een belangrijke stap in de productie van een vaste stof reactor. Door kristallisatie wordt de gemiddelde deeltjesgrootte van de vaste stof en de verdeling ervan bepaald. Deze deeltjesgrootte is een belangrijke factor voor de prestaties van een vaste-stof/damp sorptiesysteem, omdat processen van warmte- en massatransport hierdoor worden beïnvloed. Deze processen zijn bepalend voor de uiteindelijke prestaties van het systeem.

In dit rapport worden aspecten van warmte en massatransport in een vaste-stof/damp sorptiesysteem behandeld en wordt een relatie gelegd naar kristallisatie van de vaste stoffen.

Algemene theorie (Hoofdstuk 3) en praktische uitvoeringsvormen (Paragraaf 3.10) van kristallisatieprocessen moet die informatie opleveren waarmee de vaste stof in de gewenste (kristal)vorm op een warmtewisselaar eventueel in combinatie met een dragermateriaal kan worden aangebracht. De diverse aspecten van kristallisatie zoals thermodynamica, kiemvorming, kristalgroei, transportprocessen worden achtereenvolgens behandeld en de relevantie ervan voor de toe te passen stoffenparen is per onderdeel nader uitgewerkt.

Bij deze beschouwing is steeds een onderscheid gemaakt tussen de twee mogelijke productieroutes ter verkrijging van de gewenste configuratie van de vaste stof reactor:

- *In situ*: De vaste stof kan rechtstreeks op de toe te passen warmtewisselaar worden gekristalliseerd, mogelijk in combinatie met een dragermateriaal.
- *Ex situ*: De vaste stof kan ook eerst in de juiste vorm gekristalliseerd worden om daarna op een warmtewisselaar te worden aangebracht.

Dit rapport beschrijft de factoren die van belang zijn bij de kristallisatie, en de invloed ervan op het eindproduct en hoe het kristallisatieproces te gebruiken is bij de productie van reactoren voor vaste-stof/damp sorptiesystemen.





## 2. EISEN AAN EEN VASTE-STOF/DAMP SORPTIESYSTEEM

Een goed functionerend vaste-stof/damp sorptiesysteem voor toepassing als warmtepomp of koelmachine moet aan een aantal voorwaarden voldoen om concurrerend te kunnen zijn met conventionele systemen voor het opwekken van warmte of koude. Naast concurrentie op basis van zuivere economische parameters spelen ook zaken als betrouwbaarheid, levensduur, procesintegratie, complexiteit, flexibiliteit (regelbaarheid) en compactheid (vermogensdichtheid) van een vaste-stof/damp sorptiesysteem een belangrijke rol.

De basis van een vaste-stof/damp systeem wordt gevormd door een vaste-stof, het sorbent, dat fungeert als sorptiemiddel voor een damp, het sorbaat. Door afwisselende ab/adsorptie en desorptie van de dampfase kan warmte worden getransformeerd naar hogere temperatuur voor verwarmingstoepassingen of naar een lage temperatuur voor koeling doeleinden.

### 2.1 Warmtetransport

De warmte-effecten die optreden bij ab/adsorptie en desorptie moeten snel van en naar de vaste stof getransporteerd worden. Daartoe is een hoge effectieve *warmtegeleiding* nodig in de vaste stof en een goede *warmteoverdracht* tussen de vaste stof en het warmtetransporterende medium.

De warmtegeleiding door de vaste stof wordt bepaald door de warmtegeleidingcoëfficiënt van de vaste stof zelf en de wijze waarop de deeltjes met elkaar zijn verbonden. Voor een goede warmtegeleiding door de vaste stof zelf is het noodzakelijk dat er veel contactoppervlak aanwezig is tussen de deeltjes zelf, zodat er een goed pad voor de warmtegeleiding door de vaste stof is in de gewenste richting. Enkele grote deeltjes hebben daartoe de voorkeur boven een heleboel kleine deeltjes.

Warmteoverdracht tussen de vaste stof en de warmtewisselaar moet eveneens goed zijn, en daarvoor is het nodig dat er een zeer goed en bij voorkeur groot contactoppervlak is tussen beide materialen.

Warmtegeleiding door convectie levert ook een belangrijke bijdrage aan de effectieve warmtegeleiding. Convectie treedt op door warmtegeleiding via de aanwezige dampfase. Met name de druk van de aanwezige dampfase is van invloed op de mate waarin convectie en bijdrage kan leveren.

### 2.2 Stoftransport

Naast een goed warmtetransport is het ook noodzakelijk een goed transport van de dampfase te hebben. De volledige massa aan vaste stof aangebracht rondom een warmtewisselaar moet goed bereikbaar zijn voor de dampfase zodat adsorptie gemakkelijk kan optreden. Daarnaast moet er bij voorkeur een zo gering mogelijke drukval optreden over het bed van vaste stof, omdat dit de efficiency van het systeem nadelig beïnvloedt.

Het stoftransport in een vaste-stof reactor kent een viertal niveaus;

- systeem,
- reactor,
- interparticle,
- en intraparticle.

Op systeemniveau is met name het ontwerp van de omhulling waarin de reactor zich bevindt en de leidingen voor toevoer en afvoer van damp van belang. Dit moet zodanig zijn dat de damp eenvoudig kan toetreden tot de reactor en het gehele reactorbed kan omgeven zonder door nauwe doorgangen te moeten.

Op reactorniveau is het van belang dat de damp de gehele massa aan sorbent goed kan bereiken. Bij gebruik van grote volumina of dikke lagen sorbent is dan vereist dat er dampkanalen aanwezig zijn in de sorbent massa.

Damptransport tussen de deeltjes, interparticle transport, verloopt goed wanneer er veel porositeit aanwezig is tussen de deeltjes, die zodanig is dat er ononderbroken kanaaltjes in het bed van deeltjes aanwezig zijn.

Intraparticle transport is het transport van sorbaat in de deeltjes van het sorbent. Dit kan diffusie van de damp zijn in de poriën van het sorbent voordat het aan de wand adsorbeert, (bijvoorbeeld silicagel met waterdamp) of diffusie door de vaste stof in het geval sprake is van absorptie, zoals bij zout ammoniakaten en zout hydraten, waarbij het sorbaat volledig in de structuur van het sorbent wordt opgenomen.

### 2.3 Reactiekinetiek

Tot slot speelt in het geval van *absorptie* aan vaste stoffen, ook wel chemisorptie genoemd, de *kinetiek van de chemische reactie* een rol. Wanneer op alle manieren gezorgd is dat er een goede toetreding van sorbate in de vaste stof reactor is tot op deeltjes niveau en dat diffusie in de deeltjes voldoende snel verloopt, dan nog zal er geen warmte-effect van absorptie optreden voordat de chemische reactie daadwerkelijk heeft plaatsgevonden. In de behandeling van vaste-stof/damp sorptiesystemen wordt de reactie kinetiek slechts sporadisch genoemd als zijnde van invloed op de prestaties van een absorptiesysteem. Er wordt in veel modelstudies en experimenten op het gebied van vaste-stof/damp sorptiesystemen aangenomen dat de reactiekinetiek niet de snelheidsbepalende factor is.

Bij *adsorptie* processen speelt de reactiekinetiek doorgaans geen belangrijke rol.

### 2.4 Een optimaal vaste-stof/damp sorptiesysteem

Het ideale vaste-stof/damp sorptiesysteem combineert een hoge vermogensdichtheid ( $\pm 1$  kW/kg sorbent) met een hoge efficiency en een lage prijs.

Een hoge vermogensdichtheid wordt verkregen door een systeem te ontwerpen met een zeer goed warmte- en stoftransport. Een goed warmtetransport wordt doorgaans verkregen door de hoeveelheid warmtewisselend oppervlak te vergroten en/of warmtegeleidende additieven toe te voegen, en door de laagdikte van het sorbent minimaal te houden. Dit laatste komt ook het stoftransport ten goede.

Een hoge efficiency kan verkregen worden door een hoge ratio tussen thermisch actieve massa, het sorbent, en thermische inertia. Deze verhouding bepaalt de verhouding tussen reactiewarmte en voelbare warmte in het systeem. Dit betekent dat er naast het sorbent zelf, zo weinig mogelijk andere materialen in het systeem moeten voorkomen.

Daarnaast moet de prijs van een vaste-stof/damp sorptiesysteem laag zijn omdat het moet concurreren met reeds ver doorontwikkelde en seriematig geproduceerde conventionele systemen voor warmte en koudeproductie.

Het introduceren van allerlei warmtegeleidingbevorderende materialen en het vergroten van het warmtewisselaar oppervlak heeft meestal tot gevolg dat de verhouding reactiewarmte voelbare warmte kleiner wordt, wat tot lagere efficiency leidt, en tevens een prijsverhoging tot gevolg zal hebben.

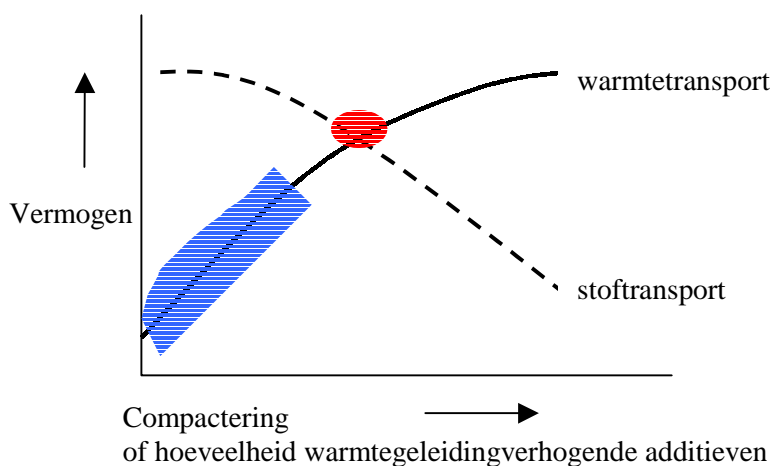
Het optimum voor een vaste-stof/damp sorptiesysteem voor warmte en/of koude productie zal een compromis zijn tussen vermogensdichtheid, efficiency en prijs.

Daarnaast kan in bepaalde omstandigheden opslag van warmte en/of koude in een vaste stof/damp systeem ook gewenst zijn. Het rendement van warmteopslag is hoger naarmate de verhouding reactiewarmte voelbare warmte groter is. Warmte/koude opslag vereist het gebruik van grote hoeveelheden sorbent teneinde significante energiehoeveelheden te kunnen opslaan. De combinatie van hoge vermogensdichtheid met een grote hoeveelheid warmte/koude opslag is niet eenvoudig in één systeem te verenigen.

Een vaste-stof/damp sorptiesysteem werkt theoretisch optimaal wanneer de snelheid van warmte en massatransport groot is en vrijwel gelijk aan elkaar is. Het actuele onderzoek aan deze sorptiesystemen is in vrijwel alle gevallen gericht op het verbeteren van het warmtetransport. Dit geeft aan dat het stoftransport in de systemen (nog) niet de snelheidsbepalende stap is.

Verbeterd warmtetransport kan worden verkregen door warmtegeleidende additieven aan het sorbent materiaal toe te voegen, zoals koolstofvezels, of warmtewisselaars met een zeer groot extern oppervlak toe te passen, dunne lagen sorbent materiaal als een coating op de warmtewisselaar aan te brengen, of het sorbent materiaal te integreren in een goede warmtegeleidende matrix van geëxpandeerd grafiet, ook wel als complex compounds aangeduid.

Uit een studie van Zhang en Wang [1]] is gebleken dat voor de situatie met silicagel en water als sorbent/sorbaat het compacteren van de sorbent massa leidt tot een verhoging van de prestaties van het vaste-stof/damp sorptiesysteem, tengevolge van een verbetering van het warmtetransport. Deze verbetering zet door tot het punt waarbij stoftransport door het sorbent bed zodanig is verminderd dat deze limiterend wordt voor de prestaties van het systeem. Dit illustreert dat er naar een optimum moet worden gezocht waarbij massa- en warmtetransport met elkaar overeenstemmen. Dit is geïllustreerd in Figuur 2.1.



Figuur 2.1 *Optimalisatie warmte- en stoftransport*

Een goed warmtetransport door een sorbent massa kan worden verkregen door:

- hoge warmtegeleidingcoëfficiënt van het sorbent materiaal,
- hoge warmte overdrachtscoëfficiënt tussen sorbent en warmtetransporterend medium,
- korte afstanden van de sorbent materiaal naar een warmtewisselaar oppervlak (bijvoorbeeld coatings van zeoliet op een warmtewisselaar),
- zo weinig mogelijk grensvlakken tussen deeltjes voordat een warmtewisselaaroppervlak wordt bereikt,
- goed contact (groot contactoppervlak) tussen de afzonderlijke vaste stofdeeltjes,
- grote temperatuurverschillen (nadelig voor de efficiency).

Een goed massatransport wordt verkregen door:

- een zeer open structuur van de vaste stof zodat de damp gemakkelijk alle plaatsen kan bereiken,
- dunne lagen of zeer kleine deeltjes van het sorbent zodat een grote oppervlak/volume-verhouding wordt verkregen,
- het toepassen van een hoge drukval (nadelig voor de efficiency).

Voor het aanbrengen van een vaste stof op een warmtewisselaar is het van belang kennis te hebben van industriële kristallisatieprocessen, teneinde deze te kunnen vertalen naar mogelijke productieroutes voor vaste-stof/damp reactoren.

Tevens is het van belang de thermodynamische beginselen van kristallisatie te kennen en te weten welke parameters een belangrijke rol spelen en hoe deze te sturen om het proces in de gewenste richting te krijgen.

Als achtergrondgedachte speelt een vaste-stof/damp reactorconcept, waarin een groot extern warmtewisselaar oppervlak van (draad)vinnen wordt gebruikt, waarop of waartussen het sorbent, eventueel in combinatie met een dragermateriaal van bijvoorbeeld koolstof is aangebracht.

### 3. THEORIE VAN KRISTALLISATIE

#### 3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zullen de voornaamste theoretische aspecten van kristallisatie worden behandeld. Deze zijn voor het overgrote deel gebaseerd op Hurle [2] en op het cursusmateriaal van de PAON cursus industriële kristallisatie [3]. Naar deze bronnen zal niet telkens expliciet verwezen worden. Na ieder aspect van kristallisatie zal de relevantie voor vaste-stof/damp sorptiesystemen worden besproken.

#### 3.2 Thermodynamica

Bij kristallisatie wordt uit een vloeistof (oplossing of smelt) een vaste stof met een geordende molecuulstructuur (kristal) gevormd. De drijvende kracht voor deze faseovergang, en dus de drijvende kracht voor kristallisatie is een verschil in chemische potentiaal van de vloeistoffase en de vaste fase:

$$\Delta\mu = \mu_{\text{vloeistof}} - \mu_{\text{vaste stof}} \quad (1)$$

Voor  $\Delta\mu$  zijn er drie mogelijkheden:

$\Delta\mu > 0$  oververzadigde oplossing, drijvende kracht voor kristallisatie

$\Delta\mu = 0$  verzadigde oplossing,  $\mu_{\text{vloeistof}} = \mu_{\text{vaste stof}}$ ,

$\Delta\mu < 0$  onderverzadigde oplossing, geen kristallisatie, drijvende kracht voor oplossen van de vast fase

Hoewel de  $\Delta\mu$  de enige juiste maat voor de drijvende kracht voor kristallisatie is, wordt in de praktijk vaak de *oververzadiging* gebruikt, uitgedrukt in een concentratieverschil of een temperatuurverschil met de verzadigde oplossing. Ook wordt de dimensieloze oververzadiging  $\sigma$  gebruikt:

$$\sigma = \frac{c - c_{\text{verzadiging}}}{c_{\text{verzadiging}}} \quad (2)$$

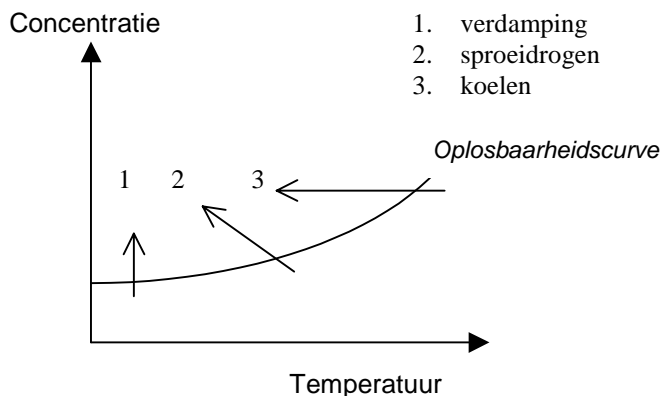
waarbij  $c$  de concentratie is.

Kristallisatie kan vanuit (waterige) oplossingen of vanuit de smelt. Deze zullen achtereenvolgens worden behandeld. Vanuit oplossingen kan oververzadiging op een vijftal methoden gecreëerd worden:

- verdamping van het oplosmiddel,
- koeling,
- reactie (deze vorm staat bekend als precipitatie),
- uitzouten (met behulp van een antisolvent),
- drukverhoging [5].

Het is ook mogelijk een combinatie van koelen en verdampen te gebruiken. Bij *sproeidrogen en prilling* kunnen kleine druppeltjes door plotselinge drukval flashen, hierdoor verdampt oplosmiddel, maar daalt tevens de temperatuur.

Verdamping en koeling worden het meest toegepast op industriële schaal. Precipitatie, uitzouten en drukverhoging zijn slechts bij enkele specifieke substanties van toepassing. Naar verwachting zijn deze niet geschikt voor vaste-stof/damp sorptiesystemen, zodat zij buiten beschouwing gelaten worden.



Figuur 3.1 *Mogelijkheden tot het creëren van oververzadiging*

Voor waterige oplossingen is de keuze voor de methode afhankelijk van het de vorm van de het oplosbaarheidsdiagram Dit diagram geeft de afhankelijkheid van de verzadigingsconcentratie van de temperatuur. Voor de keuze van de methode van oververzadiging van goed oplosbare stoffen zijn er de volgende richtlijnen (Zie Figuur 3.1):

- Steile curve → Koelkristallisatie
- Vlakke curve → Verdamping
- Uitzouten

Voor sproeidrogen is geen voorkeur voor een curve aangetroffen.

Hoewel dit in de literatuur niet expliciet vermeld wordt, is verdamping altijd mogelijk als methode van oververzadiging. Koelkristallisatie heeft echter naar verwachting de voorkeur vanwege een gunstiger energieverbruik en lagere kosten. Voor stoffen met een lage oplosbaarheid wordt precipitatie aanbevolen, indien mogelijk.

Bij kristallisatie vanuit de smelt van een zout is er altijd sprake van koelkristallisatie. Een overgangsvorm is de smeltkristallisatie van een hydraat van een zout. Wordt een hydraat van een zout verwarmd tot boven de decompositietemperatuur, dan zal een andere hydraatvorm of het ongehydrateerde zout ontstaan waarbij water vrij komt. Het product heeft zowel eigenschappen van een smelt, als van een oplossing (van een zout in een deel van zijn eigen kristalwater). Dit zal beschouwd worden als een smelt. Ook is het mogelijk dat het hydraat smelt tot een vloeibaar hydraat. De smelttemperatuur ligt zeer dicht bij de decompositietemperatuur zodat een onderscheid ook hier moeilijk te trekken is.

De oplosbaarheid van een stof heeft gevolgen voor de uiteindelijke grootte van de kristallen. Figuur 4.2 geeft de relatie tussen relatieve oververzadiging en gemiddelde grootte. De kristalgrootte daalt met de relatieve oververzadiging. Omdat geldt dat relatieve oververzadiging gelijk is aan de (absolute) oververzadiging gedeeld door de oplosbaarheid, en omdat de absolute oververzadiging tussen de systemen veel minder varieert dan de oplosbaarheid kan gesteld worden dat hoe groter de oplosbaarheid is, des te groter de kristallen zijn.

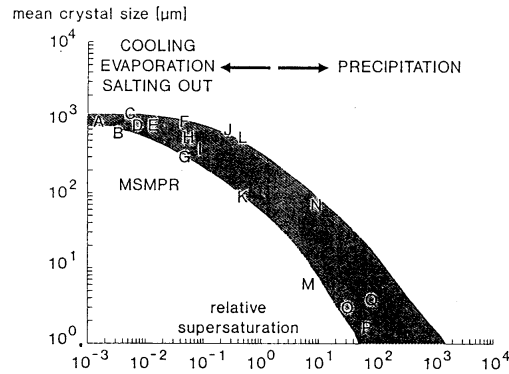


Figure 23: The mean attainable crystal size as a function of the relative supersaturation and the solubility for seventeen systems: A = KCl, B = NaCl, C =  $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ , D =  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , E =  $\text{KNO}_3$ , F =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , G =  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , H =  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ , I =  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , J =  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ , K =  $\text{KClO}_4$ , L =  $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , M =  $\text{CaF}_2$ , N =  $\text{CaCO}_3$  (MSMPR), O =  $\text{TiO}_2$  (MSMPR), P =  $\text{CaF}_2$  and Q =  $\text{BaSO}_4$  (after [134]).

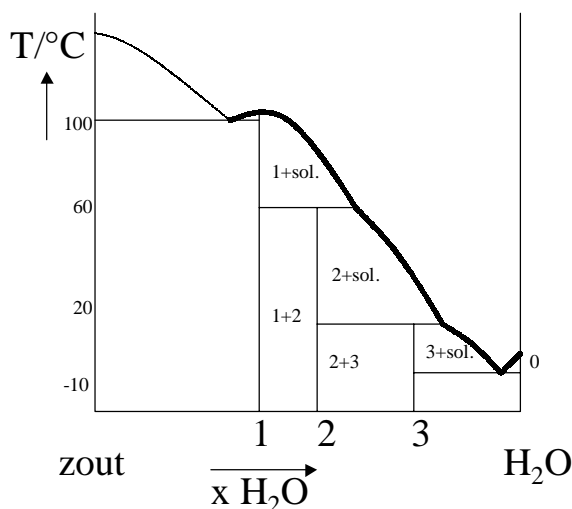
Figuur 3.2 Relatie tussen gemiddelde kristalmaat en relatieve oververzadiging [12]

### Kristallisatieproduct

Het product van kristallisatie is altijd die substantie waarvan de verzadiging overschreden is. Eventuele verontreinigingen zullen dan ook (bijna) niet uitkristalliseren. Hierdoor is kristallisatie bij uitstek geschikt als zuiveringsmethode; in één stap kan een grote zuiverheid gehaald worden. Volledige zuiverheid zal niet bereikt worden, onder andere door inbouw van verontreinigingen en door het aanhangen van een verontreinigde vloeibare fase.

Het kristallisatieproduct kan naast de gewone vaste vorm ook in hydraatvorm uitkristalliseren. Dit kan het geval zijn bij kristallisatie uit een oplossing, maar ook bij kristallisatie uit de smelt als de oorspronkelijke uitgangsstof een hydraat is. Of een hydraat gevormd wordt is mede afhankelijk van de temperatuur. Een overgang van zout naar zouthydraat of een overgang tussen verschillende hydraatvormen is zichtbaar in de oplosbaarheidcurve (oplosbaarheid als functie van de temperatuur). Een overgang wordt gekenmerkt door een discontinuïteit in de helling van de curve (knik).

Welk product wordt gevormd tijdens een kristallisatieproces kan worden afgeleid uit het betreffende fasendiagram van het systeem. Voor zout–water systemen in het algemeen wordt dit hieronder geïllustreerd aan de hand van een willekeurig fasendiagram (Figuur 3.3).



Figuur 3.3 Fasendiagram van een zout–water systeem

In het systeem worden drie vaste zouthydraten gevormd, aangeduid met 1, 2 en 3. Zouthydraat 1 smelt congruent iets boven 100°C, zouthydraat 2 smelt incongruent bij 60°C en zouthydraat 3 smelt incongruent bij 20°C. De dikke lijn geeft de oplosbaarheidscurve weer voor dit systeem. Het verschil met de weergave in Figuur 3.4 en Figuur 3.5 is dat de curve 90° rechtsom gedraaid is en een andere schaal voor de samenstelling of oplosbaarheid wordt gehanteerd.

Bij kristallisatie zal er vanuit het gebied boven de oplosbaarheidscurve door afkoeling of verdamping naar een tweefasengebied gegaan worden. Deze twee fasen zijn een vast zouthydraat en de bijbehorende verzadigde oplossing. Welk vast zouthydraat er zal ontstaan bij kristallisatie wordt bepaald door de temperatuur en samenstelling waarin het systeem zich bevindt. Bij het passeren van de oplosbaarheidscurve tussen 100 en 60°C zal zouthydraat 1 ontstaan, tussen 60 en 20°C zouthydraat 2.

De situatie waarbij men met een oplossing met een samenstelling overeenkomstig zouthydraat 2 via afkoeling gaat kristalliseren, levert in eerste instantie zouthydraat 1 op met de bijbehorende verzadigde oplossing. Pas bij verder koelen tot beneden 60°C kan zouthydraat 2 gevormd worden uit zouthydraat 1 en de verzadigde oplossing. Kinetische aspecten kunnen echter leiden tot belemmering van de vorming van de thermodynamisch meest stabiele fase.

Bij vaste-stof/damp sorptiesystemen met ammoniakaten is de vorming van hydraten een complicerende factor. Het water moet uit de vaste fase verwijderd worden, bijvoorbeeld door uitstoken op hoge temperatuur (dehydratatie). Dit kan leiden tot drie mogelijke complicaties:

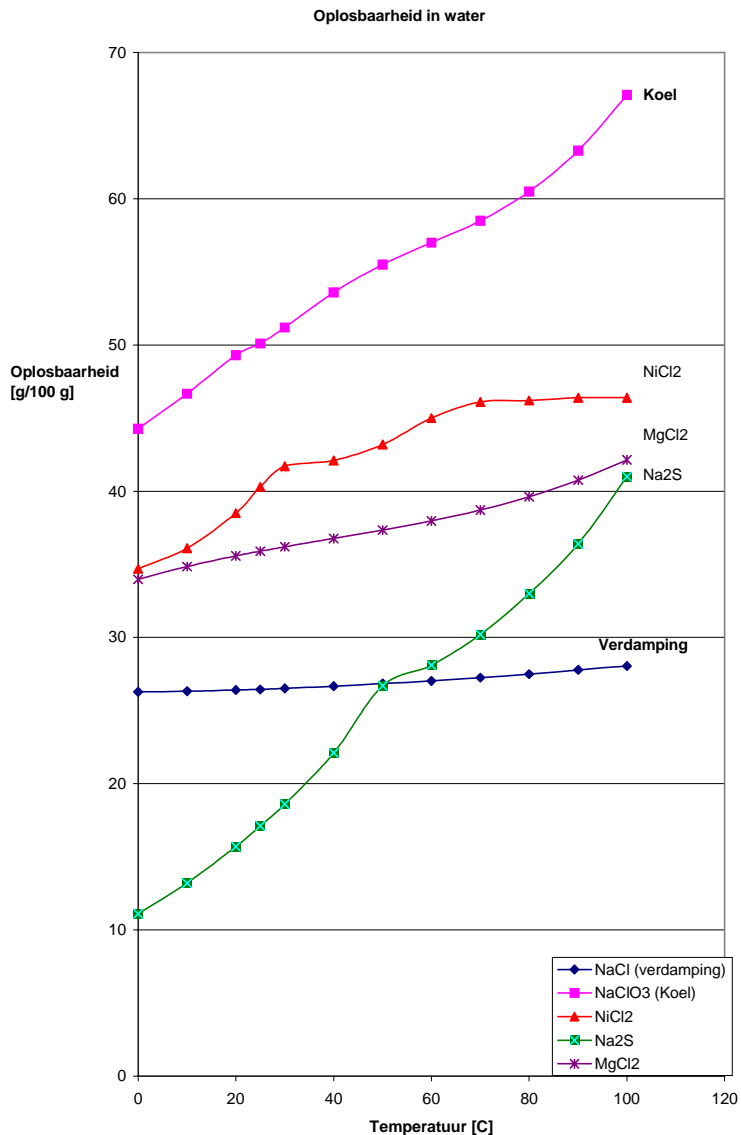
- Bij dehydratatie zullen de eigenschappen van het deeltje (kristal) veranderen; mogelijk vallen kristallen uiteen en neemt de dichtheid af. Mocht dehydratatie leiden tot een andere roosterstructuur dan zal dit effect naar verwachting belangrijk zijn.
- Het hydrateren van een volledig gedehydrateerd zout verloopt vaak zeer langzaam of niet. Analooq kan verwacht worden dat vorming van een ammoniakaat uit een volledig gedehydrateerd vast zout ook problematisch is, in elk geval waarschijnlijk langzamer dan bij het vervangen van water door ammoniak.
- Een combinatie van water met ammoniak kan leiden tot corrosie van de apparatuur.

Voor de toepassing in vaste-stof/damp sorptiesystemen is directe kristallisatie als ammoniakaat interessant. Hiertoe zijn in theorie de volgende mogelijkheden voorhanden:

- Smeltekristallisatie van het ammoniakaat
- Kristallisatie vanuit een waterige ammoniakoplossing. De vraag is of hier het ongehydrateerde/ongeammoniakeerde zout, een ammoniakaat, een hydraat uitkristalliseert of een ammoniakaat-hydraat. Drogen is wederom een belangrijk issue.
- Kristallisatie vanuit vloeibare ammoniak. Dit geeft praktische problemen m.b.t. de vereiste lage temperaturen en/of hoge drukken.

Er is zeer beperkt informatie (oplosbaarheidcurven fasendiagrammen, thermodynamische data) beschikbaar van ammoniakaten. Dit is een complicerende factor bij het bepalen van de haalbaarheid van deze opties. Directe kristallisatie van ammoniakaten is in principe technisch mogelijk, maar gaat gepaard met een veel gecompliceerdere handling i.v.m. mogelijk vrijkomen van ammoniak.

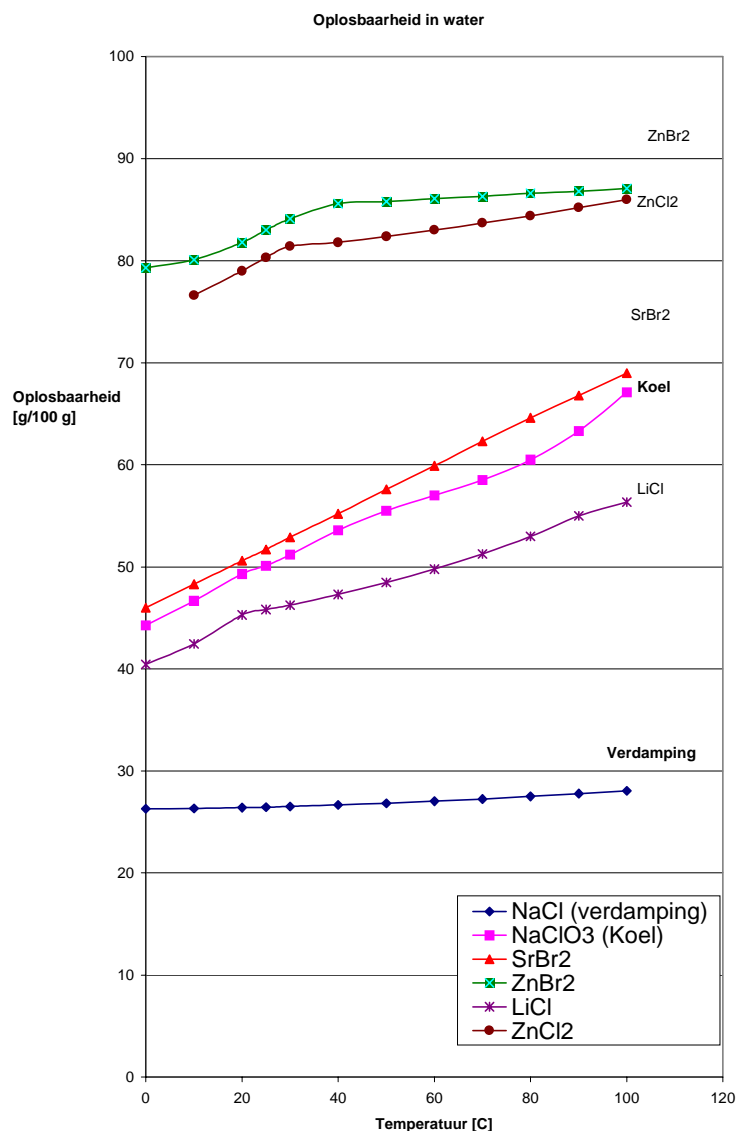




Figuur 3.4 Oplosbaarheid zouten in water in g(zout)/100 g oplossing. ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  en  $\text{MgCl}_2$ ). Twee industriële referenties:  $\text{NaCl}$  (verdampingskristallisatie) en  $\text{NaClO}_3$  (koelkristallisatie)

#### Thermodynamische data

In de literatuur [7] zijn de oplosbaarheden gevonden van een groot aantal componenten in water, als functie van de temperatuur. Deze zijn weergegeven in Figuur 3.4 en Figuur 3.5. Ter vergelijking zijn in deze figuren tevens twee de oplosbaarheidscurven gegeven van twee substanties waarvan de geprefereerde kristallisatiemethode bekend is:  $\text{NaCl}$  (verdampingskristallisatie, vlakke curve) en  $\text{NaClO}_3$  (koelkristallisatie, steile curve). Alle beschouwde substanties zijn goed oplosbaar in water, zodat dit geen belemmering voor kristallisatie hieruit is.



Figuur 3.5 Oplosbaarheid zouten in water in g(zout)/100 g oplossing ( $SrBr_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $LiCl$ ,  $ZnCl_2$ ). Twee industriële referenties:  $NaCl$  (verdampingskristallisatie) en  $NaClO_3$  (koelkristallisatie)

Met behulp van diverse literatuurbronnen is een overzicht gemaakt van voorkomende fasen (anhydrische en verschillende gehydrateerde fasen) en temperaturen waarbij faseovergangen plaats vinden. Tabel 3.1 geeft de beschouwde substanties en hun hydraten, met de smelt- en decompositietemperaturen. Het overzicht van hydraten is mogelijk niet volledig. Een overzicht van de thermodynamische data is gegeven in Bijlage B.

Tabel 3.1 *Zouten en hun hydraten met smelt- en decompositietemperaturen*

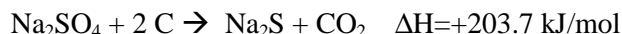
Basissubstantie	Vormen	Smelt/ Decompositie- temperatuur [° C]	Geschikt voor smeltkrist	Bron
Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S	1172		[7]
	Na <sub>2</sub> S.xH <sub>2</sub> O 0<x<5 (dec)	83.5	X	
	Na <sub>2</sub> S.5H <sub>2</sub> O	97	X	[7]
	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	49	X	[7]
NiCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	1009		[7]
	NiCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	291		[16]
	NiCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	>100	?	[9]
	NiCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	75	X	[9]
	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	36	X	[9]
	NiCl <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	-18	X	
MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	714		[7]
	MgCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O			[9]
	MgCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	181.4	X	[9]
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	116.8	X	[9]
	MgCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	-3.4	X	[9]
	MgCl <sub>2</sub> .12H <sub>2</sub> O	-17.4	X	[9]
ZnBr <sub>2</sub>	ZnBr <sub>2</sub>	394		[7]
	ZnBr <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	35-47	X	[9]
ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	290		[7]
	ZnCl <sub>2</sub> .(1-4)H <sub>2</sub> O	-	?	[9]
SrBr <sub>2</sub>	SrBr <sub>2</sub>	874		[7]
	SrBr <sub>2</sub> .1H <sub>2</sub> O			[10]
	SrBr <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	100	X	[7]
LiCl	LiCl	610		[7]
	LiCl.1H <sub>2</sub> O	110	X	[11][8]
	LiCl.2H <sub>2</sub> O	12	X	[11][8]
	LiCl.3H <sub>2</sub> O	0	X	[11][8]

*Relevantie voor Na<sub>2</sub>S*

Momenteel wordt de Na<sub>2</sub>S als Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O hydraatverbinding uit de smelt aangebracht op de warmtewisselaar, in aanwezigheid van cellulose. Hierbij is dus sprake van koelkristallisatie. Gezien het gunstige smeltpunt van 49°C is dit in eerste instantie een voor de hand liggende keus.

Figuur 3.4 geeft de oplosbaarheidcurve van Na<sub>2</sub>S in water. Er is een knik in de curve bij ca. 49° C. Dit markeert de overgang van de vorming van Na<sub>2</sub>S.5H<sub>2</sub>O naar Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O. De grafiek laat een goede afhankelijkheid zien van de oplosbaarheid van de temperatuur. Bij afkoeling vanuit de oplossing met een samenstelling corresponderend met Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O wordt in eerste instantie Na<sub>2</sub>S.5H<sub>2</sub>O gevormd. Bij verder afkoelen beneden 49°C moet Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O gevormd worden. Koelkristallisatie uit een waterige oplossing kan daarom een alternatief zijn voor die uit de smelt. Onder de 49°C wordt dan Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O gevormd, boven deze temperatuur Na<sub>2</sub>S.5H<sub>2</sub>O. Voor een typische relatieve oververzadiging voor een kristallisatieproces van  $\sigma=5 \cdot 10^{-3}$  wordt bij 60°C een onderkoeling gevonden van ca. 0,5°C gevonden, hetgeen realiseerbaar is.

Na<sub>2</sub>S wordt industrieel geproduceerd uit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bij 700-900°C door reactie met koolstof:



Hierbij kristalliseert de Na<sub>2</sub>S uit de oplossing van Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Het product wordt gewassen met water, en waarbij een verbinding met water van 60-62% Na<sub>2</sub>S ontstaat (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O), met een smeltpunt van ca. 49° C. Gezien de hoge temperaturen lijkt deze methode niet geschikt voor vaste-stof/damp sorptiesystemen.

Een laatste optie is kristallisatie vanuit alcoholen. Na<sub>2</sub>S heeft een hoge oplosbaarheid in alcoholen zoals methanol (160 g/l bij 20°C [9]). Analoog aan kristallisatie uit waterige oplossingen zal koelkristallisatie het meest geschikt zijn. De goede oplosbaarheid duidt op een sterke interactie tussen Na<sub>2</sub>S en het alcohol. Mogelijk is de gevormde vaste fase daarom een verbinding van Na<sub>2</sub>S met het alcohol. Dit dient experimenteel geverifieerd te worden.

#### *Relevantie voor NiCl<sub>2</sub>*

De helling van de oplosbaarheidcurve is voldoende vergelijkbaar met die van NaClO<sub>3</sub>, zodat hier koelkristallisatie de eerste keuze zal (bij zijn kristallisatie vanuit een oplossing). De oplosbaarheidcurve vertoont twee knikken bij resp. ca. 30°C en 70° C. Deze markeren de overgang van de vorming van resp. NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O naar NiCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O naar NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bij toenemende temperatuur.

Een tweede mogelijkheid is koelkristallisatie vanuit een smelt van NiCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, bij 75° C. De gevormde kristallen zullen dan uit NiCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bestaan. Dit heeft de voorkeur boven de derde mogelijkheid van koelkristallisatie vanuit een smelt van NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bij 36° C.

#### *Relevantie voor MgCl<sub>2</sub>*

De helling van de oplosbaarheidcurve is voldoende vergelijkbaar met die van NaClO<sub>3</sub> zodat hier koelkristallisatie de eerste keuze zal zijn. In het gehele beschouwde gebied wordt MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O gevormd.

Een tweede mogelijkheid is koelkristallisatie vanuit een smelt van MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O bij 117° C.

#### *Relevantie voor ZnBr<sub>2</sub>*

De helling van de oplosbaarheidcurve is voldoende vergelijkbaar met die van NaClO<sub>3</sub>, zodat hier koelkristallisatie de eerste keuze zal zijn. Bij hoge temperaturen vlakt de curve af zodat daar verdampingskristallisatie overwogen moet worden. De oplosbaarheidcurve vertoont een knik bij resp. ca. 40° C. Onder deze temperatuur wordt ZnBr<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O gevormd, boven deze temperatuur ongehydrateerd ZnBr<sub>2</sub>. Dit is het enige geval waarbij ongehydrateerd zout wordt gevormd bij kristallisatie uit de oplossing.

Een tweede mogelijkheid is koelkristallisatie vanuit een smelt van ZnBr<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O bij ca. 35° C.

#### *Relevantie voor ZnCl<sub>2</sub>*

De helling van de oplosbaarheidcurve is voldoende vergelijkbaar met die van NaClO<sub>3</sub>, zodat hier koelkristallisatie de eerste keuze zal zijn. Bij hoge temperaturen vlakkt de curve af zodat hier verdampingskristallisatie overwogen moet worden. De oplosbaarheidcurve vertoont een knik bij resp. ca. 35° C. Het is niet bekend welke overgang dit is. Hydraten van 1 tot 4 H<sub>2</sub>O zijn gerapporteerd.

Een tweede mogelijkheid is koelkristallisatie vanuit een smelt bij ca. 35° C. Welk product ontstaat is niet bekend, maar dit is naar verwachting een van de gehydrateerde vormen.

#### *Relevantie voor SrBr<sub>2</sub>*

De helling van de oplosbaarheidcurve is voldoende vergelijkbaar met die van NaClO<sub>3</sub>, zodat hier koelkristallisatie de eerste keuze zal zijn. In het gehele beschouwde gebied wordt SrBr<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O gevormd.

Een tweede mogelijkheid is koelkristallisatie vanuit een smelt van SrBr<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, bij 100° C.

#### *Relevantie voor LiCl*

De helling van de oplosbaarheidcurve is voldoende vergelijkbaar met die van NaClO<sub>3</sub>, zodat hier koelkristallisatie de eerste keuze zal zijn. De oplosbaarheidcurve vertoont een knik bij resp. ca. 20° C. Onder deze temperatuur wordt LiCl.2H<sub>2</sub>O gevormd, boven deze temperatuur LiCl.1H<sub>2</sub>O.

Een tweede mogelijkheid is koelkristallisatie vanuit een smelt van LiCl.2H<sub>2</sub>O bij 20° C.

#### *Relevantie voor beschouwde substanties: algemeen beeld*

Het algemene beeld uit Tabel 3. is dat kristallisatie van het gedehydrateerde zout vanuit de smelt bij geen van de zouten mogelijk is vanwege de te hoge vereiste temperaturen. Kristallisatie vanuit de oplossing is bij alle substanties mogelijk. Bij alle opties is daarbij koelkristallisatie eerste keus. Voor alle zouten is koelkristallisatie vanuit de smelt van de gehydrateerde vorm mogelijk.

Alle beschouwde substanties hebben vergelijkbare eigenschappen m.b.t. oplosbaarheid, oplosbaarheidcurven en geschikte kristallisatiemethode. Deze eigenschappen kunnen daarom uitgesloten worden als selectiecriteria voor de geschiktheid van zouten in vaste-stof/damp sorptiesystemen. ZnBr<sub>2</sub> heeft als enige zout de eigenschap van de vorming van een ongehydrateerd zout. Deze eigenschap kan zowel positief (geen kans of corrosie door ammoniakoplossing) als negatief (mogelijk zeer moeilijke vorming van ammoniakaat) uitvallen.

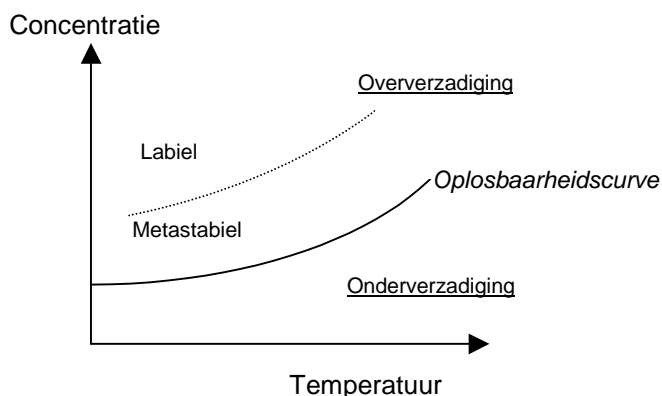
### 3.3 Kiemvorming

Indien een drijvende kracht voor kristallisatie is gecreëerd, begint de vorming van een kristal altijd met de vorming van een kleine hoeveelheid vast microscopisch klein kristalmateriaal, *kiemvorming*. Deze kiem kan verder uitgroeien tot een macroscopisch kristal. Er zijn twee mogelijk typen kiemvorming:

- *Primaire nucleatie*, hierbij wordt een kiem gevormd uit in een heldere vloeistof. Hierbinnen zijn er twee mogelijke mechanismen:
  - *Homogene primaire nucleatie*: de vorming van een kiem door statistische variaties van de concentratie ionen van opgeloste stof totdat een voldoende groot cluster gevormd wordt. Vele van deze clusters vallen weer uiteen, maar enkele zullen de kritische grootte overschrijden en een kiem vormen.
  - *Heterogene primaire nucleatie*: de vorming van kiemen op vreemde lichamen in de oplossing of smelt. Voorbeelden hiervan zijn stofdeeltjes en vreemde lichamen.

- *Secundaire nucleatie*: Hierbij worden kiemen gevormd vanuit aanwezige kristallen. Hierbinnen zijn er vier mogelijke mechanismen:
  - *Initial breeding*: Hierbij worden opzettelijk droge kristallen in de oplossing geïntroduceerd (zogenaamde seeding). Kleine fragmenten worden van het kristaloppervlak gewassen en fungeren als kiemen.
  - *Dendritic breeding*: Dit komt alleen voor bij hoge oververzadigingen. Door de hoge oververzadiging, met name op hoeken van het kristal, vinden onregelmatigheden in de kristalopbouw plaats, eventueel zelfs de vorming van dendrietten. Deze worden door hydrodynamische krachten verwijderd.
  - *Contact nucleation*: Hierbij worden kiemen gevormd door botsingen van kristallen met een roerder of met elkaar, waarbij kleine deeltjes afgeslagen worden.
  - *Fluid shear breeding*: Hierbij worden kiemen gevormd door afslag van vaste deeltjes door hydrodynamische krachten rond het kristal. Dit treedt onder andere op als kristallen elkaar op kleine afstand passeren.

Bij kiemvorming is de metastabiele zone van belang. Figuur 3.6 geeft de oplosbaarheidcurve met daarboven het oververzadiginggebied en daaronder het onderverzadigde gebied. De eerste kan onderverdeeld worden in de metastabiele zone: daar waar oververzadiging is zonder dat primaire nucleatie van belang is en een labiele zone waarbij dit wel het geval is. Op theoretische gronden bestaat er overigens geen strikte scheiding tussen de twee gebieden omdat ook de kleinste oververzadiging tot nucleatie kan leiden. De grootte van de metastabiele zone kan experimenteel bepaald worden, of afgeschat worden met theoretische methoden, waarbij de nucleatie- en groeisnelheden als input dienen.



Figuur 3.6 *Oplosbaarheidcurve met indicatie van het onderverzadigde en oververzadigde gebied. De laatste is weer opgedeeld in de metastabiele en labiele zone*

De mate van primaire nucleatie is afhankelijk van de lokale oververzadiging en het aantal vreemde lichamen. Secundaire nucleatie is afhankelijk van het specifieke roer- of pompvermogen, kristal massa, de oververzadiging en het ontwerp van de roerder of pomp. Voor de verschillende mechanismen zijn verschillende uitdrukkingen bekend.

#### *Relevantie voor vaste-stof/damp sorptiesystemen*

Omdat geen data beschikbaar zijn over de kiemsnelheid van de individuele substanties kan niet nader worden ingegaan op de relevantie van bovenstaande voor elke substantie afzonderlijk. Ook zijn er op voorhand geen afzonderlijke uitspraken te doen over koel vs. verdampingskristallisatie. Wel kunnen in algemene zin uitspraken worden gedaan over de dominante mechanismen, waarbij onderscheid gemaakt dient te worden tussen in-situ en ex-situ kristallisatie. Allereerst zal uitgaan worden van kristallisatie waarbij de deeltjes zo groot mogelijk of van een bepaalde gewenste grootte dienen te zijn.

### *In-situ kristallisatie*

Bij in-situ kristallisatie zal heterogene primaire nucleatie dominant zijn. In het geval van vastestof/damp sorptiesystemen met de aanwezigheid van cellulose of koolstofvezels t.b.v. fixatie of warmtegeleidingverhoging zal het oppervlak hiervan naar verwachting heterogene primaire nucleatie veroorzaken. Ook is heterogene primaire nucleatie op oneffenheden op het metaaloppervlak mogelijk.

Secundaire nucleatie zal van belang kunnen zijn als sterk geroerd wordt. Het dominante mechanisme zal dan mechanical breeding, eventueel fluid shear breeding zijn. Dendritic breeding zal plaatsvinden bij hoge oververzadigingen.

Initial breeding is een goede optie om de kristal grootte te beïnvloeden. Door het seeden wordt primaire homogene nucleatie voorkomen, waardoor de uiteindelijke kristal grootte hoger wordt.

### *Ex-situ kristallisatie*

Bij opstarten van het kristallisatieproces zal, na het creëren van oververzadiging vanuit de onderverzadigde situatie, primaire nucleatie de bron van de eerste kiemen zijn. De uiteindelijke kristal grootte kan beïnvloed (vergroot) worden door secundaire initial breeding (seeding). Als er kristallen in de oplossing aanwezig zijn zal voornamelijk contact nucleation en fluid shear breeding het dominante mechanisme zijn, tenzij de oververzadiging zo hoog is dat dendritic breeding plaats vindt.

### *Zeer kleine kristallen gewenst*

Een uitzondering van bovenstaande is het geval waarbij zeer kleine kristaldeeltjes gewenst zijn. In dat geval kan door het snel creëren van een zeer hoge oververzadiging het systeem in de labiele zone gebracht worden, waarbij massale primaire nucleatie optreedt, met als gevolg zeer veel kiemen, en uiteindelijk veel, maar kleine kristallen. Dit is zowel in-situ als ex-situ mogelijk.

### *Prillen en sproeidrogen*

Prillen is een smelt-sproeidroog proces dat resulteert in de vorming van de vaste stof in de vorm van ronde korrels. Prillen wordt vaak toegepast in de bereiding van kunstmestchemicaliën als ureum en ammonium nitraat. In het proces wordt een geconcentreerde oplossing verstoven in een droge lucht stroom. De ontstane korrels (2-3 mm) bevatten nog steeds water en moeten worden nagedroogd.

Sproeidrogen is het verstuiwen of vernevelen van een oplossing van het zout in een hete luchtstroom. De deeltjesgrootte van de deeltjes uit de vernevelaar is rond de 10 tot 25  $\mu\text{m}$ . Hierdoor is er veel verdampend oppervlak aanwezig in de gasstroom. Hierdoor worden droogtijden van fracties van seconden gerealiseerd.

Bij deze technieken waar fijne druppeltjes oplossing verstoven worden en gedroogd zal primaire homogene nucleatie altijd het dominante mechanisme zijn, tenzij de oplossing verontreinigd is.

### 3.4 Kristalgroei

Bij aanwezigheid van kiemen, dan wel kristallen en oververzadiging zal *kristalgroei* optreden. Hierdoor neemt de grootte van het kristal toe. De groeisnelheid wordt uitgedrukt in toename van de kristalgrootte per tijdseenheid, met als eenheid [m/s]. Afhankelijk van verschillende factoren zoals drijvende kracht, temperatuur, oplosmiddel verontreinigingen en hydrodynamica kunnen twee typen oppervlakken gevormd worden: gladde en ruwe.

- *Rough growth*. Hierbij wordt een nieuw molecuul op een willekeurige plaats op het kristaloppervlak ingebouwd. Het gevolg is een ruw kristaloppervlak en een ronde kristalvorm. Rough growth vindt plaats boven de zogenaamde Roughening temperature (*thermal roughening*). Ook beneden deze temperatuur is rough growth mogelijk, bij hoge oververzadigingen (*kinetic roughening*).
- *Layer growth*. Hierbij worden moleculen ingebouwd op een grensvlak waardoor een vlakke kristaloppervlak en een regelmatige kristalvorm ontstaat. Er zijn twee mechanismen mogelijk: spiral growth waarbij de grenslaag in spiraalvorm op het kristaloppervlak aangroeit en two-dimensional growth waarbij twee-dimensionele eilanden van een nieuwe laag op het kristaloppervlak ontstaan die lateraal groeien.

De groeisnelheid is in eerste instantie afhankelijk van de grootte van de oververzadiging. Voor de verschillende groeimechanismen zijn andere expressies van de groeisnelheid, waarbij ook stofoverdracht (microscopische massatransport, zie Paragraaf 3.5) van belang kan zijn. De groeisnelheid kan afhankelijk zijn van de grootte van het kristal (size dependent growth), maar niet alle kristallen met een zelfde grootte hebben een zelfde groeisnelheid (growth rate dispersion).

### 3.5 Transport processen

Voor kristalgroei zijn ook transportprocessen van belang. Hieronder vallen macroscopische en microscopisch transportprocessen van massa, warmte en deeltjes.

Onder macroscopische transportprocessen vallen:

- *Macroscopisch massatransport*. Dit is alleen belangrijk bij kristallisatie vanuit oplossingen. Bij verdamping is de oververzadiging het hoogst bij het gas/vloeistofoppervlak, bij koelkristallisatie bij het koeloppervlak. Lage oververzadiging zijn aanwezig aan het oppervlak van groeiende kristallen, en bij de voeding van moedervloeistof. Voldoende menging in de bulk moet ervoor zorgen dat de bulk voldoende homogeen verdeeld is.
- *Macroscopisch warmtetransport*. In het geval van verdampingskristallisatie moet warmte voor verdamping worden overgedragen vanuit een warmtewisselaaroppervlak op de oplossing. In het geval van koelkristallisatie moet warmte voor koeling worden afgevoerd vanuit de oplossing naar een warmtewisselaaroppervlak. Voldoende stroming rond de warmtewisselende oppervlakken moet zorgen voor voldoende grote warmteoverdrachtscoëfficiënten. Verder moet voldoende menging zorg dragen voor de afwezigheid van grote temperatuurprofielen. Bij verdampingskristallisatie moet voorkomen worden dat belvorming aan de warmtewisselaar optreedt, omdat dit primaire nucleatie kan veroorzaken.
- *Suspending*. Om kristallen in een oplossing gesuspenderd te houden is voldoende vloeistofsnelheid noodzakelijk.



Onder microscopische transportprocessen vallen:

- *Microscopisch massatransport*. Dit is alleen belangrijk bij kristallisatie vanuit oplossingen. Door inbouw van opgeloste stof in het kristal is er op het kristaloppervlak een lagere oververzadiging dan in de bulk. Door middel van diffusie door de stagnante grenslaag aan het deeltje moeten nieuwe moleculen opgeloste stof naar het kristaloppervlak diffunderen. Voor goed oplosbare substanties (vergelijkbaar met NaCl) en voor smelten is deze stap vaak snelheidsbepalend.
- *Microscopisch warmtetransport*. Dit is alleen belangrijk bij kristallisatie vanuit de smelt, of vanuit zeer geconcentreerde oplossingen. Kristallisatie gaat gepaard met een warmte-effect, doorgaans is dit exotherm. De ontstane warmte moet afgevoerd worden naar de bulk. Indien deze stap niet snel gaat heeft dit invloed op het kristallisatieproces.

In sommige gevallen is gecombineerd warmte- en massatransport van belang voor de kristalgroei.

#### *Ex-situ*

In het geval van ex-situ kristallisatie van oplossingen zal een roerder of een externe circulatiepomp voor voldoende macroscopische menging moeten zorgen. Roeren en verpompen leidt echter tot secundaire nucleatie, en dus tot kleinere kristallen. De mate van menging moet daarom voldoende, maar niet te hoog worden gekozen. Verder moet de menging zorg dragen voor voldoende suspendering van kristallen in de vloeistof. Menging heeft daarnaast invloed op de stroming rond gesuspendeerde kristallen, en dus op het microscopische warmte- en massatransport.

Bij koelkristallisatie is de warmteoverdracht rond de warmtewisselaar van een groot belang. Om aankoeven van kristallen op de warmtewisselaar te voorkomen mag het temperatuurverschil niet meer dan 3°C bedragen.

In het geval van ex-situ kristallisatie van smelten zijn complicaties ten gevolge van macroscopische warmteoverdracht te verwachten. Smelten zijn veelal viskeus waardoor aankorsting aan de warmtewisselaar te verwachten is.

#### *In-situ*

Hierbij zijn de kristallen gefixeerd in een drager. Warmte- en massatransport door de drager zullen naar verwachting van invloed zijn op het kristallisatieproces. Deze transportprocessen kunnen beïnvloed worden door zorg te dragen voor voldoende menging rond de drager, net als bij ex-situ kristallisatie. De menging in de drager zal echter slecht zijn. Dit heeft dus zowel gevolgen voor het macroscopische warmte- en massatransport, als voor het microscopische warmte- en massatransport. Transport van opgeloste zouten naar het kristaloppervlak en transport van oplosmiddel in omgekeerde richting zullen hierdoor eerder beperkend zijn. Ook macroscopische concentratieprofielen en temperatuurprofielen zullen het proces compliceren. In-situ kristallisatie is door deze effecten daarom minder goed te beïnvloeden en te beheersen.

### 3.6 Kristalgrootte en -verdeling

De grootte van kristallen ( $x$ ) wordt doorgaans uitgedrukt in hun lengte met als eenheid [m]. Een complicatie hierbij is dat een kristal niet altijd in alle richtingen dezelfde lengte heeft, waardoor verschillende mogelijkheden tot definitie van de kristalgrootte bestaan. Meting van de kristalgrootte(verdeling), is een gecompliceerd vakgebied. Verschillende technieken bestaan, zowel in de kristallisator voor toepassing als buiten de kristallisator op basis van verschillende principes (zeefanalyse, elektrisch veld verstoring, lichtverstrooiing, imaging, akoestisch).

Het aantal kristallen als functie van hun lengte wordt de kristalgrootteverdeling (Crystal Size Distribution of CSD) genoemd. De CSD wordt doorgaans grafisch weergegeven een van de drie volgende manieren:

- De cumulatieve kristalgrootteverdeling  $N(x)$ : het aantal kristallen per eenheid kristallisatorvolume als functie van de kristallengte met als eenheid  $[\# \text{ m}_{\text{slurrie}}^{-3}]$ .
- De populatiedichtheid  $n(x)$  met als eenheid  $[\# \text{ m}_{\text{slurrie}}^{-3} \text{ m}_{\text{kristal}}^{-1}]$ , de afgeleide van  $N(x)$  naar de kristallengte (dus  $dN(x)/dx$ ). Een reden om deze eenheid te kiezen is dat deze term voorkomt in alle kristallisatormodellen.
- De cumulatieve massadichtheidistributie  $M(x)$  met als eenheid de massa kristallen per eenheid volume als functie van de kristallengte  $[\text{kg}/\text{m}^3]$ .

Als maat voor de kristalgrootte wordt vaak de mediaan van de kristalgrootteverdeling  $x_{50}$  gebruikt.

### 3.7 Kristallisatormodellen

Een kristallisatormodel bestaat uit massa- en warmtebalansen voor oplosmiddel en zout, en uit een warmtebalans. De kern van een kristallisatormodel is echter de zogenaamde populatiebalans. Een populatiebalans beschrijft de accumulatie van de populatiedichtheid kristallen  $n(x,t)$ . Deze volgt uit een balans van het aantal kristallen in een bepaalde grootteklasse (kristallen met lengte tussen  $x$  en  $x+dx$ ) over de tijd. De populatiebalans heeft de volgende algemene vorm:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial x} dx = -\frac{dG(x,t)n(x,t)}{dx} - D(x,t) + B(x,t) + \frac{Q_{in}}{V} n_{in}(x,t) - \frac{Q_{out}}{V} n_{out}(x,t)$$

waarbij  $G$  de groeisnelheid,  $Q$  een volumeflow en  $V$  het (constant veronderstelde) kristallisatorvolume. De termen aan de rechterhand beschrijven achtereenvolgens:

- een term voor het verschil van groei vanuit een lagere klasse en groei naar een hogere klasse,
- $D$  (death) breuk of attritie van kristallen,
- $B$  (birth) nucleatie, attritie, breuk of aggregatie,
- voeding van kristallen (in) (b.v. seeden),
- aftap van de productstroom (out),

Voor ieder van kunnen weer expressies opgesteld worden.

Voor het meest simpele geval is de populatiebalans analytisch op te lossen. Dit zogenaamde MSMPR model (Mixed Solid Mixed Product Removal) gaat uit van ideale menging, ideale (niet-geclassificeerde) productaftap, groei onafhankelijk van de kristallengte en nucleatie op een kristallengte van 0, geen attritie, breuk of aggregatie. Als oplossing wordt gevonden:

$$n(x) = \frac{B_0}{G} \exp\left(\frac{-x}{G\tau}\right)$$

Waarbij  $B_0$  de nucleatiesnelheid,  $G$  de groeisnelheid en  $\tau$  de verblijftijd. Hieruit wordt gevonden dat de gemiddelde kristalgrootte en de mediaan van de kristalgrootteverdeling evenredig zijn met  $G\tau$ .

De termen in de populatiebalans zijn als volgt te beïnvloeden:

- De groei is te beïnvloeden door de keuze van de oververzadiging. Deze hangt weer samen met de specifieke warmte toevoer of -afvoer.
- Death is te beïnvloeden door met het specifieke roerder of pompvermogen, c.q. ontwerp van de pomp of roerder.
- Birth is te beïnvloeden door met het specifieke roerder of pompvermogen, c.q. ontwerp van de pomp of roerder, en met de oververzadiging.
- De aanwezigheid van kristallen in de voeding wordt doorgaans gemeden, afgezien van seeden. Op de strategie van seeden wordt in Paragraaf 3.8 nader ingegaan.
- De aftap van de productstroom kan vrij gekozen worden. Doorgaans wordt de verhouding doorzet/volume dus de verblijftijd genomen als karakteristieke parameter.

### 3.8 Operatiewijze

Allereerst is er de keuze tussen het opereren van de het proces batch- of continugewijs. Voor in-situ kristallisatie zal dit altijd batchgewijs zijn. Voor ex-situ kristallisatie hangt dit af van de jaarlijkse productie. Als vuistregel wordt gegeven:

- Batch <5 kton/jaar
- Batch of continu 5-20 kton/jaar
- Continu >20 kton/jaar

Een typisch vaste-stof/damp sorptiesystemen bevat een ca. 10 ton zout. De 5 kton/jaar wordt dus pas overschreden bij productie van 500 stuks/jaar. Het is daarom gerechtvaardigd uit te gaan van batchgewijze productie.

Een voordeel van batch kristallisatie is de kleinere spreiding in de kristalgrootteverdeling. Nadeel van batchkristallisatie is de minder constante productkwaliteit. Continukristallisatie wordt ook vaak toegepast als manipulatie van het kristallisatieproces vereist is om de gewenste kristalgrootteverdeling te gebruiken. Voorbeelden hiervan zijn permanente fines verwijdering (fines zijn zeer kleine kristalletjes), of geclassificeerde productaftap (hierbij worden alleen de grote deeltjes afgetapt).

Een variant op batch kristallisatie is semi-batch. Bij semi-batch wordt er constant oplossing aan de slurry toegevoerd, terwijl bij 'normale' batch dit niet gebeurt.

Uitgegaan kan worden van batchgewijze of semi-batchgewijze kristallisatie. Continukristallisatie zal desondanks behandeld worden in het kader van begripsvorming.

#### *Continukristallisatie*

Bij continue kristallisatie zal het proces zo stabiel mogelijk bedreven worden. De belangrijke operatie parameters worden hieronder behandeld. Hun relatie tot het kristallisatieproduct wordt aangegeven, zoals dit volgt uit het MSMPR model.

- Verblijftijd  $\tau$  (verhouding doorzet en kristallisorvolume). De verblijftijd heeft slechts een kleine invloed op de kristal grootte. Een grotere verblijftijd kan tot zowel grotere als kleinere kristallen kunnen leiden. Bij het vergroten van de verblijftijd is het directe effect vergroting van de kristallen. Bij vergroting van de verblijftijd zal echter de oververzadiging toenemen, en dus de groeisnelheid en ook de nucleatiesnelheid. Deze eerste heeft een positief effect op de kristal grootte, de tweede een negatief. Het netto effect is afhankelijk van de nucleatiekinetiek, en kan zowel positief als negatief zijn.
- Specifieke koel- of verwarmingsvermogen. (Redenering analoog aan de invloed van de kristal massa in [2]) Een groter koel- of verwarmingsvermogen zal leiden tot een grotere oververzadiging en tot een groter kristal massa. Dit heeft een grotere kristalgroeisnelheid, maar ook een grotere nucleatie tot gevolg. Het gevolg is dat een groter specifiek koel- of verwarmingsvermogen een kleine positieve of geen invloed heeft op de kristal grootte.

- Specifiek roervermogen, roerderontwerp. Een groter specifiek roervermogen leidt tot een grotere mate van secundaire nucleatie, wat op zijn beurt weer leidt tot kleinere kristallen.
- Concentratie zout in de voeding.

### Batch kristallisatie

Bij batch kristallisatie wordt het proces inherent dynamisch bedreven. Voor zowel in-situ als ex-situ zijn er de volgende belangrijke operatieparameters, die echter allemaal tijdsafhankelijk bedreven kunnen worden:

- Wel/geen voedingsstroom (batch/semi-batch).
- Al dan niet, en moment van seeden. Het moment van seeden dient zo gekozen te worden dat de gewenste oververzadiging door dit seeden bereikt wordt. Dit vereist echter kennis van de kinetiek van de kristallisatie (zie ook volgende punt). Bij unseeded batch is het regelen van de oververzadiging veel gecompliceerder.
- Het koel- of verwarmingsvermogen. Een gebruikelijke strategie werken met een zo constant mogelijke oververzadiging. Dit houdt in met een lage koel/verdampingssnelheid bij aan het begin, en een grote aan het eind van de batchrun al het beschikbare oppervlak voor kristalgroei veel groter is.
- Het specifieke roervermogen of pompvermogen (en eventueel variatie van het roerderontwerp). Een groter specifiek roervermogen leidt tot grotere kristallen.

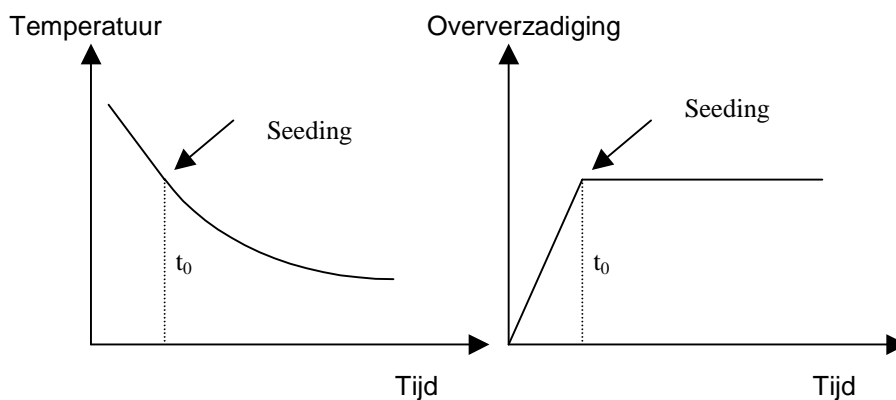
### Koelkristallisatie

Voor koelkristallisatie kan afgeleid kan worden dat een derde macht-relatie tussen temperatuur en tijd een goede constante oververzadiging geeft:

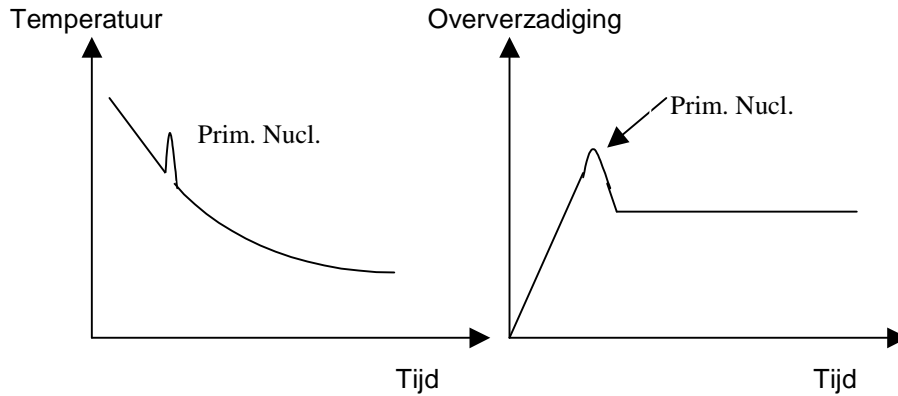
$$\frac{T(0) - T(t)}{T(0) - T(eind)} = \left( \frac{t}{t_{eind}} \right)^3$$

waarbij T de temperatuur en t de tijd. De parameters die hierin gekozen kunnen worden zijn de temperatuur op het eindstip en het eindtijdstip  $t_{eind}$  zelf. Voor de eerste kan een afschatting gemaakt worden met behulp van de massabalans voor het zout, en een keuze van het percentage kristallen op  $t_{eind}$  t.o.v. de totale hoeveelheid opgelost en kristalvormig zout. Het eindtijdstip  $t_{eind}$  kan afgeschat worden onder andere een richtwaarde voor de groeisnelheid, maar dient experimenteel geoptimaliseerd te worden.

Voor zowel in-situ als ex-situ kristallisatie leidt dit tot de curve van Figuur 3.7 en Figuur 3.8.



Figuur 3.7 Verloop van temperatuur en oververzadiging bij derde-macht koelcurve met seeding



Figuur 3.8 Verloop van temperatuur en oververzadiging bij derde-macht koelcurve zonder seeding

Indien secundaire nucleatie ook een rol speelt gedurende de gehele batchrun, dan kan constante oververzadiging bereikt worden met vergelijkbare curve maar met een 4-de macht.

#### *Verdampingskristallisatie*

Voor verdampingskristallisatie kan afgeleid kan worden dat een derde macht-polynoom tussen verdampingssnelheid ( $dV/dt$ ) en tijd  $t$  een constante oververzadiging geeft:

$$c \frac{dV}{dt} = p_1 + 2p_2t + 3p_3t^2$$

hierbij is  $c$  de concentratie en zijn  $p_1$ ,  $p_2$  en  $p_3$  constanten die volgen uit de groeikinetiek. Speelt secundaire nucleatie een rol dan wordt een  $4p_4t^3$  term aan deze vergelijking toegevoegd.

#### *Fines destructie*

Nucleatie tijdens de kristallisatie maakt de CSD breder. Het kan daarom wenselijk zijn kleine kristallen (fines) gedurende het proces op te lossen door het introduceren van enkele momenten van onderverzadiging.

Enkele kristallisortypen hebben daarnaast de mogelijkheid tot permanente fines destructie, door het geïntegreerd aftappen (aftappen van slechts een bepaald deel van het spectrum van de kristallen in een CSD) van een deel van de inhoud en de hierin aanwezige fines op te lossen.

### 3.9 Additieven

Een overzicht van de rol van additieven wordt gegeven in [4]. Door het toevoegen van een extra substantie is het mogelijk de vorm van een kristal te beïnvloeden Dit kan zowel door het beïnvloeden van nucleatie als van groei.

De belangrijkste methode is het toevoegen van een substantie die selectief adsorbeert op een oppervlak van een kristal waardoor de groei van dit oppervlak geremd wordt terwijl een anders oppervlak ongeremd door groeit. Op deze wijze is het mogelijk gebleken de vorm van kristallen te veranderen van naalden naar kubussen. De gebruikte additieven zijn veelal polyelectrolyten (polycarboxylaten, polyfosfonaten diverse copolymeren met gecombineerde carboxylaate, fosfonaat en sulfonaat liganden, molgewichten 1500-5000). Veel van deze polyelectrolyten zijn niet-specifieke kristal-groeiremmers die de vorming van mineralen in water- of oliebehandeling moeten voorkomen. Een andere mogelijkheid is het toevoegen van hoogvalente metaalionen. Hiervan zijn enkele voorbeelden bekend, zoals  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Additieven kunnen ook een rol spelen bij nucleatie zodat uiteindelijk een andere kristalvorm verkregen wordt. In dat geval worden organische macromoleculen gebruikt om de vorm van anorganische stoffen te beïnvloeden

Het toepassen van additieven is zeer specifiek voor een bepaalde toepassing en vereist significante ontwikkelingsinspanning.

### 3.10 Kristallisatieapparatuur

Er bestaat een grote verscheidenheid aan apparatuur voor kristallisatie. De verschillende typen kristallisatoren zullen hieronder zeer kort besproken worden. Dit onderdeel is grotendeels gebaseerd op Bruinsma en Janssens [6] en op Hurle [2], [5].

#### 3.10.1 Suspensiekristallisatoren

De belangrijkste categorie industriële kristallisatoren zijn suspensie-kristallisatoren hierbij groeien de kristallen gesuspendeerd in een oplossing. Het merendeel van de suspensiekristallisatoren wordt gebouwd met als doel grote kristallen te produceren.

- *Verdampingsbekken* (Verdamping, batch): hierbij verdampt het oplosmiddel met behulp van zonne energie. Nog steeds grootschalig in gebruik, geheel duurzaam. Kristallisatie is echter langzaam en moeilijk controleerbaar. Niet geschikt voor schadelijke stoffen zoals de metaalzouten.
- *Thermosyphon* kristallisator (Verdamping). Een vat met een interne warmtewisselaar. Circulatie door natuurlijke convectie. Alleen voor verdampingskristallisatie. Bij dit type kan door de afwezigheid van een roerder of pomp primaire nucleatie een rol spelen.
- *Geroerde tank met interne warmtewisselaar of met warmtewisselende mantel* (Verdamping, koel). Vooral bij verdampingskristallisatie is deze veelal afgesloten om de waterdamp naar een condensor te leiden. Ook zijn meertrapsverdampers mogelijk waarbij condensatiewarmte wordt gebruikt om de verdamping en een volgend stap te bewerkstelligen.
- *Geroerde tank met draft tube* (Verdamping, koel). Door het plaatsen van een buis (draft tube) boven de roerder wordt het vereiste roervermogen verminderd, en vindt ook veel minder secundaire nucleatie plaats, wat de kristal grootte verhoogt. Desondanks is zorgvuldig ontwerp van de roerder nodig om excessieve secundaire nucleatie te voorkomen.
- *Draft tube baffle* (DTB) kristallisator (Verdamping, koel). Zoals de voorgaande, nu echter wordt van onderaf een kleine hoeveelheid slurrie naar een annulaire ruimte rond het vat geleid. Boven aan deze annulaire ruimte wordt langzaam vloeistof afgetapt, met alleen kleine kristallen. De grootte kristallen zijn door de lage stromingsnelheid in deze zogenaamde baffle teruggezaakt in de hoofdstroom. Deze kleine kristallen worden met behulp van verhitting opgelost, waardoor de gemiddelde kristal grootte stijgt.
- *Forced circulation* (FC) kristallisator. (Verdamping, koel) Een vat met externe warmtewisselaar en een pomp. Voordeel hiervan is dat de grootte van alle drie onderdelen vrij gekozen kan worden.
- *Oslo* kristallisator (Verdamping of flash koeling). Gecompliceerd ontwerp met geclassificeerde productaftap doordat de kristallen in een fluide bed toestand gehouden worden, met eenvoudige mogelijkheid tot fines vernietiging.
- *Direct contact* koelkristallisator (Koel). Een DTB of FC kristallisator zonder warmtewisselaar. Koeling door menging van een koelmiddel met de oplossing. Deze verdampt.
- *Cooling disk* kristallisator (Koel, continu). Een horizontale goot opgedeeld in compartimenten met daarin ronddraaiende gekoelde schijven, uitgerust met een schraper. Alleen voor continue productie.
- *Sproeidroog* kristallisator (Verdamping). Warme oplossing wordt versproeid en gedroogd met hete lucht. Aggregaten kunnen worden gevormd.
- *Horizontal flash* evaporator (Verdamping).

### 3.10.2 Layer-growth kristallisatoren

Naast suspensie kristallisatoren zijn er zogenaamde layer-growth kristallisatoren. Hierbij groeien kristallen als een laag op een warmtewisselaar. Dit type omvat zowel verdampings- als koelkristallisatoren. Zij worden voornamelijk gebruikt voor fractionerende kristallisatie: voor het scheiden van een mengsel van twee (veelal organische) stoffen. Dit type vertoont parallellen met in-situ kristallisatie. De belangrijkste typen zijn [5]:

- *Rotary drum* (continu): een gekoelde druk waarop kristallen groeien. Kristallen worden verwijderd met een mes.
- *Brembelt* (continu): een transportband, van onderen gekoeld, waar moedervloeistof op gespreeid wordt.
- *Proabd* kristallisator (batch).
- *Sulzer dynamic film system* (batch).

### 3.10.3 Keuze voor kristallisorotype

Voor zowel pilotschaal als productieschaal zal de productie relatief kleinschalig zijn. Zoals gezegd zal hierdoor productie waarschijnlijk batchgewijs plaats vinden. Er zal ook onvoldoende investeringsruimte zijn om ingewikkelde kristallisatoren te ontwerpen. De productie zal dus bij voorkeur plaats vinden in simpele typen kristallisatoren, waarin men flexibel is in de operatiewijze. De voorkeur gaat uit naar *geroerde tank*, bij voorkeur met een *draft tube*. *Baffles* kunnen overwogen worden. Een alternatief is een kleine *forced circulation* kristallisator. Ook een *sproeidroogkristallisator* is mogelijk. Mocht gekozen worden voor layer growth kristallisator dan is de *rotary drum* de voorkeurskandidaat.





## 4. NABEWERKINGSMETHODEN

In nabewerkingsmethoden kunnen de volgende klassen onderscheiden worden:

- Zuivering: Ten behoeve van het verwijderen van verontreinigingen in aanhangend vocht. Dit gebeurt doorgaans door middel van wassen en bij fractionerende kristallisatie door middel van 'sweating' (temperatuurverhoging).
- Droging. Voor een overzicht van typen drogers zie [14] pag. 241-242.
- Verkleining. Grote kristallen kunnen verkleind worden door middel van diverse verkleiningsmethoden. Een grote variëteit aan typen molens is beschikbaar. Voor een overzicht zie [13] pag. 63.
- Vergroting. Kristallen kunnen tot grotere eenheden samengevoegd worden door middel van granulatie. Hieronder vallen agglomeratie en compressietechnieken. Voor een overzicht zie [15] pag. 20-56 en volgende. In sommige gevallen vindt agglomeratie al tijdens de kristallisatie plaats. Dit is met name het geval tijdens sproeidrogen en prilling. Tijdens layer-growth kristallisatie, maar ook bij suspensiekristallisatie kan agglomeratie plaats vinden.



## 5. CONCLUSIES

Bij de productie van een vaste-stof/damp sorptiereactor speelt kristallisatie van het sorbent een belangrijke rol. Het kristallisatieproces bepaalt de deeltjesgrootte(verdeling) en -vorm van het sorbent, die op hun beurt weer grote invloed hebben op de eigenschappen voor massa- en warmteoverdracht in de vaste-stof/damp sorptiereactor verkregen kunnen worden.

Voor de te gebruiken sorbents in een vaste-stof/damp sorptiereactor is batchmatige kristallisatie uit waterige oplossing of een smelt van het zouthydraat de meest geëigende methode. Deze oplossing/smelt moet door afkoeling tot onder de oplosbaarheids grens worden gebracht, waarna kristallisatie kan optreden.

Afhankelijk van de de gekozen temperatuur en beginsamenstelling kunnen verschillende zouthydraten gevormd worden. De gevormde zouthydraten dienen nog omgezet te worden in zoutammoniakaten, waarbij de deeltjeseigenschappen kunnen veranderen.

De belangrijkste procesparameters zijn:

- temperatuur en samenstelling van de initiële oplossing,
- afkoelsnelheid (als functie van de tijd),
- mate van roeren/verpompen,
- al dan niet seeden.

De mogelijkheid om kristallisatie direct op de warmtewisselaar van de vaste-stof/damp sorptiereactor uit te voeren (*in situ*) leidt tot een verminderde beheersing van de procesparameters en daarmee een slechtere controle over de deeltjesgrootte van het eindproduct.

Voor de meeste controle op de procesparameters van kristallisatie moet dit proces *ex-situ* plaatsvinden. Dit betekent dat de gevormde kristallen in een tweede stap op de te gebruiken warmtewisselaar moeten worden aangebracht.

Voor de productie van grote kristallen dient het ontstaan van kiemen geminimaliseerd te worden door middel van seeden en het instellen van een gematigde afkoelsnelheid volgens een 3-de machts curve. De hoeveelheid menging dient juist voldoende te zijn.

De productie van kleine kristallen kan bereikt worden door seeden achterwege te laten en een hoge afkoelsnelheid te gebruiken, zodat het metastabiele gebied bereikt wordt. Er kan sterk geroerd worden, zodat veel secundaire nucleatie optreedt.

De invloed van de procescondities op het uiteindelijke product zijn op voorhand moeilijk kwantificeerbaar. Het vereist laboratoriumexperimenten om de invloed van diverse variabelen in het kristallisatie proces vast te stellen.

Daarnaast is de range van realiseerbare deeltjesgrootten via kristallisatie beperkt. Via scheiding door middel van zeven of door nabewerkingsmethoden, zoals malen of agglomeratie, kunnen deeltjes met de gewenste grootte worden verkregen.

In principe is het mogelijk de kristalvorm te beïnvloeden met behulp van additieven. Deze zijn echter specifiek voor een bepaald zout, zodat hiervoor onderzoek vereist is.

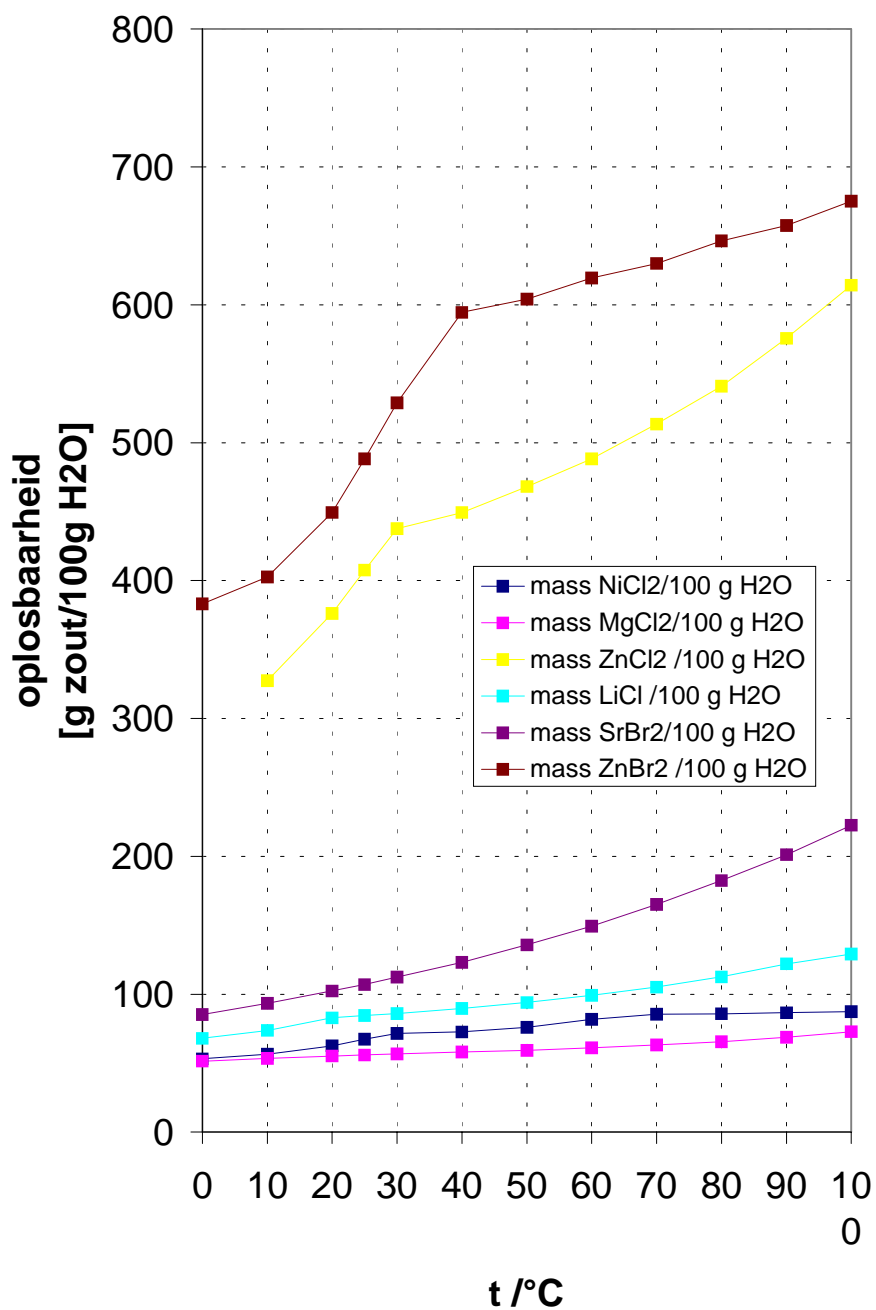
De productie zal bij voorkeur plaatsvinden in simpele typen kristallisatoren, waarin men flexibel is in de operatiewijze. De voorkeur gaat uit naar *geroerde tank*, bij voorkeur met een *draft tube*. Een alternatief is een kleine *forced circulation* kristallisator. Een heel ander type kristallisator dat ook mogelijk is, is de *sproeidroogkristallisator*.

## 6. REFERENTIES

- [1] Zhang, L.Z., L. Wang: *Momentum and heat transfer in the adsorbent of a waste heat adsorption cooling system*. Energy, (1999) vol 24:7 605-624.
- [2] Hurler, E.T.J.: *Ed. Handbook of Crystal Growth*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1994, Vol. 2A, Chapter 7: Industrial Mass Crystallisation'Heijden, A.E.D.M. van der and G.M. van Rosmalen'. Reprint als cursusmateriaal bij de PAON-Cursus Industriële kristallisatie, 29-31 maart 1994, Delft.
- [3] Cursusmateriaal bij de PAON-cursus Industriële kristallisatie, 29-31 maart 1994, Delft., Handouts van presentaties.
- [4] G.M. van Rosmalen: *Influence of Additives and impurities on shapes of crystals*. Reprint als cursusmateriaal bij de PAON-Cursus Industriële kristallisatie, 29-31 maart 1994, Delft.
- [5] Hurler, E.T.J.: *Ed. Handbook of Crystal Growth*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1994, Vol. II(A), Chapter 6: 'Introduction to Fractional crystallisation'. Jansens, P.J. and G.M. van Rosmalen, Reprint als cursusmateriaal bij de PAON-Cursus Industriële kristallisatie, 29-31 maart 1994, Delft.
- [6] Bruinsma, O.S.L., and P.J. Jansens: *Industriële Kristallisatie Apparaten*. Diktaat Ontwerp Aspecten van Apparaten in de Procesindustrie, ST72, Deel 1 (okt 1990), Deel II 2<sup>de</sup> ed. (okt 1991).
- [7] CRC Press: *Handbook of Chemistry and Physics*. 80th Edition. D.E. Lide ed. (1999).
- [8] International Critical Tables.
- [9] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sixth edition, Wiley VCH, 1999 Electronic Release.
- [10] JCPDS-ICDD (1997): PCPDFWIN Version 1.30, Augustus 1997.
- [11] Wagman, D.D., W.H. Evans, V.B. Parker et al: *NBS Tables of chemical thermodynamic properties*. Journal of physical and chemical reference data, vol 11, suppl.2 (1985).
- [12] Mersman, A. and M. Kind: *Chem. Eng. Technol.* **12**, (1989) 414.
- [13] Coulson, J.M., J.F. Richardson, J.R. Backhurst and J.H. Harker: *Chemical Engineering*. 4th ed. Vol. 2. Butterworth-Heinemann (1991).
- [14] Wallas, S.M.: *Chemical process Equipment*. Selection and design, Butterworth-Heinemann (1990).
- [15] Perry, R.H., D.H. Green, J.O. Maloney: *Perry's chemical Engineers Handbook*. 7th ed. (1997).
- [16] Charles 2001, : Charles, J.N.; N.D. Deshpande; D.A. Deshpande: *Dehydration of NiCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O*. *Thermochimica Acta* 375, 169-176 (2001).

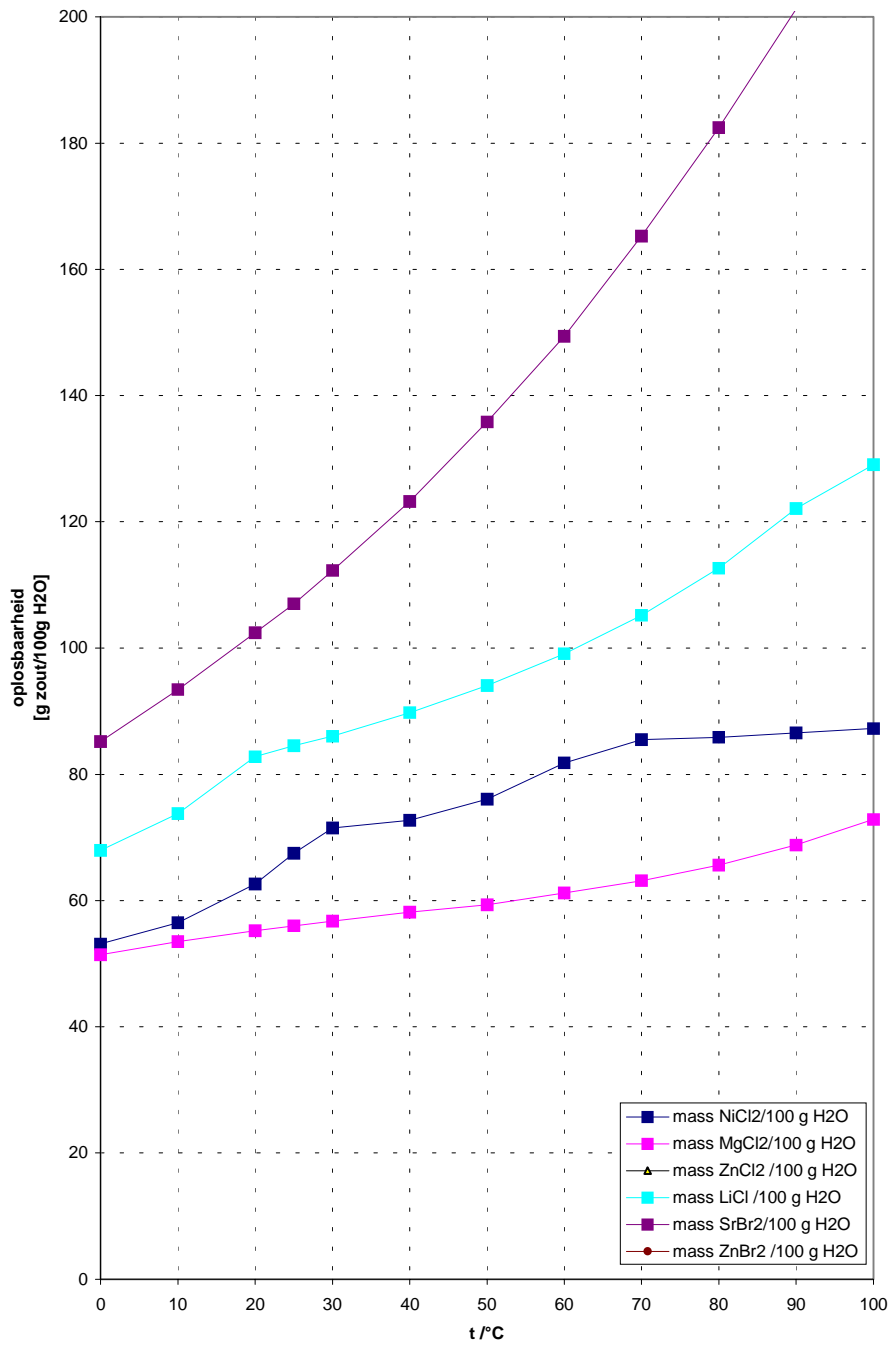
## BIJLAGE A OPLOSBAARHEIDSCURVEN

### Oplosbaarheid van zouten



Figuur A.1 Oplosbaarheid van zouten per 100 g H<sub>2</sub>O

### Oplosbaarheid van zouten



Figuur A.2 Oplosbaarheid van zouten per 100 g H<sub>2</sub>O. Onderste deel van Figuur A.1





## BIJLAGE B THERMODYNAMISCHE DATA

### NiCl<sub>2</sub>

NiCl <sub>2</sub>		aqueous solubility			
molmassa/ g/mol		129,598			
t/ °C	mass%	mass NiCl <sub>2</sub> /100 g H <sub>2</sub> O		molaliteit	
		mass%	molfractie NiCl <sub>2</sub>	mol per 1000 g H <sub>2</sub> O	
0	34,7	53,139	0,069	4,100	
10	36,1	56,495	0,073	4,359	
20	38,5	62,602	0,080	4,830	
25	40,3	67,504	0,086	5,209	
30	41,7	71,527	0,090	5,519	
40	42,1	72,712	0,092	5,611	
50	43,2	76,056	0,096	5,869	
60	45	81,818	0,102	6,313	
70	46,1	85,529	0,106	6,600	
80	46,2	85,874	0,107	6,626	
90	46,4	86,567	0,107	6,680	
100	46,6	87,266	0,108	6,734	

#### Ullmann

Nickel dichloride hydrates are stable over the following temperature ranges:

	gNiCl <sub>2</sub> /100gH <sub>2</sub> O
NiCl <sub>2</sub> · 7 H <sub>2</sub> O upto -18 °C	102,8
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O up to 36.25 °C	118,3
NiCl <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O 36.25 to 75 °C	180
NiCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O above 75 °C	356,4

### ZnCl<sub>2</sub>

ZnCl <sub>2</sub>		aqueous solubility	
molmassa/ g/mol		136,29	
t/ °C	100*w2 mass%	w2=m2/(m2+m1)	
		mass ZnCl <sub>2</sub> /100 g H <sub>2</sub> O	molaliteit mol per 1000 g H <sub>2</sub> O
0 -			
10	76,6	327,35	24,02
20	79	376,19	27,60
25	80,3	407,61	29,91
30	81,4	437,63	32,11
40	81,8	449,45	32,98
50	82,4	468,18	34,35
60	83	488,24	35,82
70	83,7	513,50	37,68
80	84,4	541,03	39,70
90	85,2	575,68	42,24
100	86	614,29	45,07

#### Ullmann

ZnCl <sub>2</sub>	
Tm	283°C
density	2.91 g/cm <sup>3</sup>
solubility	432 g/100 gH <sub>2</sub> O bij 25°C
	615 g/100 gH <sub>2</sub> O bij 100°C

Daarnaast goed oplosbaar in alcohol, ether, aceton, ethyl acetaat, glycerine, pyridine, amines en nitril.

Hydraat vorming met 1-4 mol water

PDF database g ZnCl <sub>2</sub> /100g H <sub>2</sub> O	
ZnCl <sub>2</sub> ·1.33H <sub>2</sub> O	570

## MgCl<sub>2</sub>

MgCl <sub>2</sub> molmassa/ g/mol	aqueous solubility 95,21				
t/ °C	mass%	mass MgCl <sub>2</sub> /100 g H <sub>2</sub> O MgCl <sub>2</sub>	molfractie	molaliteit mol per 1000 g H <sub>2</sub> O	
	0	33,96	51,42	0,089	5,40
	10	34,85	53,49	0,092	5,62
	20	35,58	55,23	0,095	5,80
	25	35,9	56,01	0,096	5,88
	30	36,2	56,74	0,097	5,96
	40	36,77	58,15	0,099	6,11
	50	37,24	59,34	0,101	6,23
	60	37,97	61,21	0,104	6,43
	70	38,71	63,16	0,107	6,63
	80	39,62	65,62	0,110	6,89
	90	40,75	68,78	0,115	7,22
	100	42,15	72,86	0,121	7,65

### Ullmann

aanvullende info:

gevormde hydraten	T <sub>m</sub>
MgCl <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	-17,4
MgCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	-3,4
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	116,8
MgCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	181,5
MgCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	

Hydraat transformatie	T/°C	oplosbaarheid g MgCl <sub>2</sub> /100g H <sub>2</sub> O	
MgCl <sub>2</sub> solution -> MgCl <sub>2</sub> ·12 H <sub>2</sub> O	-33,6		27,2
MgCl <sub>2</sub> ·12 H <sub>2</sub> O -> MgCl <sub>2</sub> ·8 H <sub>2</sub> O	-17,4		47,6
MgCl <sub>2</sub> ·8 H <sub>2</sub> O -> MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	-3,4		52,3
MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O -> MgCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	116,8		85,6
MgCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O -> MgCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	181,5		125,7

## LiCl

LiCl molmassa/ g/mol	aqueous solubility 42,394			
t/ °C	100*w <sub>2</sub> mass%	w <sub>2</sub> =m <sub>2</sub> /(m <sub>2</sub> +m <sub>1</sub> ) mass LiCl /100 g H <sub>2</sub> O LiCl	molaliteit mol per 1000 g H <sub>2</sub> O	
	0	40,45	67,93	16,02
	10	42,46	73,79	17,41
	20	45,29	82,78	19,53
	25	45,81	84,54	19,94
	30	46,25	86,05	20,30
	40	47,3	89,75	21,17
	50	48,47	94,06	22,19
	60	49,78	99,12	23,38
	70	51,27	105,21	24,82
	80	52,98	112,68	26,58
	90	54,98	122,12	28,81
	100	56,34	129,04	30,44

### NBS tabellen

	%wt LiCl	g LiCl/100gH <sub>2</sub> O		
LiCl·3H <sub>2</sub> O		44	78,5	0
LiCl·2H <sub>2</sub> O		54	116,6	12,5
LiCl·1H <sub>2</sub> O		70	233,2	110

### Int. Critical tables

	T <sub>m</sub>
	0
	12,5
	110

## ZnBr<sub>2</sub>

---

ZnBr <sub>2</sub>	aqueous solubility			
molmassa/ g/mol		225,2		
		$w_2 = m_2 / (m_2 + m_1)$		
t/ °C	100*w <sub>2</sub> mass%	mass ZnBr <sub>2</sub> /100 g H <sub>2</sub> O ZnBr <sub>2</sub>	molaliteit mol per 1000 g H <sub>2</sub> O	
	0	79,3	383,09	17,01
	10	80,1	402,51	17,87
	20	81,8	449,45	19,96
	25	83	488,24	21,68
	30	84,1	528,93	23,49
	40	85,6	594,44	26,40
	50	85,8	604,23	26,83
	60	86,1	619,42	27,51
	70	86,3	629,93	27,97
	80	86,6	646,27	28,70
	90	86,8	657,58	29,20
	100	87,1	675,19	29,98

### Ullmann

ZnBr <sub>2</sub>	
T <sub>m</sub>	349°C
density	4.29 g/cm <sup>3</sup>

Aanvullende informatie:  
crystal hydrates: ZnBr<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O  
T<sub>m</sub> 35-47°C

## SrBr<sub>2</sub>

---

SrBr <sub>2</sub>	aqueous solubility			
molmassa/		247,43		
		$w_2 = m_2 / (m_2 + m_1)$		
t/ °C	100*w <sub>2</sub> mass%	mass SrBr <sub>2</sub> /100 g H <sub>2</sub> O SrBr <sub>2</sub>	molaliteit mol per 1000 g H <sub>2</sub> O	
	0	46	85,19	3,44
	10	48,3	93,42	3,78
	20	50,6	102,43	4,14
	25	51,7	107,04	4,33
	30	52,9	112,31	4,54
	40	55,2	123,21	4,98
	50	57,6	135,85	5,49
	60	59,9	149,38	6,04
	70	62,3	165,25	6,68
	80	64,6	182,49	7,38
	90	66,8	201,20	8,13
	100	69	222,58	9,00

### PDF database

SrBr <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	bereid bij 95°C uit waterige oplossing	1360
SrBr <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		226

SrBr <sub>2</sub>	dichtheid (g/cm <sup>3</sup> )	4,2
-------------------	--------------------------------	-----

## **Na<sub>2</sub>S**

---

Oplosbaarheid in water

Bron: Handbook of Chemistry and Physics

Temperatuur [° C]	g/100g Na <sub>2</sub> S	
0		11,1
10		13,2
20		15,7
25		17,1
30		18,6
40		22,1
50		26,7
60		28,1
70		30,2
80		33
90		36,4
100		41