

In-line Analyse der Kristallgrößenverteilung in industriellen Kristallisationsprozessen

H. Geers, A. Pankewitz¹

Abstract

Die Ultraschall extinction ist ein relativ junges Verfahren zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in konzentrierten Suspensionen und ermöglicht den Aufbau sehr robuster Messgeräte, die für den industriellen Einsatz im Prozess bestens geeignet sind. Das Messprinzip sowie seine technische Realisierung wird kurz vorgestellt. Anhand einiger ausgewählter Applikationen wird gezeigt, dass sich diese Technologie im Bereich der Kristallisation bewährt hat und neue Möglichkeiten der Überwachung und Regelung von kontinuierlichen wie auch diskontinuierlichen Kristallisationsprozessen bietet.

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Bedeutung der in-line Messung der Partikelgrößenverteilung stetig an Bedeutung gewonnen. Sie liefert wichtige Informationen zur Steuerung und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse (z.B. in der Kristallisation).

Seit einigen Jahren werden erfolgreich Sensoren eingesetzt, welche die in-line Partikelgrößenanalyse mit Hilfe der Ultraschallspektroskopie realisieren. Als primäre Messinformation nutzt diese Technologie die frequenzabhängige Ultraschall extinction, aus der sich die Dimension und Größenverteilung von Teilchen in Suspensionen und Emulsionen bestimmen läßt.

Auf Basis der Ultraschall extinction können sehr robuste Sensoren aufgebaut werden, die auch den in technischen Prozessen üblichen Drücken und Temperaturen widerstehen. Die Nutzung von Ultraschall bietet eine Reihe von Vorteilen, die mit optischen Verfahren nur schwer erreichbar sind. So sind Analysen an opaken Suspensionen bei hohen Partikelkonzentrationen (typ. bis zu 70 % Vol.) möglich. Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen sind nur in geringem Maße von der Partikelkonzentration abhängig, so dass diese in weiten Grenzen variieren kann. Die Geräte weisen nur eine geringe Empfindlichkeit gegenüber

¹ Dipl. Ing. H. Geers, Dipl. Ing. A. Pankewitz, Sympatec GmbH System Partikel Technik, Burgstätter Str. 6
38678 Clausthal-Zellerfeld

Verschmutzungen auf und unterscheiden sich damit in diesem Punkt positiv von optischen Verfahren. Mit Ultraschall ist eine Durchstrahlung des Messvolumens möglich, so dass die Information aus dem Volumen der Suspension und nicht aus einer dünnen Grenzschicht an einem Fenster gewonnen wird.

Die Ergebnisse der Ultraschallextinktion sind von den stofflichen Eigenschaften der dispersen Systeme abhängig. Diese sind jedoch in der Regel durch Messungen relativ einfach mit hoher Genauigkeit zugänglich. Das Stoffsystem muss allerdings in seiner Zusammensetzung gut bekannt sein, bevor eine Analyse der Partikelgrößenverteilung erfolgen kann.

2 Das Messprinzip der Ultraschallextinktion

Der Aufbau eines Messgerätes zur Bestimmung der frequenzabhängigen Ultraschallextinktion ist in Abb. 1: Schematische Darstellung des Messprinzips schematisch dargestellt.

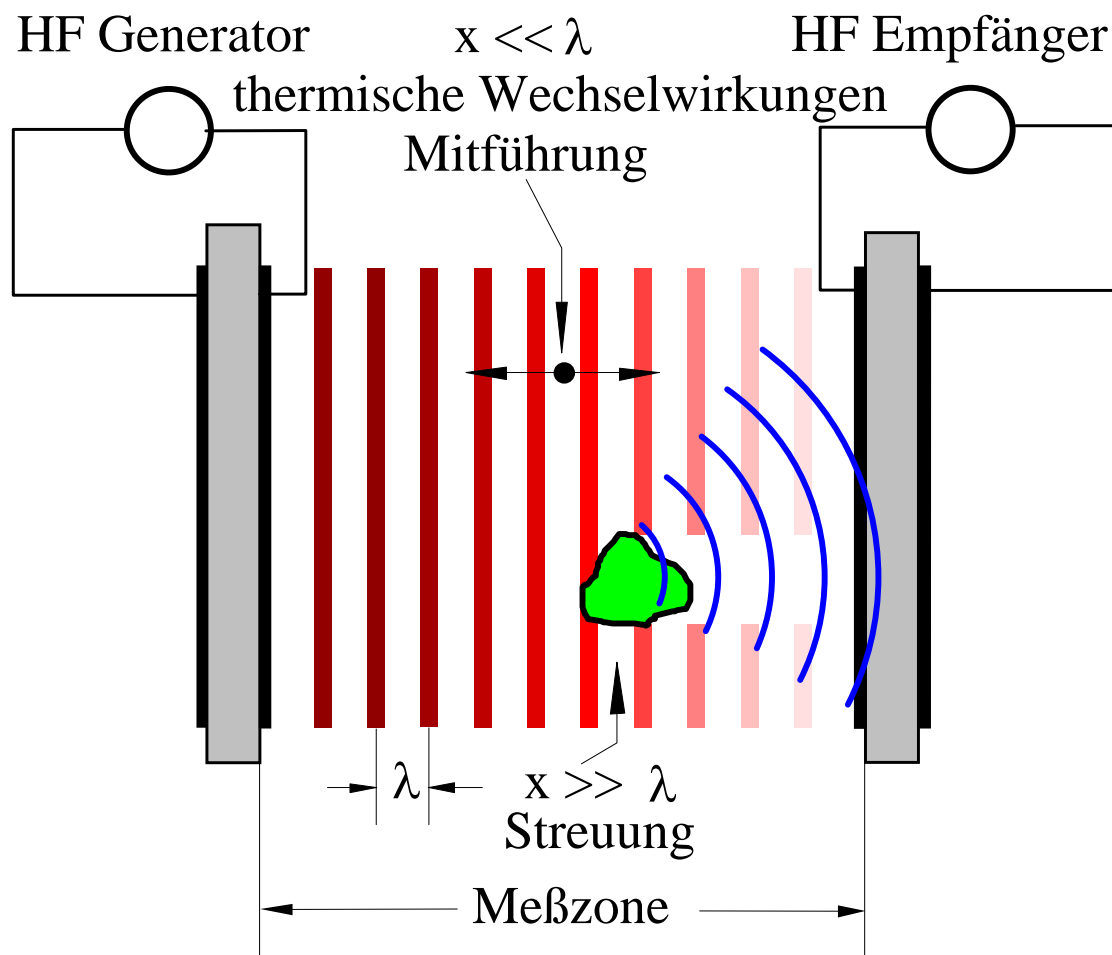


Abb. 1: Schematische Darstellung des Messprinzips

Ein elektrischer Hochfrequenzgenerator ist mit einem piezoelektrischen Ultraschallwandler verbunden. Die so erzeugten Ultraschallwellen werden in die Suspension eingekoppelt und treten dort mit den Partikeln in Wechselwirkung. Nach dem Durchlaufen der Messstrecke werden die Ultraschallwellen von einem zweiten Ultraschallwandler empfangen und in ein elektrisches Signal gewandelt. Dieses wird von einem Hochfrequenzempfänger detektiert. Die Ultraschallextinktion wird dann aus dem Verhältnis der Signalamplituden auf der Empfänger- und Senderseite berechnet.

3 Beschreibung der Ultraschallextinktion polydisperser Systeme

Die Ultraschallextinktion einer Suspension monodisperser Teilchen kann nach Riebel ^[1] mit dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{f_i} = \Delta l \cdot C_{PF} \cdot K(f_i, x) \quad \text{Gleichung 1}$$

beschrieben werden. Die Extinktion $-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$ bei einer vorgegebenen Frequenz f_i ist linear von der Schichtdicke Δl der Suspension, der Projektionsflächenkonzentration C_{PF} sowie dem bezogenen Extinktionsquerschnitt K abhängig.

In einem polydispersen System überlagern sich die Extinktionen der Einzelpartikel:

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{f_i} = \Delta l \cdot C_{PF} \cdot \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} K(f_i, x) \cdot q_2(x) dx \quad \text{Gleichung 2}$$

In Gleichung 2 kann das Integral näherungsweise durch eine Summe ersetzt werden.

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{f_i} \cong \Delta l \cdot C_{PF} \cdot \sum_j K(f_i, x_j) \cdot q_2(x_j) \Delta x \quad \text{Gleichung 3}$$

Werden nun Extinktionsmessungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, ergibt sich ein lineares Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} m(f_1) \\ \vdots \\ m(f_j) \end{pmatrix} = \Delta l \cdot C_{PF} \cdot \begin{pmatrix} K_{1,1} & \cdots & K_{1,j} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{i,1} & \cdots & K_{i,j} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} q_{21} \cdot \Delta x_1 \\ \vdots \\ q_{2i} \cdot \Delta x_i \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 4}$$

Das Gleichungssystem ist numerisch instabil und muß mit entsprechenden Algorithmen gelöst werden.

^[1] Riebel U., Die Grundlagen der Partikelgrößenanalyse mittels Ultraschallspektrometrie, Diss. Karlsruhe 1988

4 Realisierung des Messprinzips für in-line Anwendungen

Das beschriebene Messprinzip eignet sich ideal für die in-line Partikelgrößenanalyse von Suspensionen und Emulsionen.

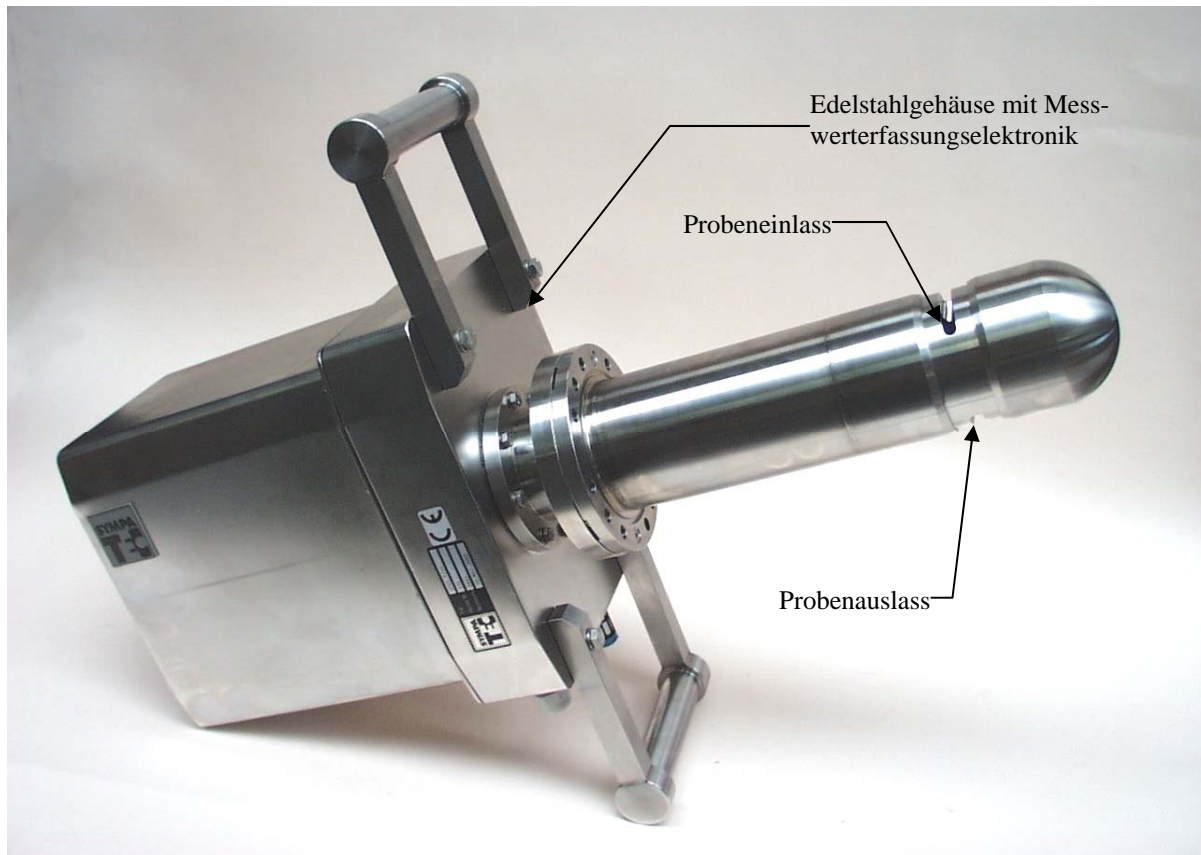


Abb. 2: Gerätetechnische Realisierung des Messprinzips für in-line Analysen

In Abb. 2 ist ein kommerzielles Gerät zur in-line Partikelgrößenanalyse (OPUS, Fa. Sympatec) dargestellt. Das Messgerät ist als Sondenfinger ausgeführt und kann mit einem DN 100 Flansch an beliebige Rohrleitungen und Behälter angeschlossen werden. Das System ermöglicht im rauen Prozesseinsatz (Temperatur: 0 – 120 °C; Druck: 0 – 40 bar, pH-Wert: pH 1 – pH 14) vollautomatische Messungen der Partikelgröße. Optional ist eine Zulassung für den explosionsgefährdeten Bereich (Zone 1, Messspalt: Zone 0) möglich.

Um das System in unterschiedlichen Rohrleitungen und Behältern einsetzen zu können, sind Sondenlängen von 330 mm bis 3500 mm realisierbar. Für kleine Rohrdurchmesser sind Adapter erhältlich.

Mit Hilfe eines halbautomatischen Systems kann die Sonde unter Betriebsbedingungen aus der Rohrleitung gezogen werden. Das OPUS-System ist in verschiedenen Kristallisationsprozessen erfolgreich (vgl. z.B. ^[2]) eingesetzt worden.

^[2] A.M. Neumann, Characterizing Industrial Crystallizers of Different Scale and Type, Diss. TU Delft 2001

5 Ergebnisse aus dem Bereich der Kristallisation

Die folgende Abb. 3 zeigt beispielhaft Ergebnisse, die mit dem in-line System in einer Anlage zur Kristallisation von Ammoniumsulfat gemessen wurden. Diese Kristallisation wird bei ca. 115 °C durchgeführt. Der Druck am Messort beträgt ca. 2 bar. Der verwendete OPUS-Finger hat eine Länge von ca. 1400 mm und mißt die Kristallgrößenverteilung in einer Umlaufleitung (\varnothing 1100 mm) des Kristallisators.

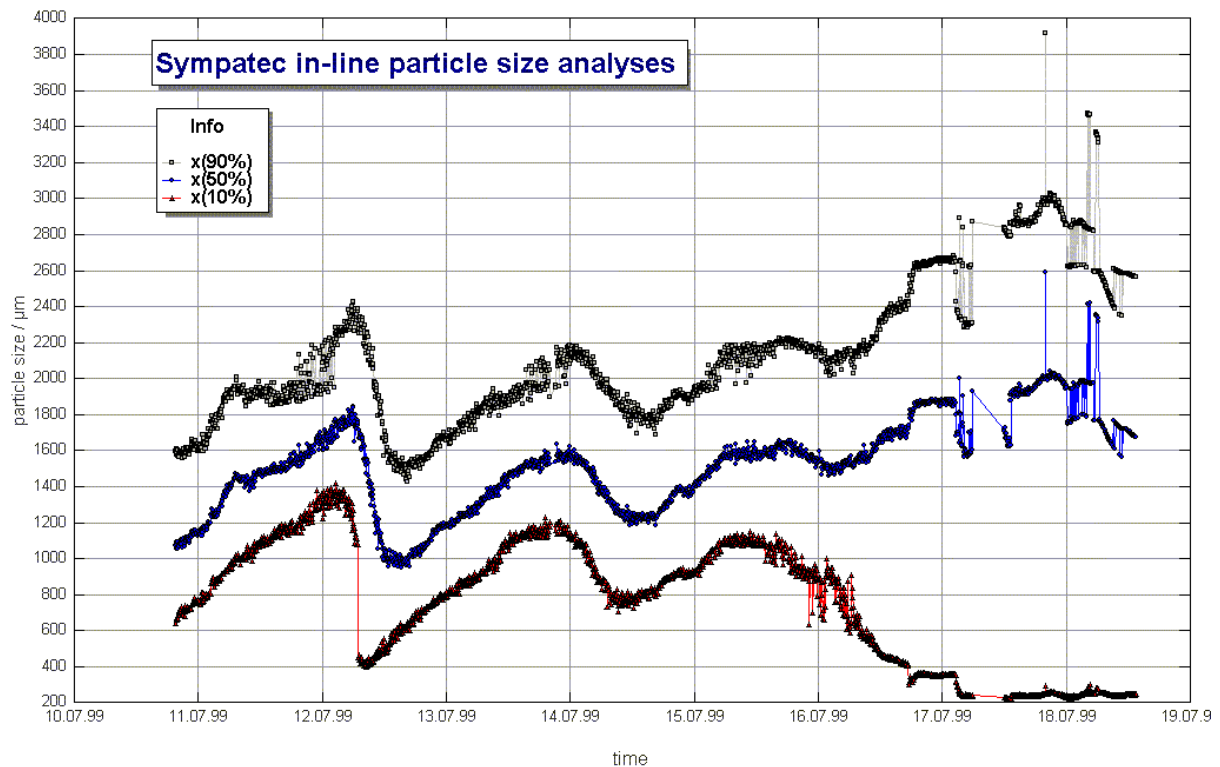


Abb. 3: In-line Messergebnisse einer Ammoniumsulfatkristallisation

Das OPUS-Messsystem realisiert die automatische Messung der Kristallgrößenverteilung. In Abb. 3 sind die Ergebnisse für einen Zeitraum von ca. 1 Woche zusammengefasst. Die für kontinuierlich betriebene Kristallisationsapparate typische Schwankung der Partikelgrößenverteilung wird deutlich.

Der Abfall der x_{10} -Werte sowie die plötzlich ansteigenden x_{50} und x_{90} -Werte am Ende des dargestellten Zeitraums signalisiert ein Problem mit dem Kristallisationsapparat. In diesem konkreten Fall kam es zu einer massiven Störung des Produktionsprozesses, die mit dem OPUS-System frühzeitig detektiert wurde.

Die Kristallgrößenverteilung in der Umlaufleitung des Kristallisators kann mit dem OPUS-System ohne Zeitverzögerung bestimmt werden kann. Die Größenverteilung der Kristalle steht somit als Regelgröße zur Steuerung des Prozesses zur Verfügung.

Die Installation des in-line Messsystems zeigte jedoch auch, dass der Kristallisationsapparat nicht ideal durchmischt ist. Dies äußert sich in einer Zeitverschiebung (ca. 8 Stunden) zwischen der in der Umlaufleitung gemessenen Kristallgrößenverteilung und der Partikelgrößenverteilung am Kristallaustrag des Apparates. Der Installationsort eines in-line Messsystems muss daher sehr sorgfältig gewählt werden, damit die Messinformation tatsächlich für die Regelung des Apparates genutzt werden kann.

Das nachfolgende Diagramm zeigt Ergebnisse, die während der Kristallisation eines Schwermetallsalzes gemessen wurden.

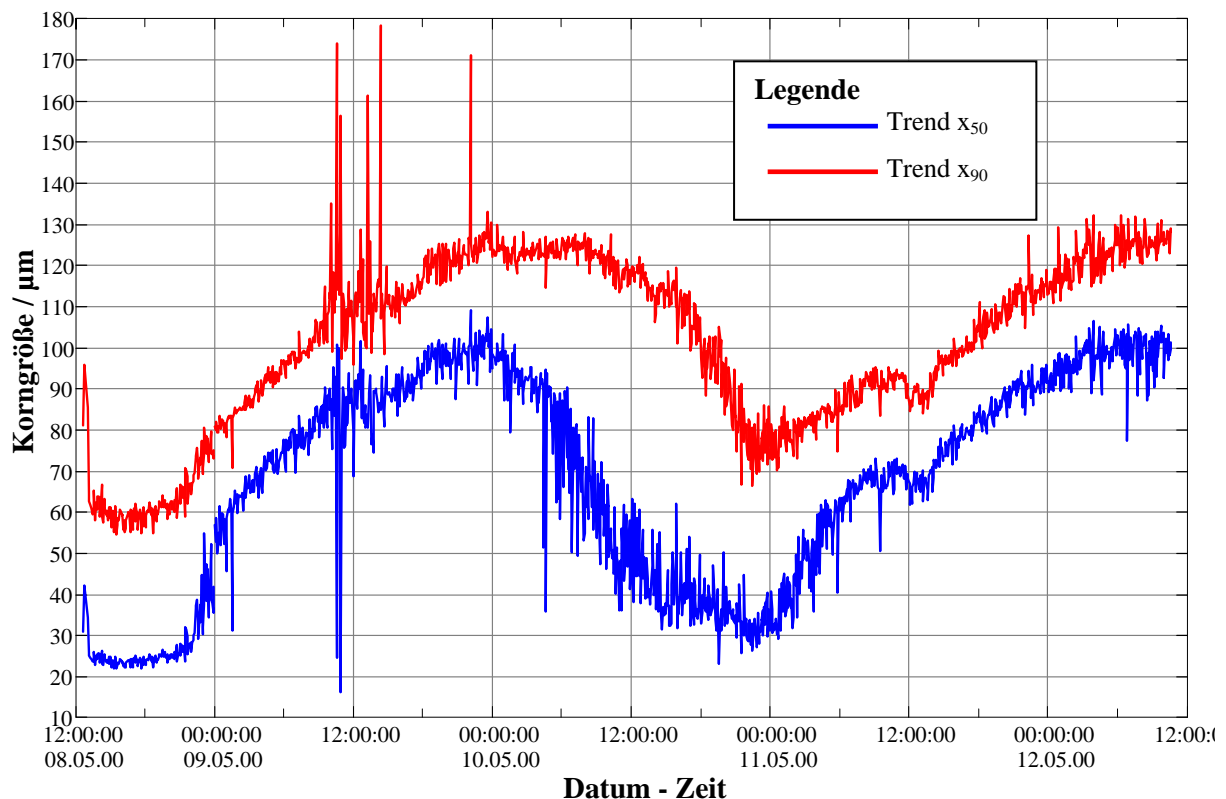


Abb. 4: In-line Messergebnisse einer kontinuierlichen Kristallisation

Auch in diesem Beispiel zeigt sich die für kontinuierliche Kristallisatoren typische zyklische Änderung der Kristallgrößenverteilung. Die sporadisch auftretenden Spitzen in den x_{50} und x_{90} -Werten wurden von Unterbrechungen im Zufluss der Kristallsuspension verursacht. In diesem Fall wurden die Messergebnisse der in-line Messung genutzt, um die Modellierung des Kristallisationsapparates zu ermöglichen. Mit Hilfe des Modells ist es dann möglich, die in-line Messdaten zur Regelung des Kristallisators zu verwenden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das vorgestellte, auf Basis der Ultraschall extinction aufgebaute, Messsystem OPUS eignet sich hervorragend für die in-line Messung der Kristallgrößenverteilung während der Kristallisation. Aufgrund der spezifischen Eigenschaften der Ultraschall extinction sind die Sensoren sehr robust und halten den in der Kristallisation üblichen Temperaturen und Drücken ohne Probleme stand. Die einfache Installation der Messsysteme erlaubt eine einfache Integration auch in bestehende Anlagen. Da die Messung bei Originalkonzentration erfolgt, entfällt der Aufwand für die Verdünnung der Kristallsuspension.

Anhand der Beispiele konnte gezeigt werden, dass sich die Ultraschall extinction insbesondere im Bereich der industriellen Kristallisation bewährt und die Überwachung der Prozesse ohne Zeitverzögerung realisiert. Die Regelung kontinuierlicher Kristallisatoren anhand der Kristallgrößenverteilung ist somit möglich.

In Zukunft ist zu erwarten, dass mit Hilfe der in-line Messungen auch eine verbesserte Modellierung der Kristallisationsprozesse erfolgen kann. Auf Basis der verbesserten Modelle ist dann eine automatische Regelung möglich, die zu einer Vergleichmäßigung und Verbesserung der Produktqualität führt.