

Entwicklung und Charakterisierung von Prozessketten zur integrierten Herstellung und Abtrennung von Kristallen sowie zur selektiven Rückgewinnung von Technologemetallen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)**

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Timo Dobler, M.Sc.

aus Pforzheim

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 2025

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Norbert Kockmann

Für meine Eltern Elke und Karlheinz.

Ich habe fertig!
Giovanni Trappatoni

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik des Karlsruher Instituts für Technologie in den Jahren 2019 bis 2024. Ohne die Unterstützung zahlreicher Personen wäre ein erfolgreicher Abschluss dieser Dissertation nicht möglich gewesen. Daher möchte ich mich im Folgenden bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl, der mir jederzeit vollstes Vertrauen entgegenbrachte, mir große Freiheiten ließ und stets ein offenes Ohr für fachliche Diskussionen hatte. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Norbert Kockmann danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats und die vertrauensvolle Zusammenarbeit während der gemeinsamen Forschungsaktivitäten.

Ebenfalls möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der mechanischen und elektrischen Werkstatt, der PMT sowie der Verwaltung bedanken. Ein besonderer Dank geht dabei an Olaf Jörg und Hans Guigas – ohne euch hätte ich bestimmt die eine oder andere Sorgenfalte mehr auf der Stirn. Weiterhin gilt mein Dank allen ehemaligen und derzeitigen Kollegen und Kolleginnen. Der fachliche und insbesondere der persönliche Austausch während der Kaffeepausen, der Konferenzen, im Büro 002 und bei regelmäßigen Umrümpfen waren nicht nur für das Voranschreiten dieser Arbeit wichtig, sondern machte die Zeit am MVM unvergesslich. Eine besondere Erwähnung verdienen in diesem Zusammenhang Benjamin Radel, Christian Straube, Marco Gleiß und alle weiteren Mitglieder des Circle of Trusts.

Ein großes Dankeschön gilt zudem allen Studierenden, die mich auf meiner langen und teilweise auch beschwerlichen Reise begleitet haben. Namentlich in alphabetischer Reihenfolge sind dies Dogukan Besim, Simon Buchheiser, Sinan Demir, Michael Gablitschko, Thomas Gaschler, Gimena Rojas Garcia, Christian Geier, Pia Graf, Mika Knochenhauer, Karoline Kozubski, Felix Lehner, Hendrik Preis, Lars Rinn, Daphne Ruppelt, Rebecca Rüscher, Nina Schladbach, Peter Schelzig, Jan Schieffer, Leonhard Soukup, Sabrina Stahlberger, Philipp Strack und Miriam Weilandt.

Meinen Korrekturlesern Simon Buchheiser, Benjamin Radel und Tamara Filetti danke ich für das sorgfältige Lektorat, das zu einer deutlichen Verbesserung der Lesbarkeit und zu einer Reduktion der Fehlerdichte beigetragen hat.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinen Eltern Elke und Karlheinz, meiner kleinen Schwester Mona und meiner Freundin Tamara bedanken. Egal was auch war, auf euch kann und konnte ich mich immer verlassen. Auch wenn ich es euch viel zu selten sage: Ihr seid die Besten!

Karlsruhe, im Februar 2025

Zusammenfassung

Die Prozessindustrie durchläuft aktuell einen bedeutenden Wandel, bei dem insbesondere grüne Technologien eine zentrale Rolle spielen. Die Gründe hierfür sind vielfältig, liegen in Europa jedoch vor allem in der Reduktion von umweltschädlichen Emissionen, der Verringerung der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen und dem Erreichen der gesteckten Ziele des Pariser Klimaabkommens und des European Green Deals. Neben dem Aspekt der Nachhaltigkeit gewinnen aber auch Themen wie Flexibilität, Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft massiv an Bedeutung, wenn es darum geht, den bestehenden Herausforderungen in der Prozessindustrie erfolgreich zu begegnen.

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Entwicklung und experimentellen Charakterisierung von zwei neuartigen Prozessketten.

Im ersten Teil der Dissertation liegt der Fokus auf der quasi-kontinuierlichen Herstellung und Abtrennung von Kristallen. Im Gegensatz zu den konventionell etablierten Verfahrensrouten findet die Prozedur dabei nicht auf mehreren Aggregaten, sondern auf einer integrierten Einzelanlage statt. Die Basis dieser Apparatur ist ein Taktbandfilter, dessen Vakuum schalen durch flexible, beliebig miteinander kombinierbaren Temperier- und Filtrationseinheiten substituiert sind. Selbige weisen allesamt identische Abmaße auf und ermöglichen die Umsetzung einer Kühlungskristallisation, einer Kuchenfiltration und einer thermischen Trocknung. Ein weiterer Unterschied zur klassischen Bauweise eines Bandfilters besteht darin, dass die Oberseite des Filtermediums mit räumlich voneinander abgetrennten Zonen ausgestattet ist, die für eine Separation der verschiedenen Unit-Operations sorgen und somit reproduzierbare Prozessbedingungen gewährleisten.

Im Anschluss an die Konzeptionierung ist die Funktionalität des Aufbaus durch Versuche im universitären Umfeld nachzuweisen. Zusätzlich zum prinzipiellen Proof-of-Concept umfasst dieses Unterfangen auch die Identifikation der relevanten Prozessparameter (u. a. Taktzeit, Abkühlprofil, Waschverhältnis, Filtrations- und Trocknungszeit sowie Trocknungstemperatur) und die Quantifizierung ihrer Einflüsse auf das resultierende Endprodukt. Auf Grundlage der dabei gewonnenen Ergebnisse erfolgt in einem letzten Schritt die Übertragung der Prozesskette in den industriellen Maßstab. Eine konsekutive Charakterisierung der Pilotanlage erlaubt schließlich Aussagen über die Skalier- und Transferierbarkeit des entwickelten Konzepts und eine Abschätzung des vorhandenen Apparatepotentials.

Weiterhin ist in einem zweiten Teil dieser Arbeit die Entwicklung und Erprobung einer Methodik zur selektiven Rückgewinnung einzelner Metalloxide aus Elektroaltgeräten beschrieben. Da der komplette Vorgang – anders als die bislang in der Literatur beschriebenen Ansätze – ohne eine Auflösung der Zielsubstanz und somit ausschließlich auf partikulärer

Ebene von statten geht, gilt es zunächst adäquate Verfahrensschritte zur Realisierung des Prozesses festzulegen. In der Theorie bietet sich diesbezüglich eine Zerkleinerung, gefolgt von einem Extraktions- und Filtrationsvorgang an. Ersteres stellt dabei den Aufschluss des aufgegebenen Ausgangsmaterials sicher, während die beiden anderen Grundoperationen eine Fraktionierung und Aufreinigung der Wertkomponente ermöglichen.

Im Nachgang an die Auswahl der Prozessschritte ist deren Eignung experimentell zu bestätigen. Hierzu dienen kleinskalige Laborversuche, bei denen sowohl Reinstoffe als auch Mehrstoffmischungen und gesinterte Kompositmaterialen zum Einsatz kommen. Unter Berücksichtigung der in diesem Kontext generierten Resultate ist die Gesamtprozedur abschließend auf kontinuierliches Equipment zu übertragen. Zusätzlich zur Auswahl, Dimensionierung und Verschaltung der passenden Einzelaggregate beinhaltet dieser Aspekt auch eine Teilinbetriebnahme der Prozesskette, die erneut Rückschlüsse auf die Transferier- und Skalierbarkeit des ausgearbeiteten Konzepts zulässt.

Abstract

The process industry is currently undergoing a significant transformation, with green technologies playing a key role. The reasons for this shift are multifaceted, but in Europe, they primarily focus on reducing environmentally harmful emissions, decreasing dependency on fossil fuels and achieving the targets of the Paris Climate Agreement and the European Green Deal. In addition to sustainability, however, issues such as flexibility, resource efficiency and circular economy are also gaining substantial importance in addressing the existing challenges in the process industry.

Taking these aspects into account, the following thesis deals with the development and experimental characterization of two novel process chains.

In the first part of the dissertation, the emphasis is on the quasi-continuous production and separation of crystals. In contrast to the conventionally established production routes, the procedure is performed on an integrated, stand-alone system instead of using several devices. The basis of the developed apparatus is a belt filter, whose vacuum trays are replaced by flexible and arbitrary combinable temperature and filtration modules. All of these units have identical dimensions and enable a cooling crystallization as well as cake filtration and thermal drying step. Another difference to the classic design of a belt filter is that there are spatially separated zones on the top of the filter medium, which keep the different unit operations physically apart and ensure reproducible process conditions.

Following the conceptual design, the functionality of the set-up is to be verified with tests in a university environment. Besides the general proof of concept, this also includes identifying the relevant process parameters (e. g. cycle time, cooling profile, washing ratio, filtration and drying time and drying temperature) and quantifying their effects on the resulting product. Based on the obtained data, the process chain is subsequently transferred to an industrial scale. By characterizing the constructed pilot plant, conclusions regarding the scalability and transferability of the developed concept and an estimation of the available apparatus potential can be drawn.

Furthermore, the second part of this work describes the development and evaluation of a methodology for the selective recovery of individual metal oxides from waste electrical and electronic equipment. Since the entire operation - unlike the approaches described in the literature so far - takes place on a particulate level and without dissolving the target substance, it is necessary to determine appropriate process steps for the procedure first. In theory, comminution, followed by an extraction and filtration step, is an obvious choice. Thereby, the crushing ensures the liberation of the feed material, while the other two operations allow fractionation and purification of the valuable component.

After selecting the individual process steps, their suitability needs to be confirmed experimentally. For this purpose, small-scale laboratory tests with pure materials as well as multi-material mixtures and sintered composite materials are conducted. Considering the results achieved in this way, the complete procedure is transferred to continuous equipment. In addition to the selection, dimensioning and interconnection of the adequate individual devices, there is also a partial commissioning of the process chain, which again offers conclusions on the transferability and scalability of the developed concept.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung.....	iii
Abstract.....	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
1.1 Herausforderungen in der Prozessindustrie	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	2
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Disperse Systeme.....	5
2.1.1 Sedimentation.....	5
2.1.2 Partikelgrößenverteilung	8
2.2 Fest-Flüssig Trennung	9
2.2.1 Kuchenfiltration	9
2.2.2 Apparative Umsetzung der Kuchenfiltration	14
3 Integrierte Herstellung und Abtrennung von Kristallen	15
3.1 Herausforderungen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie	15
3.1.1 Modulare Anlagenbauweise.....	16
3.1.2 Kleinskalige und integrierte Anlagenbauweise.....	17
3.2 Theoretische Grundlagen.....	18
3.2.1 Kristallisation	18
3.2.2 Thermische Trocknung	23
3.3 Bandkristallisator.....	25
3.3.1 Konzept	25
3.3.2 Vorteile gegenüber konventionellen Prozessen	26
3.4 Material und Methoden	28
3.4.1 Stoffsystem.....	28
3.4.2 Versuchsvorbereitung, -durchführung und -auswertung.....	29
3.5 Umsetzung und Charakterisierung des Anlagenkonzepts im Labormaßstab	35
3.5.1 Apparative Umsetzung	35
3.5.2 Experimentelle Charakterisierung der Laboranlage.....	44

3.5.3 Schlussfolgerungen	61
3.6 Umsetzung und Charakterisierung des Anlagenkonzepts im Pilotmaßstab	62
3.6.1 Apparative Umsetzung.....	62
3.6.2 Experimentelle Charakterisierung.....	63
3.6.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse.....	66
3.6.4 Schlussfolgerungen	68
3.7 Exkurs: Herstellung und Abtrennung von temperaturempfindlichen Stoffsystemen	68
3.7.1 Verdampfungskristallisation im Vakuum	69
3.7.2 Apparative Umsetzung.....	70
3.7.3 Experimentelle Charakterisierung.....	71
4 Selektive Rückgewinnung von Technologiemetallen	75
4.1 Recycling von Technologiemetallen	75
4.2 Theoretische Grundlagen.....	77
4.2.1 Zerkleinerung	77
4.2.2 Flüssig-Flüssig Extraktion	79
4.3 Prozesskette	82
4.4 Material und Methoden	83
4.4.1 Stoffsystem.....	83
4.4.2 Versuchsvorbereitung, -durchführung und -auswertung.....	85
4.5 Prozessierung von nicht stoffschlüssigen Partikelmischungen im Batchbetrieb	92
4.5.1 Einfluss von Sammelmolekülen	92
4.5.2 Auf trennung von Mehrstoffsystemen	94
4.5.3 Fest-Flüssig Trennung.....	97
4.5.4 Schlussfolgerungen	100
4.6 Prozessierung von stoffschlüssigen Partikelmischungen im Batchbetrieb.....	101
4.6.1 Zerkleinerung	101
4.6.2 Flüssig-Flüssig Extraktion	102
4.6.3 Schlussfolgerungen	103
4.7 Übertragung der Prozesskette auf kontinuierliches Equipment	104
4.7.1 Apparative Umsetzung.....	104
4.7.2 Inbetriebnahme der Extraktionseinheit	107
4.7.3 Schlussfolgerungen	112
5 Zusammenfassung und Ausblick	113
Anhang	119

Abbildungsverzeichnis.....	121
Tabellenverzeichnis.....	129
Literaturverzeichnis	131

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

A	Fläche	m^2
A_E	Abscheideeffizienz	-
A_{Gut}	Gutsfläche	m^2
A_P	Projektionsfläche	m^2
A_{sac}	Koeffizient	-
a	Steigung	-
a_j	Kumulierte Fläche	m^2
B	Nukleationsrate	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
B_{sac}	Koeffizient	-
b	Ordinatenabschnitt	-
c_{sac}	Koeffizient	-
CP	Charakteristischer Streuwinkel	$^\circ$
c	Konzentration	-
\bar{c}	Konzentrationsverhältnis	-
c^*	Kritische/remanente Konzentration	-
c_0	Initiale Konzentration	-
$c_{R,0}$	Initiale Partikelkonzentration Raffinat	g l^{-1}
$c_{R,t}$	Partikelkonzentration Raffinat	g l^{-1}
c_v	Feststoffvolumenkonzentration	-
c_w	Widerstandsbeiwert	-
c_z^α	Konzentration Zielsubstanz in α	mol l^{-1}
c_z^β	Konzentration Zielsubstanz in β	mol l^{-1}
D	Auslösungsrate	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
D_{Diff}	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_p	Porendurchmesser	m
E	Extinktion	-
F_A	Auftriebskraft	kg m s^{-2}
F_G	Gewichtskraft	kg m s^{-2}
F_W	Widerstandskraft	kg m s^{-2}
G	Gesamtenthalpie	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
G	Wachstumsrate	m s^{-1}
G_A	Oberflächenenthalpie	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
G_V	Volumenenthalpie	$\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$

g	Erdbeschleunigung	m s^{-2}
h_c	Kuchenhöhe	m
I	Intensität	W m^{-2}
I_0	Initiale Intensität	W m^{-2}
K	Kuchenkonzentrationszahl	-
K_N	Nernst'scher Verteilungskoeffizient	-
m	Masse	kg
\dot{m}	Trocknungsgeschwindigkeit	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\bar{m}	Mittlere Masse	kg
m_C	Kristallmasse	kg
m_D	Trockenmasse	kg
m_F	Filtratmasse	kg
m_{ges}	Gesamtmasse	kg
m_L	Flüssigkeitsmasse	kg
m_R	Masse Rückstand	kg
m_{RZ}	Exponent	-
N	Populationsdichte	m^{-4}
n	Anzahl	-
p	Druck	Pa
p_K	Kapillardruck	Pa
Q	Verteilungssummenfunktion	-
\dot{Q}	Wärmestrom	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-3}$
q	Verteilungsdichtefunktion	m^{-1}
R	Durchströmungswiderstand	m^{-1}
\tilde{R}	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_C	Filterkuchenwiderstand	m^{-1}
R_M	Filtermediumwiderstand	m^{-1}
Re	Reynolds-Zahl	-
RF	Restfeuchte	-
RS	Rückstand	-
r	Radius	m
r^*	Kritischer Keimradius	m
r_C	Spezifischer Filterkuchenwiderstand	m^{-2}
S	Selektivität	-
s	Dicke	m
T	Temperatur	K
t	Zeit	s

v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
\dot{V}	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
\tilde{V}	Molares Volumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_C	Kuchenvolumen	m^3
V_L	Filtratvolumen	m^3
V_P	Porenvolumen	m^3
V_S	Partikelvolumen	m^3
V_{WF}	Waschflüssigkeitsvolumen	m^3
v_{st}	Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit	m s^{-1}
W	Waschverhältnis	-
X	Gutsfeuchte	-
X_A	Initiale Gutsfeuchte	-
X^*	Finale Gutsfeuchte	-
X_{krit}	Kritische Gutsfeuchte	-
x	Partikeldurchmesser/-größe	m
x_0	Initiale Partikelgröße	m
\bar{x}	Mittlere Partikelgröße	m
x_{max}	Maximaler Feretdurchmesser	m
x_{Sac}	Löslichkeit Saccharose	-
Z	Zielkomponente	-
z	Schleuderziffer	-

Griechische Symbole

α	Wässrige Umgebung	-
β	Lösungsmittelumgebung	-
Γ	Sättigung	-
Γ^*	Remanente Sättigung	-
γ	Grenzflächenspannung	kg s^{-2}
Δ	Differenz	-
E	Extinktionskoeffizient	mol cm^{-1}
ϵ	Abweichung	-
ε	Porosität	-
ζ	Zetapotential	V
η_L	Flüssigkeitsviskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
η_{Sac}	Viskosität Saccharose	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
θ	Streuwinkel	rad

θ	Benetzungsrandwinkel	rad
Λ	Wellenlänge	Nm
λ_{Gut}	Wärmeleitfähigkeit Gut	$\text{kg m s}^{-3} \text{K}^{-1}$
ξ	Proportionalitätskonstante	-
ζ	Anpassungsparameter	s^{-1} oder m^{-3}
ρ_{Eth}	Dichte Ethanol	kg m^{-3}
ρ_L	Flüssigkeitsdichte	kg m^{-3}
ρ_S	Feststoffdichte	kg m^{-3}
ρ_{Sac}	Dichte Saccharose	kg m^{-3}
Ψ_0	Oberflächenladung	V
Ψ_S	Potentialdifferenz	V
ψ	Anpassungsparameter	-
Ω	Sättigung	-
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad s^{-1}

Abkürzungen

BOT	Bottom (hier: Unterphase)
DEHPA	Bis(2-ethylhexyl)phosphat
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
PZC	Point of Zero Charge / Nullladungspunkt
TOP	Top (hier: Oberphase)
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDE	Verband Deutscher Elektrotechniker
WAXS	Wide-Angle X-Ray Scattering / Weitwinkelröntgenstreuung
WEEE	Waste of Electrical and Electronic Equipment

1 Einleitung

1.1 Herausforderungen in der Prozessindustrie

Die Prozessindustrie durchläuft aktuell einen bedeutenden Wandel. Während sich der wettbewerbsfähige Betrieb von Bestandsanlagen zunehmend schwieriger gestaltet, steigen die Investitionen in neue, vornehmlich grüne Technologien vielerorts an [1]. Die Gründe hierfür sind vielfältig, liegen in Deutschland und Europa jedoch vor allem in der Reduktion von umweltschädlichen Emissionen, der Verringerung der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen sowie dem Erreichen der gesteckten Ziele des Pariser Klimaabkommens und des European Green Deals, der eine CO₂-Neutralität bis 2050 vorsieht [2]. Zusätzlich zur Nachhaltigkeit gewinnen aber auch Themen wie Flexibilität, Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft an Bedeutung, wenn es darum geht, den bestehenden Herausforderungen in der Prozessindustrie (z. B. steigender globaler Wettbewerb, Volatilität der Märkte, kurze Produktlebenszyklen, Rohstoffverfügbarkeit und steigende Komplexität der Erzeugnisse) erfolgreich zu begegnen [3–8].

Insbesondere aus verfahrenstechnischer Sicht erfordert dies innovative Lösungen. Mögliche Ansatzpunkte stellen dabei sowohl die umfassende Optimierung der bestehenden Abläufe als auch die Entwicklung von alternativen Verfahrensrouten dar. Unter Berücksichtigung des letzteren Aspekts befasst sich die nachfolgende Dissertation mit der Konzeptionierung sowie der apparativen Umsetzung und der experimentellen Charakterisierung von zwei neuartigen Prozessketten.

In einem ersten Teil liegt das Hauptaugenmerk auf der quasi-kontinuierlichen Herstellung und Abtrennung von kristallinen Systemen. Im Unterschied zu den etablierten Produktionsmethoden findet die komplette Prozedur dabei nicht auf mehreren Apparaten, sondern auf einer kleinskaligen, modular aufgebauten Einzelanlage statt. Neben diesem wandlungsfähigen, gezielt an die Produktspezifikationen anpassbaren, Konzept thematisiert die vorliegende Forschungsarbeit auch die selektive Rückgewinnung von wertvollen Metalloxiden

aus Mehrstoffgemischen, die – anders als bei den konventionellen Recyclingmethoden – ausschließlich auf partikulärer Ebene und unter Ausnutzung der Oberflächeneigenschaften der dispersen Phase erfolgt.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

1.2.1 Integrierte Herstellung und Abtrennung von Kristallen

Zunächst liegt der Fokus auf der integrierten Produktion von kristallinen Systemen. In diesem Kontext gilt es, ein von Löbnitz [9] beschriebenes Verfahren sukzessive bis hin zur Marktreife weiterzuentwickeln und schlussendlich im industriellen Umfeld in Betrieb zu nehmen. Um dieses Ziel zu erreichen, sind die folgenden Fragestellungen zu adressieren.

1. *Welche technischen Anforderungen sind zu erfüllen, um das Konzept im Labormaßstab umzusetzen?*

Vor der eigentlichen Pilotierung ist die grundsätzliche Funktionalität des Konzepts im kleinen Maßstab zu verifizieren. Hierzu ist der Aufbau eines Prototyps im Labormaßstab erforderlich. Neben der Konstruktion und Fertigung des Basisapparates umfasst dieses Vorhaben auch die Auslegung, die Optimierung und die Integration diverser Komponenten und Baugruppen. Dies beinhaltet u. a. flexible Funktionseinheiten zur Realisierung von verschiedenen verfahrenstechnischen Grundoperationen sowie Vorrichtungen, die eine Waschung und Abnahme des im Laufe der Prozedur gebildeten Haufwerks ermöglichen. Um während des gesamten Vorgangs reproduzierbare Prozessbedingungen sicherzustellen, sind zudem Strategien für die räumliche Trennung der einzelnen Unit-Operations sowie für eine vollständige Reinigung des benutzten Filtermediums auszuarbeiten.

2. *Ist die grundsätzliche Funktionalität des Apparatekonzepts gegeben?*

Nach dem Aufbau und der Erstinbetriebnahme der Laboranlage ist der integrierte Prozess umfassend zu charakterisieren. Mit Blick auf die Partikelherstellung liegt der Fokus dabei zunächst auf dem prinzipiellen Nachweis der Kristallisationseignung der Apparatur. Im Anschluss daran ist ferner zu untersuchen, ob die Größenmerkmale der gebildeten Partikeln von den Prozessparametern (u. a. Abkühlprofil, Taktzeit und Impfkristallmasse) abhängen und sich demnach gezielt von selbigen beeinflussen bzw. einstellen lassen.

In Bezug auf die konsekutiv stattfindende mechanische Aufarbeitung der Kristalle ist zudem aufzuzeigen, dass die hergestellte Suspension mittels einer kuchenbildenden Filtration in ihre festen und flüssigen Bestandteile auftrennbar ist. Grundvoraussetzungen hierfür sind

einerseits eine ausreichende Filtrierbarkeit und andererseits ein vernachlässigbarer Effekt des Kristallisierungsvorgangs auf die Beschaffenheit des eingesetzten Filtermediums. Weiterhin ist für ein erfolgreiches Proof-of-Concept nachzuweisen, dass die Poren des mit Mutterlauge gesättigtem Filterkuchens ausgewaschen und durch einen angelegten Gasdifferenzdruck sowie den Eintrag von thermischer Energie weitestgehend entleert werden können. Eine hinreichend kleine Endrestfeuchte ($\leq 10\%$) garantiert dabei eine problemlose Abnahme des Wertprodukts.

3. Inwiefern ist das Apparatekonzept in den industriellen Maßstab übertragbar?

In einem finalen Schritt ist der Gesamtprozess in den industriellen Maßstab zu transferieren. Als Auslegungsgrundlage fungieren dabei die im universitären Umfeld gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse.

In Analogie zum Laborprototyp ist nach dem Aufbau und der Erstinbetriebnahme die Funktionalität des Pilotaggregats zu demonstrieren. Diesbezüglich bedarf es abermals Kristallisations- und Filtrationsversuche, die idealerweise ein kontrolliertes Anwachsen sowie eine effektive Entfeuchtung der hergestellten Kristalle belegen.

Abschließend ist zu untersuchen, inwieweit sich das Anlagenkonzept skalieren lässt. Zu diesem Zweck dienen sowohl im Labor- als auch im Pilotmaßstab bei identischen Versuchsbedingungen durchgeführte Experimente. Ein Vergleich der Ergebnisse der auf diesen unterschiedlichen Größenskalen produzierten Partikeln ermöglicht final Aussagen über die maßstabsunabhängige Übertragbarkeit sowie zur Flexibilität und Agilität der entwickelten Prozesskette.

1.2.2 Selektive Rückgewinnung von Technologiemetallen

Neben der integrierten Produktion von Kristallen widmet sich diese Arbeit auch der selektiven Rückgewinnung einzelner Wertkomponenten aus Elektroaltgeräten. Wenngleich das Hauptaugenmerk hierbei nicht auf der Pilotierung, sondern vielmehr auf der Verifizierung der Machbarkeit sowie der Auswahl von geeignetem kontinuierlichem Equipment liegt, weisen beide Prozessketten eine Vielzahl von Gemeinsamkeiten (u. a. Verschaltung mehrerer verfahrenstechnischer Grundoperationen und mechanische Aufarbeitung des Zielprodukts) auf. Aus diesem Grund unterscheiden sich die grundsätzliche Vorgehensweise zum Erreichen der angestrebten Ziele (1. Konzeptionierung, 2. Proof-of-Concept im Kleinstmaßstab, 3. Transfer der Ergebnisse) sowie die diesbezüglich zu beantwortenden Forschungsfragen kaum voneinander.

1. Welche verfahrenstechnischen Grundoperationen sind zur Realisierung der Prozesskette erforderlich?

Die geplante Prozedur unterscheidet sich signifikant von den bisweilen in der Literatur diskutierten Aufarbeitungsstrategien, da sie ausschließlich auf partikulärer Ebene erfolgt und demnach keine zeit- und ressourcenintensive Auslaugung erfordert.

Aufgrund der nicht ausreichend verfügbaren Datenlage sind initial die geeigneten Grundoperationen für den Prozess zu identifizieren. Diese sind so zu wählen, dass sie die gezielte Isolierung einer Zielsubstanz aus einer heterogenen, stofflich verbundenen Materialmischung erlauben. Darüber hinaus ist verfahrenstechnisch sicherzustellen, dass die abgetrennten Wertpartikel einen hohen Reinheitsgrad aufweisen und dass der aufzuwendende Chemikalienbedarf auf ein Minimum reduziert ist.

2. Ist die grundsätzliche Funktionalität der entwickelten Prozesskette gegeben?

Im Anschluss an die theoretische Selektion der Grundoperationen ist deren Eignung durch Laborversuche im Kleinstmaßstab zu bestätigen. Hierzu bedarf es einer isolierten Betrachtung der einzelnen Teilschritte. Die diesbezüglich unter Zuhilfenahme von Reinststoffen und mit aus mehreren Komponenten bestehenden Partikelmischungen generierten Resultate dienen einerseits dem grundsätzlichen Proof-of-Concept und ermöglichen andererseits die Auswahl der für einen reibungslosen Ablauf benötigten Chemikalien und Einsatzstoffe, die Eingrenzung des relevanten Betriebsfensters sowie eine Abschätzung des Potentials der konzeptionierten Prozesskette.

3. Inwiefern Ist die Prozesskette auf kontinuierliches Equipment übertragbar?

Nach einem erfolgreichen Nachweis der Funktionalität ist abschließend eine Übertragung des Gesamtvorgangs auf kontinuierliches Equipment angedacht. Basierend auf den Laboruntersuchungen sind dazu zunächst geeignete Anlagenbauformen ausfindig zu machen. Im Fortgang sind die Einzelaggregate zu dimensionieren, miteinander zu verknüpfen und in Betrieb zu nehmen. Die experimentell ermittelten Daten sind schlussendlich mit denjenigen aus dem Kleinstmaßstab zu vergleichen und ermöglichen Rückschlüsse auf die Transferier- und Skalierbarkeit des Verfahrens.

2 Theoretische Grundlagen

In der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung und Inbetriebnahme von zwei verfahrenstechnischen Prozessketten beschrieben. Neben einigen Unterschieden weisen diese auch Gemeinsamkeiten auf. Während die verfahrensspezifischen Aspekte in den jeweiligen Kapiteln thematisiert sind, enthält der nachfolgende Abschnitt die prozesskettenübergreifenden theoretischen Grundlagen.

2.1 Disperse Systeme

Bei einem dispersen System handelt es sich um ein mehrphasiges Gemisch aus mindestens zwei Stoffen, wobei die disperse Phase fein verteilt in einem umgebenden Medium vorliegt [10]. Der Aggregatzustand der einzelnen Phasen kann dabei sowohl fest als auch flüssig oder gasförmig sein [11].

2.1.1 Sedimentation

Im Falle eines in Flüssigkeit dispergierten Feststoffs kommt es aufgrund von Dichteunterschieden häufig zu einem Absinken der partikulären Komponente. Dieser Vorgang heißt Sedimentation und lässt sich mathematisch über ein Kräftegleichgewicht an einem kugelförmigen Einzelpartikel beschreiben (siehe Abbildung 2.1).

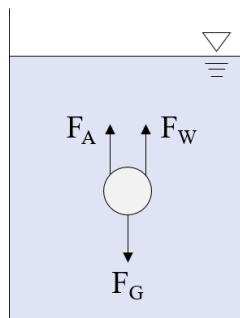


Abbildung 2.1: Kräftegleichgewicht an einem dispergierten Feststoffpartikel.

Die hierbei wirkenden Kräfte sind die Gewichtskraft F_G , die Auftriebskraft F_A und die Widerstandskraft F_W [12]. Es gilt:

$$F_G = F_A + F_W. \quad (2.1)$$

Die Gewichtskraft F_G und die Auftriebskraft F_A sind über die Feststoff- und Flüssigkeitsdichte ρ_S bzw. ρ_L , das Partikelvolumen V_S sowie die Erdbeschleunigung g und die Schleuderziffer z darstellbar zu

$$F_G = \rho_S V_S g z \quad (2.2)$$

$$F_A = \rho_L V_S g z, \quad (2.3)$$

wobei letztere das Verhältnis von Zentrifugal- zur Erdbeschleunigung beschreibt und sich in Abhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ω und des Radius r zu

$$z = \frac{\omega r^2}{g} \quad (2.4)$$

berechnet. Die Widerstandskraft F_W hängt von der Flüssigkeitsdichte ρ_L , der Sinkgeschwindigkeit v , der Projektionsfläche A und dem Widerstandsbeiwert c_w ab.

$$F_W = \frac{\rho_L}{2} v^2 A c_w(\text{Re}) \quad (2.5)$$

Unter der Annahme eines kugelförmigen Partikels mit dem Durchmesser x und einer Reynolds-Zahl $\text{Re} < 0,2$ resultiert für c_w der Zusammenhang [13]

$$c_w = \frac{24}{\text{Re}} = \frac{24 \eta_L}{v x \rho_L}. \quad (2.6)$$

Das Einsetzen der Gleichungen 2.2 bis 2.6 in das initial aufgestellte Kräftegleichgewicht liefert schlussendlich die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels nach Stokes v_{St}

$$v_{St} = \frac{(\rho_S - \rho_L) g z x^2}{18 \eta_L}. \quad (2.7)$$

Neben den bereits diskutierten geometrischen und strömungstechnischen Voraussetzungen, gilt diese Formel strenggenommen nur für newtonische Fluide und hinreichend kleine Feststoffvolumenkonzentrationen, bei denen ausschließlich Einzelkornsedimentation auftritt [12].

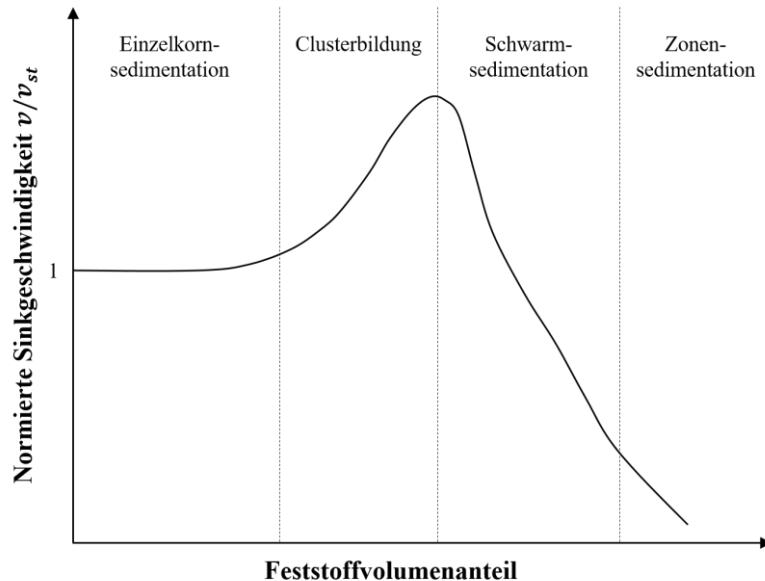


Abbildung 2.2: Einfluss des Feststoffvolumenanteils auf die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels. Abbildung nach [14].

Übersteigt der Anteil der dispersen Phase einen kritischen Wert, beeinflussen sich die Partikeln gegenseitig, was wiederum mit der in Abbildung 2.2 aufgezeigten Veränderung des Sedimentationsverhaltens einhergeht [14]. Zunächst ist hierbei eine Zunahme der Sinkgeschwindigkeit erkennbar, die auf die Entstehung von mitreißenden Partikelclustern zurückzuführen ist. Bei einer weiteren Erhöhung der Feststoffvolumenkonzentration hindern sich die Partikeln zunehmend am Absinkvorgang (Schwamsedimentation). In Folge dessen reduziert sich der normierte Geschwindigkeitswert sukzessive und fällt auf Werte unterhalb von eins. Im Bereich der Zonensedimentation weisen alle dispersen Bestandteile – unabhängig von ihrer Form und Größe – eine nahezu identische Sinkgeschwindigkeit auf und bewegen sich in Form eines langsam sedimentierenden Trennspiegels.

Zur Berücksichtigung der Feststoffvolumenkonzentration c_v gibt es in der Literatur verschiedene Modelle. Der am weitesten verbreitete Ansatz ist das Gesetz von *Richardson und Zaki* [15]

$$v = v_{st} (1 - c_v)^{m_{RZ}}. \quad (2.8)$$

Der Exponent m_{RZ} korreliert dabei mit der Reynolds-Zahl und beträgt im laminaren Stokesbereich in erster Näherung 4,65 [12].

2.1.2 Partikelgrößenverteilung

Ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung von dispersen Systemen ist die Partikelgrößenverteilung. Hierbei handelt es sich um einen statistischen Wert, der die Häufigkeit einer bestimmten Partikelgröße innerhalb eines Gesamtkollektives beschreibt.

Die Verteilungssummenfunktion $Q_r(x_i)$ ist definiert als

$$Q_r(x_i) = \frac{\text{Menge aller Partikel mit } x \leq x_i}{\text{Gesamtmenge aller Partikel}}, \quad (2.9)$$

wobei der Index r für das betrachtete Merkmal steht (0: Anzahl, 1: Länge, 2: Fläche, 3: Volumen).

Die Verteilungsdichtefunktion $q_r(\bar{x})$ gibt die relative Partikelmenge in einem Intervall der Breite Δx_i an und lässt sich durch den mathematischen Zusammenhang

$$q_r(\bar{x}_i) = \frac{Q_r(x_{i+1}) - Q_r(x_i)}{x_{i+1} - x_i} = \frac{Q_r(x_{i+1}) - Q_r(x_i)}{\Delta x_i} \quad (2.10)$$

ausdrücken. Anders als bei der Summenverteilung erfolgt eine grafische Auftragung nicht über die Intervallobergrenze x_i , sondern am arithmetischen Mittelwert \bar{x}_i

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_{i+1}}{2} \quad (2.11)$$

des betrachteten Segments (siehe Abbildung 2.3) [11].

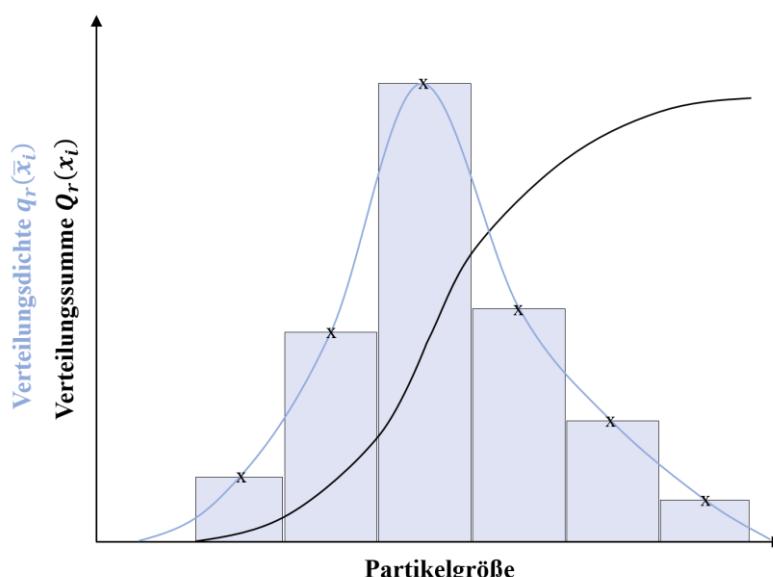


Abbildung 2.3: Exemplarischer Verlauf der Verteilungsdichte- und Verteilungssummenfunktion. Abbildung nach [11].

Zur Interpretation einer Partikelgrößenverteilung bieten sich unterschiedliche Maßzahlen an. Der Medianwert $x_{50,r}$ ist die Stelle, an der die Verteilungssumme einen Wert von 50 % annimmt. Eine weitere Kennzahl ist der *span*, der die Partikelgrößen $Q_r(x_{10,r}) = 10 \%$, $Q_r(x_{50,r}) = 50 \%$ und $Q_r(x_{90,r}) = 90 \%$ ins Verhältnis zueinander setzt und somit Rückschlüsse über die Breite einer Verteilung zulässt. Es gilt:

$$\text{span} = \frac{x_{90,r} - x_{10,r}}{x_{50,r}}. \quad (2.12)$$

2.2 Fest-Flüssig Trennung

Die Separation der festen und flüssigen Bestandteile einer Suspension ist sowohl durch den Eintrag von thermischer Energie als auch über mechanische Prozesse realisierbar. In Bezug auf letzteres findet in der Regel eine Unterscheidung zwischen *Elektro- und Magnetabscheidung*, *Dichtetrennung* und *Filtration* statt [16].

Die *Elektro- und Magnetabscheidung* ist eine Technik, die sich die elektromagnetischen Eigenschaften des Systems zunutze macht. Durch das Anlegen eines magnetischen (Magnetseparation) oder eines elektrischen Felds (Elektrophorese) resultiert dabei eine Partikelbewegung, die mit einer Auftrennung der dispersen und der kontinuierlichen Phase einhergeht. Bei der *Dichtetrennung* weisen der Feststoff und die Flüssigkeit unterschiedliche Dichten auf, sodass es entweder zum Absinken (Sedimentation) oder zum Aufschwimmen (Fotation) der partikulären Komponente kommt. Eine dritte Möglichkeit ist die *Filtration*, bei der die Suspension mit einem porösen Filtermittel interagiert. Während das Fluid dieses aufgrund einer vorherrschenden Druckdifferenz Δp durchdringt, verbleibt der Feststoff im (Tiefenfiltration) oder auf dem Medium (Oberflächenfiltration) [16].

2.2.1 Kuchenfiltration

Eine spezielle Form der Oberflächenfiltration ist die kuchenbildende Filtration. Bei diesem Vorgang scheidet sich die disperse Phase auf einem Filtermedium ab und bildet ein partikuläres Netzwerk aus, das in der Folge zu einem Filterkuchen heranwächst und selbst eine separierende Funktion übernimmt [17]. Nach dem Abschluss der Kuchenbildung findet typischerweise eine Waschung und eine Entfeuchtung des entstandenen Haufwerks statt.

2.2.1.1 Kuchenbildung

In einem ersten Verfahrensschritt erfolgt der Aufbau des Filterkuchens. Zu diesem Zweck wird eine Suspension auf ein Filtermedium gegeben und mit einer Druckdifferenz Δp beaufschlagt.

Die damit einhergehenden Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit, Feststoff und Filtermittel resultieren in der in Abbildung 2.4 dargestellten Phasentrennung.

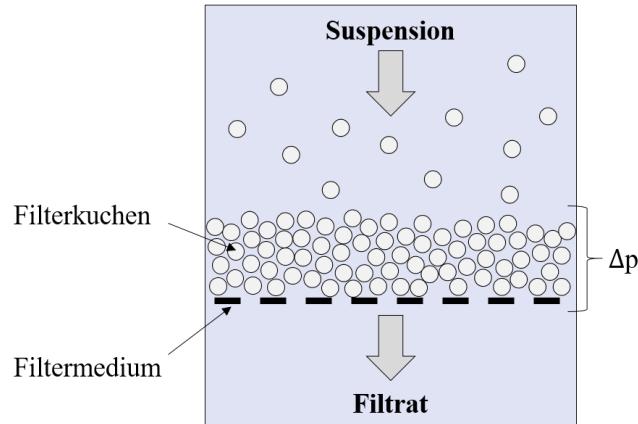


Abbildung 2.4: Prinzipieller Mechanismus der Kuchenbildung.

Die Bildung eines Filterkuchens ist durch die Darcy-Gleichung

$$\dot{V} = \frac{dV_L}{dt} = \frac{\Delta p A}{R \eta_L} \quad (2.13)$$

beschreibbar. Unter der Annahme von newtonischem Fließverhalten des Filtrats, laminaren Strömungsbedingungen sowie dem Aufbau eines inkompressiblen Haufwerks verknüpft das Gesetz den Filtratstrom V_L und die Zeit t mit der Druckdifferenz Δp , der Filterfläche A , der dynamischen Viskosität η_L und dem Durchströmungswiderstand R [18]. Letzterer setzt sich dabei additiv aus dem Filtermediumwiderstand R_M und einem proportional mit der Kuchenhöhe h_C anwachsenden Filterkuchenwiderstand R_C zusammen. Es gilt:

$$R = R_M + R_C = R_M + h_C r_C. \quad (2.14)$$

Durch das Einführen der Kuchenkonzentrationszahl K

$$K = \frac{h_C A}{V_L} \quad (2.15)$$

und die Kombination der Ausdrücke 2.13 – 2.15 resultiert der Zusammenhang

$$\frac{dt}{dV_L} = \frac{(R_M + h_C r_C) \eta_L}{\Delta p A} = \frac{R_M \eta_L}{\Delta p A} + \frac{r_C K \eta_L}{\Delta p A^2} V_L, \quad (2.16)$$

dessen Integration die klassische Filtergleichung

$$t = \frac{r_C K \eta_L}{2 \Delta p A^2} V_L^2 + \frac{R_M \eta_L}{\Delta p A} V_L \quad (2.17)$$

liefert. In ihrer linearisierten Form

$$\frac{t}{V_L} = \frac{r_C K \eta_L}{2 \Delta p A^2} V_L + \frac{R_M \eta_L}{\Delta p A} = a V_L + b \quad (2.18)$$

ergibt sich eine Gerade, anhand deren Ordinatenabschnitt b und Steigung a die Widerstandswerte r_C und R_M bestimmbare sind.

Zur experimentellen Ermittlung einer Filtrationskurve dient üblicherweise eine Labordrucknutsche nach VDI 2762 [19]. Der grundsätzliche Aufbau ist Abbildung 2.5 zu entnehmen.

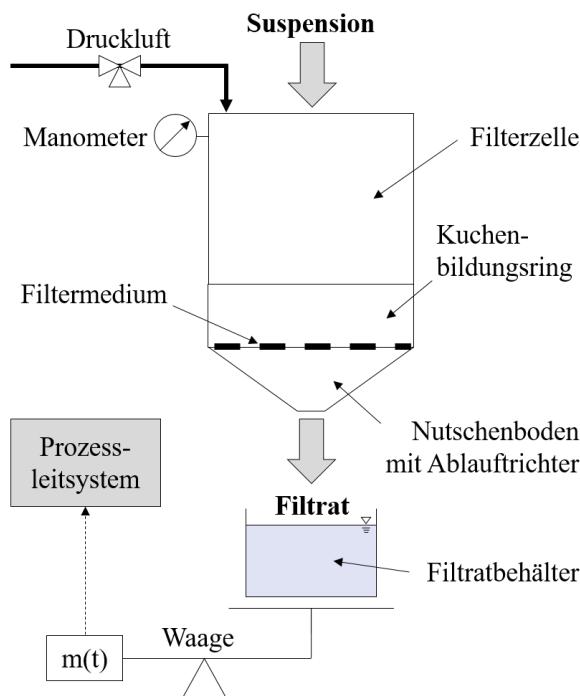


Abbildung 2.5: Aufbau einer Labordrucknutsche nach VDI 2762 [19].

Die Apparatur besteht aus einer Filterzelle, einem Kuchenbildungsring und einem Nutschenboden mit Ablauftrichter. Das Filtermedium befindet sich zwischen Ring und Boden. Der Versuch startet nach der Zugabe der aufzutrennenden Suspension durch das Anlegen einer Druckdifferenz. Das anfallende Filtrat verlässt daraufhin die Nutsche und sammelt sich in einem Filtratbehälter, dessen zeitliche Gewichtsänderung durch eine Waage detektierbar ist. Die Kuchenbildung ist beendet, sobald das komplette Filtrat abgezogen ist. Bei bekannter Filtratdichte ρ_L lässt sich anhand der aufgenommenen Daten im Nachgang ein $t/V_L - V_L$ Diagramm erstellen, was wiederum unter Zuhilfenahme von Gleichung 2.18 die charakteristischen Filterkenngrößen liefert [19].

2.2.1.2 Kuchenwaschung

Im Anschluss an die Kuchenbildung sind die Poren des Haufwerks vollständig mit Mutterlauge gesättigt. Diese enthält jedoch häufig Verunreinigungen oder gelöste Wertstoffe, so dass sich eine Substitution der Poren- durch eine Waschflüssigkeit anbietet. Prinzipiell existieren prozesstechnisch zwei Methoden, wie eine solche Kuchenwaschung realisierbar ist: Durch eine Verdünnung oder durch eine Verdrängung [12].

Bei der in Abbildung 2.6 aufgezeigten *Verdünnungswäsche* erfolgt nach der Aufgabe eines Waschmittels eine Resuspendierung aller Komponenten. Hierdurch resultiert eine Vermischung der Mutter- und Waschflüssigkeit, was bei einer erneuten Kuchenbildung mit einer geringeren Mutterlaugenkonzentration im Haufwerk einhergeht [20].

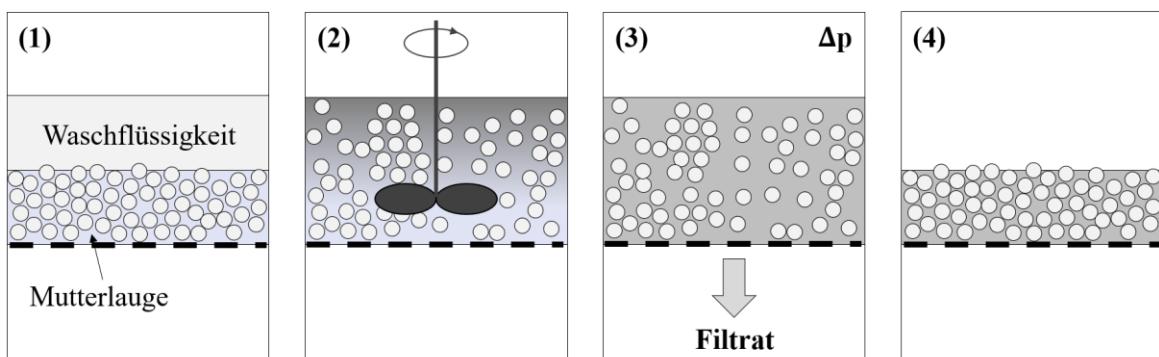


Abbildung 2.6: Prinzip der Verdünnungswäsche. (1) Waschflüssigkeitszugabe auf einen mit Mutterlauge gesättigten Filterkuchen. (2) Resuspendierung aller Komponenten. (3) Filtration der entstandenen Suspension durch Anlegen einer Druckdifferenz. (4) Mit verdünnter Mutterlauge gesättigter Kuchen.

Im Gegensatz dazu findet bei der *Durchströmungswäsche* kein Mischvorgang statt (siehe Abbildung 2.7). Das aufgegebene Waschmittel dringt durch eine anliegende Druckdifferenz direkt in den Filterkuchen ein und verdrängt die in den Poren befindliche Mutterlauge, bis sich aufgrund von Dispersionseffekten ein Gleichgewichtszustand einstellt [12, 21].

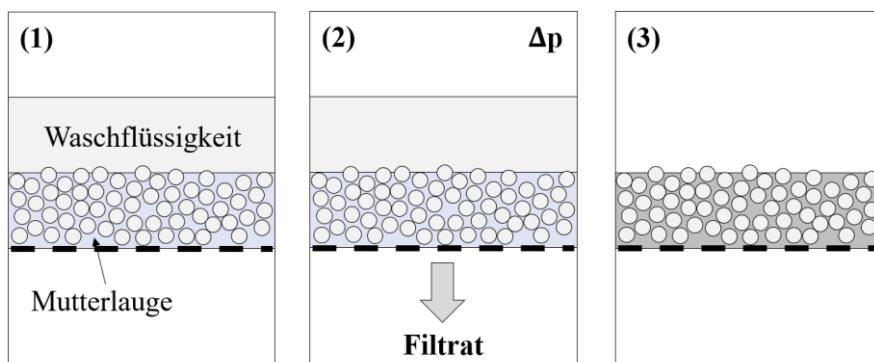


Abbildung 2.7: Prinzip der Verdrängungswäsche. (1) Waschflüssigkeitszugabe auf einen mit Mutterlauge gesättigten Filterkuchen. (2) Anlegen einer Druckdifferenz. (3) Mit verdünnter Mutterlauge gesättigter Kuchen.

Zur Beschreibung von Waschvorgängen dienen Waschkurven. Auf deren Abszisse ist das Waschverhältnis W

$$W = \frac{V_{WF}}{V_P} = \frac{V_{WF}}{\varepsilon V_C} \quad (2.19)$$

aufgetragen. Diese Maßzahl setzt das Waschflüssigkeitsvolumen V_{WF} und das Porenvolumen V_P in Relation zueinander. Die Ordinate der Waschkurve zeigt den Quotienten der initialen Konzentration c_0 und der waschmittelabhängigen Zusammensetzung des Filtrats $c(W)$. Es gilt:

$$\bar{c} = \frac{c(W)}{c_0}. \quad (2.20)$$

2.2.1.3 Kuchenentfeuchtung

Um die Mutterlauge oder die Waschflüssigkeit aus einem gesättigten Filterkuchen zu entfernen, ist eine mechanische Entfeuchtung durch einen Gasdifferenzdruck zweckmäßig. Durch eine angelegte, den Kapillardruck p_K der zu entleerenden Poren übersteigende Druckdifferenz, kommt es bei diesem Vorgang zu einer Verdrängung der im Inneren eines partikulären Netzwerks lokalisierten kontinuierlichen Phase. In Abhängigkeit des Radius r , des Benetzungsrandwinkels θ und der Grenzflächenspannung γ ergibt sich der Kapillardruck p_K für eine kreiszylindrische Porengometrie zu

$$p_K = \frac{2 \gamma \cos \theta}{r}. \quad (2.21)$$

Neben der mechanisch abtrennbaren Kapillarflüssigkeit weist ein Haufwerk in der Regel weitere Flüssigkeitseinlagerung in Form von Brücken-, Haft- und Innenflüssigkeit auf. Diese lassen sich auf mechanischem Wege nicht entfernen, weswegen ungeachtet des gewählten Gasdifferenzdrucks ein Teil der Flüssigkeit im Kuchen zurückbleibt.

Eine in diesem Kontext essentielle Kenngröße ist die Restfeuchte RF

$$RF = \frac{m_L}{m_{ges}}, \quad (2.22)$$

welche die remanente Flüssigkeitsmenge m_L mit der Gesamtmasse des Filterkuchens m_{ges} verknüpft [12].

2.2.2 Apparative Umsetzung der Kuchenfiltration

In der Praxis ist die kuchenbildende Filtration über eine Vielzahl von Apparaten umsetzbar. Zu den gängigsten Bauformen gehören dabei Vakuumtrommel-, Vakuumscheiben-, Vakuumplan- und Vakuumbandfilter.

2.2.2.1 Vakuumbandfilter

Die Basis eines Bandfilters ist ein horizontal angeordnetes, endloses Filtermedium, das sich entweder kontinuierlich oder taktweise über unter Vakuum stehende Schalen bewegt und mittels zweier oder mehrerer Umlenkrollen rückgeführt wird. Gegenüber den anderen Bauformen weist ein Bandfilter insbesondere Vorteile hinsichtlich der Zugänglichkeit des Filtermediums und der Intensität der Kuchenwäsche auf [9].

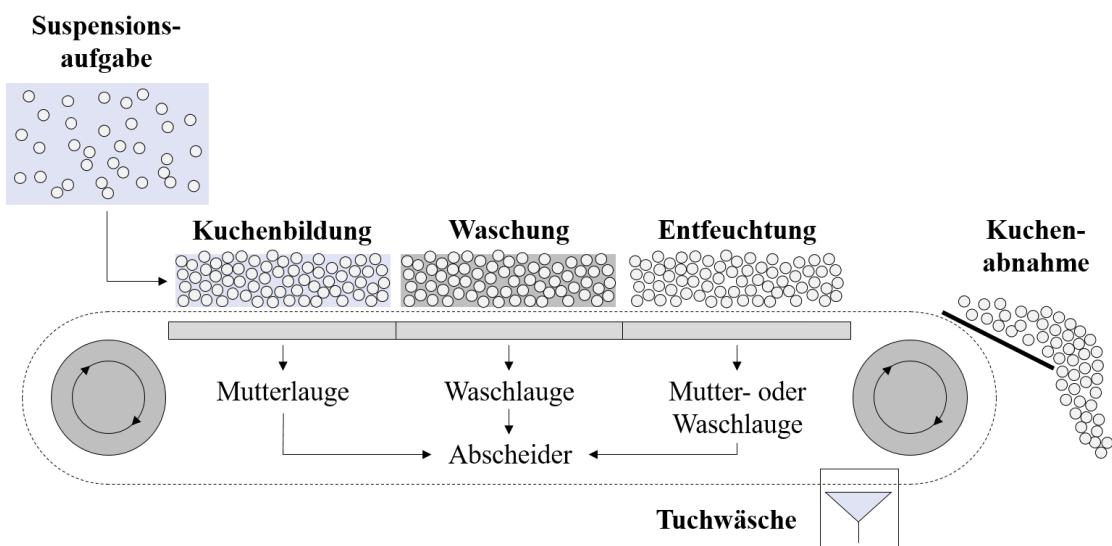


Abbildung 2.8: Aufbau und Funktionsweise eines Bandfilters.

Der prinzipielle Prozessablauf ist schematisch in Abbildung 2.8 illustriert. In einem ersten Schritt erfolgt die Aufgabe der aufzutrennenden Suspension. Durch einen angelegten Unterdruck passiert die Mutterlauge das Filtermedium und sammelt sich in einem Abscheider. Der Feststoff verbleibt als partikuläres, gesättigtes Haufwerk auf dem Filter. Je nach Reinheitsgrad findet im Anschluss optional eine Kuchenwaschung statt, wobei das Filtrat abermals in einem Flüssigkeitsabscheider landet. Nach dem Abschluss der Waschung kommt es zunächst zu einer Entfeuchtung (z. B. durch einen Gasdifferenzdruck, eine Nachpressung oder thermisch mittels heißer Luft und Dampf) und daraufhin zur Abnahme des Haufwerks durch eine Walze oder einen Schaber. Das verschmutzte Filtermedium durchläuft auf seinem Rückweg einen Tuchreinigungsvorgang und erreicht schlussendlich seine Ausgangsposition wieder.

3 Integrierte Herstellung und Abtrennung von Kristallen

Der Fokus von Kapitel 3 liegt auf der Entwicklung, der Inbetriebnahme und der Pilotierung eines modularen Apparatekonzepts für die integrierte, quasi-kontinuierliche Herstellung und Abtrennung von kristallinen Systemen. Neben dem aktuellen Stand der Technik beinhaltet der folgende Abschnitt alle zum Verständnis der Arbeit relevanten Grundlagen und Methoden sowie die Ergebnisse des im Labormaßstab und im industriellen Umfeld durchgeführten Proof-of-Concepts.

3.1 Herausforderungen in der chemischen und pharmazeutischen Industrie

In nahezu allen Industriezweigen sind Unternehmen mit sich ständig ändernden Herausforderungen konfrontiert. In der chemischen und pharmazeutischen Branche zählen hierzu unter anderem ein steigender globaler Wettbewerb, eine zunehmende Marktvolatilität und immer kürzer werdende Produktlebenszyklen [3–6]. Um diesen Problemstellungen erfolgreich zu begegnen, bieten sich aus verfahrenstechnischer Sicht unterschiedliche Herangehensweisen an. Eine Möglichkeit stellt dabei die modulare Anlagenbauweise dar, die insbesondere aufgrund der hohen Wiederverwertbarkeit und der Vielseitigkeit der einzelnen Komponenten Vorteile gegenüber konventionellen Fertigungskonzepten aufweist (z. B. Realisierung eines Produktwechsels durch den partiellen Umbau eines bestehenden Filters). Eine weitere vielversprechende Alternative ist die Verwendung von kleinskaligem und integriertem Equipment. Selbiges erlaubt eine präzise Anpassung des Produktionsvolumens sowie eine optimale räumliche Ausnutzung der vorhandenen Fläche und verfügt durch eine reduzierte Anzahl an Übergabestellen über ein vergleichsweise geringes Kontaminationsrisiko.

3.1.1 Modulare Anlagenbauweise

Ein häufig diskutierter Ansatz ist der Einsatz von Produktionskonzepten, die aus aufeinander abgestimmten Einzelbausteinen zusammengesetzt sind. Diese sog. modulare Bauweise ermöglicht eine kundennahe und dezentrale Fertigung, eine einfache und schnelle Anlagenwartung sowie eine gezielte Einstellung der Eigenschaften des finalen Produkts [22–24]. Darüber hinaus sind die Time-to-Market und die Investitionskosten für Apparateentwicklungen durch die Verwendung von bereits vorhandenen Bausteinen vergleichsweise gering [25, 26].

Eine modulare Anlage besteht definitionsgemäß aus mehreren, hierarchisch angeordneten Ebenen [24]. Zur Beschreibung des in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten Gesamtkonstrukts bedarf es der Kenntnis diverser Begrifflichkeiten. Da die Automatisierungstechnik im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle spielt, beschränken sich die folgenden Ausführungen vorrangig auf die prozesstechnischen Aspekte. Für weiterführende Informationen bezüglich der Prozessautomatisierung sei an dieser Stelle auf die VDI/VDE/NAMUR 2658 [27] verwiesen.

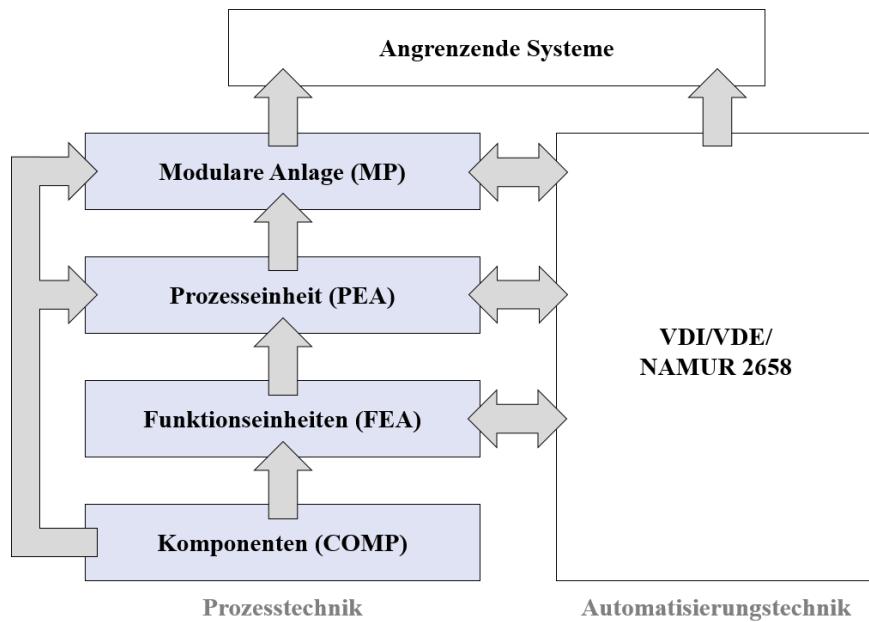


Abbildung 3.1: Struktur einer modularen Anlage. Abbildung nach [24].

- **Komponente (Component, kurz: COMP):** Bei einer Komponente handelt es sich um die kleinste, nicht weiter trennbare Einheit. Im Gegensatz zu allen anderen Bestandteilen einer modularen Anlage können Komponenten in jeder Hierarchieebene angesiedelt sein (z. B. als Rohrleitung zwischen FEA und PEA oder als mechanisches Bauteil zur Verknüpfung mehrerer PEAs) [24].

- *Modulare Funktionseinheit (Functional Equipment Assembly, kurz: FEA)*: Eine modulare Funktionseinheit ist ein Zusammenschluss von verschiedenen Komponenten zur Realisierung einer verfahrenstechnischen Aufgabe [24]. Hierzu zählen u. a. das Heizen oder Röhren einer Flüssigkeit oder das Fördern eines Feststoffs.
- *Modulare Prozesseinheit (Process Equipment Assembly, kurz: PEA)*: Eine modulare Prozesseinheit besteht aus einer oder mehreren FEAs. Die Baugruppe ist sowohl sicherheits- als auch automatisierungstechnisch weitestgehend autark und dient zur Verwirklichung einer kompletten Grundoperation [28]. Beispiele hierfür sind ein Filtrations-, ein Kristallisierungs- oder ein Extraktionsschritt.
- *Modulare Anlage (Modul Plant, kurz: MP)*: Die modulare Anlage ist die höchste hierarchische Instanz. Sie umfasst mindestens eine PEA und fungiert als unabhängige Produktionseinheit [24].

3.1.2 Kleinskalige und integrierte Anlagenbauweise

Neben der bereits diskutierten Modularisierung stellen sowohl die kleinskalige als auch die integrierte Anlagenbauweise weitere Lösungsansätze dar, um die bestehenden Herausforderungen in der Prozessindustrie erfolgreich zu bewältigen.

Kleinskaliges Equipment zeichnet sich durch eine erhöhte Flexibilität und Agilität gegenüber konventionellen Konzepten aus. Darüber hinaus sind die Anschaffungs- und Betriebskosten zumeist vergleichsweise gering, was dafür sorgt, dass die Produktionskapazität ressourceneffizient durch „Numbering up“ an die Marktbedürfnisse anpassbar ist [29]. Durch die optimale räumliche Ausnutzung kommen kleinskalige Anlagen insbesondere in der chemischen Reaktionstechnik zum Einsatz. Die hier verwendeten Mikromischer sowie Rohr- und Kanalreaktoren dienen beispielsweise zur Nitrierung von Toluol und Benzol oder zur Fällung von Titandioxidnanopartikeln [30–34].

Im Falle einer integrierten Bauweise finden mehrere Prozessschritte in oder auf einer Einzelanlage statt. Die Hauptvorteile liegen dabei in der Reduktion von Übergabestellen und Transporteinrichtungen sowie in der Minimierung von potentiellen Kontaminationsstellen, dem geringen Platzbedarf und der vereinfachten Umsetzung von nationalen und internationalem Sicherheitsstandards (z. B. Einhausung der Gesamtanlage bei Prozessen mit Lösungsmittelleinsatz). Ein wesentlicher Nachteil besteht hingegen bei der Optimierung der individuellen Grundoperationen, da diese zumeist über definierte Maschinenparameter gekoppelt sind und es somit einer intelligenten Anlagensteuerung zur Verbesserung des Gesamtprozesses bedarf [9]. Trotz dieser Einschränkung existieren im Bereich der Verfahrenstechnik bereits einige integrierte Konzepte. *Thurner* [35] beschreibt in diesem Kontext den Titus-

Nutschen-Trockner, der verschiedene mechanische und thermische Trennschritte, wie Kristallisation und Waschung, miteinander kombiniert. Weitere Anwendungsbeispiele sind ein von *Gehrmann und Schweigler* [36] entwickelter Filtertrockner, der sowohl eine Filtration als auch eine konvektive Entfeuchtung verschiedenster fein- und grobkörniger Partikelsysteme (z. B. Pigmente, pharmazeutische Zwischenprodukte, Kunststoffpulver und Zeolith) auf einem Bandfilter ermöglicht sowie ein von *Löbnitz* [9] beschriebenes Konzept zur Herstellung und Abtrennung von Kristallen.

3.2 Theoretische Grundlagen

3.2.1 Kristallisation

Bei der Kristallisation handelt es sich um ein thermisches Trennverfahren zur Konzentrierung oder Gewinnung von Stoffen aus Lösungen, Schmelzen oder Gasphasen [37]. Der sich dabei einstellende kristalline Zustand ist durch eine regelmäßige, geordnete Struktur gekennzeichnet. In der Praxis finden Kristallisierungsverfahren u. a. bei der Herstellung von Feinchemikalien, Nahrungsmitteln und pharmazeutischen Produkten Anwendung [38].

3.2.1.1 Grundlagen der Kristallisation

Kristalle sind häufig Festkörper und setzen sich im Gegensatz zu amorphen Substanzen aus periodisch angeordneten Elementarbausteinen zusammen. Die Gesamtheit dieser Elementarbausteine resultiert in einem dreidimensionalen Kristallgitter, das sich in Abhängigkeit der wirkenden Bindungskräfte und Bausteine in Metall-, Ionen-, Atom- und Molekülgitter einteilen lässt [37]. Die Merkmale der vier Kristallarten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Kristallarten und wirkende Gitterkräfte nach [37].

Kristallart	Bausteine	Gitterkräfte
Metallgitter	Atomrumpf	Metallische Bindung
Ionengitter	Ionen	Ionenbindung
Atomgitter	Atome	Atombindung
Molekülgitter	Moleküle	Van der Waals Kräfte, feste Dipole

Das Gitter eines idealen Kristalls besteht aus regelmäßig aneinander gereihten Elementarzellen. Die Gitterbausteine sind an deren Ecken, Flächen oder teilweise auch in deren Raumzentren lokalisiert. Die Längen und die Winkel zwischen den einzelnen Ebenen der Elementarzellen variieren je nach Stoffsystem. Die sich dadurch ergebenden Kristallsysteme sind in Abbildung 3.2 dargestellt [37].

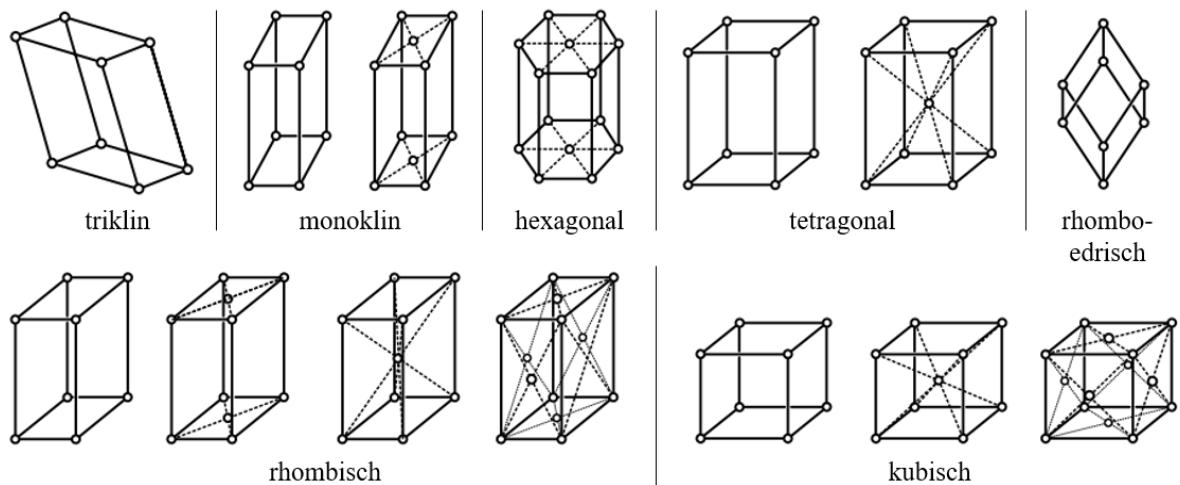


Abbildung 3.2: Unterschiedliche Kristallsysteme. Je nach Elementarlänge und Winkel erfolgt eine Einteilung in triklin, monoklin, hexagonal, tetragonal, rhomboedrisch, rhombisch und kubisch. Abbildung nach [37].

Das äußere Erscheinungsbild – die Morphologie – eines Kristalls hängt nicht allein vom Kristallgitter, sondern vielmehr auch von den jeweiligen Begrenzungsfächen sowie etwai- gen Gitterfehlern (z. B. durch Fehlstellen) und deren Wachstumsgeschwindigkeiten ab [39]. In diesem Zusammenhang sind zwei Begrifflichkeiten von besonderer Bedeutung: Tracht und Habitus [40]. Die Tracht steht dabei für die Anzahl und Kombination der Flächentypen der äußeren Begrenzungsfächen, während der Habitus ein Maß für die relative Größe der Flächen zueinander darstellt und durch Ausdrücke wie prismatisch, nadelig, dendritisch, taf- lig oder isometrisch beschreibbar ist [37, 40]. Eine Stellschraube zur Beeinflussung des Ha- bitus sind die Kristallisationsbedingungen. Durch die Wahl einer geeigneten Temperatur, der Art des Lösungsmittels und des Übersättigungsgrads lassen sich somit in der Regel gut weiterzuverarbeitende Kristalle mit definierten Eigenschaften herstellen [37].

3.2.1.2 Sättigungsgrad und Übersättigung

Treibende Kraft für die Kristallisation ist eine Übersättigung. Ein solcher Zustand liegt ge- nau dann vor, wenn die Konzentration an gelöstem Material c die maximal in einem System lösbare Stoffmenge c^* übersteigt [41]. Der Sättigungsgrad Ω

$$\Omega = \frac{c}{c^*} \quad (3.1)$$

ist in diesem Fall größer als eins. Die Grenze zwischen unter- und übersättigtem Zustand ist durch die in Abbildung 3.3 gekennzeichnete Löslichkeitskurve markiert. Der übersättigte Bereich befindet sich oberhalb der Kurve und lässt sich in eine metastabile und eine instabile Zone unterteilen. Ist der Konzentrationswert in letzterer lokalisiert, besteht die Möglichkeit

der spontanen Keimbildung, andernfalls findet ausschließlich ein Anwachsen bereits vorhandener Strukturen statt [41].

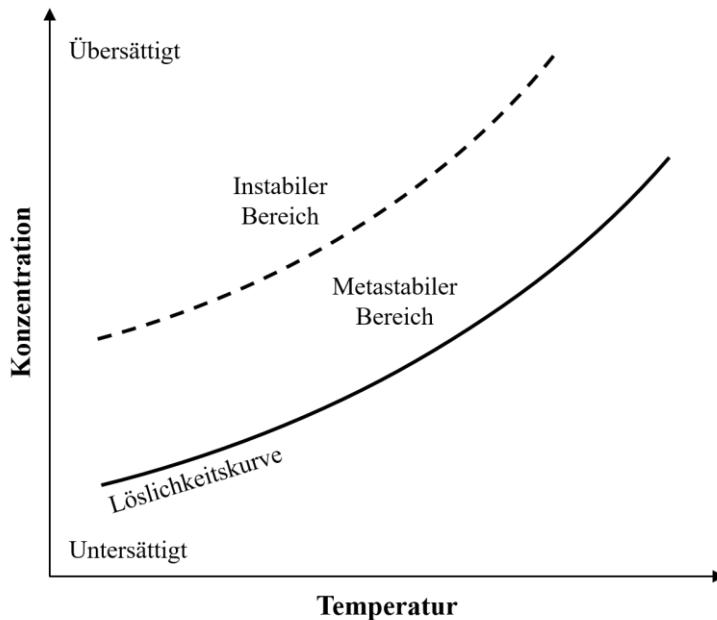


Abbildung 3.3: Löslichkeitsdiagramm. Unterhalb der Löslichkeitskurve ist das System untersättigt. Liegt die Konzentration oberhalb der Linie liegt ein übersättigter, thermodynamisch instabiler Zustand vor. Abbildung nach [41].

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten ein System zu übersättigen. Die wichtigsten sind im Folgenden kurz skizziert. Die *Kühlungskristallisation* bietet sich immer dann an, wenn sich die Löslichkeit der Zielkomponente mit abnehmender Temperatur signifikant reduziert. Eine ausreichende Abkühlung geht dabei mit einer Reduktion der Löslichkeit einher und resultiert schlussendlich in einer Übersättigung. Die *Verdampfungskristallisation* findet bei Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur der kontinuierlichen Phase statt. Hierdurch verdampft ein Teil des Lösungsmittels, was für einen Anstieg der Konzentration des Wertprodukts sorgt und einen übersättigten Zustand hervorruft. Eine Kombination von Kühlungs- und Verdampfungskristallisation stellt die *Vakuumkristallisation* dar. Bei dieser Art der Übersättigung ist das System einem Unterdruck ausgesetzt, der eine Absenkung des Siedepunkts zur Folge hat. Aus diesem Grund verdunstet das Lösungsmittel bereits bei niedrigen Temperaturen. Der damit verbundene Phasenübergang entzieht dem Ansatz wiederum Verdampfungsenthalpie, sodass die Löslichkeitsgrenze einerseits durch die damit verbundene Abkühlung und andererseits durch eine Reduktion des Lösungsmittelvolumens überwunden wird. Neben den bereits diskutierten, temperaturabhängigen Verfahren gibt es noch die *Verdrängungs-* und *Reaktionskristallisation*. Bei der Verdrängungskristallisation erfolgt die Zugabe eines sog. Verdrängungsmittels, welches die Löslichkeit des auszukristallisierenden Stoffs herabsetzt. Hierbei handelt es sich häufig um ein Salz oder um ein organisches Lösungsmittel [39]. Im

Falle einer Reaktionskristallisation ist das Vorgehen ähnlich. Anstatt eines Verdrängungsmittels kommt in diesem Fall allerdings ein Fällungsmittel zum Einsatz, das eine chemische Reaktion zweier oder mehrerer Komponenten auslöst. Das Reaktionsprodukt weist dabei eine geringe Löslichkeit im umgebenden Medium auf, was zu einer Übersättigung führt.

3.2.1.3 Keimbildung und Kristallwachstum

Ein übersättigtes System ist thermodynamisch ungünstig. Um einen Gleichgewichtszustand herzustellen, bedarf es einem Abbau der Übersättigung durch die Bildung neuer Keime oder durch das Anwachsen von bereits vorhandenen Kristallen [41].

Keimbildung

Grundvoraussetzung für die Entstehung eines Kristalls ist ein stabiler Keim. Je nach Beschaffenheit des Systems stehen hierfür verschiedene Mechanismen zur Verfügung. Bei der *primären homogenen Keimbildung* ist die übersättigte Lösung initial komplett frei von artfremden Oberflächen. Die Keime resultieren ausschließlich durch die Kollision von gelösten Elementarbausteinen. Durch die Aneinanderreihung der Bausteine ändert sich die Oberflächen- und Volumenthalpie G_A bzw. G_V des Systems. Erstere nimmt aufgrund der Vergrößerung der Oberfläche quadratisch mit der Keimgröße zu, wohingegen zweitere sich in dritter Potenz reduziert. Die zur Bildung eines Keims mit dem Radius r erforderliche Gesamtenergie ΔG ergibt sich aus der Summe der Oberflächen- und Volumenanteile in Abhängigkeit der Temperatur T , des molaren Volumens \tilde{V} , der universellen Gaskonstanten \tilde{R} , des Sättigungsverhältnisses Ω und der Grenzflächenspannung γ zu

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_A = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\tilde{R} T}{\tilde{V}} \ln(\Omega) + 4 \pi r^2 \gamma. \quad (3.2)$$

Bei geringen Keimabmessungen überwiegt die Änderung der Oberflächenenthalpie, sodass sich ΔG erhöht. Mit anwachsenden Keimgrößen gewinnt der volumetrische Einfluss jedoch sukzessive an Bedeutung, was dafür sorgt, dass ab dem sog. kritischen Keimradius r^* ein Abfall der Gesamtenthalpie zu detektieren ist. Ab diesem Zeitpunkt ist der Keim thermodynamisch stabil und löst sich nicht mehr auf. Für den kritischen Keimradius gilt:

$$r^* = \frac{2 \gamma}{\ln(\Omega)} \frac{\tilde{V}}{\tilde{R} T}. \quad (3.3)$$

Befinden sich Fremdpartikeln in der übersättigten Lösung kommt es zur *primären heterogenen Keimbildung*. Hierbei lagern sich die Elementarbausteine vorrangig an die bereits bestehenden Oberflächen an. Die zu überwindende Energiebarriere zur Bildung eines wachstumsfähigen Clusters ist dadurch kleiner als bei der primären homogenen Keimbildung, sodass der Vorgang bereits bei niedrigeren Übersättigungen einsetzt. Eine weitere Möglichkeit stellt die *sekundäre Keimbildung* dar. Hier enthält die Ausgangslösung arteigene Partikeln in Form von Impfkristallen, Bruchstücken oder Abrieb. Die in diesem Fall notwendige Übersättigung ist im Vergleich zu den beiden anderen Mechanismen am schwächsten ausgeprägt, weswegen der Übergang zwischen dem metastabilen und instabilen Bereich vergleichsweise früh detektierbar ist (siehe Abbildung 3.4).

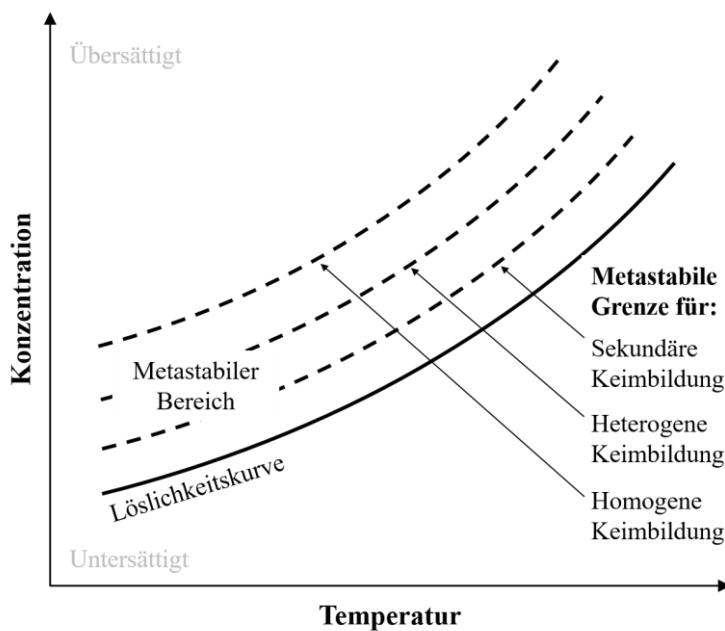


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der für die Keimbildungsarten notwendigen Übersättigungen. Während die sekundäre Keimbildung bereits bei einem kleinen Übersättigungsverhältnis einsetzt, benötigt es für die primäre, homogene Keimbildung vergleichsweise starke Übersättigungen. Abbildung nach [37].

Kristallwachstum

Im Anschluss an die Bildung eines stabilen Keims erfolgt dessen Wachstum. Grundvoraussetzung hierfür ist abermals eine Übersättigung im System, die nach *Berthoud* [42] und *Valeton* [43] dafür sorgt, dass die Elementarbausteine zunächst durch Diffusion und Konvektion an die Oberfläche des Keims herantransportiert und nachfolgend in selbie eingebaut werden. Die Wachstumskinetik hängt dabei vor allem von den vorherrschenden Bedingungen (u. a. Übersättigungs- und Strömungszustand) ab und ist entweder diffusions- oder einbaulimitiert. Für den Fall eines diffusionslimitierten Wachstums verläuft die Einbaureaktion deutlich schneller als die Bereitstellung der Elementarbausteine. Bei einem einbaulimitierten

Wachstumsprozess ist das Gegenteil der Fall: Die Integration der Bausteine dauert länger als deren Antransport [37].

3.2.1.4 Kühlungskristallisation in einer dünnen, ungerührten Schicht

Beim im Rahmen der Arbeit entwickelten Apparatekonzept findet anders als bei den meisten technischen Anwendungsfällen während der Abkühlung keine Durchmischung der Kristalllösung statt. Um Temperatur- und Konzentrationsunterschiede in der Flüssigkeit dennoch auf ein Minimum zu reduzieren und somit vergleichbare Ergebnisse wie bei einer gerührten Prozessführung zu erhalten, erfolgt der Kristallisierungsvorgang in einer dünnen Schicht.

Diesbezüglich durchgeführte Vorversuche von *Löbnitz* [9] zeigen, dass für das im vorliegenden Fall relevante Stoffsystem selbst bei Schichtdicken von bis zu 20 mm keine merklichen Unterschiede zwischen durchmischten und ruhenden Systemen zu erwarten sind. Da sich das experimentelle Proof-of-Concept auf maximal diese Schichtdicke beschränkt, ist davon auszugehen, dass sich die vorhandenen Gradienten nicht nachteilig auf den Gesamtprozess auswirken.

3.2.2 Thermische Trocknung

Die Trocknung ist ein Verfahren zur Verringerung der Feuchte eines Gutes. Zur Entfeuchtung eines Feststoffs bedarf es der Desorption der im System vorliegenden Flüssigkeit. Hierzu existieren grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten: Verdunsten und Verdampfen. Voraussetzung für ersteres ist ein Druck, der kleiner als der Partialdruck der zu entfernenden Komponente ist. Eine Reduktion der Feuchte mittels Verdampfung lässt sich über den Eintrag von thermischer Energie realisieren. In der Praxis stehen hierfür die Konvektions-, die Strahlungs- und die Kontakttrocknung zur Verfügung [37, 44]. Da der Schwerpunkt des experimentellen Teils der Arbeit auf letzterer liegt, erfahren alle anderen Trocknerbauformen im weiteren Verlauf keine Beachtung.

3.2.2.1 Kontakttrocknung

Bei der Kontakttrocknung wird ein Wärmestrom \dot{Q} über beheizte Flächen ins feuchte Gut eingetragen. Durch das damit einhergehende Verdampfen der gebundenen Flüssigkeit resultiert ein Feuchtemassenstrom, der das System verlässt und schlussendlich mit einer Erniedrigung der Restfeuchte einhergeht.

Der ins Gut eingetragene Wärmestrom \dot{Q} ergibt sich über das Fouriersche Gesetz zu

$$\dot{Q} = -\lambda_{Gut} A_{Gut} \frac{dT}{ds}, \quad (3.4)$$

wobei λ_{Gut} für die Wärmeleitfähigkeit, A_{Gut} für die Fläche und s für die Schichtdicke des Guts stehen [44].

3.2.2.2 Trocknungsverlauf

Wichtige Kennzahlen zur Charakterisierung von thermischen Trocknungsprozessen sind die Gutsfeuchte X und die Trocknungsgeschwindigkeit \dot{m} . Die Gutsfeuchte X ist das global über den gesamten Querschnitt gemittelte Verhältnis von Flüssigkeitsanteil m_L und Trockenmasse m_D . Es gilt:

$$X = \frac{m_L}{m_D} = \frac{m_{ges} - m_D}{m_D}. \quad (3.5)$$

Die Trocknungsgeschwindigkeit gibt an, wie schnell sich die Feuchte eines Guts ändert [44]. Mathematisch lässt sie sich durch die Schichtdicke s und die Dichte ρ_s über Gleichung 3.6 darstellen.

$$\dot{m} = -s \rho_s \frac{dX}{dt} \quad (3.6)$$

Die typischen Trocknungsverläufe eines nicht-hygrokopischen und eines hygrokopischen Materials sind Abbildung 3.5 (a) zu entnehmen.

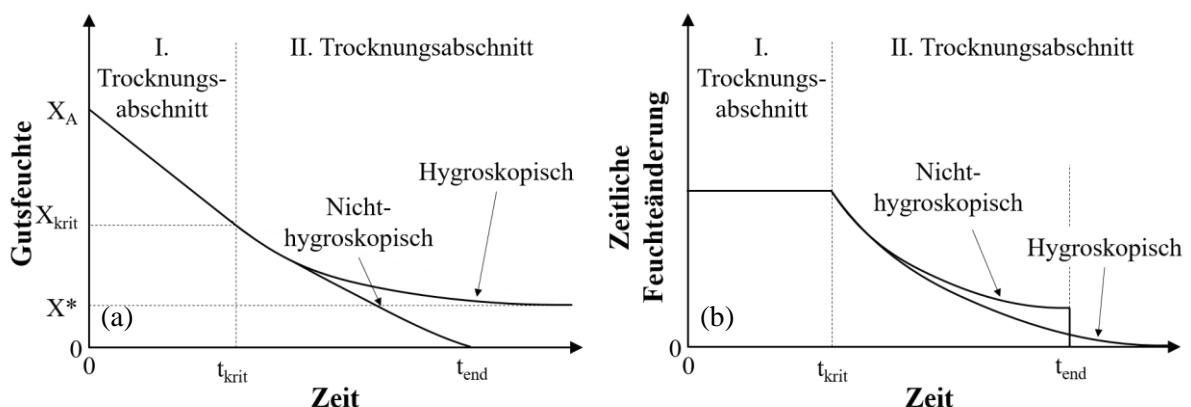


Abbildung 3.5: Zeitlicher Verlauf der Gutsfeuchte (a) und der Feuchteänderung (b) eines hygrokopischen und eines nicht-hygrokopischen Guts. Abbildung nach [37].

In beiden Fällen nimmt die Feuchte zunächst linear bis zu einem kritischen Wert X_{krit} ab. In diesem als I. Trocknungsabschnitt bezeichneten Bereich spielt die Oberflächenverdunstung eine übergeordnete Rolle. Nach dem Unterschreiten von X_{krit} reichen die Kapillarkräfte nicht mehr aus, um genügend Flüssigkeit an die Oberfläche zu transportieren, weshalb sich die Trocknungsfront in den Feststoff verschiebt und Phänomene wie die Wärme-

und Feuchteleitfähigkeit an Bedeutung gewinnen. In der Folge verlangsamt sich die Abnahme der Gutsfeuchte im II. Trocknungsabschnitt und nähert sich für hygrokopische Stoffsysteme sukzessive einem Endwert X^* an. Bei Medien, die keine Feuchtigkeit aus der Umgebung binden, ist zum Zeitpunkt t_{end} eine vollständige Entfeuchtung erreicht [37, 44]. Abbildung 3.5 (b) zeigt den zeitlichen Verlauf der Trocknungsgeschwindigkeit. Diese ist im I. Trocknungsabschnitt konstant und nimmt aufgrund der bereits beschriebenen Effekte im II. Trocknungsabschnitt kontinuierlich ab.

3.3 Bandkristallisator¹

3.3.1 Konzept

Der Bandkristallisator ist ein von *Löbnitz* [9] beschriebenes, quasi-kontinuierliches Apparatekonzept, welches die Verfahrensschritte Kühlungskristallisation, Kuchenfiltration und -waschung sowie Kontakttrocknung in einer Einzelanlage miteinander kombiniert. Der grundsätzliche Prozessablauf ist Abbildung 3.6 zu entnehmen.

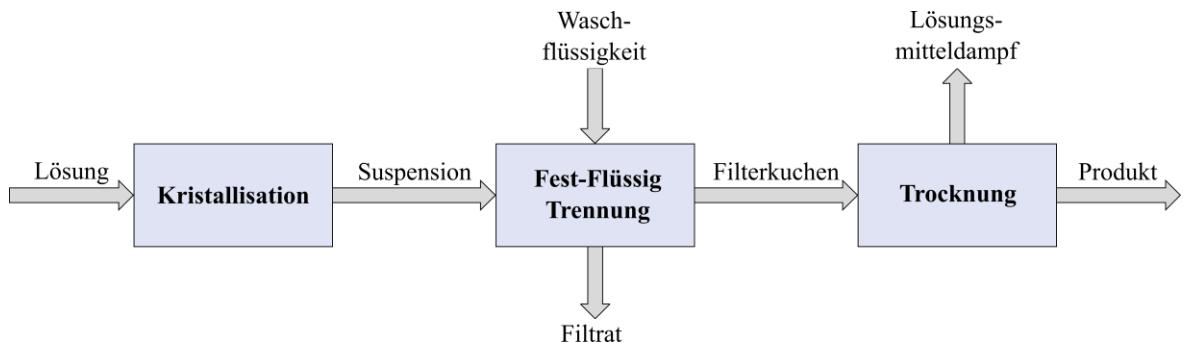


Abbildung 3.6: Fließschema des Gesamtprozesses. Als Feed dient eine angeimpfte, gesättigte Kristalllösung, in welcher durch eine Kühlungskristallisation Partikeln entstehen. In einem nächsten Schritt findet eine Separation der festen und flüssigen Bestandteile sowie eine Waschung der Kristalle statt. Das dabei anfallende Filtrat verlässt das System, während die Partikeln als Filterkuchen zurückbleiben und thermisch getrocknet werden.

Initial erfolgt die Aufgabe des Feedstroms. Hierbei handelt es sich um eine mit arteigenen Impfkristallen versetzte, gesättigte Kristalllösung. Durch eine Reduktion der Temperatur kommt es in selbiger zu einer Übersättigung, deren Abbau wiederum mit der Bildung von kristallinen Strukturen einhergeht. Die resultierende Kristallsuspension wird nachfolgend in ihre festen und flüssigen Bestandteile separiert. Die anfallende Mutterlauge verlässt das System, sodass ein Filterkuchen zurückbleibt. Um Verunreinigungen aus diesem partikulären

¹ Teile dieses Kapitels sind in *Dobler et al.* (2021) [7] und *Dobler et al.* (2023) [45] veröffentlicht.

Haufwerk zu entfernen und simultan den Kristallisationsvorgang zu stoppen, findet im Anschluss eine Kuchenwaschung statt. In Analogie zur Fest-Flüssig Trennung fällt dabei ein Filtratstrom an, der zusammen mit der Mutterlauge zur Herstellung von neuer Feedlösung nutzbar ist. In einem finalen Prozessschritt gilt es die Kristalle zu entfeuchten und das getrocknete Wertprodukt von der Anlage abzunehmen.

Die apparative Umsetzung des Anlagenkonzepts basiert auf einem Taktbandfilter und ist schematisch in Abbildung 3.7 veranschaulicht. Im Gegensatz zur konventionellen Bauweise sind die Vakumschalen unterhalb des Filtermediums beim Bandkristallisator durch flexible und beliebig miteinander kombinierbare Funktionseinheiten substituiert. In diesem Zusammenhang sind in der Kristallisations- und der Trocknungszone Temperiersegmente verbaut. Im Bereich der Fest-Flüssig Trennung kommen hingegen Filtrationsmodule zum Einsatz. Ein weiterer Unterschied im Vergleich zu einem herkömmlichen Bandfilter besteht darin, dass sich oberhalb des Filtermediums baulich voneinander abgetrennte Sektoren befinden. Diese bewegen sich synchron mit dem Filterband, weisen identische Abmessungen wie die Funktionseinheiten auf und verhindern ein Ver- bzw. Auslaufen der Flüssigkeit, was insbesondere während des Kristallisationsvorgangs für reproduzierbare Prozessbedingungen essentiell ist.



Abbildung 3.7: Apparative Umsetzung des Bandkristallisators. Die Basis der Anlage ist ein klassischer Taktbandfilter. Im Gegensatz zur konventionellen Bauweise sind die Vakumschalen durch Funktionseinheiten ersetzt und räumlich voneinander abgegrenzte Sektoren auf dem Filtermedium verbaut.

3.3.2 Vorteile gegenüber konventionellen Prozessen

Das Apparatekonzept weist im Vergleich zu konventionellen Herstellungsverfahren eine Reihe von Vorzügen auf. Die jeweiligen Ausprägungen sind abhängig vom Stoffsystem, weswegen im Nachgang ausschließlich eine qualitative Diskussion der Aspekte erfolgt.

3.3.2.1 Integrierte Bauweise

Die integrierte Bauweise macht Rohrleitungen und typische Transporteinrichtungen obsolet. Dies führt einerseits zu geringen Anlagenstellflächen und senkt andererseits die Anschaffungs- und Planungskosten. Darüber hinaus ermöglicht die kompakte Bauweise eine einfache Umsetzung von Sicherheitsrichtlinien (z. B. Einhausung und/oder die Realisierung einer

Inertgas-Atmosphäre) und minimiert somit das Risiko von Produktkontamination. Hierdurch resultiert eine Verbesserung der Produktqualität und ein Anstieg der Produktionseffizienz, was vor allem bei der Herstellung von hochpreisigen Produkten relevant ist [45].

3.3.2.2 Prozessführung

Die Partikelbildung und -abtrennung findet in voneinander abgetrennten Zonen statt, welche die komplette Prozesskette synchron mit der Bewegung des Filtermediums durchlaufen. Diese apparative Umsetzung führt dazu, dass auf dem Bandkristallisator die Vorteile von chargeenweiser und kontinuierlicher Prozessführung miteinander kombiniert sind: Zum einen ermöglicht die kontinuierliche Betriebsweise eine Reduzierung der energieintensiven An- und Abfahrvorgänge sowie eine Steigerung der Ausbeute. Zum anderen sorgt die Trennung der Zonen dafür, dass die Produktqualität jedes Batchs unabhängig voneinander kontrollierbar ist. Basierend daraus lassen sich Qualitätsschwankungen oder Produktverunreinigungen frühzeitig erkennen und betroffene Chargen vom Wertprodukt abtrennen. Die Rückverfolgbarkeit der einzelnen Chargen ermöglicht somit den Einsatz des Apparatekonzepts in Good Manufacturing Practices Umgebungen [45].

3.3.2.3 Modulare Bauweise

Der Bandkristallisator ist nach VDI 2776 [24] eine modulare Anlage, die sich aus sicherheitstechnisch autark arbeitenden Temperier- und Filtrationssegmenten zusammensetzt. Die Verknüpfung einer beliebigen Anzahl dieser Module resultiert in unterschiedlichen Prozesseinheiten, mit welchen sich jeweils eine verfahrenstechnische Grundoperation (z. B. Kristallisation, Filtration oder Thermische Trocknung) umsetzen lässt. Neben einer schnellen Anpassung an volatile Marktbedürfnisse und wechselnde Kundenspezifikationen bietet dies die Möglichkeit der Realisierung individueller Prozessketten und der Herstellung von unterschiedlichen Produkten auf einer einzigen Anlage. Weitere Vorteile der modularen Bauweise liegen im einfachen Austausch defekter Komponenten und der Verwendung bereits verfügbarer Prozesseinheiten bei der Entwicklung von neuen Apparatekonzepten. Mit Blick auf letzteres ergibt sich sowohl eine Verkürzung der Time-to-Market als auch eine Reduktion der Konstruktions- und Investitionskosten [45].

3.3.2.4 Skalierbarkeit

Das Apparatekonzept basiert auf einem konventionellen Bandfilter. Die gute Skalierbarkeit dieses Filters erlaubt eine ressourceneffiziente Bestimmung von Prozessfunktionen im

Kleinstmaßstab sowie deren anschließende Übertragung auf den Produktionsmaßstab. Dies hat eine signifikante Reduktion des Material-, Zeit- und Energiebedarfs zur Folge. Darüber hinaus erlaubt die Skalierbarkeit eine flexible Anpassung der Kapazität an die Markt- und Kundenbedürfnisse [45].

3.3.2.5 Automatisierung

Die Anlage weist einen hohen Automatisierungsgrad auf, da alle Prozess- und Funktions- einheiten durch ein übergeordnetes Leitsystem einzeln ansteuer- und regelbar sind. Folglich besteht die Möglichkeit, in-situ auf vorhandene Störungen oder Abweichungen zu reagieren und die Prozessführung durch die Integration geeigneter Online-Messtechnik autonom zu gestalten [45].

3.4 Material und Methoden

3.4.1 Stoffsyste

Grundlage für die experimentellen Untersuchungen stellt das Stoffsyste Saccharose dar. Das aus α -D-Glucose und β -D-Fructose bestehende Disaccharid weist aufgrund seiner glykosidischen Bindung eine hohe Wasserlöslichkeit x_{Sac} auf [46]. Diese hängt vorrangig von der Temperatur T ab und lässt sich zwischen -13 °C und 100 °C durch den empirischen Zusammenhang

$$x_{Sac} = 64,47 + 8,22 \cdot 10^{-2} T + 1,62 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,56 \cdot 10^{-6} T^3 - 4,63 \cdot 10^{-8} T^4 \quad (3.7)$$

beschreiben [47–49]. Weitere wichtige physikochemische Eigenschaften sind die Dichte ρ_{Sac} und die Viskosität η_{Sac} einer Saccharoselösung. Erstere hängt neben der Temperatur T von Feststoffmassenanteil x_{Sac} ab und berechnet sich nach Pot [47] zu

$$\rho_{Sac} = \frac{1}{T + 273,15} \cdot 10^{5,87 + 3,11 \cdot 10^{-3} x_{Sac} - \frac{119,34 + 1,81 x_{Sac}}{T + 273,15} + \frac{1,10 x_{Sac}}{T + 203,15}} \quad (3.8)$$

Die Viskosität eines Saccharose-Wasser-Gemisches ist wiederum über die Gleichung

$$\eta_{Sac} = 10^{A + \frac{B}{T + 273,15} + \frac{C}{T + 43,15}} \quad (3.9)$$

bestimmbar. Die Koeffizienten A_{sac} , B_{sac} und C_{sac} ergeben sich unter Zuhilfenahme der Gleichungen 3.10 bis 3.12, wobei y hierin für das Molenverhältnis von Saccharose zu Wasser steht [47, 50].

$$A_{sac} = -2,04 - 13,63 y - 17,91 y^2 + 56,43 y^3 \quad (3.10)$$

$$B_{sac} = 513,37 + 10740,33 y - 16781,32 y^2 + 14142,90 y^3 \quad (3.11)$$

$$C_{sac} = 16,99 + 34,44 y + 3915,95 y^2 - 6839,47 y^3 \quad (3.12)$$

3.4.2 Versuchsvorbereitung, -durchführung und -auswertung

Im nachfolgenden Abschnitt ist die Vorgehensweise für die experimentelle Inbetriebnahme und Charakterisierung des Apparatekonzepts beschrieben.

3.4.2.1 Versuchsvorbereitung

Vor dem Versuchsstart bedarf es der Herstellung einer Ausgangslösung. Hierbei handelt es sich um ein bei 60 °C gesättigtes, mit arteigenen Impfkristallen versetztes Gemisch aus Reinstwasser und Saccharose (Südzucker AG, Deutschland).

In einem ersten Schritt erfolgt dazu die Vorlage des Feststoffs und des Lösungsmittels in einem Becherglas (Schott AG, Deutschland). Das Massenverhältnis ergibt sich nach Gleichung 3.7 zu 2,89 g Saccharose pro g Wasser. Im Anschluss daran dient ein beheizbarer Magnetrührer (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Deutschland) der Durchmischung und der Temperierung der beiden Komponenten. Um ein vollständiges Auflösen des Feststoffs zu gewährleisten, beträgt die Temperatur während dieses Vorgangs 65 °C. Zudem ist die Öffnung des Becherglases durch Parafilm® (witeg Labortechnik GmbH, Deutschland) verschlossen, was wiederum eine Verdunstung der kontinuierlichen Phase verhindert.

Sobald das Gemisch komplett partikelfrei ist, findet eine Reduktion der Temperatur auf einen Wert knapp unterhalb von 60 °C und die Zugabe von arteigenen Impfkristallen (Puderzucker fein, Südzucker AG, Deutschland) statt. Analog zum vorherigen Schritt stellt ein Magnetrührer (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Deutschland) eine homogene Vermischung aller Bestandteile sicher. Nach einer Dispergierdauer von 30 Sekunden sind die Vorbereitungen abgeschlossen und die angeimpfte Lösung ist bereit zur Aufgabe auf den Bandkristallisator.

3.4.2.2 Versuchsdurchführung

Der eigentliche Versuch startet mit dem Einfüllen der Lösung in den auf der ersten Temperiereinheit lokalisierten Behälter (Labormaßstab) bzw. den durch Trennbleche abgegrenzten Bereich (Pilotmaßstab). Hier verbleibt der Feedansatz bis die vorgegebene Verweilzeit abgelaufen ist. Anschließend bewegt sich der Behälter bzw. das Trennblech synchron mit dem Filterband und kommt auf der nächsten Funktionseinheit zum Stehen (siehe Abbildung 3.7). Dieser Vorgang wird nun so lange wiederholt, bis das letzte Segment der Kristallisationszone erreicht ist. Zur Charakterisierung des Partikelbildungsprozesses erfolgt an ebendieser Stelle eine repräsentative Probenahme der entstandenen Suspension durch eine Laborpipette (Eppendorf SE, Deutschland). Nach einer weiteren Taktung befindet sich das Kristallisat in der Fest-Flüssig Trennzone. Unterhalb des Filtermediums sind in diesem Sektor Filtrationseinheiten verbaut, mit Hilfe derer sich zunächst die Mutterlauge und anschließend die aufgegebene Waschflüssigkeit abziehen lässt. Eine Abnahme und gravimetrische Untersuchung des durch die Separation auf dem Filtermedium zurückbleibenden Haufwerks ermöglicht die Bestimmung der Wasch- und Entfeuchtungseigenschaften der hergestellten Partikeln. Auf die gleiche Art und Weise ist die Kinetik bei der thermischen Trocknung ermittelbar.

3.4.2.3 Versuchsauswertung

Partikelgrößenverteilung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen kommen im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz.

Bei der *Durchlichtmikroskopie* handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren. Die auf einem Objekttisch platzierte Probe wird von unten mit Licht beaufschlagt und durch ein Objektiv sowie ein Okular vergrößert [51]. Eine in das Mikroskop (Orthoplan, Leitz GmbH, Deutschland) integrierte Kamera ermöglicht dabei die Aufnahme von Fotos der Partikeln. Zur quantitativen Auswertung dient die Software *Fiji* [52, 53]. Zunächst bedarf es diesbezüglich einer Konvertierung der Aufnahme in ein 8 bit Graustufenbild und eine manuelle Anpassung des Kontrasts. Das Standardschwellenwertverfahren *Threshold* erlaubt dann die Erzeugung von Binärbildern, woraus sich durch die Funktion *Analyze Particles* die Projektionsfläche A_p und der maximale Feretdurchmesser x_{max} eines Einzelpartikels ableiten lassen. Die anschließende Bestimmung der flächenbezogenen Partikelgrößenverteilung erfolgt mittels Gleichung 3.13.

$$Q_2(x_i) = \frac{\sum_{j=0}^i a_j}{\sum_{j=0}^n a_j} \quad (3.13)$$

Für isometrische Kristalle gilt hierbei die Annahme einer kugeläquivalenten Geometrie, so dass sich die kumulierte Fläche a_j zu

$$a_j = \sum A_P \text{ für } \frac{1}{4}\pi x_{j-1}^2 \leq A_P < \frac{1}{4}\pi x_j^2 \quad (3.14)$$

ergibt. Weisen die Kristalle eine stäbchenförmige Struktur auf, so ist eine Auswertung über den Äquivalendurchmesser aufgrund der großen Abweichung zwischen Länge und Breite wenig aussagekräftig. In diesem Fall findet die Berechnung der Partikelgrößenverteilung auf Basis der den maximalen Feretdurchmessern x_{max} zugeordneten Projektionsflächen A_P statt. Es gilt:

$$a_j = \sum A_P \text{ für } x_{j-1} \leq x_{max} \rightarrow A_P < x_j. \quad (3.16)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Größeneigenschaften eines Partikels stellt die *Sedimentationsanalyse im Zentrifugalfeld* dar. Hierfür kommt eine optische Photozentrifuge (LumiSizer®, LUM GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Das Messprinzip ist schematisch in Abbildung 3.8 zu sehen [54].

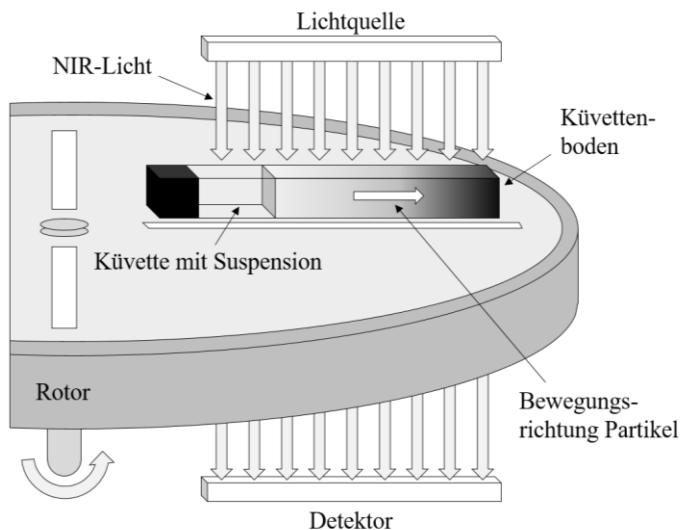


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Aufbaus und des Messprinzips einer optischen Photozentrifuge. Abbildung nach [55].

Die auf einen Feststoffgehalt von 0,8 Vol.-% verdünnte Suspension befindet sich in einer horizontal auf einem Rotor gelagerten Küvette. Durch die angreifende Zentrifugalbeschleunigung bewegen sich die Partikeln in Richtung Küvettenboden, wobei die Sinkgeschwindigkeit über Nahinfrarotlicht (NIR) feststellbar ist. Die von einer Lichtquelle ausgesendete NIR-Strahlung passiert dazu die Küvette und trifft nachfolgend auf einen Detektor. Die in diesem Zusammenhang erfassten zeit- und ortsaufgelösten Transmissionsprofile dienen einerseits

zur Bestimmung der Stokesschen Sinkgeschwindigkeit und andererseits zur Berechnung der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung [55]. Die der Berechnung zugrundliegenden physikalischen Grundlagen und Formeln sind den Publikationen von *Detloff et al.* [54, 55] zu entnehmen.

Filtermedium

Die Charakterisierung der eingesetzten Filtermedien kann sowohl visuell als auch porosimetrisch erfolgen. Ein *Laser-Scanning Mikroskop* (VK-X100, Keyence Deutschland GmbH, Deutschland) ermöglicht die optische Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit eines Filtertuchs. Zu diesem Zweck rasterst ein konfokaler Laserstrahl den relevanten Bereich schichtweise ab und erzeugt ein dreidimensionales Bild der vorliegenden Tiefenstruktur [56]. Die resultierenden Höhenprofile liefern Informationen zu etwaigen Partikelablagerungen sowie zum vorliegenden Verschmutzungsgrad.

Die *Kapillarflussporometrie* (CFP-1500-AEX, Porous Materials Inc., USA) ist hingegen ein Verfahren zur quantitativen Analyse eines Filtermediums. Neben dem Bubble Point ist dabei vor allem die Mean Flow Pore eine gängige Kenngröße zur Beschreibung von porösen Materialien [57]. Der Poredurchmesser d_p an ebendieser Stelle ist abhängig von der Oberflächenspannung γ , der vorherrschenden Druckdifferenz Δp und dem Benetzungswinkel θ . Es gilt die Young-Laplace Gleichung [58]

$$d_p = \frac{4 \gamma \cos\theta}{\Delta p}. \quad (3.16)$$

Ausgangspunkt zur experimentellen Ermittlung der Mean Flow Pore ist ein mit einer benetzenden Flüssigkeit (Polydimethylsiloxan, Wacker Chemie AG, Deutschland) gesättigtes Filtertuch. Durch eine Erhöhung des anliegenden Überdrucks entleeren sich die Poren nach Überschreiten des Bubble Points sukzessive, was mit einem Anstieg des Gasdurchsatzes einhergeht und in Abbildung 3.9 durch die „Wet Curve“ dargestellt ist. Sobald alle Poren des Mediums frei von Flüssigkeit sind, ist ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Gasdurchsatz erkennbar („Dry Curve“). Die Mean Flow Pore ist definitionsgemäß der Schnittpunkt der Winkelhalbierenden der „Half Dry Curve“ und der „Wet Curve“ [58, 59].

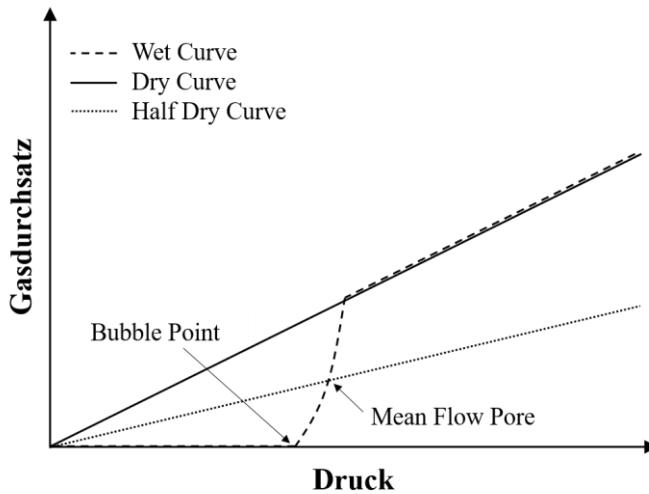


Abbildung 3.9: Gasdurchsatz in Abhängigkeit des angelegten Drucks. Abbildung nach [59].

Filtrierbarkeit der Kristallsuspensionen

Wichtige Maßzahlen zur Bewertung von Filtrationsvorgängen sind der Filterkuchen- und der Filtermittelwiderstand. Die Größen lassen sich experimentell durch Versuche an einer Labordrucknutsche nach der *VDI-Richtlinie 2762* [19] erfassen. Die dazugehörigen theoretischen Grundlagen sowie der grundsätzliche apparative Aufbau sind Kapitel 2.2 zu entnehmen.

Basis für alle Untersuchungen sind jeweils mindestens 50 ml Kristallsuspension. Zur Aufnahme des zeitlich anfallenden Filtratstroms dient eine über ein übergeordnetes Prozessleitsystem ansteuerbare Präzisionswaage (BCE6202i, Sartorius AG, Deutschland). Die Auswertung erfolgt durch eine grafische Auftragung des Verhältnisses von Zeit zu Volumen über das Volumen. Die dabei resultierende Gerade weist eine Steigung a und einen Ordinatenabschnitt b auf. In Abhängigkeit der Filterfläche A , der Druckdifferenz Δp und der Filtratviskosität η_{Sac} ergibt sich der Filtermittelwiderstand R_m zu

$$R_m = b \frac{A \Delta p}{\eta_{Sac}} \quad (3.17)$$

Für den vom partikulären Haufwerk ausgeübten Widerstand r_c gilt der Zusammenhang

$$r_c = a \frac{2 A^2 \Delta p}{K \eta_{Sac}}, \quad (3.18)$$

wobei K die Kuchenkonkentrationszahl ist und eine Maßzahl für das Verhältnis von Kuchen- zu Filtratvolumen darstellt.

Waschkurve

Das primäre Ziel der Kuchenwaschung besteht darin, den Kristallisierungsvorgang kontrolliert zu stoppen. Dies erfordert die Entfernung der in den Poren des Filterkuchens befindlichen Saccharoselösung, weswegen eine Verdrängungswäsche mit Ethanol (Carl Roth GmbH, Deutschland) stattfindet.

Die Saccharosekonzentration c im Filtrat m_F lässt sich durch ein Verdampfen der flüssigen Bestandteile und einer nachfolgenden Wägung der dabei auskristallisierten Feststoffmasse m_C über Gleichung 3.19 berechnen.

$$c = \frac{m_C}{m_F - m_C} \quad (3.19)$$

Das Porenvolumen V_P ist durch eine thermische Trocknung des nach Beendigung des Waschvorgangs auf dem Filtermedium zurückbleibenden Haufwerks bestimmbar.

$$V_P = \frac{m_{ges} - m_D}{\rho_{Eth}} \quad (3.20)$$

Vereinfachend gelten für die Ermittlung der Waschkurve folgende Annahmen:

- (1) Die Poren des Haufwerks sind sowohl vor als auch nach dem Vorgang vollständig mit Flüssigkeit gefüllt.
- (2) In den Poren des Filterkuchens befindet sich final ausschließlich Ethanol.
- (3) Das Hohlraumvolumen bleibt während des Waschvorgangs konstant.
- (4) Die Löslichkeit von Saccharose in Ethanol beträgt null.

Entfeuchtungskinetik

Zur Ermittlung der Entfeuchtungskinetik dienen gravimetrische Messungen. In diesem Zusammenhang wird die Masse des Haufwerks unmittelbar nach dem Ende der mechanischen Untersättigung oder dem thermischen Trocknungsschritt mittels einer Präzisionswaage (BCE653i, Sartorius AG, Deutschland) ermittelt. Im Anschluss daran findet eine vollständige Entfernung der Restflüssigkeit in einem Laborofen und eine erneute Detektion des Gewichts statt. Die Berechnung der Rest- und der Gutsfeuchte beruht dann auf den Gleichungen 2.22 und 3.5.

3.5 Umsetzung und Charakterisierung des Anlagenkonzepts im Labormaßstab²

Im folgenden Kapitel liegt der Fokus auf der Entwicklung sowie der Inbetriebnahme und der Charakterisierung des Apparatekonzepts im Labormaßstab. Hierzu erfolgt zunächst eine detaillierte Beschreibung der apparativen Umsetzung. Der dazugehörige Abschnitt umfasst nicht nur die Vorstellung der relevanten Bauteile der Anlage, sondern beinhaltet auch die der Konstruktion zugrundeliegenden Auslegungsexperimente. Weiterhin enthält das Kapitel experimentelle Versuchsdaten für die einzelnen Unit-Operations und den Gesamtprozess. Diese basieren allesamt auf dem Stoffsystem Saccharose und dienen zum grundsätzlichen Nachweis der Anlagenfunktionalität.

3.5.1 Apparative Umsetzung

Als Grundgerüst der Laboranlage fungiert der in Abbildung 3.10 dargestellte Rahmen aus miteinander verschraubten Aluminium-Konstruktionsprofilen (item Industrietechnik GmbH, Deutschland). Die sich dadurch ergebenden Abmaße des Bandkristallisators betragen 1340 mm x 350 mm x 510 mm (L x B x H).

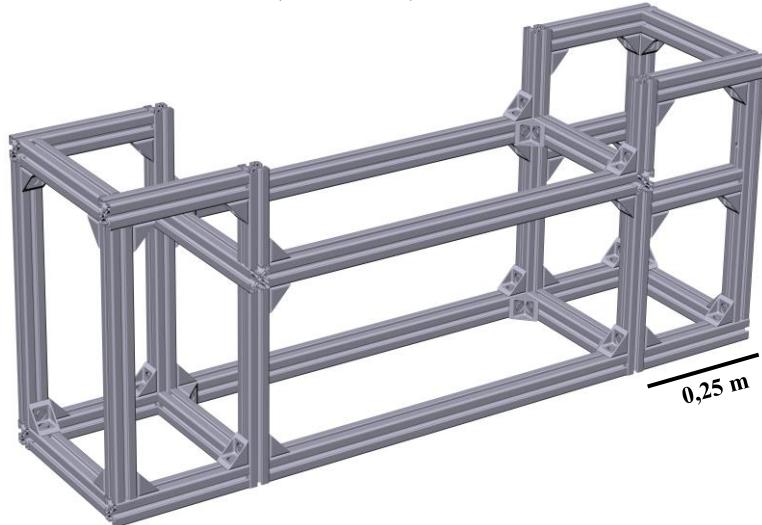


Abbildung 3.10: CAD-Ansicht des Grundgerüsts der Laboranlage. Die Abmaße des Bandkristallisators betragen 1340 mm x 350 mm x 510 mm (L x B x H).

Um auf Basis des Rahmens eine funktionsfähige Apparatur zu erhalten, bedarf es der Integration diverser Komponenten. Selbige sind der nachstehenden Aufzählung zu entnehmen und in Abbildung 3.11 entsprechend gekennzeichnet.

² Teile dieses Kapitels sind in Dobler et al. (2021) [7] veröffentlicht.

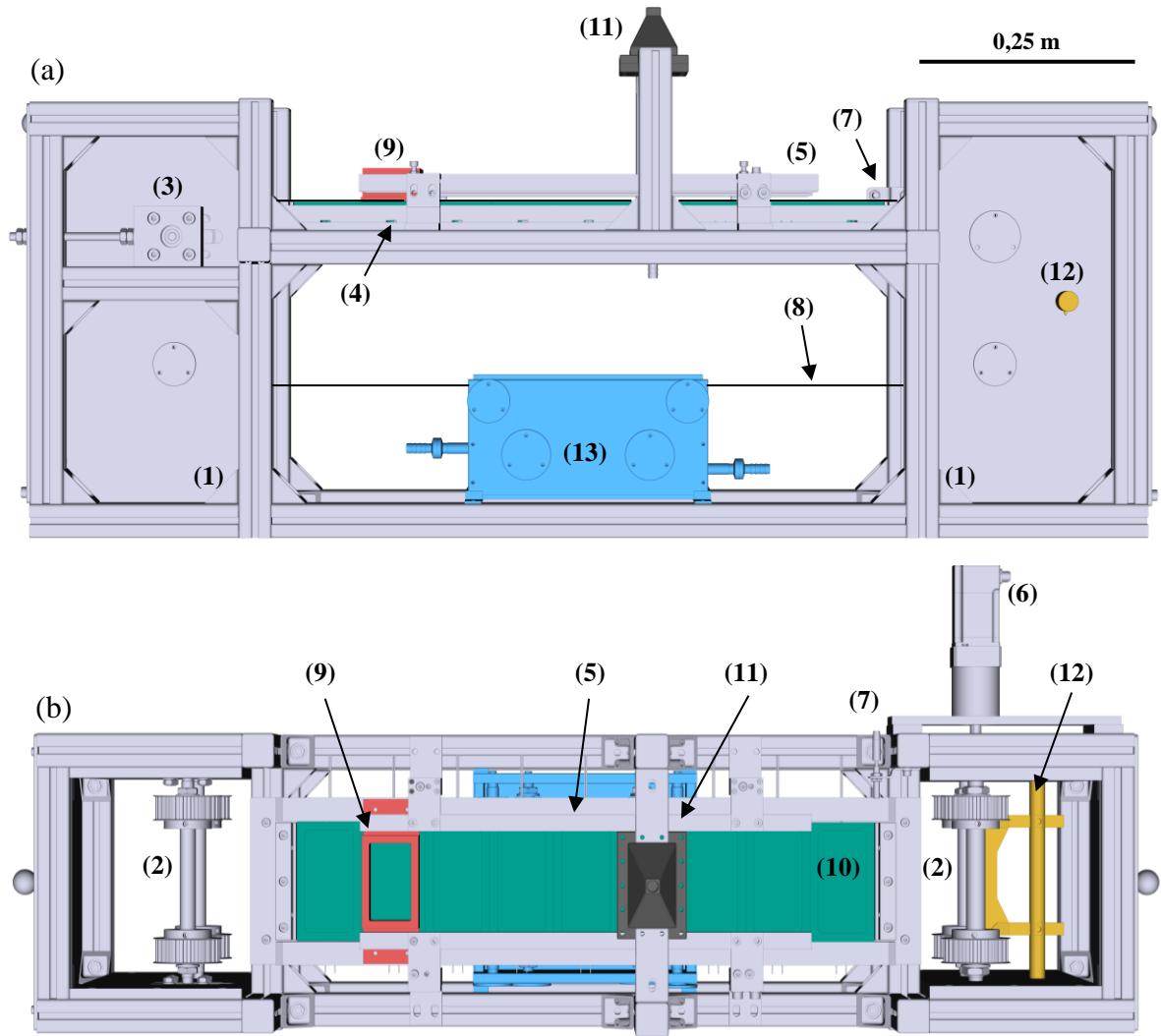


Abbildung 3.11: Apparative Umsetzung des Anlagenkonzepts. (a) Seitenansicht und (b) Draufsicht.

- (1) Seitenplatte mit Bohrungen
- (2) Welle mit Zahnriemenrad
- (3) Spannvorrichtung
- (4) Bodenplatte für Funktionseinheiten
- (5) Andrückelement
- (6) Elektromotor
- (7) Induktiver Sensor
- (8) Filtermedium
- (9) Behälter
- (10) Funktionseinheit
- (11) Wascheinheit
- (12) Welle mit Abnahmeschaber
- (13) Waschwanne

Aufgrund ihrer Relevanz enthält der folgende Abschnitt eine tiefergehende Beschreibung der Komponenten (8) - (13).

3.5.1.1 Filtermedium

Beim eingesetzten Filtermedium handelt es sich um ein monofiliges Gewebe mit einer Maschenweite von 22 µm (SEFAR TETEX® MONO 07-76-SK 022, Sefar AG, Schweiz). Um ein Austreten der aufgegebenen Flüssigkeit durch Kapillareffekte innerhalb des Filtertuchs zu unterbinden, ist sowohl auf die Ober- als auch auf die Unterseite des Filtermediums eine Schicht Flüssiggummi aufgetragen (mibenco GmbH, Deutschland). Die Kontur dieser Schicht entspricht dabei der Form des aufgesetzten Behälters.

Zur Bewegung des Filterbands dienen an den beiden Außenseiten des Tuchs befestigte Kunststoffriemen, deren Zähne durch Metallmitnehmer (IGAR GmbH & Co. KG, Deutschland) ersetzt sind. Der Antrieb der Riemen erfolgt über einen Elektromotor (Nanotec Electronic GmbH & Co. KG, Deutschland).

3.5.1.2 Behälter

Die Kristallbildung und anschließende -abtrennung findet in auf das Filtermedium aufgesetzten, rechteckigen Verfahrensräumen statt. Diese weisen an ihren Stirnseiten jeweils einen Winkel mit zu den Metallmitnehmern des Zahnriemens passenden Bohrungen auf und durchlaufen die Prozesskette dadurch synchron mit dem Filterband. Um ein unkontrolliertes Auslaufen der kontinuierlichen Phase während der Kristallisation und der Fest-Flüssig Trennung zu vermeiden, ist die Unterseite des Bauteils mit einer 3D-gedruckten Flachdichtung versehen. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt.

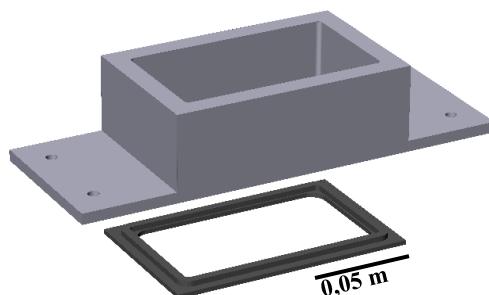


Abbildung 3.12: CAD-Ansicht des auf das Filtermedium aufgesetzten Behälters.

3.5.1.3 Funktionseinheit

Im Gegensatz zu einem konventionellen Bandfilter sind bei der Laboranlage keine Vakuum-schalen, sondern Funktionseinheiten unterhalb des Filtermediums lokalisiert. Die Basis jeder

Einheit ist ein 142 mm x 80 mm x 25 mm (L x B x H) großer, schlecht wärmeleitfähiger Polyethylen-Rahmen (1). In das Innere des Rahmens sind je nach Ausführung und Einsatzgebiet unterschiedliche Bauteile eingefasst.

Die im Bereich der Kristallisation und Trocknung eingesetzten Temperiereinheiten beinhalten eine Silikon-Heizmatte (RS Components GmbH, Deutschland) (2), einen Übertemperatursensor (3), eine mit Kühlkanälen versehene Aluminiumplatte (4) und ein dünnes Edelstahlblech (5). Zur Realisierung des Fest-Flüssig Trennschritts dienen Filtrationseinheiten. Diese bestehen aus einer in den Kunststoffrahmen eingebrachten Aluminiumwanne (6), einer 3D-gedruckten Flachdichtung (7) sowie einer Lochplatte aus Edelstahl (8). Der grundätzliche Aufbau beider Ausführungen ist in Abbildung 3.13 illustriert.

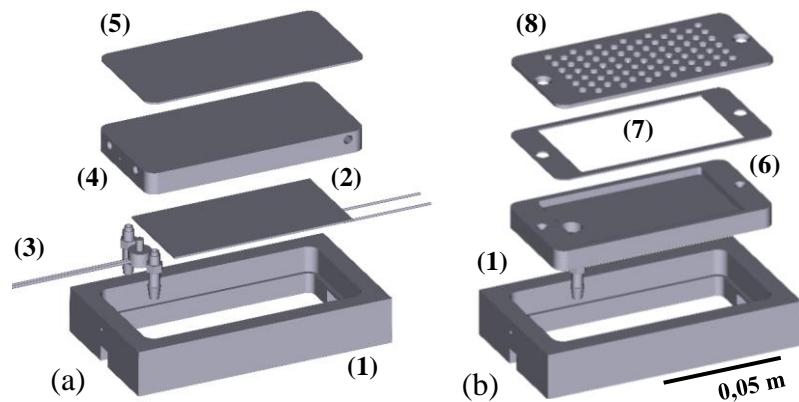


Abbildung 3.13: CAD-Ansicht der Temperier- (a) und der Filtrationseinheit (b). Die Basis beider Baugruppen ist ein Kunststoffrahmen (1), in welchen je nach Ausführung entweder eine Heizmatte (2), ein Übertemperatursensor (3), eine Aluminiumplatte (4) und ein Edelstahlblech (5) oder eine Aluminiumwanne (6), eine Flachdichtung (7) und eine Lochplatte (8) eingefasst sind.

Aufgrund der identischen Außenabmaße ist eine beliebige Anordnung der Funktionseinheiten auf dem Filter möglich. Dies sorgt für eine hohe Anlagenflexibilität, da es einerseits eine einfache Anpassung an sich ändernde Kundenspezifikationen und anderseits einen schnellen Produktwechsel erlaubt.

3.5.1.4 Wascheinheit

Zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem Haufwerk ist eine 3D-gedruckte Vorrichtung zur Filterkuchenwäsche in der Fest-Flüssig Trennzone integriert. Die Baugruppe ist in Abbildung 3.14 zu sehen und besteht aus einem universell einsetzbaren Oberteil, einer Flachdichtung und einem an den Waschmittelvolumenstrom angepassten Unterteil. Auf der Auslassseite des Unterteils befinden sich Kanäle, deren Wandungen konisch zusammenlaufen und somit ein unkontrolliertes Zusammenfließen der Waschflüssigkeit verhindern.

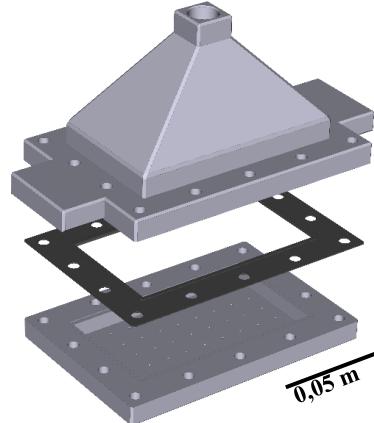


Abbildung 3.14: CAD-Ansicht der Kuchenwascheinheit. Die Baugruppe ist modular aufgebaut und besteht aus einem universell einsetzbaren Oberteil, der Flachdichtung und einem individuell an den Waschmittelvolumenstrom angepassten Unterteil.

Für ein optimales Reinigungsergebnis spielen die geometrischen Eigenschaften der Kanäle (Anzahl, Anordnung, Durchmesser und Länge) und somit der resultierende Druckverlust eine entscheidende Rolle. Ein zu kleiner oder zu großer Druckverlust kann zu einem ungleichmäßigen Austritt des Fluids und damit im schlimmsten Fall zu einer unzureichenden Waschung des Filterkuchens führen.

Der im Rahmen dieser Arbeit relevante Waschmittelvolumenstrom beträgt basierend auf industriellen Erfahrungswerten 10 Liter pro Stunde, weswegen im nachfolgenden Abschnitt eine experimentelle Geometrieoptimierung für ebendiesen Betriebszustand diskutiert ist. Die wichtigsten Charakteristika zu den diesbezüglich untersuchten Bauformen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Charakteristische Merkmale der untersuchten Unterteile.

Austrittsöffnung	Bauform 1	Bauform 2	Bauform 3
Anzahl n	28	28	28
Anordnung	7 x 4	7 x 4	7 x 4
Länge L / mm	7,0	7,0	14,5
Durchmesser d / mm	0,2	0,35	0,35

Die Auswertung der durchgeföhrten Auslegungsversuche erfolgt gravimetrisch durch die Bestimmung der Abweichung ϵ_i zwischen der tatsächlich durch einen Einzelkanal i ausgetretenen Waschmittelmenge m_i und der bei einem ideal homogenen Austritt theoretisch anfallenden Masse \bar{m} . Es gilt:

$$\epsilon_i = \left| 1 - \frac{m_i}{\bar{m}} \right| = \left| 1 - \frac{m_i}{\frac{1}{n} \sum m_i} \right|. \quad (3.21)$$

Eine grafische Auftragung der Experimente liefert die in Abbildung 3.15 dargestellten Waschflüssigkeitsverteilungen. Rot kennzeichnet dabei signifikante Differenzen zwischen Ist- und Sollwert, während grün für marginale Diskrepanzen steht.

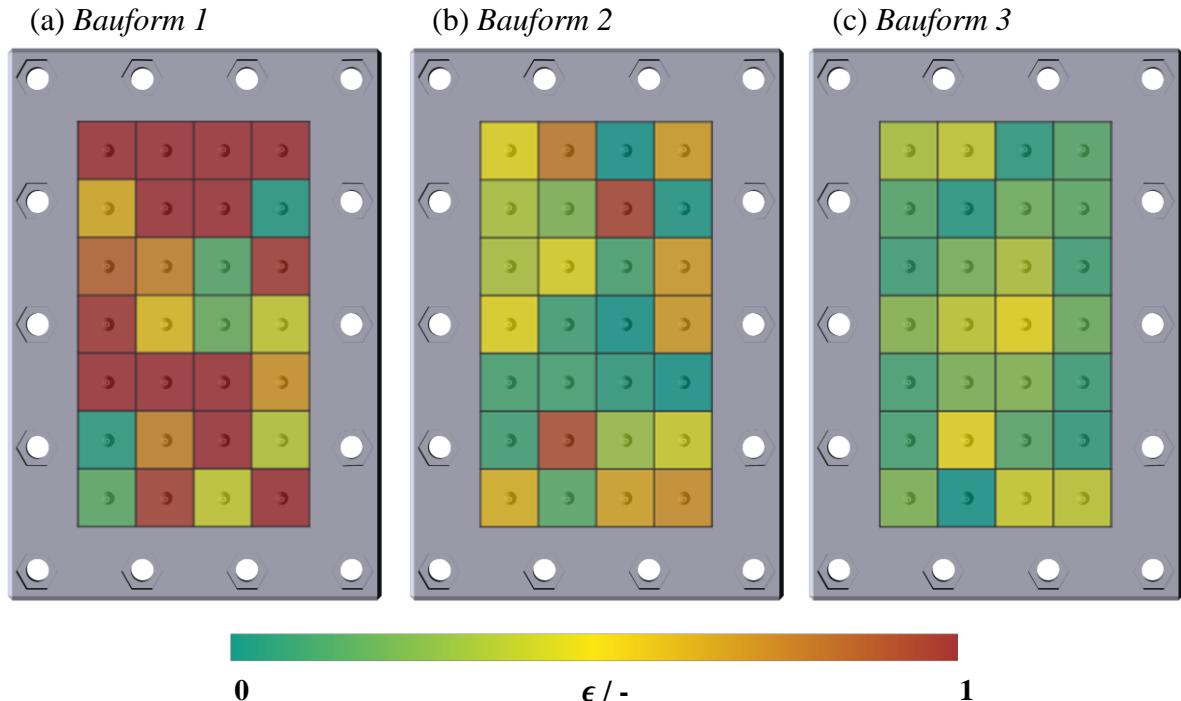


Abbildung 3.15: Ermittelte Waschflüssigkeitsverteilung bei der Verwendung der Unterteile *Bauform 1* (a), *Bauform 2* (b) und *Bauform 3* (c).

Die linke Seite des Diagramms veranschaulicht die Ergebnisse der initial betrachteten *Bauform 1*. Es ist ersichtlich, dass eine Vielzahl der Quadrate eine rötliche Färbung aufweist. Dies lässt auf einen ungleichmäßigen Austritt der Waschflüssigkeit schließen und ist durch einen zu hohen Druckverlust aufgrund des geringen Kanaldurchmessers erklärbar. Um die Homogenität zu verbessern, erfolgt in einem ersten Optimierungsschritt eine Vergrößerung der Austrittsöffnungen. Hierdurch reduziert sich der Druckverlust gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille in erster Näherung um etwa 90 %. Die Ergebnisse der mit *Bauform 2* durchgeführten Versuche sind dem mittleren Teil der Abbildung zu entnehmen. Obwohl einige Bereiche abermals orange und rötlich eingefärbt sind, ist eine deutliche Verbesserung im Vergleich zum Ausgangszustand zu erkennen. Die weiterhin auftretenden Abweichungen sind anders als zuvor nicht auf einen zu hohen, sondern vielmehr auf einen zu niedrigen Druckverlust zurückzuführen. Aus diesem Grund findet im Nachgang eine mit einem linea-

ren Druckverlustanstieg verbundene Verlängerung der Kanäle statt. Die sich dadurch einstellende Waschflüssigkeitsverteilung ist auf der rechten Seite des Diagramms zu sehen. Es fällt auf, dass nahezu alle Quadrate grün sind. Dies deutet auf einen für die Anforderungen der vorliegenden Arbeit ausreichend homogenen Austritt des Fluids hin, weswegen *Bauform 3* fortan für die Waschversuche zum Einsatz kommt.

3.5.1.5 Welle mit Abnahmeschaber

Am Ende der Bandstrecke liegt das Wertprodukt in Form eines getrockneten Haufwerks vor. Um die hergestellten und entfeuchteten Kristalle möglichst vollständig vom Filtermedium abzutragen, dient die in Abbildung 3.16 dargestellte Vorrichtung. Diese setzt sich aus einer mit den Seitenplatten des Bandkristallisators verbundenen, drehbar gelagerten Welle (1), einer Halterung (2) und einer 3D-gedruckten Abnahmelippe (3) zusammen.

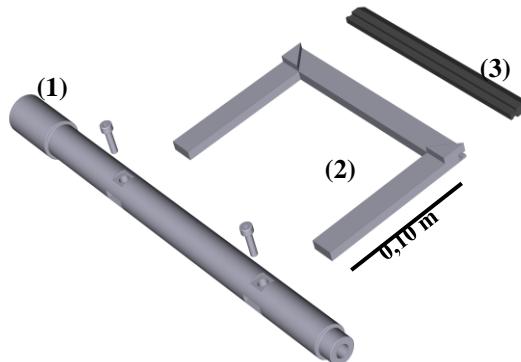


Abbildung 3.16: CAD-Ansicht des Abnahmeschabers. Die Baugruppe besteht aus einer Welle (1), einer Halterung (2) und einer Abnahmelippe (3).

Die modulare Bauweise der Baugruppe erlaubt eine Variation des Anstellwinkels sowie des Materials und der Geometrie der Abnahmelippe. Die Wahl der optimalen Kombination ist abhängig vom Stoffsysten und erfolgt an dieser Stelle exemplarisch für Saccharose. Als Beurteilungskriterium dient der Rückstand *RS*

$$RS = \frac{m_R}{m_{ges}} \cdot 100\%, \quad (3.23)$$

der die Masse der auf dem Filtermedium zurückbleibenden Partikeln m_R mit dem Feststoffgesamtgewicht m_{ges} ins Verhältnis setzt.

Im Rahmen einer ersten experimentellen Studie liegt der Fokus auf der Ermittlung des Einflusses von Lippenform und -material, weswegen der Abnahmewinkel konstant bei 30° liegt. Die untersuchten Geometrien samt dazugehöriger Shore-Härte sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Einfluss der Geometrie und des Materials der Abnahmelippe auf das Abnahmeresultat.

	Geometrie / -	Materialhärte / Shore	Rückstand / %
1		35	4,26 ± 1,89
		65	0,45 ± 0,07
		85	1,09 ± 0,59
2		35	6,36 *)
		65	1,15 ± 0,53
		85	2,51 ± 1,50
3		35	15,01 *)
		65	0,63 ± 0,15
		85	2,51 ± 1,17

*) Einfachbestimmung aufgrund von Materialversagen

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass sich unabhängig von der Ausprägung und der Materialbeschaffenheit der Lippe ein Großteil der gebildeten Kristalle (mindestens 84,99 %) vom Bandkristallisator entfernen lässt. Neben dieser Gemeinsamkeit sind jedoch auch signifikante Unterschiede zwischen den betrachteten Bauformen festzustellen. Diese äußern sich vor allem in Bezug auf die Bauteilhärte. Es fällt auf, dass ein zu weiches oder ein zu hartes Abnahmeelement das Resultat ungeachtet der Geometrie negativ beeinflusst. Hauptverantwortlich hierfür sind einerseits die hohe Verformbarkeit und andererseits die kaum vorhandene Flexibilität, die wiederum jeweils mit einer unvollständigen Kuchenabnahme einhergehen. Eine gute Mischung bietet indes ein mittelhartes Werkstoff, weswegen sich damit auch die geringsten Rückstandswerte erzielen lassen. Diese liegen je nach Geometrie zwischen 0,45 und 1,15 %, wenngleich das beste Abnahmeresultat bei Verwendung von *Geometrie 1* detektierbar ist.

Ein bisweilen nicht näher betrachteter Prozessparameter ist der Winkel zwischen Filtermedium und Lippe. Um dessen Einfluss zu bestimmen, finden im Nachgang weitere Experimente statt. Die hierbei eingesetzten Lippen bestehen aufgrund der bisherigen Erkenntnisse allesamt aus mittelhartem Material mit einer Shore-Härte von 65. In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die am Filtertuch verbleibende Kristallmasse bei spitz zulaufenden Bauteilen (*Geometrie 1 und 3*) mit steigendem Anstellwinkel tendenziell zunimmt. Anders gestaltet sich die Situation bei einer abgerundeten Ausführung (*Geometrie 2*). In diesem Fall ist ein Trend hin zu kleineren Rückständen mit größer werdenden Winkeln erkennbar. Um die auftretenden Unterschiede besser zu verstehen, lohnt sich ein Blick auf die effektiv an der Kuchenabnahme beteiligten Fläche. Selbige ist bei den *Geometrien 1 und 3* bei 30° am größten und reduziert sich bei einer Er-

höhung des Winkels sukzessive. Bei *Geometrie 2* hingegen ist ein gegenläufiger Effekt vorhanden. Das beste Abnahmevergebnis ist abermals mit *Geometrie 1* bei 30° erreichbar, weshalb diese Konfiguration fortan zum Einsatz kommt.

Tabelle 3.4: Einfluss des Abnahmewinkels auf das Abnahmeresultat.

	Geometrie / -	Abnahmewinkel / °	Rückstand / %
1		30	$0,45 \pm 0,07$
		40	$0,74 \pm 0,19$
		50	$0,84 \pm 0,20$
2		30	$1,15 \pm 0,53$
		40	$1,07 \pm 0,58$
		50	$0,97 \pm 0,27$
3		30	$0,63 \pm 0,15$
		40	$1,81 \pm 0,67$
		50	$3,83 \pm 1,19$

3.5.1.6 Waschwanne

Zur Reinigung des rücklaufenden Filtermediums ist eine Waschwanne in den Prozess integriert (siehe Abbildung 3.17). Diese ist mit einer untemperierten Waschflüssigkeit gefüllt und so konzipiert, dass das Filtertuch drei Takte in ihr verweilt. Durch die Interaktion mit der Waschflüssigkeit lösen sich in dieser Zeit die auf dem Filtermedium vorhandenen Verschmutzungen und Partikelablagerungen rückstandsfrei auf und lassen sich über einen magnetventilgesteuerten Ablauf austragen.

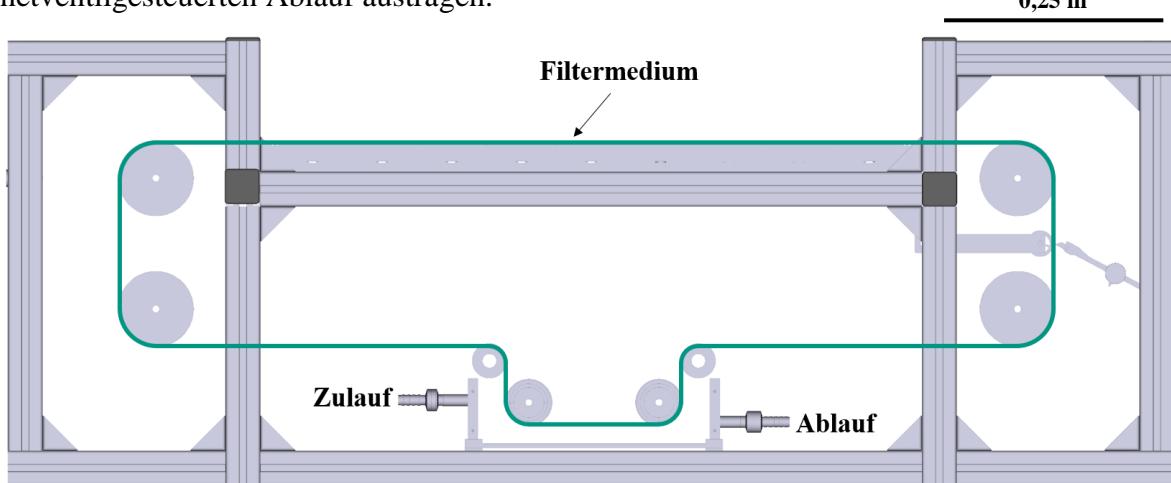


Abbildung 3.17: Seitenansicht des Bandkristallisators. Das nach der Kuchenabnahme verschmutzte Filtermedium durchläuft eine Waschwanne, wodurch sich die Ablagerungen rückstandsfrei auflösen.

Um die Funktion der Baugruppe nachzuweisen, finden Versuche mit Saccharose bei einer Taktzeit von 300 Sekunden statt. Die Auswertung erfolgt dabei sowohl optisch durch Laser-Scanning Mikroskopie als auch gravi- und porosimetrisch. Die generierten Resultate sind in Tabelle 3.5 zusammengetragen. Als Referenz dienen jeweils die Daten eines unbenutzten Filtermediums.

Tabelle 3.5: Ergebnisse des Funktionsnachweises der Waschwanne.

Zustand des Filtermediums	Laser-Scanning Mikroskopie	Relative Masse / -	Mean Flow Pore / μm
Unbenutzt		1	$39,10 \pm 4,19$
Benutzt		1,4	$7,96 \pm 0,81$
Gereinigt		1	$38,22 \pm 0,85$

Bereits beim ersten Blick auf die Mikrokopieaufnahmen sind signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Zuständen wahrzunehmen. Während beim unbenutzten und gereinigten Filtermedium keinerlei Partikelablagerungen zu erkennen sind, weist das benutzte Tuch sichtbare Rückstände von kristallinen Strukturen auf. Diese Kristalle sorgen einerseits für einen Anstieg der Masse und reduzieren andererseits die Mean Flow Pore des Filtermediums auf etwa 20 % des ursprünglichen Wertes. Ganz anders ist die Lage nach der Durchführung eines Reinigungsvorgangs: Sowohl das Gewicht, als auch die Porengröße liegen im Bereich der Referenzprobe, was wiederum die grundsätzliche Eignung der in den Prozess integrierten Waschwanne demonstriert.

3.5.2 Experimentelle Charakterisierung der Laboranlage

Im Anschluss an die Auslegung und apparative Umsetzung des Apparatekonzepts erfolgt die experimentelle Charakterisierung des Bandkristallisators. Das primäre Ziel ist es dabei, die Funktionalität der integrierten Anlage nachzuweisen.

3.5.2.1 Kristallisation

In einem ersten Verfahrensschritt gilt es zunächst die Wertpartikeln herzustellen. Ausgangspunkt hierfür ist eine gesättigte, angeimpfte Kristalllösung. Durch eine Reduktion der Lösungstemperatur kommt es zu einer Übersättigung im System, wobei deren Abbau mit dem Anwachsen von kristallinen Strukturen einhergeht. Die Eigenschaften der entstehenden Kristalle hängen von den gewählten Prozessparametern ab und lassen sich u. a. durch die Temperaturlösung während der Abkühlung, die Kristallisierungszeit und die Masse der zugegebenen Impfkristalle beeinflussen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus vorrangig auf den größenspezifischen Charakteristika, sodass die Beurteilung und Bewertung ausschließlich anhand der Partikelgrößenverteilung erfolgt. Weitere Qualitätsmerkmale, wie beispielsweise Ausbeute, finden an dieser Stelle keine weitere Beachtung und sind in zukünftigen Forschungsarbeiten zu thematisieren.

Einfluss der Temperaturlösung

Da die Temperaturlösung den Übersättigungsgrad und somit auch die Eigenschaften der Kristalle maßgeblich beeinflusst, ist in einem ersten Schritt nachzuweisen, dass das entwickelte Anlagenkonzept die Realisierung von unterschiedlichen Abkühlprofilen (hier: progressiv, linear und degressiv) ermöglicht.

Diesbezüglich finden Versuche mit einer gesättigten Saccharoselösung statt. Die initiale Temperatur beträgt dabei jeweils 60 °C und wird binnen 1800 Sekunden auf 20 °C abgesenkt. Zur Kühlung dienen sechs nacheinander geschaltete, unter dem Filtermedium lokalisierte, Temperiereinheiten. In Tabelle 3.6 sind die in den einzelnen Bereichen vorherrschenden Segmenttemperaturen zusammengefasst. Die sich dadurch theoretisch ergebenden Abkühlverläufe sind auf der linken Seite von Abbildung 3.18 zu finden.

Tabelle 3.6: Segmenttemperaturen zur Realisierung unterschiedlicher Abkühlprofile.

Temperaturprofil	Segmenttemperatur / °C					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Progressiv	60	59,8	58,3	55,2	46,1	20
Linear	60	52	44	36	28	20
degressiv	60	31	22,8	20,8	20,2	20

Zur Bestimmung der tatsächlichen Lösungstemperatur kommt ein Infrarotthermometer (5020-0385 Scan Temp 385, Dostmann electronic GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Die damit gemessenen Werte sind der rechten Seite von Abbildung 3.18 zu entnehmen.

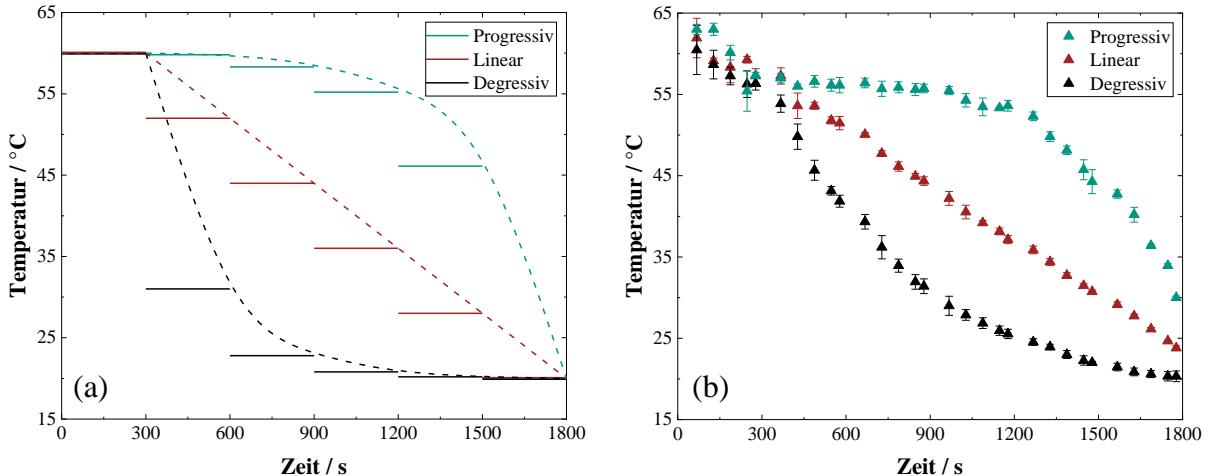


Abbildung 3.18: (a) Segmenttemperatur (durchgezogen) und sich daraus ergebende, theoretische Temperaturprofile (gestrichelt). (b) Tatsächlicher Verlauf der Lösungstemperatur. Während bei niedrigen bis mittleren Abkühlungsraten keine Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Werten auftreten, verursacht die hohe Viskosität der Saccharoselösung bei großen Abkühlungsraten starke Differenzen.

Es ist zu erkennen, dass sich das Abkühlprofil einer Lösung grundsätzlich durch die Temperiereinheiten steuern lässt. Eine besonders gute Übereinstimmung von Soll- und Istwerten ist dabei bei kleinen bis mittleren Kühlraten unterhalb von 8 °C pro Verweilstufe vorhanden. In diesem Fall beträgt die Disparität maximal 5 °C. Bei Temperaturunterschieden von mehr als 20 °C zwischen zwei benachbarten Funktionseinheiten treten Abweichungen von bis zu 10 °C zum angestrebten Verlauf auf. Diese Differenzen resultieren vor allem aus der hohen Lösungsviskosität und der damit einhergehenden geringen Wärmeleitung sowie der Trägheit des Systems und der vergleichsweise kurzen Verweilzeit. Trotz der Diskrepanzen ist schlussendlich festzuhalten, dass das entwickelte Anlagenkonzept eine Temperaturreduktion mit einem vorgegebenen Verlauf erlaubt.

Nachdem der Nachweis der Funktionalität der Temperiermodule erbracht ist, wird in einem nächsten Schritt untersucht, inwieweit die Temperaturführung die Größeneigenschaften der Kristalle beeinflusst. Die mittels Photozentrifuge ermittelten Daten sind in Abbildung 3.19 dargestellt. Neben den jeweiligen Verteilungskurven für die unterschiedlichen Abkühlverläufe enthält das Diagramm auch Informationen über die eingesetzten Impfkristalle.

Es zeigt sich, dass die Impfkristalle deutlich kleiner sind, als die mittels Temperaturreduktion hergestellten Partikeln. Hieraus lässt sich ableiten, dass während des Abkühlprozesses ein Anwachsen der Impfkristalle stattfindet. Darüber hinaus ist der Abbildung zu entnehmen, dass die Temperaturführung die Größeneigenschaften der Kristalle beeinflusst. Während sich durch eine degressive Abkühlung eher kleine Partikeln ($x_{50.3} = 26,2 \pm 1,0 \mu\text{m}$) herstellen

lassen, resultieren bei einer progressiven Temperaturabsenkung Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von $35,7 \pm 3,0 \mu\text{m}$. Bei einer linearen Temperaturlföhrung entstehen Kristalle, deren mittlere Größe mit $31,0 \pm 1,3 \mu\text{m}$ dazwischen liegt. Die Unterschiede sind dabei durch die Übersättigungsgrade im System erklärbar: Beim progressiven Abkühlvorgang ist die Lösung zu Beginn des Kristallisierungsvorgangs nur schwach übersättigt, weswegen primär Kristallwachstum stattfindet. Die Wachstumsrate ist temperaturbedingt vergleichsweise hoch. Im Gegensatz dazu ist das System bei einer degressiven Temperaturreduktion anfangs stark übersättigt und neigt zumindest teilweise zur Keimbildung statt zu einem Anwachsen von bereits vorhandenen Partikeln. Eine Verlagerung hin zu einem verstärkten Wachstum erfolgt erst mit fortschreitender Prozessdauer.

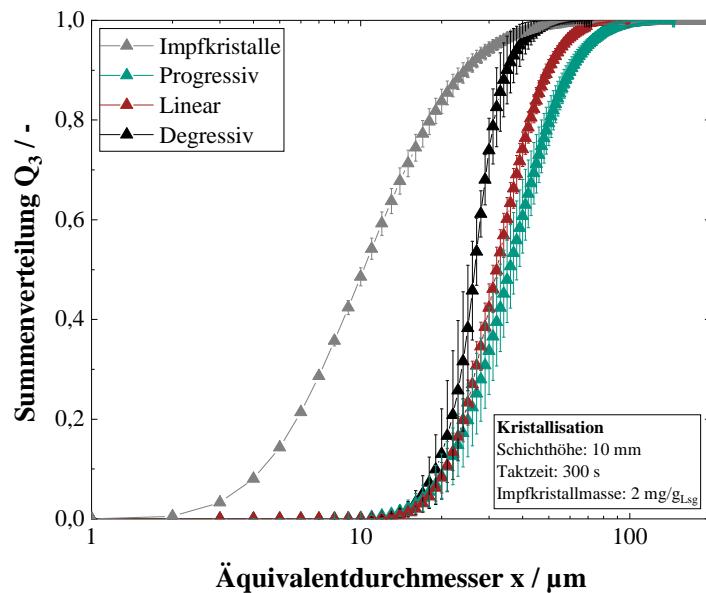


Abbildung 3.19: Einfluss der Temperaturlföhrung auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Es fällt auf, dass die Abkühlkurven sowohl die Größe als auch die Verteilungsbreite beeinflussen.

Zusätzlich zur mittleren Partikelgröße beeinflusst die Abkühlung auch die Verteilungsbreite. Der größte Wert tritt bei einer progressiven Abkühlung auf. In diesem Fall beträgt der Span $1,1 \pm 0,1$. Im Gegensatz dazu ergeben sich bei einer degressiven und einer linearen Temperaturlföhrung Verteilungsbreiten von $0,6 \pm 0,2$ bzw. $0,9 \pm 0,1$. Um dieses Verhalten zu verstehen, lohnt sich abermals ein Blick auf die Prozessführung. Bei einer progressiven Temperaturreduktion findet initial vorrangig Kristallwachstum statt. Die diesbezüglich verfügbare Impfkristalloberfläche ist limitiert, was wiederum zu großen Einzelpartikeln führt. Durch den schlagartigen Anstieg des Übersättigungsgrads bilden sich ab einer Prozesszeit von 1200 Sekunden jedoch auch neue Keime, die schlussendlich in Kombination mit den angewachsenen Kristallen für eine breite Verteilung sorgen. Anders gestaltet sich die Lage bei einer degressiven Abkühlung: Hier kann es durch die hohe Übersättigung be-

reits zu Beginn des Kristallisationsvorgangs zur Nukleation kommen. Die dabei resultierenden Keime vergrößern die wachstumsfähige Oberfläche, weswegen die Wachstums geschwindigkeit der einzelnen Kristalle vergleichsweise gering ausfällt.

Einfluss der Taktzeit

Die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle hängen nicht nur vom Temperaturprofil, sondern auch von der Segmentverweilzeit ab. Aus diesem Grund widmet sich der nachfolgende Absatz der experimentellen Untersuchung ebendieses Prozessparameters. Unabhängig von der gewählten Verweilzeit erfolgt die Temperaturreduktion – aufgrund der besten Übereinstimmung von theoretischem und tatsächlichem Verlauf – jeweils linear. Die in den einzelnen Zonen vorherrschenden Temperaturen sind identisch zu den in Tabelle 3.6 aufgelisteten Werten. Abbildung 3.20 (a) veranschaulicht die sich für verschiedene Taktzeiten idealerweise ergebenden Abkühlprofile. Darüber hinaus beinhaltet das Diagramm die bei den durchgeführten Experimenten ermittelten Kristallgrößenverteilungen (b).

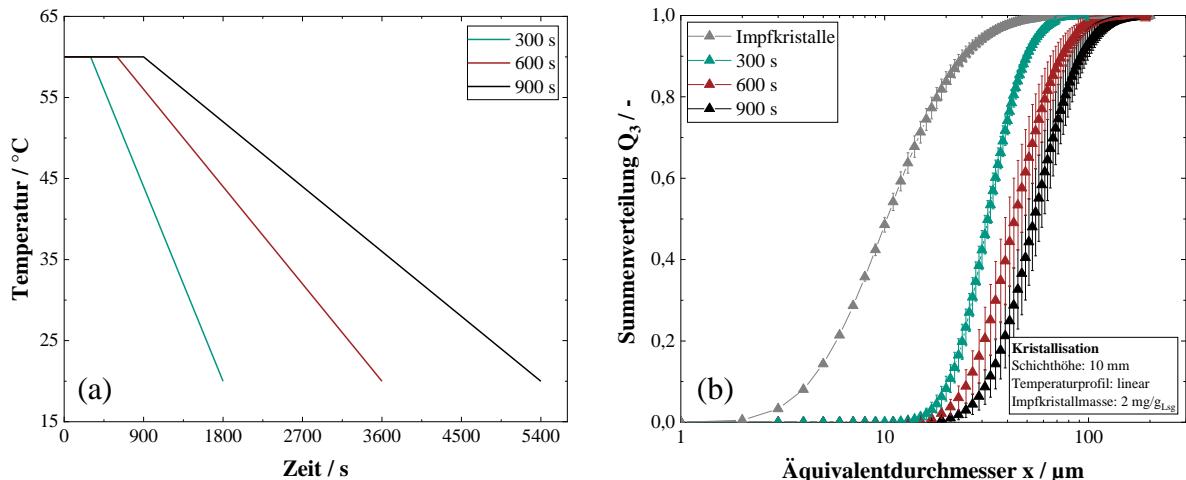


Abbildung 3.20: (a) Theoretischer Abkühlverlauf in Abhängigkeit der Taktzeit. (b) Einfluss der Verweilzeit auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Es ist zu erkennen, dass sich die Verteilungskurven mit steigender Prozesszeit zu größeren Werten hin verschieben.

Analog zu den vorherigen Versuchen ist festzustellen, dass sich die Verteilungskurven nachfolgend des Kristallisationsvorgangs allesamt rechts von derjenigen der Impfkristalle befinden, was für ein erfolgreiches Anwachsen derselbigen spricht. Zudem ist zu erkennen, dass sich die Kristallgröße mit zunehmender Verweilzeit vergrößert. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt $31,0 \pm 1,3$ µm bei einer Taktzeit von 300 Sekunden und steigt bei einer Verdopplung des Zeitintervalls auf $43,8 \pm 4,5$ µm an. Bei einer weiteren Erhöhung der Segmentverweilzeit weisen die resultierenden Partikeln eine mittlere Größe von $54,5 \pm 5,6$ µm auf. Die Verschiebung hin zu größeren Kristallen mit zunehmender Kristallisationszeit ist auf

das verlängerte Zeitintervall zum Abbau der Übersättigung im System und den damit einhergehenden ausgedehnteren Wachstums- und Reifezeiten zurückzuführen.

Anders als bei den Experimenten mit variierender Kühlrate ist der Einfluss der Verweilzeit in Bezug auf die sich einstellende Verteilungsbreite nur marginal ausgeprägt. Die Werte für den Span bewegen sich allesamt in einem ähnlichen Bereich von etwa $1,0 \pm 0,1$. Eine mögliche Erklärung hierfür liefern die niedrigen Übersättigungs- und Abkühlraten. Letztere betragen zwischen 0,007 und 0,022 °C pro Sekunde, weswegen sich die Übersättigung unabhängig von der Verweilzeit vorrangig durch Wachstum der bereits vorhandenen Partikeln und nicht durch Nukleation abbaut.

Einfluss der Impfkristallmasse

Eine elementare Rolle bei Kristallisierungsvorgängen spielen Impfkristalle [60]. Diese, sich initial in der gesättigten Ausgangslösung befindlichen, Partikeln ermöglichen ein kontrolliertes Anwachsen und sorgen somit für eine präzise Steuerung des Prozesses sowie reproduzierbare Bedingungen. Inwieweit die Impfkristallmasse die Größeneigenschaften der hergestellten Partikeln beeinflusst, ist in Abbildung 3.21 dargestellt.

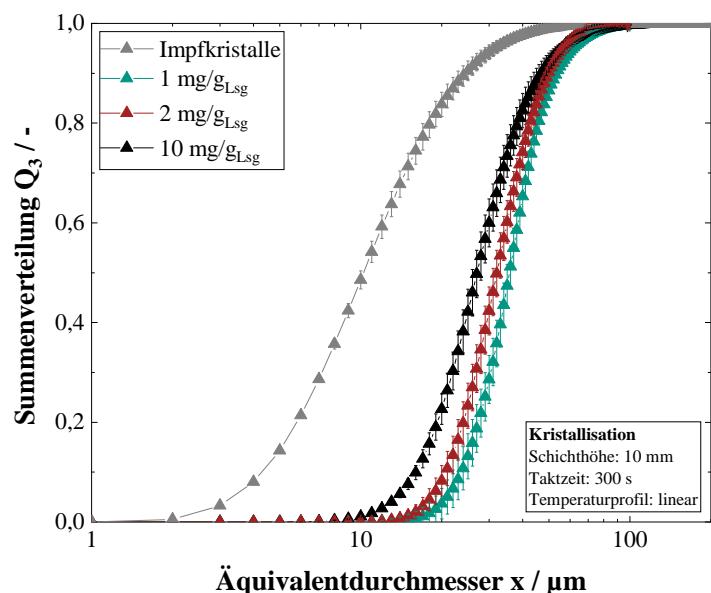


Abbildung 3.21: Einfluss der Impfkristallmasse auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Es ist zu erkennen, dass sich die mittleren Partikeldurchmesser mit steigender Impfkristallmasse zu kleineren Werten hin verschieben und die Verteilungsbreite zunimmt.

Bei der Betrachtung des Diagramms fällt als erstes auf, dass die Verteilungskurven im Anschluss an den Abkühlprozess jeweils größere Werte aufweisen, als vor dem Versuchsstart. Dies deutet darauf hin, dass unabhängig von der zugegebenen Seedmasse ein Anwachsen der Kristalle stattfindet.

Zudem ist ersichtlich, dass sich die Partikelgröße mit steigender Impfkristallkonzentration bei einer simultanen Zunahme der Verteilungsbreite verkleinert. Bei der Zugabe von 1 mg/g_{Lösung} beträgt der mittlere Partikeldurchmesser $36,6 \pm 5,4 \mu\text{m}$. Eine Erhöhung der Kristallmasse auf 2 bzw. 10 mg/g_{Lösung} reduziert den Wert auf $31,1 \pm 1,3 \mu\text{m}$ bzw. $26,7 \pm 2,6 \mu\text{m}$. Gleichzeitig nimmt der Span von $0,8 \pm 0,2$ bei der kleinsten Impfkristallkonzentration auf $0,9 \pm 0,1$ bzw. $1,2 \pm 0,3$ zu. Begründen lässt sich dieses Verhalten durch die zum Wachstum zur Verfügung stehende Oberfläche. Für eine geringe Impfkristallmasse ist selbige nur eingeschränkt verfügbar, was wiederum mit einer vergleichsweise hohen Wachstumsrate der wenigen Partikeln einhergeht. Anders gestaltet sich die Lage bei einer Erhöhung der Konzentration. In diesem Fall ist die initial vorhandene Oberfläche relativ groß. Die Übersättigung im System baut sich daher an einer Vielzahl von Partikeln ab, weswegen die Wachstumsgeschwindigkeit der Einzelkristalle und somit auch deren mittlere Größe geringer ausfällt. In Bezug auf die variierenden Verteilungsbreiten ist vor allem der Feingutanteil ausschlaggebend. Dieser ist bei hohen Impfkristallkonzentrationen aufgrund der kleineren Wachstumsrate stärker ausgeprägt.

Zusammenfassend demonstrieren die Kristallisierungsversuche, dass sich das integrierte Anlagenkonzept zur Herstellung von Partikeln mit definierten Eigenschaften eignet. Wesentliche Einflussgrößen sind dabei das Abkühlprofil, die Verweilzeit sowie die Masse der zugegebenen Impfkristalle. Die durchgeföhrten Experimente zeigen, dass die Verweilzeit vorrangig Auswirkungen auf die Partikelgröße hat, während die Temperaturlödung und die Masse der initial vorgelegten Impfkristalle zusätzlich auch die Verteilungsbreite beeinflussen.

Zusätzlich zu den praktischen Betrachtungen erlaubt die Populationsbilanz

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial G \cdot N}{\partial x} + B - D \quad (3.24)$$

auch eine theoretische Beschreibung des Kristallisierungsorgangs, da sie die Partikelgröße x mit der prozessabhängigen Wachstumsrate G sowie der Nukleations- und Auflösungswahrscheinlichkeit B bzw. D verknüpft [61].

Unter der Voraussetzung, dass die Übersättigung hinreichend klein ist und dass keinerlei Zerfall stattfindet (Annahme: trifft auf alle Versuchsdaten im Unterkapitel „Einfluss der Taktzeit“ zu) sind B und D vernachlässigbar. Es gilt:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\frac{\partial(G \cdot N)}{\partial x} \quad (3.25)$$

Ein bewährtes Werkzeug zur Lösung dieses mathematischen Problems ist die sog. charakteristische Methode. Für die Kristallgröße x ergibt sich dabei der Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} = G(x, t), \quad (3.26)$$

der bei einer konstanten Wachstumsrate G final die Berechnungsformel

$$x(t) = x_0 + G \cdot t \quad (3.27)$$

liefert. Die Anwendung dieser Beziehung auf die bei unterschiedlichen Taktzeiten experimentell ermittelten Daten (siehe Abbildung 3.20) führt schlussendlich zu der in Abbildung 3.22 dargestellten Abhängigkeit.

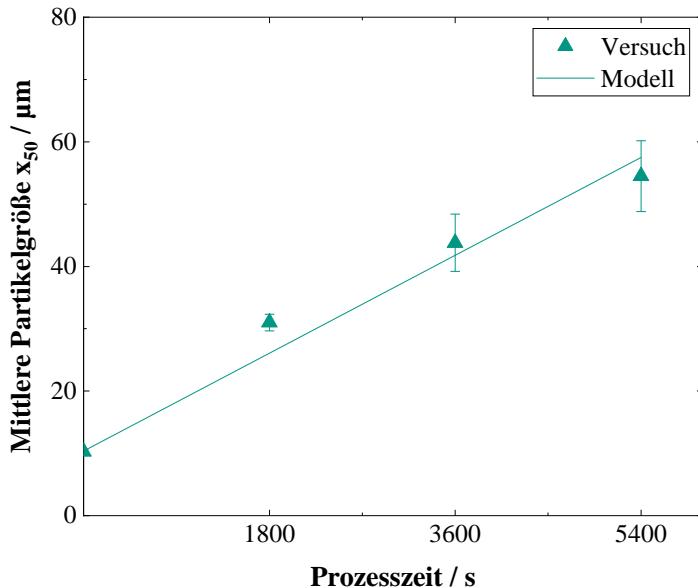


Abbildung 3.22: Verlauf der mittleren Kristallgröße bei unterschiedlichen Taktzeiten. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,993$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich die vereinfachte Populationsbilanz in erster Näherung zur Beschreibung der Kristallisation eignet.

Es zeigt sich, dass die hergeleitete Relation eine grobe Abschätzung des mittleren Partikel-durchmessers erlaubt. Wenngleich leichte Abweichungen zwischen Modell und Versuch zu erkennen sind, beträgt das Bestimmtheitsmaß 0,993. In erster Näherung ist daher davon auszugehen, dass sich die Kristallisationskinetik bei einer linearen Abkühlrate durch eine stark vereinfachte Populationsbilanz beschreiben lässt. Ob die Formel auch für andere Temperaturführungen oder Stoffsysteme Gültigkeit besitzt, ist bedarfsgerecht zu prüfen und wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher betrachtet.

3.5.2.2 Fest-Flüssig-Trennung

Im Anschluss an die Herstellung erfolgt eine mechanische Aufbereitung der Kristalle. Dieser Vorgang umfasst eine Vakuumfiltration, eine Waschung und schlussendlich eine mechanische Entfeuchtung. Der nachfolgende Abschnitt enthält alle zur Beschreibung sowie Charakterisierung der einzelnen Prozessschritte notwendigen Daten.

Filtrierbarkeit der hergestellten Kristallsuspension

Bei der Auslegung von kuchenbildenden Filteranlagen spielt der durch das Haufwerk ausgeübte Kuchenwiderstand r_C eine wichtige Rolle. In den meisten Anwendungsfällen liegt diese Kenngröße zwischen 10^{11} und 10^{16} m^2 . Nach *Anlauf* [62] handelt es sich bei Werten von 10^{11} m^2 um eine „sehr gut“ filtrierbare Suspension, wohingegen Suspensionen mit Werten von 10^{16} m^2 nur „schwer“ oder sehr langsam prozessierbar sind.

Um festzustellen, in welchen Bereich sich das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Stoffsysteem einordnen lässt, finden Versuche an einer Labordrucknutsche gemäß der *VDI 2762* [19] statt. Der dafür erforderliche, vorab durchgeführte Kristallisierungsvorgang erfolgt mit einem linearen Abkühlprofil über einen Zeitraum von 5400 Sekunden (siehe Abbildung 3.20 (a)). Der experimentell bei einer mittleren Partikelgröße von etwa $54,5 \mu\text{m}$ bestimmte Widerstandswert beträgt $1,3 \cdot 10^{11} \pm 2,07 \cdot 10^{10} \text{ m}^2$, was wiederum auf sehr gute und reproduzierbare Filtrationseigenschaften der Suspension hindeutet.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass der Kuchenwiderstand bei einer kürzeren Kristallisationsdauer und den daraus resultierenden geringeren Partikelabmessungen sehr wahrscheinlich erhöht ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass unabhängig von den gewählten Prozessbedingungen eine ausreichende Filtrierbarkeit der eingesetzten Kristallsuspension vorliegt.

Einfluss des Kristallisierungsprozesses auf das Filtermedium

Anders als in herkömmlichen Apparaten findet der Kristallisierungsvorgang auf der Oberfläche eines Filtermediums statt. Dies birgt die Gefahr des Verstopfens der Poren, was wiederum mit einer Verschlechterung des Fest-Flüssig Trennschritts einhergehen kann. Um festzustellen inwieweit dieses Phänomen ausgeprägt ist, werden die Filtermittelwiderstände eines unbenutzten und eines benutzten Filtermediums miteinander verglichen.

Grundlage der diesbezüglich an einer Labordrucknutsche durchgeführten Versuche stellt eine, mit einem linearen Temperaturprofil für 5400 Sekunden, abgekühlte Saccharoselösung dar. Die Druckdifferenz beläuft sich jeweils auf 0,8 bar. Die ermittelten charakteristischen Filterkennzahlen sind Tabelle 3.7 zu entnehmen.

Tabelle 3.7: Filtrationskennwerte bei Verwendung eines benutzten und eines unbenutzten Filtermediums.

Zustand	Filtermittelwiderstand / m ⁻¹	Gesamt-widerstand / m ⁻¹	Anteil Filtermedium
Unbenutzt	$(1,04 \pm 0,36) \cdot 10^9$	$(10,05 \pm 4,67) \cdot 10^9$	0,10
Benutzt	$(1,97 \pm 0,76) \cdot 10^9$	$(16,45 \pm 5,00) \cdot 10^9$	0,12

Es ist zu erkennen, dass sich beide Filtermittelwiderstände in einer Größenordnung von 10^9 m⁻¹ bewegen. Der Wert für ein benutztes Filtertuch ist dabei leicht erhöht, was hauptsächlich auf die durch den Kristallisationsvorgang auf der Oberfläche gebildeten, kristallinen Strukturen zurückzuführen ist.

Um diese Anlagerungen sichtbar zu machen, kommt ein konfokales Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence Deutschland GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Die damit aufgenommenen Bilder sind in Abbildung 3.23 dargestellt. Die linke Seite veranschaulicht die Oberfläche eines unbenutzten Tuchs, auf der rechten Seite ist ein benutztes Filtermedium zu sehen. Bereits auf den ersten Blick sind deutliche Unterschiede zwischen den beiden Zuständen festzustellen: Während die Poren in (a) allesamt sichtbar sind, sind große Teile der Tuchoberfläche in (b) von Kristallen bedeckt. Diese Differenzen spiegeln sich auch in den mittleren Porendurchmessern wieder, die $34,51 \pm 1,38 \mu\text{m}$ bzw. $2,26 \pm 2,10 \mu\text{m}$ betragen.

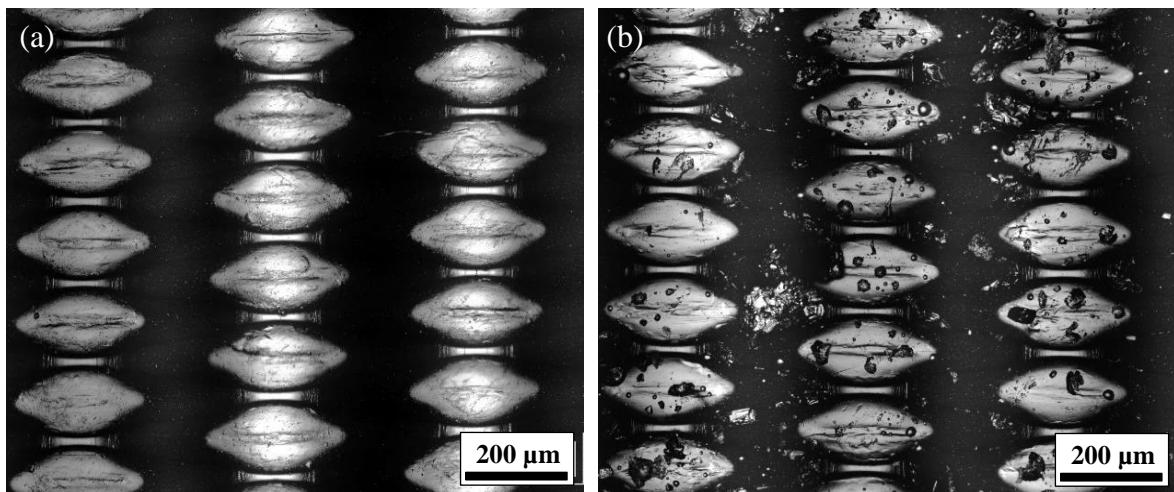


Abbildung 3.23: Oberfläche eines unbenutzten (a) und eines benutzten (b) Filtermediums. Auf der Oberfläche des benutzten Tuchs sind Kristallablagerungen zu erkennen, die den Filtermittelwiderstand marginal erhöhen.

Zur Einordnung der Resultate erfolgt abschließend ein Vergleich des Filtermittelwiderstands mit der Summe aller Widerstandsgrößen (siehe Tabelle 3.7). Hierbei zeigt sich, dass ersterer sowohl bei einem unbenutzten als auch bei einem benutzten Filtermedium nur einen Bruchteil von 10 % bzw. 12 % des Gesamtwiderstands ausmacht.

Schlussendlich lässt sich daher folgern, dass der Kristallisationsvorgang auf der Oberfläche des Filtertuchs den Widerstand des Mediums zwar erhöht, die Zunahme den Filtrationsprozess aber nur marginal beeinflusst und somit im weiteren Verlauf vernachlässigbar ist.

Kuchenwaschung

Nach der Kuchenbildung befindet sich Kristalllösung in den Hohlräumen des Filterkuchens. Um die Bildung und das Anwachsen weiterer Partikeln zu vermeiden und somit den Kristallisierungsvorgang kontrolliert zu stoppen, ist eine Substitution der Porenflüssigkeit notwendig. Diesbezüglich findet eine Durchströmungswäsche mit Ethanol bei einer Druckdifferenz von 0,8 bar statt. Abbildung 3.24 veranschaulicht die dazugehörige Waschkurve. Schwarz symbolisiert dabei den idealen und grün den realen Verlauf.

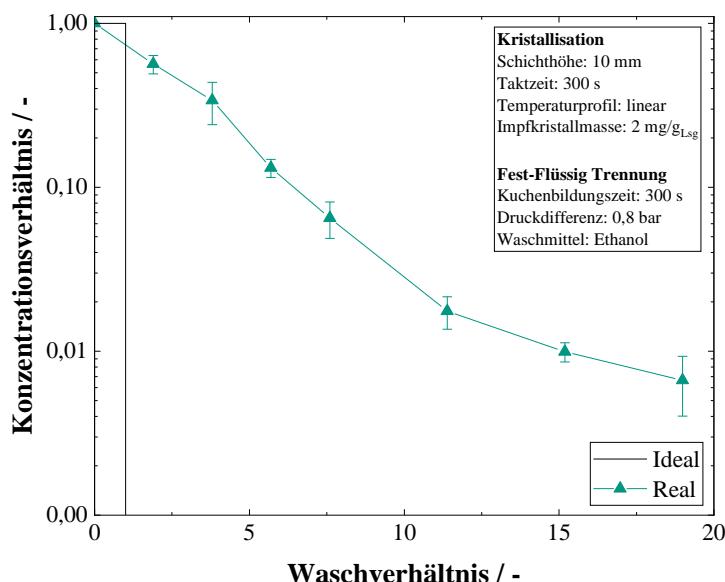


Abbildung 3.24: Einfluss des Waschverhältnisses auf die Zusammensetzung des Filtrats. Es zeigt sich, dass eine Waschung des Filterkuchens grundsätzlich möglich ist. Aufgrund der hohen Viskositätsdifferenz zwischen Mutter- und Waschlauge sind jedoch große Waschmittelvolumina notwendig, um eine Verdrängung der Saccharoselösung aus den Poren des Haufwerks sicherzustellen.

Im Falle einer idealen Waschung fällt bis zu einem Waschverhältnis von eins ausschließlich gesättigte Saccharoselösung an. Nachfolgend sind die Poren vollständig mit Waschlauge gefüllt, sodass im Fortgang keinerlei Rückstände der Mutterflüssigkeit im Filtrat vorhanden sind. In der Realität weicht das Verhalten aufgrund von Rückvermischungseffekten durch Dispersion und Diffusion bereits zu einem frühen Zeitpunkt vom Idealverlauf ab [12]. Anstatt eines scharfen Übergangs ist ein sukzessiver Rückgang der Saccharosekonzentration im Filtrat zu erkennen. Die Änderungsrate nimmt dabei kontinuierlich auf Werte unterhalb von 0,001 ab, was ab einem Waschverhältnis von 11,4 zu einem sichtbaren Abflachen der Kurve und einer allmählichen Annäherung an einen stationären Grenzwert führt.

Der detektierte Waschverlauf ist charakteristisch für eine Verdrängungswäsche, wenngleich das Abknicken nach Wilkens und Peuker [21] typischerweise schon bei deutlich geringeren Waschverhältnissen (etwa ab 1,5) auftritt. Mögliche Erklärungsansätze für die Diskrepanz zwischen den generierten Daten und der Literatur sind die großen Viskositätsunterschiede

zwischen Mutter- und Waschlauge (Saccharoselösung (20 °C): 91,4 mPas und Ethanol (20 °C): 1,19 mPas), eine inhomogene Kuchenstruktur sowie die Ausbildung einer unscharfen Waschfront, was unter dem Phänomen „Fingering“ bekannt ist [21, 63].

Trotz des überdurchschnittlich hohen Waschmittelbedarfs und des damit einhergehenden Optimierungspotentials (z. B. Verwendung eines Waschmittels mit einer höheren Viskosität als die Mutterlauge) ist basierend auf den durchgeführten Versuchen darauf zu schließen, dass sich der Kristallisationsvorgang durch eine apparativ einfach umzusetzende Verdrängungswäsche kontrolliert beenden lässt.

Neben der rein experimentellen Betrachtung lässt sich die Unit-Operation auch theoretisch beschreiben [64]. Ausgangspunkt hierfür ist das Ficksche Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{Diff} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (3.28)$$

Das Ersetzen der zeitlichen Komponente durch das Waschverhältnis W und die Wahl geeigneter Randbedingungen liefert dabei eine Exponentialgleichung der Form

$$c(W) = c^* + (1 - c^*) \psi e^{-\zeta W}. \quad (3.29)$$

Unter der Annahme, dass sich der remanente Konzentrationswert c^* auf 0,005 beläuft und die beiden spezifischen Anpassungsparameter ψ und ζ 1,0098 bzw. 0,3206 betragen, resultiert die in Abbildung 3.25 dargestellte Prozesskinetik. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,995, was für eine hohe Übereinstimmung von Versuch und Modell spricht und die grundständliche Eignung des verwendeten mathematischen Ansatzes bestätigt.

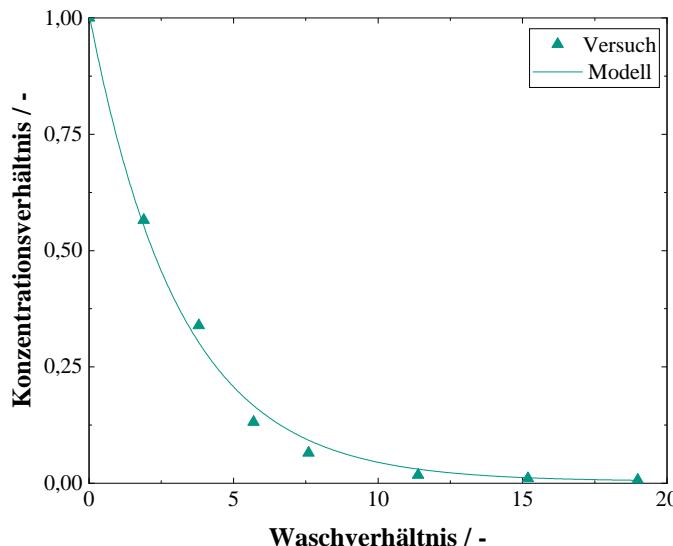


Abbildung 3.25: Verlauf des Konzentrationsverhältnisses während der Kuchenwaschung. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,995$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der gewählte Ansatz zur mathematischen Beschreibung des Prozessschritts eignet.

Mechanische Entfeuchtung

Durch eine im Anschluss an die Waschung stattfindende Gasdifferenzdruckentfeuchtung lässt sich der Flüssigkeitsanteil im Kuchen mechanisch reduzieren. Wesentliche Prozessgrößen bei diesem Vorgang sind die angelegte Druckdifferenz und die Entfeuchtungszeit. Um eine Vielzahl der Poren zu entleeren, beläuft sich erstere auf den maximal im Vakuum erreichbaren Wert von 0,8 bar. Eine Variation der Entfeuchtungszeit liefert den in Abbildung 3.26 aufgezeigten Zusammenhang.

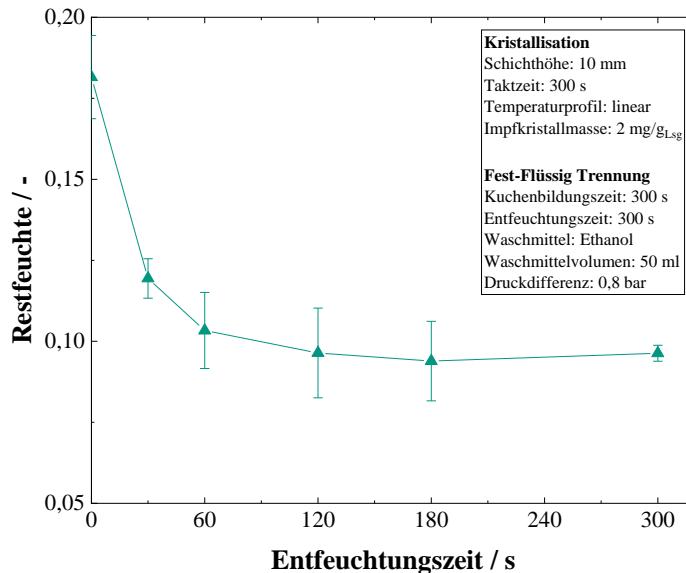


Abbildung 3.26: Kinetik der mechanischen Entfeuchtung. Durch die Untersättigung des Kuchens ist eine deutliche Reduktion des Lösungsmittelanteils im Haufwerk erreichbar.

Vor Beginn des Entfeuchtungsprozesses beträgt die gravimetrisch ermittelte Restfeuchte im Filterkuchen 18,1 %. Durch das Anlegen eines Unterdrucks kommt es nach und nach zu einer Verdrängung der Kapillarflüssigkeit, die mit einer Verringerung des Waschmittelgehalts im Haufwerk einhergeht. Nach 120 Sekunden ist die kontinuierliche Phase aus allen Poren, deren Kapillardruck unterhalb von 0,8 bar liegt, entfernt. In der Folge stellt sich eine waagerechte Asymptote bei etwa 9,6 % ein, was wiederum einem Entfeuchtungsgrad von 47 % entspricht. Eine weitere Absenkung der Restfeuchte ist im Folgenden nicht mehr möglich, da die Poren entweder zu klein sind oder die verbleibende Waschlauge in Form von mechanisch nicht entferbarer Brücken- oder Haftflüssigkeit gebunden ist und einer thermischen Nachbehandlung bedarf.

Unter der Voraussetzung einer eindimensionalen, laminaren Durchströmung, einer homogenen Kuchenstruktur, eines initial vollständig gesättigten Haufwerks und der Vernachlässigung von thermischen Effekten lässt sich die Kinetik des Entfeuchtungsvorgangs durch die Sättigung Γ

$$\Gamma = \frac{\rho_s (1 - \varepsilon) RF}{\rho_L \varepsilon (1 - RF)} \quad (3.30)$$

ausdrücken [12]. Es gilt:

$$\Gamma(t) = \Gamma^* + (1 - \Gamma^*)(1 + \zeta t)^{-\psi}, \quad (3.31)$$

wobei Γ^* für den sich einstellenden Grenzwert steht und ζ sowie ψ abermals stoff- bzw. prozessabhängige Anpassungsparameter sind. Für den hier vorliegenden Fall beläuft sich Γ^* auf 0,47, ζ auf 0,0129 und ψ auf 16,094, sodass sich der in Abbildung 3.27 dargestellte Verlauf ergibt. Es ist zu erkennen, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,996$) miteinander übereinstimmen. Hieraus lässt sich ableiten, dass der gewählte, empirische Ansatz von *Anlauf* [12] eine hinreichend genaue Beschreibung der mechanischen Entfeuchtung erlaubt.

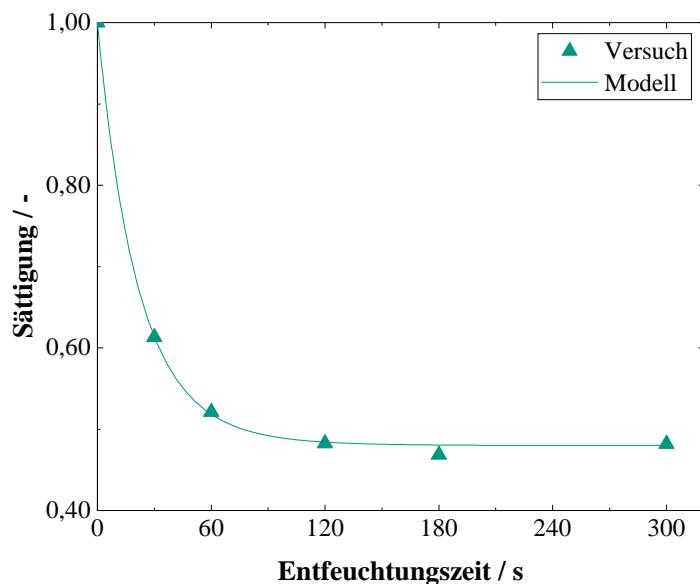


Abbildung 3.27: Zeitlicher Verlauf der Kuchensättigung während der mechanischen Entfeuchtung. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,996$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der empirische Ansatz nach *Anlauf* [12] zur mathematischen Beschreibung des Prozessschritts eignet.

3.5.2.3 Thermische Trocknung

Um den Flüssigkeitsanteil weiter herabzusetzen, findet in einem abschließenden Prozessschritt eine Kontakttrocknung des gewaschenen und mechanisch entfeuchteten Haufwerks statt. Der Eintrag der thermischen Energie erfolgt über, unterhalb des Filtermediums lokalisierte, Temperiereinheiten. Die generierten Ergebnisse sind in Abbildung 3.28 zu finden.

Um über den Gesamtorgang (Kristallisation und Fest-Flüssig Trennung) akkumulierte Abweichungen zu minimieren und somit eine Vergleichbarkeit sicherzustellen, sind die Werte jeweils auf den Startwert normiert.

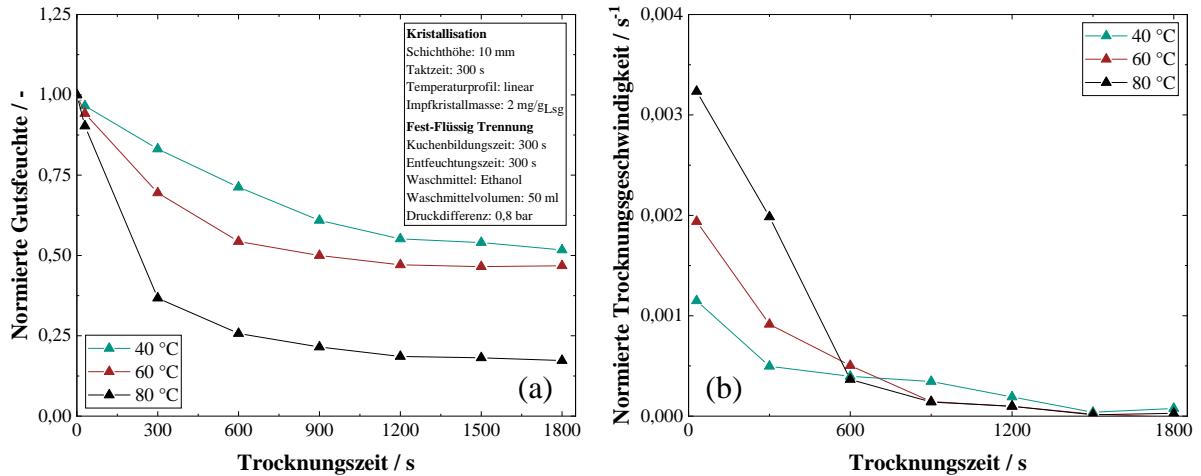


Abbildung 3.28: Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Gutsfeuchte (a) und auf die Trocknungsgeschwindigkeit (b). Es ist zu erkennen, dass eine hohe Trocknungstemperatur mit einer schnelleren Entfeuchtung und einer größeren Trocknungsgeschwindigkeit einhergeht.

Die linke Seite des Diagramms zeigt die zeitliche Entwicklung der Gutsfeuchte in Abhängigkeit der gewählten Trocknungstemperatur. Es ist zu erkennen, dass der Flüssigkeitsanteil im Filterkuchen losgelöst von der Trocknungstemperatur zunächst abnimmt und sich mit fortschreitender Zeit jeweils einem asymptotischen Grenzwert annähert. Das sich einstellende Niveau ist in allen Fällen größer als null und hängt von der Trocknungstemperatur ab. Für 40 °C ergibt sich diesbezüglich eine finale Gutsfeuchte von 0,52, während für 60 °C und 80 °C Endwerte von 0,47 bzw. 0,17 resultieren. Die Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Temperaturen erreichbaren Zuständen lassen sich einerseits durch die ins Haufwerk eingetragenen Wärmeströme (siehe Gleichung 3.5) und andererseits über den Siedepunkt der Porenflüssigkeit erklären. Letzterer liegt für Ethanol bei etwa 78 °C, sodass bei einer ausreichend hohen Trocknungstemperatur (hier: 80 °C) nicht nur Verdunstungs- sondern auch Siedeffekte eine Rolle spielen und die Restfeuchte zusätzlich reduzieren [65].

Auf der rechten Seite der Abbildung 3.28 sind die normierten, mittels Gleichung 3.6 abgeschätzten Trocknungsgeschwindigkeiten aufgetragen. Ähnlich wie die Gutsfeuchte weist diese Messgröße ungeachtet der gewählten Segmenttemperatur zu Beginn des Entfeuchtungsvorgangs ihr Maximum auf und nimmt dann sukzessive ab, sodass sich nach Überschreiten einer Prozesszeit von 600 Sekunden Änderungsraten unterhalb von $0,0005 \text{ s}^{-1}$ ergeben. Ein möglicher Grund hierfür ist die mit ansteigender Prozesszeit unzureichende Bereitstellung von oberflächennaher Flüssigkeit [37]. Infolgedessen verschiebt sich die Trocknungsfront sukzessive ins Innere des Filterkuchens, was letztlich ab einem Zeitpunkt von etwa 1500 Sekunden zu Trocknungsgeschwindigkeiten nahe null führt.

Obwohl sich die im Haufwerk befindliche Flüssigkeit somit weder mechanisch noch thermisch vollständig entfernen lässt, ist das entwickelte Apparatekonzept in der Lage, den Anteil der kontinuierlichen Phase im partikulären Haufwerk signifikant zu reduzieren und innerhalb kurzer Zeit ein vergleichsweise trockenes Produkt herzustellen.

In Analogie zur Waschung ist auch der thermische Trocknungsschritt über die Diffusion darstellbar [37]. Eine Vereinfachung der partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial(X - X^*)}{\partial t} = D_{diff} \frac{\partial^2(X - X^*)}{\partial y^2} \quad (3.32)$$

liefert diesbezüglich die Funktion

$$X(t) = X^* + (X_A - X^*) \psi e^{-\zeta t}, \quad (3.33)$$

die die Anfangs- und Grenzfeuchte X_A und X^* mit den beiden Anpassungsparametern ζ und ψ verknüpft. Für die betrachteten Trocknungstemperaturen ergeben sich die in Abbildung 3.29 illustrierten Verläufe. Diese decken sich zu einem hohen Maße mit den experimentellen Daten ($R^2 \geq 0,99$), was wiederum bestätigt, dass Gleichung 3.33 zur Beschreibung der thermischen Entfeuchtung der mittels Bandkristallisator produzierten Kristalle in Frage kommt.

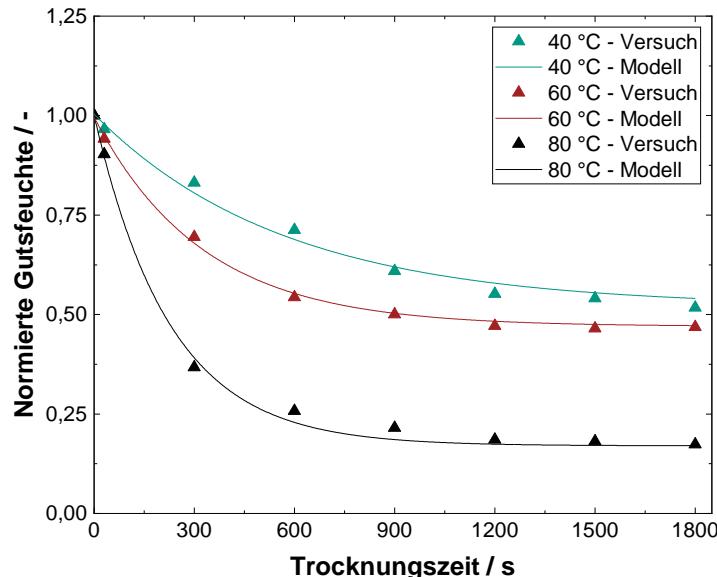


Abbildung 3.29: Zeitlicher Verlauf der Gutsfeuchte während der thermischen Trocknung. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 \geq 0,99$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der empirische Ansatz zur mathematischen Beschreibung des Prozessschritts eignet.

3.5.2.4 Einfluss der Fest-Flüssig Trennung und der thermischen Trocknung auf die Eigenschaften der hergestellten Kristalle

Die Ergebnisse der Unterkapitel „Fest-Flüssig Trennung“ und „Thermische Trocknung“ demonstrieren die Umsetzbarkeit einer integrierten, sich an die Kristallisation anschließenden, mechanischen und thermischen Nachbehandlung. Ein bisweilen nicht beachteter Punkt ist die Frage, inwieweit diese Prozessschritte die Partikelgrößenverteilung der hergestellten Kristalle (z. B. Bildung von Agglomeraten durch Eintrag thermischer Energie oder Kristallbruch infolge der mechanischen Beanspruchung) beeinflussen. Aus diesem Grund erfolgt im Anschluss an die beiden Entfeuchtungsvorgänge eine Analyse des gebildeten Haufwerks. Die dabei detektierten Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 3.30 zu finden.

Die experimentell ermittelten mittleren Durchmesser liegen zwischen $31,1 \pm 1,3 \mu\text{m}$ (nach der Kristallisation) und $33,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$ (nach der thermischen Entfeuchtung). Obwohl ein leicht ansteigender Trend festzustellen ist, bewegen sich die Werte allesamt in einem ähnlichen Bereich. Die dennoch vorhandenen, jedoch marginal ausfallenden Abweichungen sind dabei mutmaßlich auf statistische Messfehler und Verdünnungseffekte zurückzuführen.

In Bezug auf die Verteilungsbreite sind die prozesstechnischen Einflüsse etwas stärker ausgeprägt. Unmittelbar nach dem Kristallisationsschritt beträgt der Span $0,9 \pm 0,1$ und wächst anschließend auf $1,1 \pm 0,1$ an. Hauptverantwortlich hierfür ist der in Abbildung 3.30 (b) gekennzeichnete, mit fortschreitender Prozesszeit leicht größer werdende, Grobgutanteil, der durch das Auskristallisieren von geringen Mengen nicht ausgewaschener Mutterlauge zustande kommt.

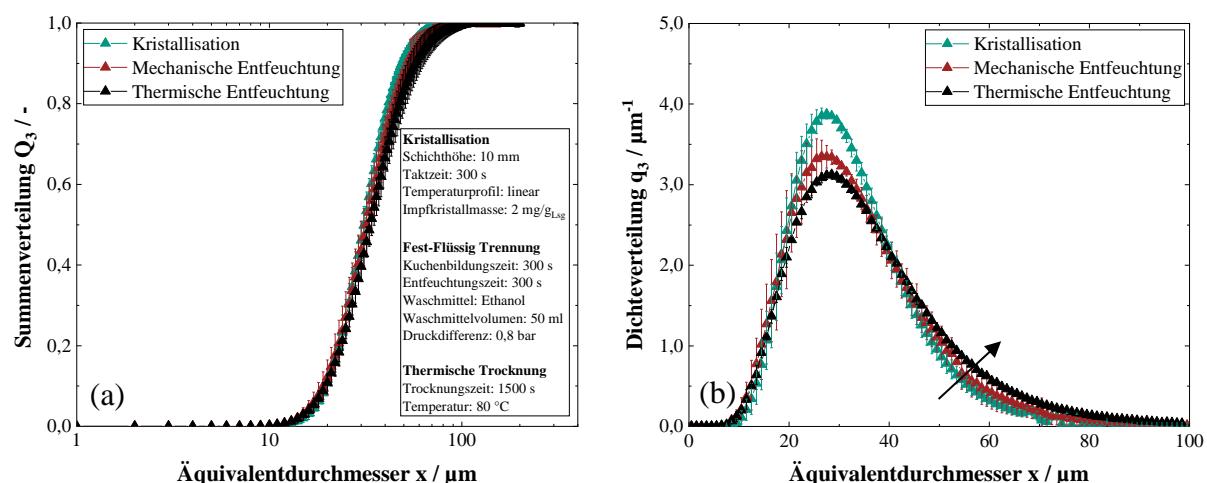


Abbildung 3.30: Einfluss der einzelnen Prozessschritte auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Die Summenverteilung (a) demonstriert, dass das Anwachsen der Impfkristalle vorrangig durch den Kristallisationsschritt erfolgt. Der mit fortschreitender Zeit dennoch leicht größer werdende Span ist auf einen steigenden, in der Dichtevertteilung (b) markierten Anstieg des Grobgutanteils zurückzuführen.

Alles in allem ist an dieser Stelle jedoch festzuhalten, dass die während des Kristallisierungsschritt eingestellten geometrischen Merkmale über den Gesamtprozess weitestgehend erhalten bleiben. Der Einfluss der mechanischen und thermischen Behandlung fällt nur wenig ins Gewicht und ist in erster Näherung vernachlässigbar.

3.5.3 Schlussfolgerungen

Das Hauptaugenmerk des vorherigen Kapitels lag auf dem experimentellen Nachweis der grundsätzlichen Funktionalität des Bandkristallisators. Zu diesem Zweck fanden Versuche im Labormaßstab statt. Hierbei zeigte sich, dass das integrierte Konzept sowohl die Bildung von Kristallen als auch deren konsekutive mechanische und thermische Aufbereitung erlaubt und somit die in der Zielsetzung gesteckten Anforderungen erfüllt.

Im Fortgang sind die wichtigsten Erkenntnisse in Kürze zusammengefasst.

- **Kristallisation:** Durch eine auf dem Bandkristallisator durchgeführte Kühlungskristallisation ließen sich definierte Partikeln herstellen, deren Größeneigenschaften primär von den Kristallisationsbedingungen abhängen. Wichtige Einflussgrößen auf die geometrischen Merkmale waren dabei die Verweilzeit (Kristallgröße), die Temperaturführung (Kristallgröße und Verteilungsbreite) und die Impfkristallmasse (Kristallgröße und Verteilungsbreite).
- **Kuchenbildung und -waschung:** Die aus dem Kristallisationsprozess resultierende Suspension erwies sich als gut filtrierbar. Darüber hinaus ermöglichte eine sich an die Kuchenbildung anschließende Durchströmungswäsche eine waschmittelintensive, jedoch nahezu vollständige Entfernung der Mutterlauge aus den Poren des Haufwerks. Der residuale Mutterlaugengehalt unterhalb von 0,1 % gewährleistete dabei die gezielte Beendigung des Partikelwachstums und stellte somit über den Gesamtprozess gleichbleibende Kristalleigenschaften sicher.
- **Mechanische und thermische Entfeuchtung:** Der Lösungsmittelanteil im Filterkuchen war sowohl mechanisch als auch thermisch reduzierbar. Durch die Auswahl geeigneter Prozessparameter verringerte sich die Restfeuchte im Haufwerk innerhalb von 2100 Sekunden auf etwa 10 % des initialen Wertes, was final für ein trockenes Endprodukt sorgte.

3.6 Umsetzung und Charakterisierung des Anlagenkonzepts im Pilotmaßstab³

Im Anschluss an das erfolgreiche Proof-of-Concept im Labormaßstab liegt der Fokus im folgenden Abschnitt auf der Konstruktion, der Erstinbetriebnahme sowie der Charakterisierung des Apparatekonzepts im industriellen Umfeld. Aufgrund der zeitlich begrenzten Anlagenverfügbarkeit umfasst letzteres lediglich die beiden Unit-Operations Kristallisation und mechanische Entfeuchtung.

3.6.1 Apparative Umsetzung

Der grundsätzliche Aufbau und das Funktionsprinzip der Pilotanlage sind der im vorherigen Kapitel beschriebenen Laborapparatur nachempfunden. Die Abmaße des bis zu zehn Funktionssegmente (aktive Fläche jeweils $0,01 \text{ m}^2$) umfassenden Aufbaus betragen inklusive dazugehöriger Peripherie $2000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm} \times 2200 \text{ mm}$ ($L \times B \times H$). Eine CAD-Ansicht der gesamten Einheit ist in Abbildung 3.31 zu sehen. Als Filtermedium kommt ein monofiliges Filtertuch mit einer Maschenweite von $30 \mu\text{m}$ zum Einsatz (SEFAR TETEX® MONO 05-1550-SK 030, Sefar AG, Schweiz).

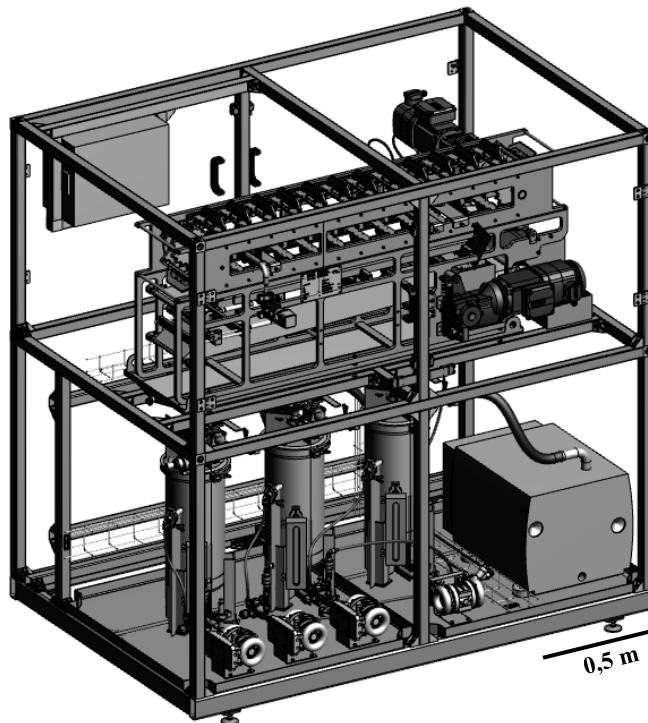


Abbildung 3.31: CAD-Ansicht der Pilotanlage. Der Aufbau und das Funktionsprinzip sind der Laboranlage aus Kapitel 3.5 nachempfunden.

³ Teile dieses Kapitels sind in Dobler et al. (2023) [45] veröffentlicht.

Ein wesentlicher Unterschied zur Laborausführung besteht in der Art der Zonentrennung. Anstatt der ursprünglich verwendeten Verfahrensräume kommen beim Pilotfilter umlaufende, an einem Kettentrieb befestigte, Trennbleche zum Einsatz. Die Bewegung der Trennbleche erfolgt über einen Elektromotor, dessen Taktung mit dem Filtermedium synchronisiert ist.

Die Trennbleche weisen jeweils eine Trapezform auf und schmiegen sich somit passgenau an die abgeschrägte, darunter befindliche Vakumschale an. Um Leckage der Lösung bzw. der Suspension aufgrund von Unebenheiten zu vermeiden, ist jedes Trennblech mit einer 3D-gedruckten Dichtungstasche versehen. Zur Aufbringung der für eine optimale Dichtwirkung notwendigen Anpresskraft dienen zwei Druckfedern. CAD-Ansichten der gesamten Baugruppe sowie eines einzelnen Trennblechs sind in Abbildung 3.32 zu finden.

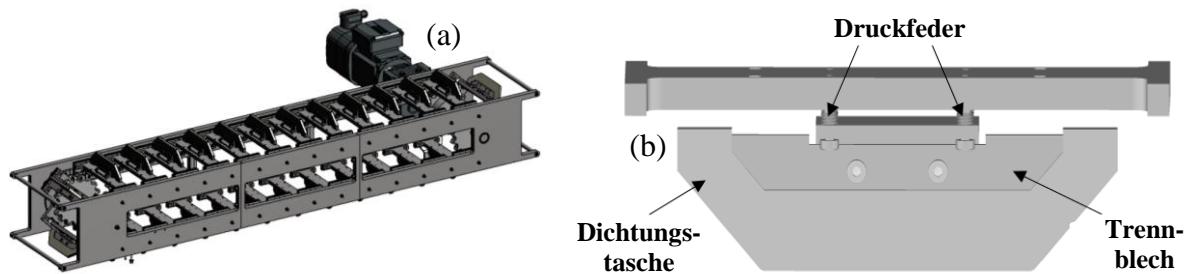


Abbildung 3.32: (a) Auf den Filter aufgesetzte Einheit mit umlaufenden Trennblechen. (b) Detailzeichnung eines Trennblechs. Um Leckage zu vermeiden ist das Trennblech mit einer Dichtungstasche versehen. Die zur Abdichtung notwendige Anpresskraft wird mittels zweier Druckfedern aufgebracht.

3.6.2 Experimentelle Charakterisierung

3.6.2.1 Kristallisation

Analog zu den Versuchen im Labormaßstab gilt es zunächst nachzuweisen, dass sich auf der Pilotanlage Partikeln mit definierten Eigenschaften herstellen lassen. Aus diesem Grund finden Kristallisationsversuche mit einem linearen Abkühlverlauf statt. Die diesbezüglich verwendeten Parameter sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

Tabelle 3.8: Parameter für die Kristallisationsversuche im Pilotmaßstab.

Parameter	Wert
Temperatur Ausgangslösung	60 °C
Anzahl Funktionseinheiten	4
Verweilzeit pro Funktionseinheit	1200 s
Segmenttemperaturen	50 °C – 40 °C – 30 °C – 20 °C
Schichthöhe	20 mm
Impfkristallmasse	5,67 mg/g _{Lsg}

Die vor und nach dem Abkühlvorgang detektierten Kristallgrößenverteilungen sind in Abbildung 3.33 (a) dargestellt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass sich die Verteilungskurve durch eine Reduktion der Lösungstemperatur nach rechts verschiebt. Dies geht mit einer Erhöhung des mittleren Durchmessers von $41,9 \pm 3,5 \mu\text{m}$ auf $101,9 \pm 5,4 \mu\text{m}$ einher, was wiederum für die grundsätzliche Eignung des Apparatekonzepts spricht. Zusätzlich ist dem Diagramm zu entnehmen, dass der Abkühlvorgang nur einen marginalen Einfluss auf die Verteilungsbreite ausübt. Die Werte für den Span betragen $1,52 \pm 0,4$ bzw. $1,69 \pm 0,4$ und liegen damit jeweils im Rahmen ihrer statistischen Abweichungen. Als möglicher Grund dafür lässt sich die kleine Abkühlrate von $0,008^\circ\text{C}$ pro Sekunde anführen. Die daraus resultierende Übersättigung im System ist vergleichsweise gering, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit unterhalb der Nukleationsschwelle und lässt sich daher primär über das Anwachsen der Impfkristalle abbauen.

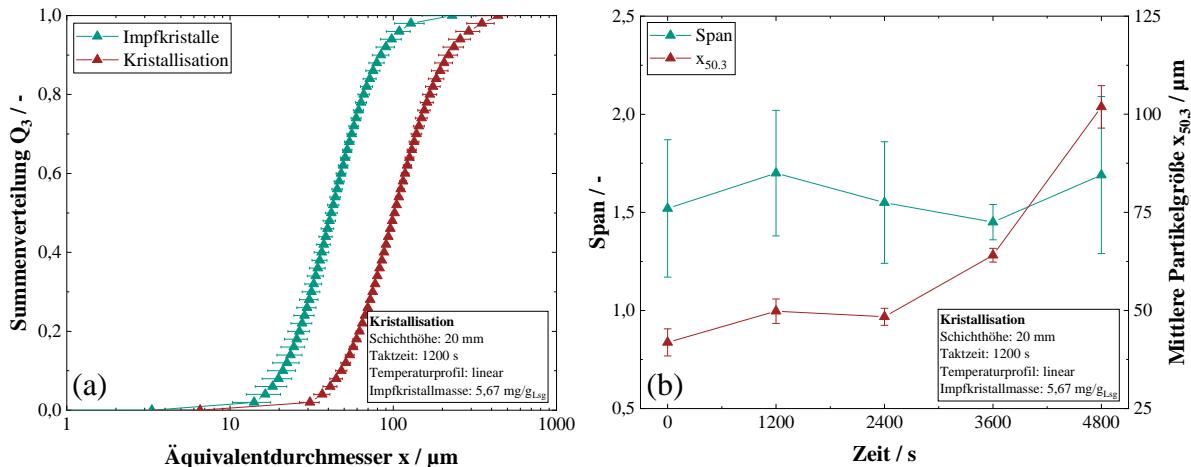


Abbildung 3.33: (a) Partikelgrößenverteilung vor und nach dem Kristallisationsvorgang auf der Pilotanlage. Die mit steigender Prozesszeit größer werdenden Kristalle demonstrieren die grundsätzliche Funktionalität des Konzepts. (b) Zeitlicher Verlauf der mittleren Kristallgröße sowie der Verteilungsbreite. Während erstere zunimmt, bewegt sich der Span über die komplette Prozessdauer auf einem ähnlichen Niveau.

Auf der rechten Seite von Abbildung 3.33 sind die zeitlichen Entwicklungen der Verteilungsbreite sowie der mittleren Partikelgröße zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich der Span während des kompletten Vorgangs nahezu auf einem konstanten Niveau bewegt. Die vorhandenen Differenzen liegen allesamt im Bereich der jeweiligen Standardabweichungen. Dieses Verhalten bestätigt abermals die Hypothese, dass sich kaum neue, die Verteilung verbreiternde Keime bilden und es hauptsächlich zu einer Oberflächenvergrößerung der bereits vorhandenen Partikeln kommt. Weiterhin legt der im gleichen Diagramm dargestellte Verlauf der mittleren Partikelgröße nahe, dass der Prozess erst mit fortschreitender Dauer an Dynamik gewinnt. In den ersten 2400 Sekunden ändert sich die mittlere Kristallgröße kaum und liegt zwischen $41,9 \pm 3,5 \mu\text{m}$ und $49,8 \pm 3,1 \mu\text{m}$. Im Anschluss daran steigt die Wachstumsgeschwindigkeit merklich an, sodass nach 3600 Sekunden bereits Partikeln mit einem

mittleren Durchmesser von $64,1 \pm 1,8 \mu\text{m}$ vorhanden sind. Die größte Änderungsrate tritt im darauffolgenden Intervall auf. Zwischen 3600 und 4800 Sekunden erhöht sich die Kristallgröße um etwa 60 %, sodass sich der finale Durchmesser auf $101,9 \pm 5,4 \mu\text{m}$ beläuft. Hauptverantwortlich für die langsame Prozesskinetik ist einerseits die hohe Viskosität des Stoffsystems und andererseits die Tatsache, dass keine Durchmischung der Kristalllösung während der Abkühlung stattfindet. Die Kombination der beiden Aspekte resultiert dabei in einem langsamen Wärme- und Stofftransport, der gerade zu Beginn des Vorgangs die Wachstumsgeschwindigkeit limitiert.

3.6.2.2 Fest-Flüssig-Trennung

In Analogie zum Labormaßstab erfolgt in einem nächsten Schritt die Trennung der festen und flüssigen Bestandteile der Kristallsuspension durch eine Kuchenfiltration. Die dabei anliegende Druckdifferenz beträgt 0,5 bar. Anders als bei den Versuchen in Kapitel 3.5.2 wird auf eine Waschung verzichtet, sodass sich unmittelbar nach der Kuchenbildung eine mechanische Entfeuchtung anschließt. Die Gesamtzeit für Filtration und Untersättigung beläuft sich auf insgesamt 1200 Sekunden.

Zur Bewertung des Trennvorgangs dient zunächst der sich im Haufwerk einstellende Flüssigkeitsanteil. Dieser gravimetrisch bestimmbare Kennwert beträgt $0,09 \pm 0,01$. Im Vergleich zu einem initialen Wert von $0,29 \pm 0,00$ ist demnach eine deutliche Reduktion zu erkennen, die wiederum auf eine erfolgreiche Entfeuchtung der Partikeln hindeutet.

Die Messgröße allein ist jedoch nicht ausreichend, um eine abschließende Aussage bezüglich der grundsätzlichen Separationseignung der Pilotanlage zu treffen. Um Kristallbruch oder -wachstum während des Prozessschritts auszuschließen, bedarf es zusätzlich der Berücksichtigung der Größeneigenschaften. Abbildung 3.34 zeigt die diesbezüglich relevanten Verteilungskurven vor und unmittelbar nach der Fest-Flüssig Trennung.

Die mittleren Partikeldurchmesser sind vergleichbar und betragen $101,9 \pm 5,4 \mu\text{m}$ bzw. $98,7 \pm 3,7 \mu\text{m}$. Zusätzlich dazu sind auch die Verteilungsbreiten der beiden Zustände nahezu kongruent. Wenngleich ein vereinzelter Kristallbruch nicht komplett auszuschließen ist, sind sowohl die marginale Verschiebung hin zu kleineren Kristallen als auch die Unterschiede in den Verteilungsbreiten vorrangig auf Resuspendierungs- und Auflösungseffekte bei der Probenvorbereitung zurückzuführen (siehe Kapitel 3.4.2). Aus diesem Grund ist schlussendlich davon auszugehen, dass die integrierte Pilotanlage neben der Herstellung auch die mechanische Aufarbeitung der gebildeten Kristalle erlaubt.

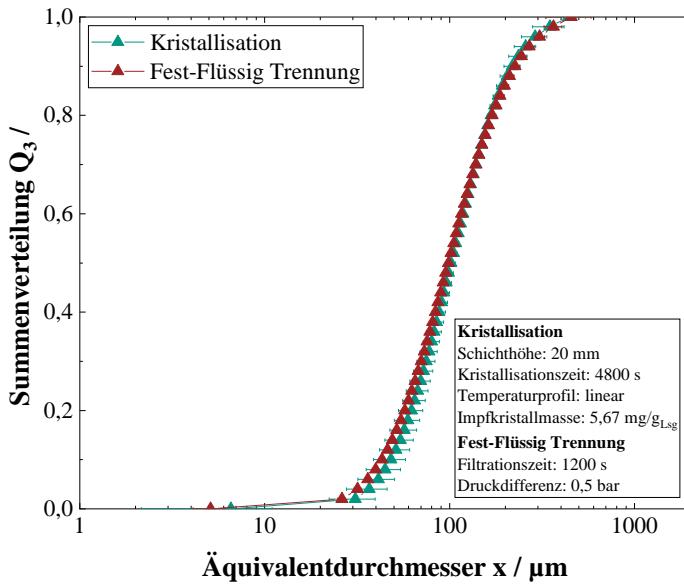


Abbildung 3.34: Partikelgrößenverteilung vor und nach dem Fest-Flüssig Trennschritt. Die Verteilungskurven sind nahezu deckungsgleich, sodass davon auszugehen ist, dass beim Separationsschritt weder signifikanter Kristallbruch noch -wachstum stattfindet.

3.6.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse

Die Ergebnisse aus dem Labor- und dem Pilotmaßstab belegen unabhängig voneinander die Funktionalität des entwickelten Konzepts. Um herauszufinden inwieweit eine maßstabsübergreifende Übertragbarkeit der Resultate möglich ist, erfolgt im Rahmen des konsekutiven Kapitels eine Gegenüberstellung von mit den beiden Anlagentypen bei identischen Bedingungen generierten Versuchsdaten. Die in diesem Zusammenhang verwendeten Prozessparameter sind in Tabelle 3.9 zusammengefasst.

Tabelle 3.9: Parameter für die Versuche zur Übertragbarkeit der Ergebnisse.

Prozessschritt	Parameter	Wert
Allgemeines	Temperatur Ausgangslösung	60 °C
	Verweilzeit pro Funktionseinheit	1200 s
	Schichthöhe	20 mm
Kristallisation	Anzahl Funktionseinheiten	4
	Segmenttemperaturen	50 °C – 40 °C – 30 °C – 20 °C
	Impfkristallmasse	5,67 mg/g _{Lsg}
Filtration und Entfeuchtung	Anzahl Funktionseinheiten	1
	Druckdifferenz	0,5 bar

Zunächst liegt der Fokus auf dem Kristallisationsvorgang. Abbildung 3.35 (a) zeigt die unmittelbar im Anschluss an den Prozessschritt ermittelten Partikelgrößenverteilungen. Die

beiden Verteilungskurven weisen einen sehr ähnlichen, nahezu deckungsgleichen Verlauf auf. Auch die mittleren Kristallgrößen liegen mit $97,5 \pm 6,0 \mu\text{m}$ bzw. $101,9 \pm 5,4 \mu\text{m}$ in einem vergleichbaren Bereich. Einzig die Verteilungsbreite unterscheidet sich mit Werten von $1,16 \pm 0,12$ (Laborfilter) bzw. $1,52 \pm 0,35$ (Pilotfilter) geringfügig voneinander. Ein möglicher Erklärungsansatz hierfür liegt in den unterschiedlichen Abmaßen der Funktions-einheiten ($52 \times 92 \text{ mm}^2$ bzw. $100 \times 100 \text{ mm}^2$) sowie der apparatebaulichen Umsetzung der Zonentrennung. Das Verhältnis der aktiven Kühlfläche in Bezug auf das vorgelegte Lösungsvolumen beträgt im Falle der Laboranlage $0,05 \text{ mm}^{-1}$. Bei der Pilotausführung ergibt sich durch die Trapezform der Trennbleche hingegen ein um fast 20 % kleinerer Wert von $0,042 \text{ mm}^{-1}$. Da ein geringeres Verhältnis mit einer weniger homogenen Wärmeabfuhr einhergeht, sind die Temperaturgradienten innerhalb der Kristallsuspension bei den Pilotversuchen erhöht. Hieraus resultieren Schwankungen in der lokalen Übersättigung und schlussendlich eine breitere Verteilung. Nichtsdestotrotz ist in Bezug auf die Kristallisation eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus dem Labor- mit dem Pilotmaßstab gegeben.

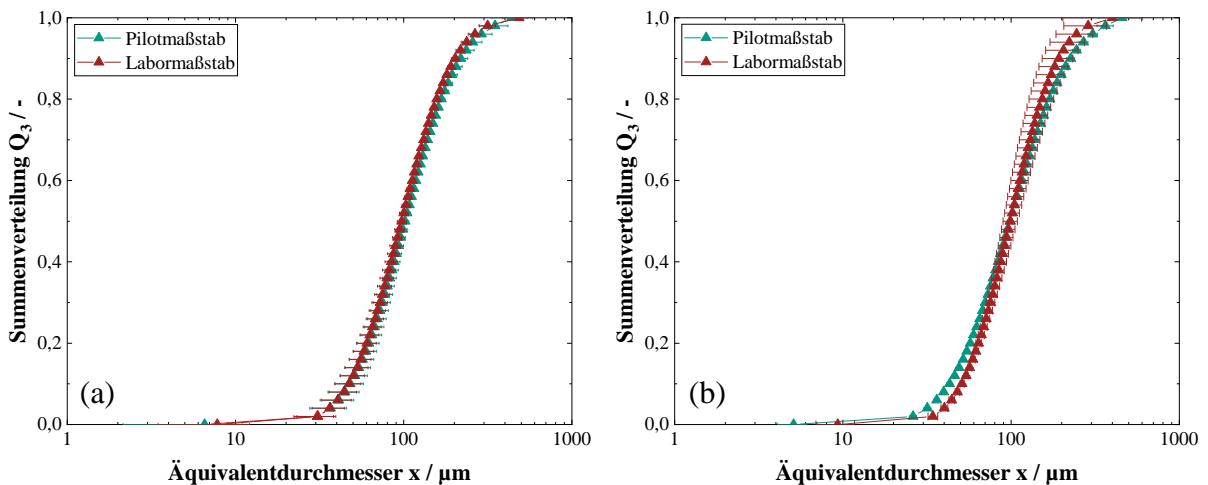


Abbildung 3.35: (a) Partikelgrößenverteilung nach dem Kristallisierungsvorgang auf der Labor- bzw. Pilotanlage. Die Verläufe sind nahezu identisch, sodass von einer maßstabsunabhängigen Übertragbarkeit auszugehen ist. (b) Partikelgrößenverteilung nach dem Filtrations- und Entfeuchtungsvorgang auf der Labor- bzw. Pilotanlage.

Ob diese Aussage auch auf die sich anschließende Fest-Flüssig Trennung zutrifft, gilt es im Nachgang ebenfalls zu prüfen. Neben den in Abbildung 3.35 (b) dargestellten Größeneigenschaften spielt auch hier vor allem der nach dem Entfeuchtungsvorgang im Filterkuchen zurückbleibende Lösungsmittelanteil eine wichtige Rolle. Letzterer liegt in beiden Fällen jeweils bei $0,09 \pm 0,01$ und lässt sich demnach uneingeschränkt aus dem Labor- in den industriellen Maßstab überführen. Während es beim mittleren Partikeldurchmesser ähnlich ist, sind in puncto Verteilungsbreite Differenzen zwischen den Anlagenbauweisen zu detektieren. Diese spiegeln sich in einem erhöhten Fein- und Grobgutanteil bei den Pilotexperimenten wieder und sind mutmaßlich durch die sich geringfügig voneinander unterscheidenden

Maschenweiten der Filtermedien, den dadurch resultierenden Verlust an kleinen Kristallen und durch statistische Messungenauigkeiten erklärbar. Ähnlich wie beim Kristallisationsvorgang lässt sich jedoch – trotz der Abweichung des Spans – auch für die Fest-Flüssig Trennung eine hohe Konformität der Versuchsergebnisse aus dem Labor- und dem Pilotmaßstab feststellen.

3.6.4 Schlussfolgerungen

Nach den vielversprechenden Ergebnissen aus dem Labormaßstab widmete sich Kapitel 3.6 der Pilotierung und der nachfolgenden Inbetriebnahme des Anlagenkonzepts im industriellen Maßstab.

Die initial durchgeführten Charakterisierungsversuche demonstrierten dabei erneut die Funktionalität des Bandkristallisators. Mit Blick auf die Kristallisation zeigte sich, dass sich der modifizierte Bandfilter zur Herstellung von Partikeln mit definierten Größeneigenschaften eignet. Darüber hinaus wiesen Filtrations- und Entfeuchtungsexperimente nach, dass sich durch die integrierte Apparatur sowohl die Separation einer Kristallsuspension als auch eine mechanische Entfeuchtung des gebildeten Filterkuchens realisieren lässt.

Neben dem Proof-of-Concept erfolgten zudem Untersuchungen bezüglich der Skalierbarkeit des Konzepts. Die bei identischen Bedingungen im Labor- und Pilotmaßstab erzielten Kristallisations- und Separationsresultate wiesen eine hohe Übereinstimmung auf. Unter Berücksichtigung kleiner Abweichungen ist somit eine flexible und schnelle Anpassung der Anlagengröße und der Kapazität an die vorherrschenden Markt- und Kundenbedürfnisse problemlos möglich.

3.7 Exkurs: Herstellung und Abtrennung von temperaturempfindlichen Stoffsystemen⁴

Für den grundsätzlichen Nachweis der Funktionalität des Anlagenkonzepts kam ausschließlich das Stoffsystem Saccharose zum Einsatz. Die Einstellung einer ausreichend großen Übersättigung resultierte dabei durch eine Reduktion der Lösungstemperatur. Diese Art der Kristallisation ist jedoch für temperaturempfindliche Substanzen, wie Proteine oder pharmazeutische Wirkstoffe, ungeeignet, da zu hohe initiale Temperaturen oftmals mit einer Denaturierung und somit dem Verlust der Aktivität des kristallinen Feststoffs einhergehen.

Ein Beispiel für ein solches System ist das Protein Lysozym, dessen Herstellung häufig über eine Verdrängungskristallisation erfolgt [39]. Das diesbezüglich zugegebene Verdrängungsmittel (meist: Kochsalz) setzt die Löslichkeit des Zielmoleküls herab. In vielen Fällen treten

⁴ Teile dieses Kapitels sind in Dobler et al. (2021) [66] veröffentlicht.

jedoch aufgrund einer unzureichenden Durchmischung Konzentrationsgradienten im Reaktionsgefäß auf, die den Kristallisationsvorgang negativ beeinflussen. Nicht selten kommt es dabei zur Ausbildung von ungewünschten, amorphen sowie biologisch inaktiven Strukturen [67].

Eine alternative Möglichkeit zur Synthese von Lysozym stellt die in *Groß und Kind* [68] diskutierte Verdampfungskristallisation im Vakuum dar. Durch den im System vorherrschenden Unterdruck ist die Siedetemperatur der kontinuierlichen Phase im Vergleich zu herkömmlichen Verdampfungsvorgängen deutlich reduziert, was wiederum eine Prozessführung bei moderaten Temperaturen erlaubt.

Ob sich die für den Batchbetrieb konzipierte Prozedur auf den Bandkristallisator überführen lässt, gilt es im Nachgang zu prüfen. Neben der prinzipiellen Machbarkeit ist weiterhin zu untersuchen, ob sich der auf dem Filtermedium stattfindende Kristallisationsvorgang negativ auf den mechanischen Aufarbeitungsschritt (u. a. Verblocken der Poren des Filtermediums) auswirkt.

3.7.1 Verdampfungskristallisation im Vakuum

Im folgenden Abschnitt sind der Versuchsaufbau und das Vorgehen zur charakteristischen Herstellung von isometrischen und stäbchenförmigen Lysozymkristallen in Kürze zusammengefasst. Für eine ausführlichere Beschreibung der Methodik sowie Informationen bezüglich der sich einstellenden Kristallmorphologie sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur von *Groß* [69] und *Groß und Kind* [68, 70, 71] verwiesen.

Die schematisch in Abbildung 3.36 dargestellte Gesamtapparatur setzt sich aus einem Doppelwandbehälter (1), einer Vakuumpumpe (2), einem Kondensator (3) und einem Thermostat (4) zusammen.

In einem ersten Schritt erfolgt die Vorlage von Reinstwasser, Pufferlösung, Natronlauge sowie Lysozym im Behälter (1). Die Konzentration an Lysozym beträgt hierbei 150 g/l, diejenige des Zitronensäurepuffers 50 mmol/l. Der pH-Wert der Lösung liegt bei 4,5. Im Anschluss daran wird das System durch eine Vakuumpumpe (2) stufenweise über einen Zeitraum von 30 Minuten auf einen Absolutdruck von 25 mbar (isometrisch) bzw. 55 mbar (stäbchenförmig) evakuiert [71]. Hierdurch sinkt die Siedetemperatur der kontinuierlichen Phase auf $24.0 \pm 0,2$ °C bzw. $34.9 \pm 0,2$ °C ab. Durch die Einstellung ebendieser Temperatur im Doppelwandbehälter beginnt der eigentliche Verdampfungsvorgang. Der sich dabei bildende Dampf kondensiert an einem Kühler (3) aus und sammelt sich in einem, auf einer Waage lokalisierten Glasbehälter. Der Verdampfungsprozess ist beendet, sobald sich die Hälfte der ursprünglich vorgelegten Ausgangsmasse im Glasgefäß befindet. Der im Anschluss notwendige Reife- und Wachstumsschritt findet bei Bedingungen oberhalb des Siedepunktes statt, sodass die verbliebene Flüssigkeit ihren Aggregatzustand behält.

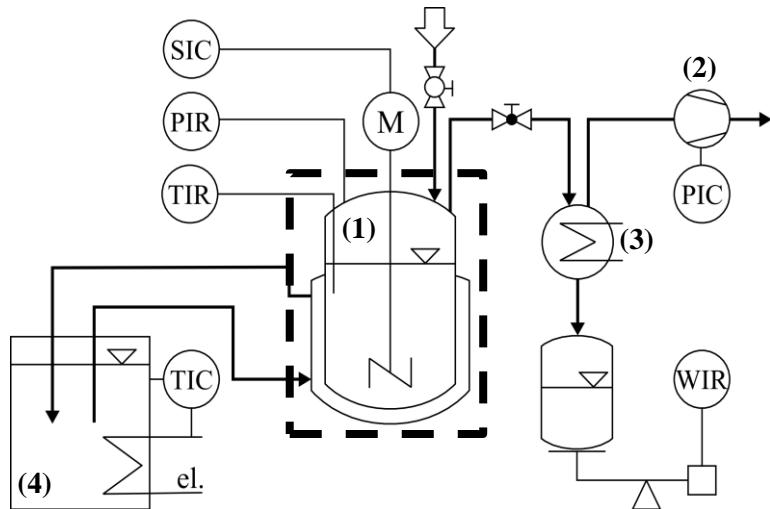


Abbildung 3.36: Schematischer Versuchsaufbau der Verdampfungskristallisation im Vakuum, Abbildung vereinfacht nach Groß und Kind [68].

3.7.2 Apparative Umsetzung

Zur Übertragung der Niedertemperaturkristallisation auf den Bandkristallisator, bedarf es einer Substitution des in Abbildung 3.36 gekennzeichneten Doppelwandbehälters durch einen Verfahrensraum. Da sich die für die Kühlungskristallisation (siehe Kapitel 3.5) eingesetzte Bauform nicht zur Aufrechterhaltung eines Vakuums eignet, erfolgt eine apparative Anpassung der Komponente. Das Resultat ist in Abbildung 3.37 dargestellt. Anders als bisher lang ist die Oberseite der überarbeiteten Version geschlossen und mit Öffnungen für einen Rührer, einen Temperatursensor und einen Vakuumanschluss versehen. Die Außenmaße sowie die geöffnete, mit einer Flachdichtung ausgestattete Unterseite entsprechen dem in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Design.

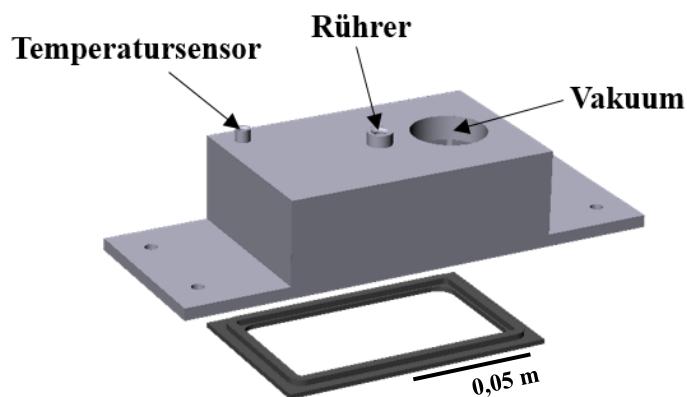


Abbildung 3.37: Verfahrensraum für die im Vakuum stattfindende Verdampfungskristallisation.

3.7.3 Experimentelle Charakterisierung

3.7.3.1 Herstellung von Lysozymkristallen

Die Zielsetzung einer ersten Studie besteht in der Herstellung von Kristallen mit unterschiedlichen Morphologien. Basis für die diesbezüglich durchgeführten Versuche stellen jeweils 100 g vorgelegte Ausgangslösung dar. Die Zusammensetzung sowie die verwendeten Chemikalien sind identisch zu *Groß und Kind* [68]. Die Verdampfungsrate beträgt 25 g/h. Die sich an die zweistündige Verdampfung anschließende Reifung findet bei 24 °C (isometrisch) oder 35 °C (stäbchenförmig) über einen Zeitraum von acht Stunden bei einem Absolutdruck von 600 mbar statt. Zur finalen Bewertung der Experimente dienen Lichtmikroskopaufnahmen (Leitz GmbH, Deutschland), wie sie beispielhaft in Abbildung 3.38 zu sehen sind.

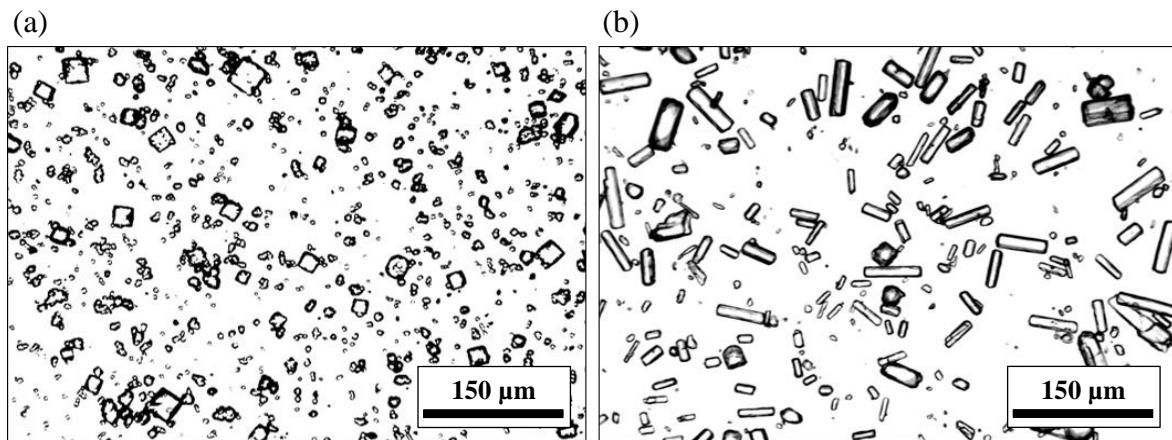


Abbildung 3.38: Mikroskopieaufnahmen der im Verfahrensraum hergestellten Kristalle. (a) isometrische und (b) stäbchenförmige Morphologie.

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass sich der Verfahrensraum sowohl zur Bildung von isometrischen (a) als auch zur Erzeugung von stäbchenförmigen (b) Lysozymkristallen eignet. Es fällt jedoch auch auf, dass die isometrischen Partikeln eine verstärkte Agglomerationsneigung aufweisen. Dieses, bei allen Versuchsreihen wahrzunehmende, Phänomen ist primär auf das Fehlen von Impfkristallen zurückzuführen und erschwert die Reproduzierbarkeit der Versuche. Bei den stäbchenförmigen Kristallen ist der Effekt aufgrund der langsameren Wachstumskinetik weniger stark ausgeprägt und demnach vernachlässigbar [39].

Um festzustellen, inwieweit sich die Ergebnisse mit denjenigen der konventionellen Prozessführung decken, erfolgt im Nachgang eine optische Auswertung der bei den beiden Betriebsmodi generierten Daten. Abbildung 3.39 zeigt die dabei ermittelten, oberflächenbezogenen Verteilungskurven in Abhängigkeit der Partikelgröße. Die Graphen im linken Diagramm beziehen sich auf eine isometrische Form, während es sich bei den Verläufen auf der rechten Seite um eine stäbchenförmige Morphologie handelt. Da eine Auftragung über den Äquivalentdurchmesser für stäbchenförmige Partikeln aufgrund der großen Diskrepanz

zwischen Länge und Breite nur wenig aussagekräftig ist, fungiert hierbei der maximale Durchmesser als charakteristisches Merkmal.

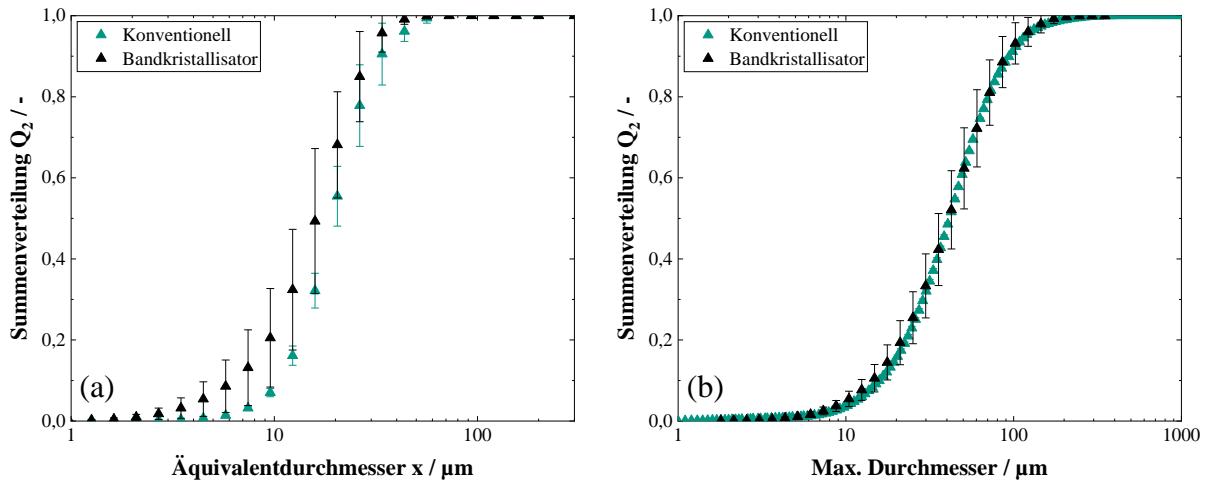


Abbildung 3.39: Projektionsflächenbezogene Partikelgrößenverteilung der konventionell und mittels Bandkristallisator hergestellten Kristalle. Die linke Seite (a) bezieht sich auf eine isometrische Form, während die rechte Seite (b) stäbchenförmige Kristalle symbolisiert.

Bereits auf den ersten Blick ist ersichtlich, dass sich die Größeneigenschaften der im Verfahrensraum und der im Batchbehälter hergestellten Kristalle jeweils in einem vergleichbaren Bereich bewegen. Im Falle von isometrischen Partikeln betragen die mittleren Durchmesser $17,4 \pm 3,6 \mu\text{m}$ und $19,6 \pm 1,4 \mu\text{m}$. Die Verteilungsbreite liegt unabhängig von der Syntheseroute bei $1,2 \pm 0,2$. Bei stäbchenförmigen Kristallen ist das Verhalten ähnlich. Als mittlere Länge ergeben sich $41,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ und $41,8 \pm 7,6 \mu\text{m}$, wobei der Span Werte zwischen $1,8 \pm 0,2$ und $1,9 \pm 0,0$ annimmt.

Zusammenfassend ist somit abzuleiten, dass sich durch das modulare Konzept Lysozymkristalle mit unterschiedlichen Morphologien herstellen lassen. Darüber hinaus demonstrieren die quantitativen Auswertungen der durchgeführten Versuche, dass die Größeneigenschaften der im Verfahrensraum synthetisierten Partikeln zu einem hohen Maß mit denjenigen bei der konventionellen Herstellung übereinstimmen. Trotz leichter Abweichungen in Bezug auf die Reproduzierbarkeit bei einer isometrischen Form stellt der Bandkristallisator demnach ein hocheffizientes Verfahren zur Produktion von temperaturempfindlichen Stoffen dar, das die Vorteile von chargenweiser und kontinuierlicher Prozessführung kombiniert und demnach eine ernst zunehmende Alternative zu den bereits in der Literatur diskutierten Ansätzen darstellt.

3.7.3.2 Abtrennung von Lysozymkristallen

Der Kristallisationsprozess im Verfahrensraum findet analog zur Kühlungskristallisation auf der Oberfläche des Filtermediums statt. Um auch in diesem Fall auszuschließen, dass die

Poren dabei verstopfen und sich dadurch negative Folgen für die nachfolgenden Prozessschritte ergeben, erfolgt im Nachgang neben einer optischen auch eine qualitative Analyse der vom Partikelbildungsvorgang ausgehenden Einflüsse. Aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit, basieren die durchgeführten Untersuchungen ausschließlich auf einer stäbchenförmigen Kristallmorphologie.

In einem ersten Schritt liegt der Fokus auf der qualitativen Betrachtung. Zu diesem Zweck kommt ein Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence Deutschland GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Die mittels des Messgeräts detektierte Oberflächenbeschaffenheit des Filtermediums ist Abbildung 3.40 zu entnehmen. Auf der linken Seite ist die Referenzaufnahme eines unbenutzten Filtertuchs zu sehen, die rechten Seite zeigt den Zustand nach dem Kristallisierungsschritt. Die Aufnahmen weisen sowohl Unterschiede als auch Gemeinsamkeiten auf. In Bezug auf ersteres sind insbesondere die in (b) deutlich sichtbaren Kristallablagerungen anzuführen. Trotz dieser Verunreinigung ist jedoch in beiden Fällen weiterhin die initiale Porenstruktur zu erkennen.

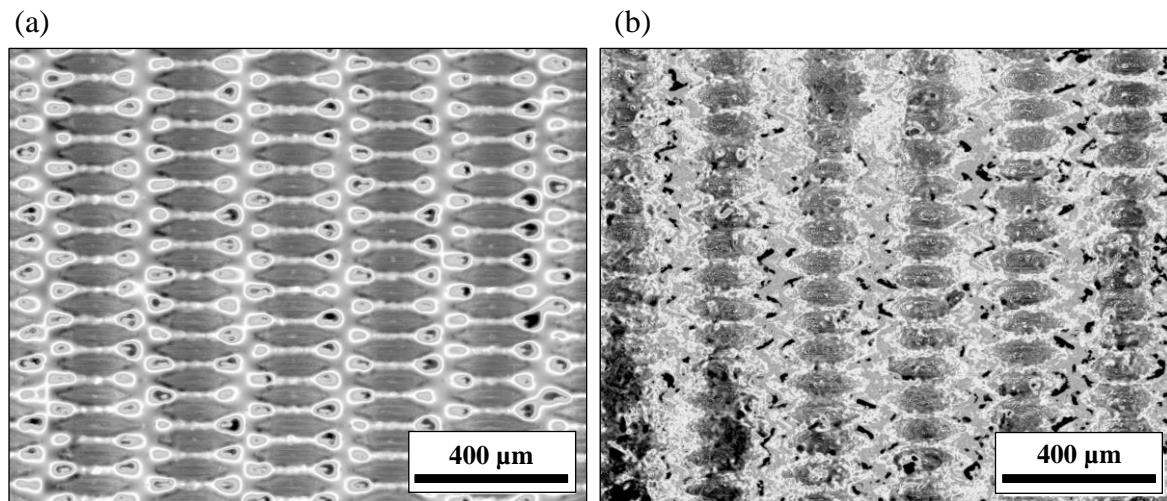


Abbildung 3.40: Oberfläche eines unbenutzten (a) und eines benutzten (b) Filtermediums. Auf der Oberfläche des benutzten Tuchs sind Kristallablagerungen zu erkennen, wobei die Porenstruktur weiterhin erkennbar ist.

Um festzustellen, ob sich die Ablagerungen negativ auf den Prozess auswirken, finden abschließend Filtrationsversuche statt. Als Bewertungskriterium fungiert die zur Separation der festen und flüssigen Bestandteile der Suspension benötigte Filtrationszeit. Diese lässt sich bei Kenntnis der Filterfläche (hier: $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$), der anliegenden Druckdifferenz (hier: 0,5 bar), der Viskosität (hier: $1,19 \cdot 10^{-3} \text{ Pas}$), der Kuchenhöhe sowie des Filtratvolumens und der Widerstandswerte durch Gleichung 2.17 abschätzen. Letztere sind dabei vor den eigentlichen Experimenten mittels einer Labordrucknutsche gemäß der *VDI-Richtlinie 2762* [19] bestimmbar und belaufen sich für das betrachtete Stoffsystem auf $2,5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ (Ku-

chenwiderstand) bzw. $2,6 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ (unbenutztes Filtermedium). Unter Berücksichtigung aller Prozessparameter und -größen ergeben sich somit Filtrationszeiten zwischen 39,7 und 46,7 Sekunden.

Zusätzlich zu diesen theoretisch berechneten Werten enthält Tabelle 3.10 auch die experimentell detektierten Filtrationsintervalle. Diese liegen mit 44,2, 37,8 und 44,2 Sekunden jeweils knapp unterhalb der berechneten Ergebnisse, wobei die auftretenden Varianzen vorrangig auf Unebenheiten der Haufwerksoberfläche und leichte Schwankungen des Feststoffvolumenanteils in den Kristallsuspensionen zurückzuführen sind.

Tabelle 3.10: Theoretische und experimentelle Filtrationszeiten von stäbchenförmigem Lysozym.

Versuch / -	1	2	3
Volumen / m^3	$50,8 \cdot 10^{-6}$	$49,9 \cdot 10^{-6}$	$48,9 \cdot 10^{-6}$
Kuchenhöhe / m	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$
Theoretische Filtrationszeit / s	46,7	39,7	44,5
Experimentelle Filtrationszeit / s	44,2	37,8	42,3

Letztlich ist festzuhalten, dass der Kristallisationsvorgang auf dem Filtermedium zu keiner Beeinträchtigung der nachfolgenden Prozessschritte führt. In Kombination mit der bereits nachgewiesenen Kristallisationstauglichkeit belegt das Kapitel 3.7 daher, dass sich das modulare Konzept des Bandkristallisators nicht nur zur Herstellung und Abtrennung des Modellsystems Saccharose, sondern auch zur Produktion von temperaturempfindlichen Wertstoffen mit komplexer Morphologie eignet. Insgesamt adressiert die entwickelte Prozesskette somit ein breites Einsatzgebiet, das sich von der Massenproduktion einfacher Substanzen bis hin zur Herstellung hochpreisiger Spezialchemikalien erstreckt.

4 Selektive Rückgewinnung von Technologiemetallen

Kapitel 4 widmet sich der Konzeptionierung und der Charakterisierung einer kontinuierlichen Prozesskette zur selektiven Rückgewinnung von Technologiemetallen. Neben dem aktuellen Stand der Technik beinhaltet der Abschnitt alle zum Verständnis der Arbeit relevanten Grundlagen und Methoden sowie die Ergebnisse der im Labormaßstab mit den Partikelsystemen Indium-, Gallium-, Aluminium- und Siliziumoxid durchgeführten Experimente.

4.1 Recycling von Technologiemetallen

Die voranschreitende Digitalisierung geht mit einer rasanten Entwicklung elektronischer Technologien einher. Neue Produkte weisen häufig eine hohe Komplexität auf und enthalten aufgrund der einzigartigen physikalischen (z. B. Schmelzpunkt und Leitfähigkeit) und chemischen Eigenschaften oftmals Spuren von sog. Sondermetallen und/oder seltenen Erden [72]. Als typische Vertreter der Sondermetalle sind in diesem Zusammenhang vor allem Indium und Gallium von großer Bedeutung, da sie einen elementaren Bestandteil von Solarzellen, Halbleitern, Leuchtdioden (LED) und Flüssigkristallbildschirmen (LCD) darstellen [73, 74].

Mit der stetig wachsenden Bandbreite an Anwendungen steigt auch die Nachfrage nach diesen Elementen: Vom U.S. Geological Survey veröffentlichte Daten zeigen, dass die jährliche Produktion von Indium seit 2000 von 220 auf 900 Tonnen zugenommen hat. Im gleichen Zeitraum erhöhte sich die Fördermenge von Gallium von 100 auf 550 Tonnen pro Jahr [75, 76].

Die Verfügbarkeit von Indium und Gallium ist aufgrund der ungleichmäßig verteilten geologischen Vorkommen und politischen Einflüssen jedoch nicht dauerhaft sichergestellt und kann jederzeit zum Erliegen kommen (z. B. durch Interessenkonflikte, lokale Katastrophen oder den Abbruch von politischen Beziehungen) [8]. Vielversprechende verfahrenstechnische Ansätze um die drohenden Versorgungsrisiken zu minimieren, sind einerseits die Erschließung neuer Minen und andererseits das Recycling von End-of-Life Elektrogeräten (Waste of Electrical and Electronic Equipment, kurz: WEEE) [74].

In der Literatur sind bereits zahlreiche Methoden für die Aufarbeitung von WEEE beschrieben. Diese lassen sich nach *Ramprasad et al.* [77] in biometallurgische, elektrochemische, hydrometallurgische und pyrometallurgische Prozesse einteilen.

Bei der *Biometallurgie* dienen Mikroorganismen wie *Gluconobacter oxydans* [78] oder *Acidithiobacillus ferrooxidans* [79] dazu, die gewünschten Bestandteile aus dem Elektroschrott herauszulösen. Die finale Rückgewinnung der Komponenten erfolgt dann durch eine sich anschließende Bioakkumulation oder Biosorption. Das Verfahren ist vergleichsweise kosteneffektiv und umweltfreundlich, weist jedoch Einschränkungen in Bezug auf die erreichbare Reaktionsgeschwindigkeit sowie Temperatur und pH-Wert der Biosuspension auf [77]. Beim *elektrochemischen Recycling* findet im Anschluss an eine elektrochemische Extraktion die Abscheidung der gelösten Metallionen an einer Elektrode statt [77]. Im Gegensatz zur Biometallurgie sind schnelle Kinetiken in einem breiten Temperaturbereich realisierbar. Nachteile sind ein hoher Energiebedarf und oftmals eine geringe Selektivität [77].

Hydrometallurgische Verfahren zeichnen sich durch die Zugabe einer Säure oder einer Base aus. Die durch die damit einhergehende Auslaugung resultierenden Metallionen lassen sich nachfolgend durch eine Fällung, einen Ionenaustausch, eine Adsorption oder einen Extraktionsschritt zurückgewinnen [77]. Aufgrund der hohen Selektivität und des geringen Energiebedarfs ist die hydrometallurgische Behandlung weit verbreitet [80]. *Virolainen et al.* [81] nutzen den Prozess beispielsweise zur Abtrennung von Indium aus Indiumzinnoxid. Weiterhin verwenden *La Torre et al.* [82], *Fontana et al.* [83], *Pereira et al.* [84] und *Yang et al.* [85] die Methode für das Recycling von LCDs und Frontpanel-Displays. Trotz aller Vorteile gibt es auch bei diesem Verfahren limitierende Aspekte. Dazu gehören u. a. der große Chemikalienbedarf und die lange Auslaugdauer [86, 87].

Eine weitere gängige Möglichkeit zur Aufbereitung von WEEE stellen *pyrometallurgische Prozesse* dar. Durch den Eintrag von thermischer Energie kommt es hierbei zur Ausbildung einer flüssigen Metallschmelze, die wiederum im Nachgang von den restlichen Bestandteilen des Elektroaltgeräts separierbar ist. Abgesehen von dem erheblichen Energiebedarf bestehen die größten Herausforderungen in der Entstehung toxischer Emissionen und dem Zurückbleiben von wertvollen Metalloxiden und -sulfiden in der anfallenden Schlackephase [88].

4.2 Theoretische Grundlagen

4.2.1 Zerkleinerung

Die Zerkleinerung ist eine verfahrenstechnische Grundoperation, bei der sich der Dispersitätszustand eines Feststoffs durch die Einwirkung einer äußeren Kraft ändert [89]. Der Vorgang dient entweder der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, der gezielten Einstellung einer bestimmten Partikelgröße bzw. -form oder dem Aufschluss von Mehrkomponentensystemen [16].

4.2.1.1 Grundlagen der Zerkleinerung

Grundvoraussetzung für eine Zerkleinerung ist ein Spannungsfeld, das die inneren Bindungskräfte des initial vorliegenden Festkörpers übersteigt. Nach *Rumpf* [90] existieren hierzu vier unterschiedliche Mechanismen:

- **Beanspruchung zwischen zwei Festkörperflächen:** Bei dieser Art der Belastung ist das Partikel zwischen zwei Flächen lokalisiert, die eine Relativbewegung zueinander ausführen. Das Spannungsfeld entsteht demnach durch eine Druck-, eine Scher-, eine Schlag- oder eine Schneidbeanspruchung (siehe Abbildung 4.1).

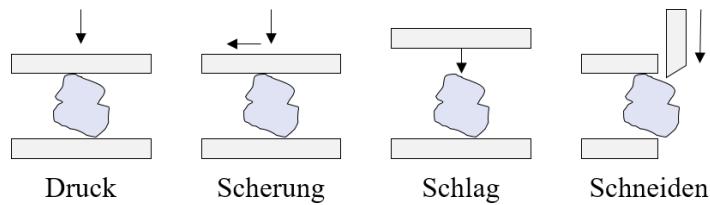


Abbildung 4.1: Beanspruchung zwischen zwei Festkörperflächen. Abbildung nach [89].

- **Beanspruchung an einer Festkörperfläche:** Die für einen Bruch notwendige Energie resultiert bei diesem Vorgang durch die in Abbildung 4.2 dargestellten Kollisionen zwischen Partikel und Festkörperfläche oder zwischen Partikel und Partikel.

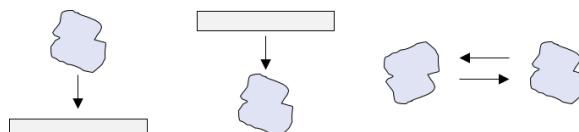


Abbildung 4.2: Beanspruchung an einer Festkörperfläche. Abbildung nach [89].

- **Beanspruchung durch mechanische Energieeinleitung:** Die bei dieser Belastungsform vom umgebenden Fluid eingetragenen Druck- und Scherkräfte sind auf Turbulenzfelder, Schall oder Flüssigkeitsschlag zurückzuführen.

- **Beanspruchung durch nichtmechanische Energieeinleitung:** Eine Zerkleinerung des Korns erfolgt durch eine thermische oder eine chemisch induzierte Beanspruchung.

4.2.1.2 Apparative Umsetzung der Zerkleinerung

Zur Zerkleinerung einer dispersen Phase kommen entweder Brecher (mittlere Korngrößen > 5 mm) oder Mühlen (mittlere Korngröße < 5 mm) zum Einsatz [89]. Da sich die vorliegende Dissertation ausschließlich auf Stoffsysteme im μm -Bereich konzentriert, erfahren erstere im Folgenden keine weitere Beachtung.

Rührwerkskugelmühle

Nach *Bohnet* [16] gibt es vier verschiedene Mühlenbauformen: Walzen-, Prall-, Schneid- und Mahlkörpermühlen. Eine spezielle Variante von Mahlkörpermühlen stellt die in Abbildung 4.3 illustrierte Rührwerkskugelmühle dar.

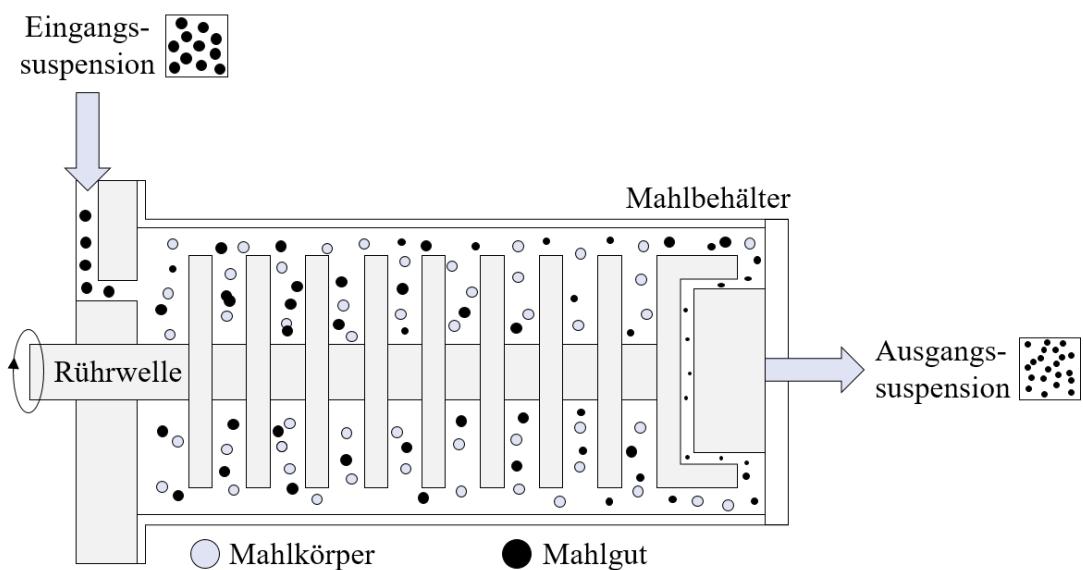


Abbildung 4.3: Schema einer Rührwerkskugelmühle. Die in einem Mahlbehälter lokalisierten Mahlkörper zerkleinern das aufgegebene Mahlgut durch den Eintrag von Prall- und Scherkräften.

Die Apparatur ermöglicht hohe Aufschlussgrade sowie geringe finale Partikelgrößen und besteht aus einem horizontal angeordneten, mit einem Rührwerk ausgestatteten Mahlbehälter. In diesem Prozessraum befinden sich Mahlkörper (Kugelfüllgrad: etwa 80 bis 90 %), die durch eine Rotation des Rührorgans in Bewegung versetzt werden und die Partikeln in der zugeführten Suspension durch den Eintrag von Prall- und Scherkräften zerkleinern. Ein Trennsystem am Ausgang der Mühle verhindert den Austrag der Mahlkörper [16, 89].

4.2.2 Flüssig-Flüssig Extraktion

Bei den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen konventionellen Recyclingansätzen erfolgt die Fraktionierung von WEEE jeweils im Anschluss an eine Auflösung der Wertkomponente. Anders gestaltet sich die Lage bei dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Verfahren: Die selektive Trennung findet hier durch einen Flüssig-Flüssig Extraktionsschritt auf partikulärer Ebene statt. Die zum Verständnis des Vorgangs notwendigen theoretischen Grundlagen sind im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

4.2.2.1 Oberflächenladung von in Flüssigkeit dispergierten Partikeln

In einer wässrigen Umgebung dispergierte Partikeln weisen in der Regel eine Oberflächenladung Ψ_0 auf, die u. a. auf Gitterdefekte, Dissoziationsreaktionen oder die Absorption von Ionen zurückzuführen ist [12, 91]. Da Partikeln nach außen hin jedoch neutral erscheinen, bedarf es einer Abschirmung ebendieses Potentials durch die Anlagerung von Ionen mit zur Partikeloberfläche gegenpoliger Ladung. Dieser Vorgang ist exemplarisch für ein negativ geladenes Partikel in Abbildung 4.4 dargestellt.

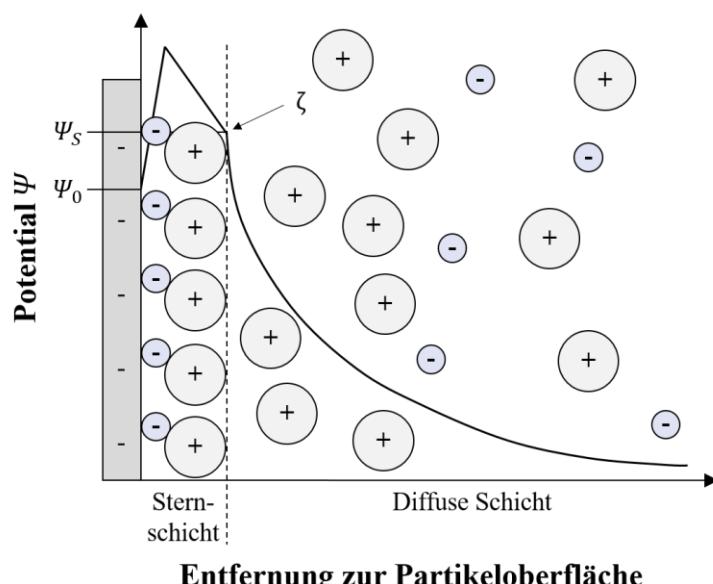


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Oberflächeneigenschaften und des Potentialverlaufs eines in einer Flüssigkeit dispergierten Partikels. Abbildung nach [12].

In unmittelbarer Nähe zur Partikeloberfläche ist die Sternschicht lokalisiert. Die sich hierin befindlichen Anionen und Kationen sind fest an die Oberfläche gebunden, schirmen die Ladtung jedoch nicht vollständig ab, weswegen sich in der diffusen Schicht weitere Ionen anammeln. Anders als diejenigen in der Sternschicht sind selbige ungeordnet und nicht fixiert, sodass eine Bewegung des Partikels (z. B. durch das Anlegen eines elektrischen Felds) eine Abscherung der Schicht zur Folge hat. Im Falle einer vollständigen Abscherung handelt es

sich bei der dabei detektierbaren Potentialdifferenz Ψ_S um das sog. Zetapotential ζ [92]. Obwohl diese Messgröße keine quantitative Aussage über die tatsächliche Oberflächenladung eines Partikels zulässt, fungiert sie in der Praxis häufig als Maß für Ψ_0 [91].

Im Gegensatz zu vielen anderen Materialen neigen Metalloxide in wässriger Umgebung zur Ausbildung von amphoteren Hydroxylgruppen. Der pH-Wert der wässrigen Phase entscheidet dabei über die sich einstellende Oberflächenladung des dispergierten Feststoffs (siehe Abbildung 4.5). Liegt dieser unterhalb des materialspezifischen Nullladungspunkts (point of zero charge, kurz: PZC), so ist das Zetapotential positiv. Im Falle eines pH-Wertes, der den PZC übersteigt, weisen die Oxidpartikeln zumeist eine negative Oberflächenladung auf [93].

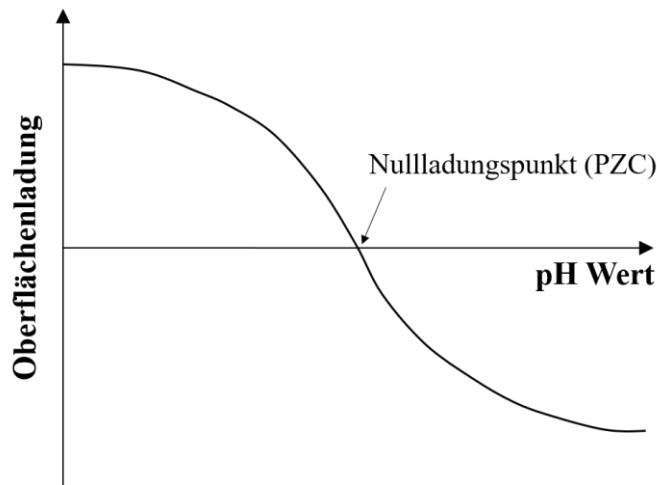


Abbildung 4.5: pH-Wert Abhängigkeit der Oberflächenladung von in wässrigen Lösungen suspendierten Oxidpartikeln. Abbildung nach [93].

4.2.2.2 Funktionalisierung von Partikeloberflächen durch Sammelmoleküle

Grundvoraussetzung für die Extraktion einer in wässriger Umgebung suspendierten Komponente ist deren Affinität zu einer unpolaren Phase. Da die wenigsten Metalloxide über diese Eigenschaft verfügen, ist vor dem Fraktionierungsvorgang häufig eine Hydrophobierung des Zielminerals notwendig [94]. Ähnlich den bei Emulsionen verwendeten Tensiden oder Emulgatoren kommen hierzu amphiphile Moleküle zum Einsatz. Diese sog. Sammelmoleküle setzen sich in der Regel aus einer polaren, bei Kontakt mit Wasser dissoziierenden, Kopfgruppe und einem unpolaren Rest zusammen. Während erstere sich bei der Adsorption in Richtung der gegenpolig geladenen Partikeloberfläche orientiert, ist die unpolare Kohlenstoffkette – wie in Abbildung 4.6 dargestellt – nach außen gerichtet und erhöht die Hydrophobizität des Festkörpers [10, 95, 96].

Für die Funktionalisierung von Metalloxiden dienen in erster Linie oberflächenaktive Moleküle, deren Kopfgruppe im dispergierten Zustand eine negative Ladung aufweist.

Von besonderer Relevanz sind dabei Vertreter der Oxhydrylgruppe, zu denen u. a. Carboxylate, Sulfate sowie Sulfonate und Alkylphosphate gehören [94, 97].

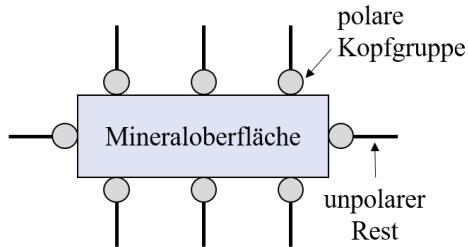


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Sammleranlagerung an die Mineraloberfläche, Abbildung nach [94].

4.2.2.3 Prinzip der Flüssig-Flüssig Extraktion

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist ein Trennverfahren, das auf den unterschiedlichen Verteilungseigenschaften eines Stoffes in zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten basiert. Dabei wird die selektive Löslichkeit der zu extrahierenden Komponente genutzt, um diese aus der ursprünglichen Flüssigkeit zu entfernen und in die zweite Flüssigkeit zu überführen [98].

Das grundlegende Prinzip lässt sich anschaulich anhand Abbildung 4.7 erklären. Initial befindet sich die Zielsubstanz Z in einer wässrigen Umgebung α (kurz: BOT). Der Kontakt dieser Flüssigkeit mit einem Lösungsmittel β (kurz: TOP) bewirkt einen Stofftransport, der mit einer Anreicherung von Z in β einhergeht. Die dabei resultierenden Phasen heißen *Extrakt* und *Raffinat*.

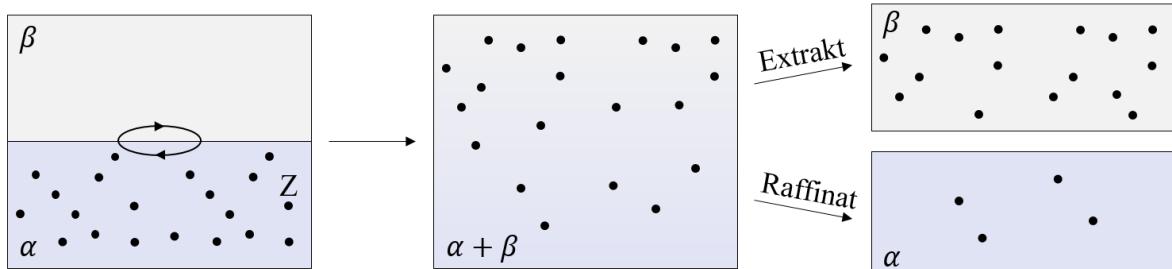


Abbildung 4.7: Prinzip des Flüssig-Flüssig Extraktions. Die sich initial in der Flüssigkeit α befindliche Zielsubstanz Z reichert sich nach erfolgter Durchmischung in einer Lösungsmittelphase β an. Die dabei resultierende solvatreiche Lösung heißt Extrakt, während die verdünnte Ausgangslösung als Raffinat bezeichnet wird. Abbildung nach [98].

Unter der Voraussetzung eines geringen Anteils an Z ist die Effizienz des Vorgangs durch das Nernstsche Verteilungsgesetz

$$K_N = \frac{c_Z^\beta}{c_Z^\alpha} \quad (4.1)$$

beschreibbar, das wiederum die sich im Gleichgewichtszustand in den beiden Phasen einstellenden Konzentrationen c_Z^i ins Verhältnis zueinander setzt [99]. Es gilt: Je größer der Verteilungskoeffizient K_N , desto höher ist die Affinität zu β und desto erfolgreicher der Separationsvorgang. Handelt es sich bei Z um einen Feststoff, reicht die Kenntnis des thermodynamischen Verteilungskoeffizienten nicht zwangsläufig zur Charakterisierung des Prozesses: Selbst, wenn das zu trennende Material eine deutliche Affinität zum Extraktionsmittel aufweist, findet der Phasenübergang in der Regel nicht spontan statt, sondern bedarf zur Überwindung der Grenzfläche eines ausreichenden Energieeintrages (z. B. durch eine Zentrifugalkraft oder einen statischen Mischer) [100, 101].

4.2.2.4 Apparative Umsetzung der Flüssig-Flüssig Extraktion

Die Realisierung einer Flüssig-Flüssig Extraktion erfolgt häufig über statische oder pulsierende Kolonnen mit mehreren Trennstufen [37]. Eine weitere Möglichkeit stellen die in Abbildung 4.8 skizzierten Mixer-Settler Systeme dar. Bei dieser Bauform gelangen die beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten nachfolgend einer intensiven Durchmischung in ein Absetzbecken, wo es aufgrund des vorhandenen Dichteunterschieds zu einer Auf trennung kommt [102]. Die notwendige Dauer für die vollständige Phasenseparation bestimmt dabei die Mindestverweilzeit im Trennapparat und somit auch dessen geometrische Abmessungen [102, 103].

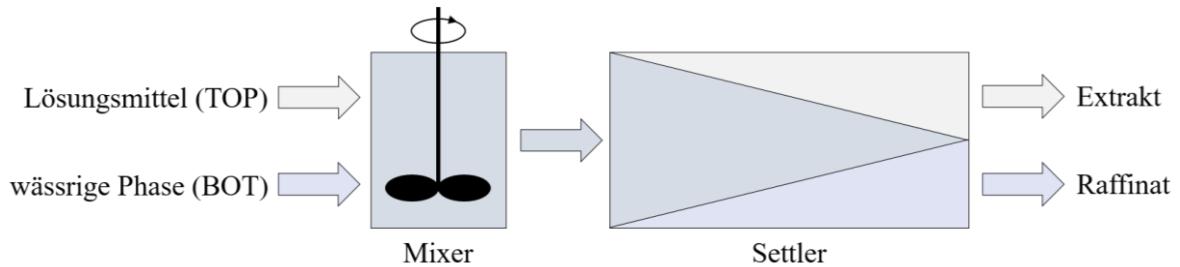


Abbildung 4.8: Funktionsprinzip eines Mixer-Settlers. Nachfolgend einer Durchmischung gelangen die Flüssigkeiten in ein Absetzbecken, wo es wiederum zur Phasentrennung kommt. Abbildung nach [102].

4.3 Prozesskette¹

Das Hauptaugenmerk von Kapitel 4 liegt auf der Konzeptionierung und der Inbetriebnahme einer kontinuierlichen Prozesskette für die selektive Rückgewinnung von Technologiemetallen aus Elektroaltgeräten (WEEE). Im Gegensatz zu bereits existierenden Recyclingverfahren findet der komplette Vorgang auf partikulärer Ebene statt und umfasst die Unit-Operations Zerkleinerung, Flüssig-Flüssig Extraktion und Fest-Flüssig Trennung. Die sich durch

¹ Teile dieses Kapitels sind in Dobler et al. (2023) [104] veröffentlicht.

eine Verschaltung der einzelnen Verfahrensschritte ergebende Prozesskette ist schematisch in Abbildung 4.9 dargestellt.

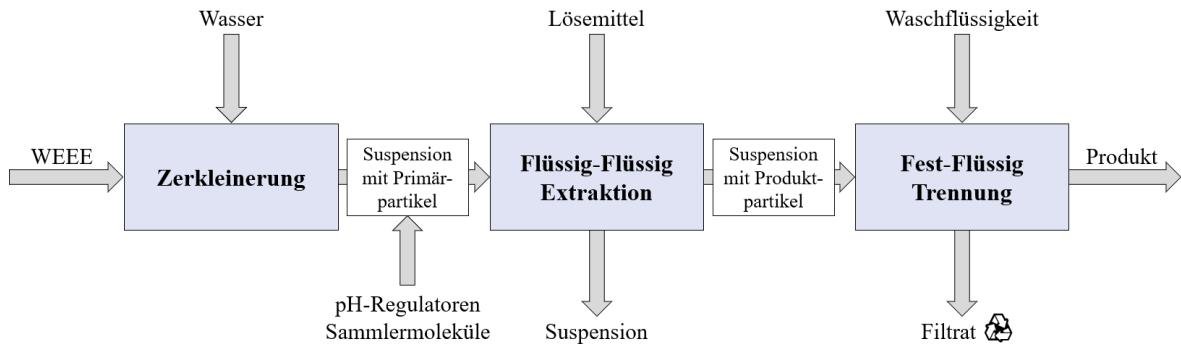


Abbildung 4.9: Fließschema des Gesamtprozesses. In einem ersten Schritt erfolgt die Nasszerkleinerung und somit der Aufschluss des initial aufgegebenen Feststoffgemischs. Nachfolgend der Zugabe von Sammelmolekülen und pH-Regulatoren findet eine Fraktionierung der Suspension durch eine Flüssig-Flüssig Extraktion statt. Die dabei abgetrennten Produktpartikeln werden abschließend mechanisch aufgereinigt und entfeuchtet, sodass am Ende des Vorgangs nur noch das trockene Wertprodukt zurückbleibt.

In einem ersten Schritt findet ein Aufschluss des Mehrkomponentensystems statt. Das Ergebnis der diesbezüglich durchgeföhrten Nasszerkleinerung ist eine Suspension, die sich ausschließlich aus Wasser und Primärtypikeln zusammensetzt. Durch die Zugabe von pH-Regulatoren (hier: NaOH oder HCl) sowie Sammelmolekülen (hier: DEHPA oder Zimtsäure) werden die Wertpartikeln im Nachgang hydrophobiert und mittels einer Flüssig-Flüssig Extraktion selektiv von allen weiteren dispersen Bestandteilen der Suspension isoliert. Final erfolgt eine mechanische Aufreinigung und Entfeuchtung des dabei anfallenden Produktstroms. Das in diesem Kontext abgetrennte Filtrat durchläuft einen thermischen Aufbereitungsschritt und kommt in Form von „Lösungsmittel“ und „Waschflüssigkeit“ erneut zum Einsatz.

Befindet sich nicht nur eine Wertkomponente im eingangs zerkleinerten Gemisch, so bietet sich ein mehrstufiger Extraktionsvorgang bei variierenden pH-Werten oder unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Sammelmoleküle an.

4.4 Material und Methoden

4.4.1 Stoffsystem

Als Materialien für das experimentelle Proof-of-Concept sowie die nachfolgende Auslegung und Inbetriebnahme der kontinuierlichen Prozesskette dienen die kristallinen Reinstoffe Gallium(III)-oxid (Carl Roth GmbH, Deutschland), Indium(III)-oxid (Carl Roth GmbH, Deutschland), Siliziumdioxid (Quarzwerke GmbH, Deutschland) sowie Aluminiumoxid (Almatis GmbH, Deutschland). Die mittels Laserbeugung (Sympatec GmbH, Deutschland) detektierten Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 4.10 illustriert.

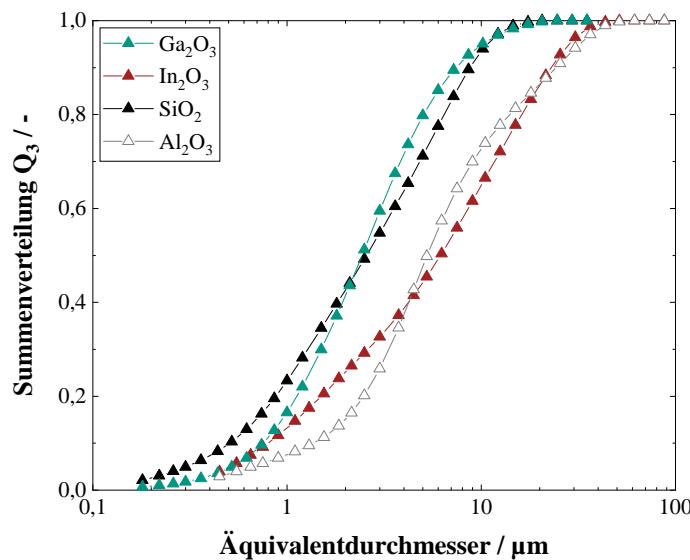


Abbildung 4.10: Summenverteilung der eingesetzten Reinstoffe. Sowohl die mittlere Partikelgröße (2,44 – 6,18 µm) als auch die Verteilungsbreite (2,7 – 4,0) bewegen sich in einem vergleichbaren Bereich.

Wenngleich die mittleren Partikelgrößen und Verteilungsbreiten allesamt in einem vergleichbaren Bereich liegen, unterscheiden sich die Systeme hinsichtlich ihrer äußereren Erscheinung merklich voneinander (siehe Abbildung 4.11). Gallium(III)-oxid (a) weist eine stäbchenförmige Modifikation auf, während Indium(III)-oxid (b) eher flach ist und eine zerklüftete Oberfläche besitzt. Die Morphologie von Siliziumdioxid (c) und Aluminiumoxid (d) ist ähnlich, wobei die Kanten des letzteren abgerundet sind.

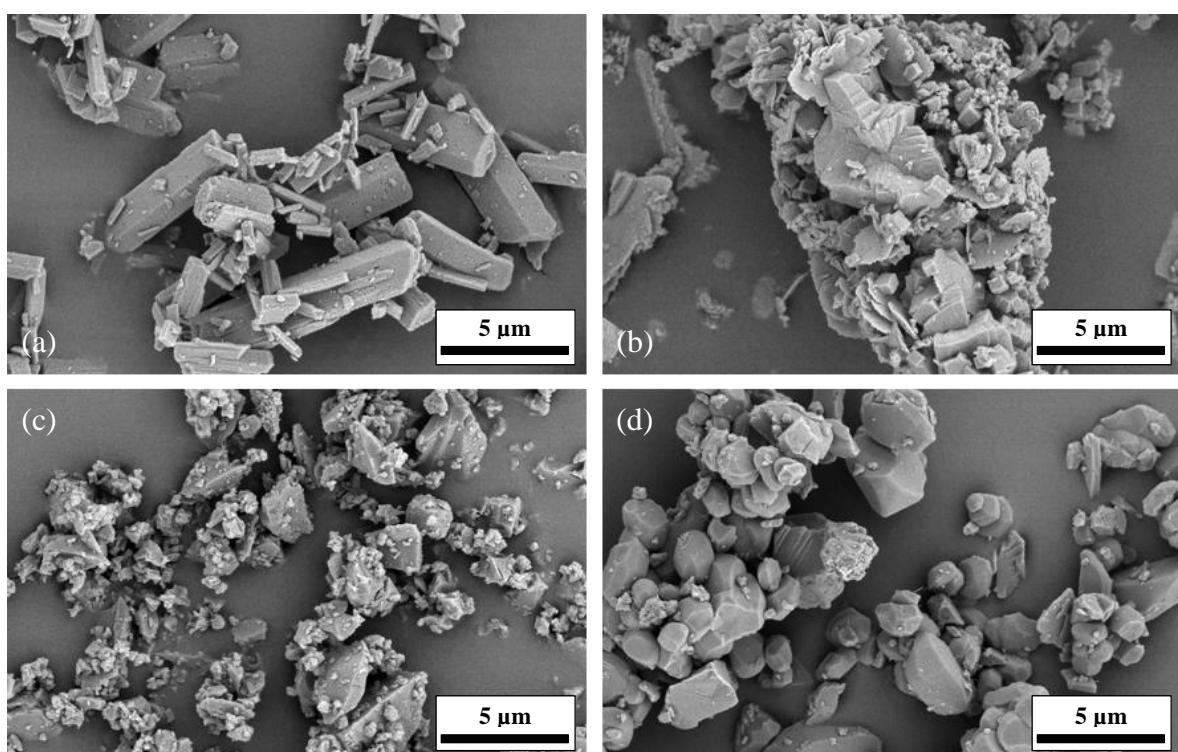


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen der eingesetzten Stoffsysteme Gallium(III)-oxid (a), Indium(III)-oxid (b), Siliziumdioxid (c) und Aluminiumoxid (d).

4.4.2 Versuchsvorbereitung, -durchführung und -auswertung

4.4.2.1 Zerkleinerung

Zur Zerkleinerung von stoffschlüssigen Partikelmischungen (hier: Kompositmaterial aus Al_2O_3 und SiO_2) kommt eine kontinuierliche, im Kreislauf betriebene Rührwerkskugelmühle (LabStar, Netzsch GmbH, Deutschland) zum Einsatz. Als Mahlkörper fungiert Zirkonoxid mit einer Größe von 2,0 bis 2,2 mm. Der Trommelfüllgrad beträgt 85 %. Die Umfangsgeschwindigkeit beläuft sich gemäß der empfohlenen Herstellerangabe auf 11 m/s, die Förderpumpendrehzahl auf 150 min^{-1} . Weitere Spezifikationen und technische Daten des eingesetzten Mahlgregats sind dem Anhang zu entnehmen [105].

Um die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung der vorgelegten Ausgangssuspension (Feststoffkonzentration: 50 g/l) zu detektieren, werden in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Rücklauf gezogen und durch Laserbeugung (Sympatec GmbH, Deutschland) analysiert.

4.4.2.2 Flüssig-Flüssig Extraktion

Der Flüssig-Flüssig Extraktionsprozess findet sowohl im Batch als auch im kontinuierlichen Maßstab statt. Während die Vorbereitung und Auswertung dabei identisch sind, weisen die beiden Betriebsmodi Differenzen in Bezug auf die Ausgangszusammensetzung der verwendeten wässrigen Phase sowie hinsichtlich der Versuchsdurchführung auf. Die vorhandenen Unterschiede sind detailliert in den Unterkapiteln „Durchführung chargeweise Flüssig-Flüssig Extraktion“ und „Durchführung kontinuierliche Flüssig-Flüssig Extraktion“ beschrieben.

Versuchsvorbereitung

Grundlage für alle Experimente ist ein disperses System bestehend aus Reinstwasser, Metalloxidpartikeln sowie Salzsäure (Carl Roth GmbH & Co. KG, Deutschland) und Natriumhydroxid (VWR International GmbH, Deutschland). Optional enthält der Ansatz zudem die oberflächenaktiven Verbindungen Zimtsäure (Merck Chemicals GmbH, Deutschland) oder Bis(2-ethylhexyl)phosphat (kurz: DEHPA, Merck Chemicals GmbH, Deutschland).

Um der Bildung von ungewünschten Agglomeraten entgegenzuwirken, erfolgt die Vorlage der Metalloxid- bzw. Sammlerpartikeln in suspendierter, mittels Ultraschall vorbehandelter Form. Der Feststoffgehalt dieser beiden Stammlösungen beläuft sich auf 50 g/l (Metalloxid) bzw. 0,5 g/l (Sammler).

Durchführung chargenweise Flüssig-Flüssig Extraktion

Zu Beginn jedes Experiments gilt es zunächst 10 ml einer wässrigen Suspension mit einem Metalloxidgehalt von 20 g/l und einer Sammlerkonzentration von 0 bzw. 10 g/kg_{Metalloxid} herzustellen. Hierfür werden jeweils 4 ml der vorbereiteten Stammlösungen in einem Rollrandglas (VWR International GmbH, Deutschland) vorgelegt und je nach gewünschtem pH-Wert mit Reinstwasser, Natriumhydroxid oder Salzsäure auf 10 ml aufgefüllt. Die Vorgehensweise bei den Versuchen ohne Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Substanzen ist identisch, jedoch ist die Sammlerlösung hierbei durch Reinstwasser substituiert.

Im Anschluss an eine zehnminütige Dispergierung aller Komponenten dient eine Pipette (Eppendorf SE, Deutschland) der Entnahme einer Referenzprobe von 5 ml. Die im Laborglas verbliebene Suspension wird daraufhin mit 1 ml 1-Octanol (Carl Roth GmbH & Co. KG, Deutschland) versetzt und mittels eines Rotators (Bibby Scientific Ltd., Großbritannien) für weitere zehn Minuten durchmischt. Analysen der Referenzprobe sowie der nach einer kurzen Standzeit resultierenden Ober- und Unterphase liefern abschließend Erkenntnisse hinsichtlich Effizienz und Selektivität des Fraktionierungsvorgangs.

Durchführung kontinuierliche Flüssig-Flüssig Extraktion

Zur Umsetzung der kontinuierlichen Extraktion dient die in Abbildung 4.12 schematisch illustrierte Mixer-Settler Einheit.

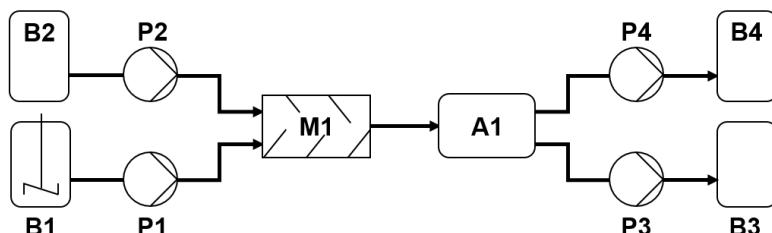


Abbildung 4.12: Fließbild der kontinuierlichen Extraktionseinheit.

Der einen Metalloxidgehalt von 5 g/l und eine Sammlerkonzentration von 40 g/kg_{Metalloxid} aufweisende Feed befindet sich initial in einer auf einem Magnetrührer (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Deutschland) lokalisierten Glasflasche B1 (Schott AG, Deutschland). Das Lösungsmittel (1-Octanol, Carl Roth GmbH & Co. KG, Deutschland) ist in ausreichender Menge in einem Becherglas B2 vorgelegt. Mit Start des Versuchs fördern die Schlauchpumpen P1 und P2 (LabDos®, HiTec Zang GmbH, Deutschland) die beiden Ansätze in einem Verhältnis von 5:1 durch eine statische, 3D-gedruckte Mischstrecke M1. Über eine Auslassdüse gelangt die dabei generierte Mischphase in ein Absetzbecken A1, wo es binnen weniger Sekunden zu einer Phasentrennung kommt. Die Pumpen P3 und P4 (LabDos®, HiTec Zang

GmbH, Deutschland) transportieren den anfallenden Extrakt- sowie Raffinatstrom final in die Auffangbehälter B3 und B4. Analog zu den Batchversuchen erlaubt eine Charakterisierung der einzelnen Phasen Rückschlüsse auf die Qualität des Separationsprozesses.

Auswertung

Die Bewertung der Einstoffversuche erfolgt über den Abscheidegrad A_E . Die Prozessgröße verknüpft die Anfangs- und Endpartikelkonzentrationen $c_{R,0}$ bzw. $c_{R,t}$ in der Raffinatphase miteinander und nimmt Werte zwischen 0 (keine Abscheidung) und 1 (vollständige Abscheidung) an.

$$A_E = 1 - \frac{c_{R,t}}{c_{R,0}} \quad (4.2)$$

Zur Ermittlung der Konzentrationen dient ein UV-Vis Spektrometer (UV-1900, Shimadzu Deutschland GmbH, Deutschland). In einem ersten Schritt wird das von einer Strahlungsquelle emittierte Licht dazu durch einen Monochromator in seine einzelnen Wellenlängen Λ zerlegt. Die Interaktion des Lichts mit den Partikeln in der zu vermessenden Probe führt zu einer Streuung und somit zu einer Reduktion der detektierbaren Strahlungsintensität von I_0 auf I . Diese Abschwächung lässt sich durch die Extinktion E

$$E_\Lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (4.3)$$

beschreiben [106, 107]. Ist E hinreichend klein (< 1), besteht über das Gesetz von Lambert-Beer ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration [108]. In Abhängigkeit von der Schichdicke s des durchstrahlten Körpers und des dekadischen Extinktionskoeffizienten E_Λ gilt dabei der Ausdruck

$$E_\Lambda = c s E_\Lambda, \quad (4.4)$$

der in Kombination mit Gleichung 4.2 die Korrelation

$$A_E = 1 - \frac{E_{\Lambda,t} s_0 E_{\Lambda,0}}{E_{\Lambda,0} s_t E_{\Lambda,t}} \quad (4.5)$$

liefert. Für den Fall eines gleichbleibend großen Probenraums und der Auswertung bei einer konstanten Wellenlänge (hier: $\Lambda = 600 \text{ nm}$) ergibt sich aus Formel 4.5 eine Berechnungsvorschrift, mit Hilfe derer der Abscheidegrad A_E direkt aus den Messergebnissen der UV-Vis Spektroskopie durch den Zusammenhang

$$A_E = 1 - \frac{E_{\Lambda=600\text{nm},t}}{E_{\Lambda=600\text{nm},0}} \quad (4.6)$$

bestimmbar ist. Enthält ein System initial mehr als eine Komponente, reicht A_E nicht aus, um den Separationsvorgang in Bezug auf seine Trennschärfe zu beurteilen. Deutlich besser geeignet ist hierfür die sog. Selektivität S_i [91]. Diese Kenngröße gibt den Anteil der Zielsubstanz i in einem beliebigen Mehrstoffgemisch aus i und j an und berechnet sich unter Berücksichtigung der Schließbedingung ($\sum S = 1$) durch die Reinstoffabscheidegrade $A_{E,i}$ und $A_{E,j}$ zu

$$S_i = \frac{A_{E,i}}{A_{E,i} + \sum_j^n A_{E,j}}. \quad (4.7)$$

Obwohl die Selektivität theoretisch eine umfassende Beschreibung des Fraktionierungsschritts ermöglicht, sind in der Realität Abweichungen infolge von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln oder mit den Sammelmolekülen nicht auszuschließen. Um eine valide Aussage über die Zusammensetzung der abgetrennten, dispersen Phase tätigen zu können, findet daher unmittelbar nach der Extraktion eine Untersuchung des anfallenden Stoffstroms mittels Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) statt. Die hierbei auf die partikuläre Probe treffenden Röntgenstrahlen reflektieren an den Gitterebenen der kristallinen Ausgangsmaterialien, was wiederum zu einem Beugungsmuster mit stoffspezifischen Bragg-Peaks führt. Bei Kenntnis der Proportionalitätskonstante $\xi_{i/j}$ lassen sich über die Intensitätsverhältnisse an den charakteristischen Peaks nachfolgend Informationen über die Komposition ableiten [109, 110].

Zur Bestimmung von $\xi_{i/j}$ gilt es für jede Substanz zunächst einen Streuwinkel CP_i festzulegen, an dem keine Überlappung mit den Beugungsmustern der anderen Komponenten vorhanden ist. Basierend auf den in Abbildung 4.13 (a) veranschaulichten Reinstoffspektren bieten sich für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevanten Systeme Indium(III)-oxid, Gallium(III)-oxid und Siliziumdioxid dabei Werte von $50,8^\circ$, $31,5^\circ$ bzw. $26,9^\circ$ an.

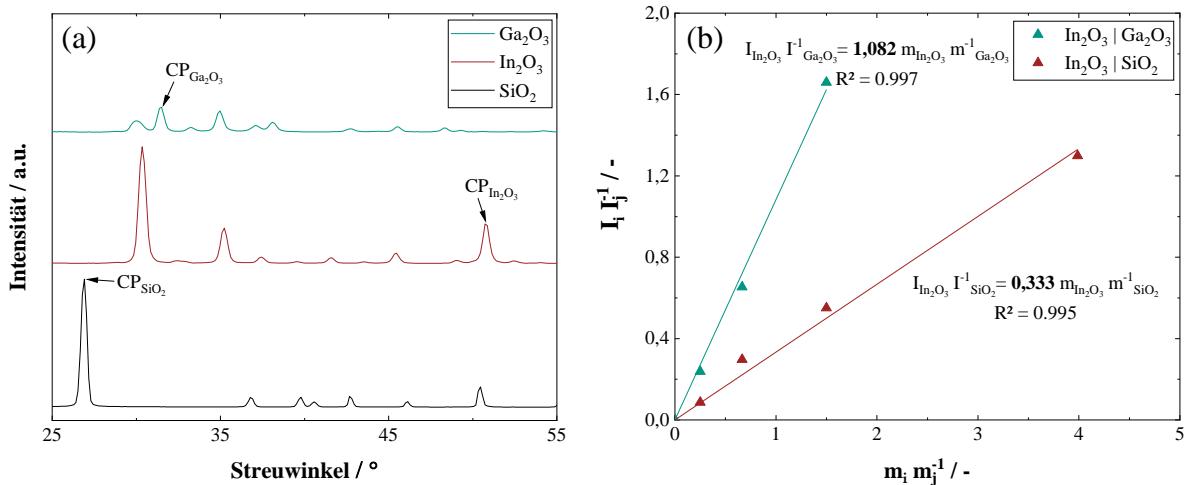


Abbildung 4.13: (a) Charakteristische Beugungsmuster von Ga_2O_3 , In_2O_3 und SiO_2 samt dazugehöriger Streuwinkel. (b) Grafische Ermittlung der Proportionalitätskonstante $\xi_{i/j}$ durch Kalibrierungsversuche mit binären Mischungen.

Im Anschluss an die Auswahl von geeigneten Streuwinkeln bedarf es Kalibrierungsversuchen mit binären Mischungen bekannter Zusammensetzung. Eine grafische Auftragung der an den stoffspezifischen Peaks ermittelten Intensitätsverhältnissen I_i / I_j liefert die in Abbildung 4.13 (b) dargestellten Regressionsgeraden der Form

$$\frac{I_i}{I_j} = \xi_{i/j} \frac{m_i}{m_j}, \quad (4.8)$$

die wiederum die Bestimmung von $\xi_{i/j}$ und schlussendlich eine Berechnung des Massenanteils der Komponente i in einem beliebigen System aus i und j gemäß Gleichung 4.9 erlauben.

$$\frac{m_i}{m_{ges}} = \frac{m_i}{m_i + \sum_j^n m_j} = \frac{1}{1 + \sum_j^n \xi_{i/j} \frac{I_j}{I_i}} \quad (4.9)$$

4.4.2.3 Fest-Flüssig Trennung

Die Fest-Flüssig Trennung umfasst neben einer Kuchenbildung auch eine Waschung und eine mechanische Entfeuchtung des entstandenen Haufwerks. Um die drei Teilespekte möglichst ohne Akkumulation der Abweichungen vorangegangener Prozessschritte zu beschreiben, findet eine isolierte Betrachtung der einzelnen Grundoperationen statt. Die diesbezüglich getroffenen Annahmen und Vereinfachungen sind im Folgenden zusammengefasst:

- Bei dem durch die Flüssig-Flüssig Extraktion abgeschiedenen Material handelt es sich ausschließlich um Wertpartikeln (hier: Indium(III)oxid).
- Der Feststoffgehalt in den zur Bestimmung der Filtrationseigenschaften und des mechanischen Entfeuchtungspotentials eingesetzten Suspensionen beläuft sich auf 100 g/l, was bei einem Phasenverhältnis von 1:5 und einer initialen Partikelkonzentration von 20 g/l einem Abscheidegrad von 100 % entspricht.
- Die Poren des Haufwerks sind sowohl nach der Kuchenbildung als auch nach der Waschung vollständig mit Flüssigkeit gesättigt.
- Nach dem Abschluss der Waschung ist das Haufwerk komplett frei von Sammelmolekülen und Mutterlauge. In den Poren des Kuchens befindet sich ausschließlich Waschflüssigkeit.

Filtrierbarkeit von Metalloxidsuspensionen

Eine elementare Kennzahl zur Bewertung einer Oberflächenfiltration ist der Kuchenwiderstand r_c . Die Bestimmung der Prozessgröße erfolgt an einer VDI 2762-Drucknutsche, deren Aufbau und Funktionsweise Abschnitt 2.2 zu entnehmen sind [19].

Zur Berücksichtigung von Entmischungseffekten und interpartikulären Wechselwirkungen kommt für die experimentelle Ermittlung des Parameters eine wässrige Indium(III)-oxidsuspension mit einem prozessnahen Feststoffanteil von 100 g/l zum Einsatz. Das vorgelegte Probevolumen umfasst 50 ml, die angelegte Druckdifferenz beträgt 0,8 bar. Als Filtermedium fungiert ein monofil, lösungsmittelbeständiges Gewebe mit einer Maschenweite von 11 µm (SEFAR TETEX® MONO 07-1500-SK 011, Sefar AG, Schweiz). Das experimentelle Vorgehen und die Auswertung der Versuche ist identisch zu der bereits in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Prozedur.

Kuchenwaschung

Im Anschluss an die Filtration bietet sich eine Waschung des gebildeten Kuchens an. Dieser Vorgang erfüllt dabei zwei wesentliche Funktionen: Einerseits dient er zur Entfernung der an der Partikeloberfläche adsorbierten Sammelmoleküle und andererseits ermöglicht er die Rückgewinnung des eingesetzten Lösungsmittels.

Grundlage für alle Untersuchungen sind jeweils 30 ml einer gemäß Abschnitt „Durchführung chargenweise Flüssig-Flüssig Extraktion“ hergestellten Extraktphase. Diese wird zunächst auf einer Miniaturlabornutsche mit einer Filterfläche von 314 mm² in ihre festen und flüssigen Bestandteile aufgetrennt. Anschließend erfolgt die mechanische Aufarbeitung des

partikulären Haufwerks durch eine Durchströmung- oder eine Verdünnungswäsche. Beim diesbezüglich eingesetzten Waschmittel handelt es sich jeweils um Ethanol (Carl Roth GmbH, Deutschland), da selbiges sowohl eine hohe Sammlerlöslichkeit (DEHPA: 100 mg/ml) als auch eine ausgeprägte Mischbarkeit mit der Mutterlauge aufweist [111].

Die Durchströmungswäsche verläuft wie folgt: Die vorsichtig mit einer Laborpipette (Eppendorf SE, Deutschland) auf die Kuchenoberfläche aufgegebene Waschlauge (hier: jeweils 1 ml) dringt durch eine angelegte Druckdifferenz in das partikuläre Netzwerk ein, löst den Sammler und verdrängt sukzessive das im Inneren gebundene Lösungsmittel. Dabei fällt ein Filtratstrom an, der sich in einem Abscheider ansammelt. Sobald sich die Kuchenoberfläche matt färbt, ist der Waschvorgang beendet. Nachfolgend einer gründlichen Reinigung des Abscheidebehälters startet der nächste Waschschnitt. Die Prozedur wird so lange wiederholt, bis das gesamte Waschvolumen von 10 ml aufgebraucht ist.

Die Vorgehensweise bei der Verdünnungswäsche ist ähnlich, jedoch findet nach der Flüssigkeitszugabe (einstufig: 1 mal 10 ml, zweistufig: 2 mal 5 ml, dreistufig: 3 mal 3,33 ml) und vor dem Anlegen des Vakuums eine manuelle Resuspendierung aller Komponenten statt.

Zur Charakterisierung der Zusammensetzung der anfallenden Filtratströme dient ein UV-Vis Spektrometer (UV-1900, Shimadzu Deutschland GmbH, Deutschland). Die bei einer Wellenlänge von 274 nm detektierte Absorption lässt sich dabei durch die im Anhang befindliche Kalibriergerade in eine Konzentration $c(W)$ umrechnen und resultiert in Kombination mit der initialen Zusammensetzung c_0 im Konzentrationsverhältnis \bar{c} (siehe Gleichung 2.20). Das weiterhin zur Erstellung einer Waschkurve notwendige Waschverhältnis W (siehe Gleichung 2.19) ergibt sich über das Kuchenvolumen V_C und die Porosität ε , wobei letztere in Abhängigkeit der Feuchte- und Trockenmasse m_{ges} bzw. m_D sowie der Flüssig- und Feststoffdichte ρ_L bzw. ρ_S durch den Zusammenhang

$$\varepsilon = \frac{(m_{ges} - m_D)/\rho_L}{(m_{ges} - m_D)/\rho_L + m_D/\rho_S} \quad (4.10)$$

darstellbar ist.

Mechanische Entfeuchtung

Zur Bestimmung der Entfeuchtungskinetik dienen Untersuchungen an einer Labordrucknutsche nach VDI 2762 [19]. Basis für jeden Versuch sind dabei 50 ml einer ethanolbasierten In_2O_3 -Suspension mit einem Feststoffgehalt von 100 g/l.

In einem ersten Schritt findet die Kuchenbildung statt. Sobald diese abgeschlossen ist, beginnt die mechanische Untersättigung durch eine Aufrechterhaltung des angelegten Differenzdrucks. Nach Beendigung des Vorgangs wird die Masse des auf dem Filtermedium (SEFAR TETEX® MONO 07-1500-SK 011, Sefar AG, Schweiz) verbleibenden Haufwerks durch eine Präzisionswaage (BCE653i, Sartorius AG, Deutschland) ermittelt. Im Anschluss an eine in einem Laborofen bei 100 °C für mindestens 24 Stunden andauernde thermische Trocknung erfolgt eine erneute Wägung und schlussendlich die Berechnung der Restfeuchte gemäß Gleichung 2.22.

4.5 Prozessierung von nicht stoffschlüssigen Partikelmischungen im Batchbetrieb²

In einem ersten Schritt gilt es die grundsätzliche Funktionalität der Prozesskette nachzuweisen. Aus diesem Grund finden Extraktionsexperimente im Labormaßstab statt. Einstoffversuche mit In_2O_3 , Ga_2O_3 und SiO_2 dienen dabei der (Vor-)Auswahl von geeigneten Sammelmolekülen, während die Auftrennung von binären und ternären Reinstoffmischungen Rückschlüsse auf die erreichbaren Selektivitäten zulässt. Zur Charakterisierung des mechanischen Aufbereitungspotentials erfolgen abschließend Untersuchungen an einer Labornutsche.

4.5.1 Einfluss von Sammelmolekülen

Um Metalloxide selektiv über eine Flüssig-Flüssig Extraktion in eine organische Phase zu überführen, bedarf es in der Regel einer Funktionalisierung der Partikeloberfläche. Hierzu kommen Substanzen zum Einsatz, die die Hydrophobizität der Zielkomponente und damit auch deren Affinität zu einem unpolaren Lösungsmittel erhöhen. Von besonderem Interesse sind in diesem Kontext Moleküle mit anionischen Kopfgruppen, zu denen u. a. die in Abbildung 4.14 dargestellten Verbindungen Zimtsäure (a) und DEHPA (b) gehören [112].

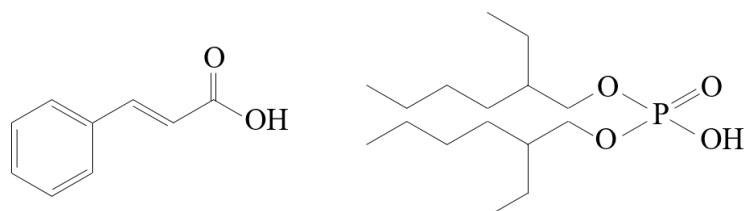


Abbildung 4.14: Strukturformel von Zimtsäure (a) und DEHPA (b). Abbildung nach [112].

² Teile dieses Kapitels sind in Dobler et al. (2023) [104] veröffentlicht.

Im Normalfall kommen die beiden Verbindungen vorrangig bei der Flotation zum Einsatz [113–115]. Um festzustellen, ob sie sich auch für eine partikuläre Flüssig-Flüssig Extraktion eignen, finden im Rahmen einer ersten Studie Einstoffversuche im Kleinstmaßstab statt. Die dabei generierten Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die linke Seite bezieht sich auf Indium(III)-oxid (a), während die rechte Seite die Resultate von Gallium(III)-oxid (b) beinhaltet. Da der Abscheidegrad für Siliziumdioxid im betrachteten pH-Bereich sowohl mit als auch ohne Verwendung eines Sammlermoleküls jeweils null beträgt, wird an dieser Stelle auf eine grafische Auftragung der Ergebnisse verzichtet.

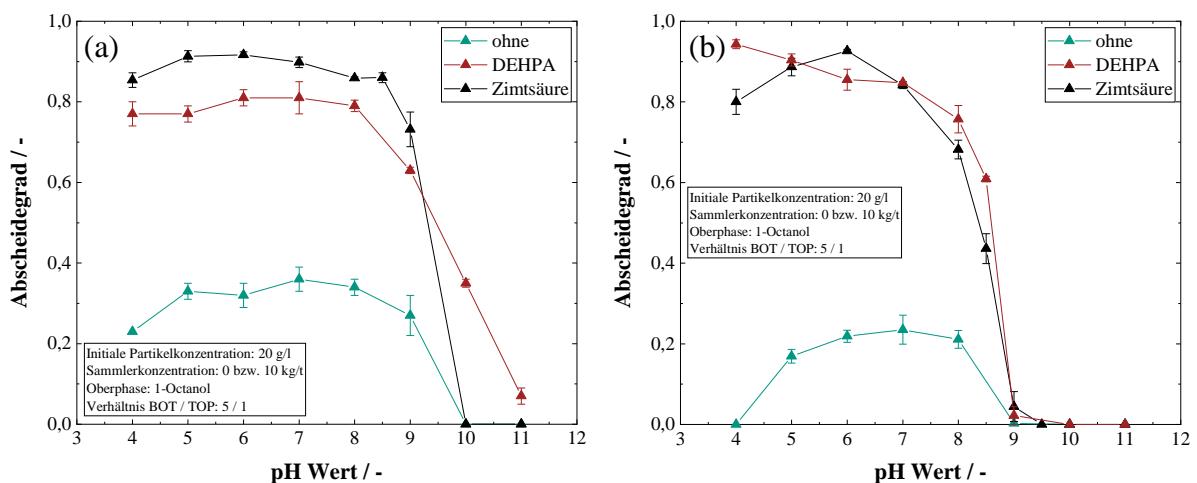


Abbildung 4.15: Einfluss des Sammlermoleküs auf den Abscheidegrad von Indium- (a) und Galliumoxid (b). Es ist zu erkennen, dass die Anwesenheit eines Sammlers die Abscheideleistung deutlich erhöht. Darüber hinaus zeigen die Experimente, dass die Abscheideeffizienz von Indiumoxid stark vom eingesetzten Molekül abhängt. Dieses Verhalten ist bei Galliumoxid weniger stark ausgeprägt.

Die Abbildung zeigt, dass die maximal erreichbaren Abscheidegrade von In_2O_3 bzw. Ga_2O_3 ohne Verwendung eines Sammlers vergleichsweise gering sind und sich auf Werte von 36 % bzw. 23 % belaufen. Durch die Zugabe von DEHPA oder Zimtsäure ist für beide Materialien eine deutliche Zunahme der relevanten Prozessgröße auf bis zu 94 % zu beobachten. Dieser Anstieg deutet auf eine erfolgreiche Hydrophobierung der Partikeloberflächen hin und belegt in erster Näherung die Extraktionstauglichkeit der untersuchten Sammlermoleküle.

Weiterhin ist dem Diagramm zu entnehmen, dass der Abscheidegrad mit dem initialen pH-Wert der wässrigen Unterphase (BOT) korreliert. Im sauren und neutralen Milieu sind sowohl für In_2O_3 als auch für Ga_2O_3 hohe Abscheideraten erreichbar. Nach dem Überschreiten eines kritischen pH-Wertes (bei Indium(III)-oxid je nach Sammler zwischen pH 8 und 9, bei Gallium(III)-oxid bei pH 8) ist jedoch jeweils ein schlagartiger Abfall der Abscheideeffizienz detektierbar. Um dieses Phänomen zu verstehen, ist ein Blick auf die chemische Struktur der verwendeten Sammlermoleküle hilfreich: DEHPA und Zimtsäure besitzen im disper-

gierten Zustand jeweils eine anionische Kopfgruppe und adsorbieren daher vorrangig an positiv geladene Oberflächen. Mit steigendem pH-Wert weisen die in wässriger Umgebung suspendierten Metalloxide jedoch einen zunehmend negativen Charakter auf, sodass sich die Bindungs Kräfte zwischen Sammler und Partikel sukzessive reduzieren bis sie schlussendlich gänzlich verschwinden. In Analogie dazu ist auch erklärbar, weshalb beim negativ geladenen Siliziumdioxid zu keinem Zeitpunkt eine Abscheidung nachweisbar ist [116].

Alles in allem ist aus den Experimenten abzuleiten, dass die Verwendung eines Sammler moleküls Grundvoraussetzung für einen ausreichend guten Stofftransport ist und dass der Erfolg bei der partikulären Flüssig-Flüssig Extraktion stark von der initialen Beschaffenheit der wässrigen BOT-Phase abhängt.

Da sich die Trenneigenschaften von DEHPA und Zimtsäure in einem vergleichbaren Rahmen bewegen, ist eine finale Auswahl des für die weiteren Untersuchungen zu präferierenden Moleküls erst im Anschluss an Mehrstoffversuche möglich. Aus diesem Grund finden in Abschnitt 4.5.2 sowohl DEHPA als auch Zimtsäure Verwendung.

4.5.2 Auf trennung von Mehrstoffsystemen

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse der Einstoffversuche werden im Nachgang binäre und ternäre Reinstoffgemische aufgetrennt. Die Zielkomponente ist dabei stets Indium(III)-oxid. Die Festlegung der Prozessparameter erfolgt anhand der Selektivität $S_{In_2O_3}$, die wiederum auf Basis der Resultate aus Kapitel 4.5.1 und Gleichung 4.7 eine Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der im Extrakt abgeschiedenen dispersen Phase erlaubt.

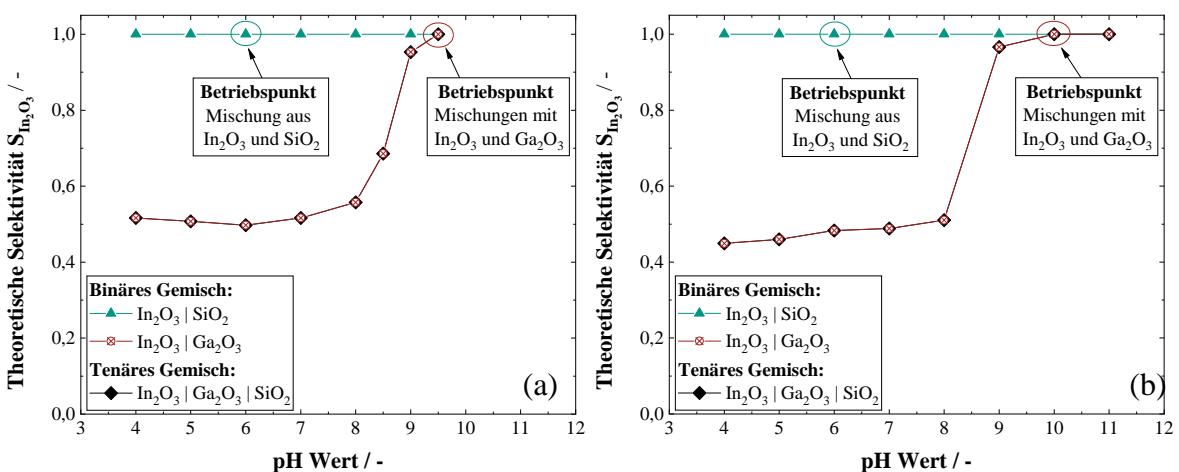


Abbildung 4.16: Theoretischer In_2O_3 -Anteil nach Flüssig-Flüssig Extraktion. Für Gemische aus In_2O_3 und SiO_2 beträgt die Selektivität für Zimtsäure (a) und DEHPA (b) konstant 100 %. Bei Mischungen, die sowohl In_2O_3 als auch Ga_2O_3 enthalten, sind hingegen Unterschiede in der Größe des Betriebsfensters sichtbar.

In Abbildung 4.16 sind die Selektivitätsverläufe für Zimtsäure (a) und DEHPA (b) aufgetragen. Für binäre Mischungen aus Indium(III)-oxid und Siliziumdioxid liegt die Kenngröße

bei beiden Sammlern konstant bei 100 %. Die fehlende Lösungsmittelaffinität von SiO_2 führt dabei zu einem breiten Betriebsfenster, das sich über einen pH-Bereich von 4 bis 9,5 (Zimtsäure) bzw. von 4 bis 11 (DEHPA) erstreckt. Um eine möglichst große Menge des Wertstoffs in die organische Phase zu transportieren, findet der Extraktionsvorgang beim pH-Wert mit der höchsten Indiumabscheiderate und somit am Punkt mit der maximalen Ausbeute (pH = 6) statt.

Sofern das zu fraktionierende Gemisch sowohl In_2O_3 als auch Ga_2O_3 (hier: $\text{In}_2\text{O}_3 | \text{Ga}_2\text{O}_3$ und $\text{In}_2\text{O}_3 | \text{Ga}_2\text{O}_3 | \text{SiO}_2$) enthält, gestaltet sich die Festlegung geeigneter Prozessparameter komplizierter: Die Selektivität beträgt in beiden Fällen sowohl für Zimtsäure als auch für DEHPA bis zu einem pH-Wert von 8 etwa 50 % und nimmt dann sprunghaft zu. Um eine selektive Abscheidung von Indium(III)-oxid zu erreichen, sind dementsprechend pH-Werte im alkalischen Milieu erforderlich. Da sich in diesem Bereich aber auch die Trenneffizienz der relevanten Zielsubstanz reduziert, ist das Betriebsfenster vergleichsweise klein und auf pH 9,5 für Zimtsäure (a) bzw. zwischen 10 und 11 für DEHPA (b) begrenzt. Analog zu den binären Versuchen mit Siliziumdioxid fällt die Wahl bei der Verwendung von DEHPA letztlich auf den pH-Wert mit der größtmöglichen Ausbeute und somit auf pH 10.

Die Ergebnisse der mit den festgelegten Prozessgrößen im Anschluss durchgeföhrten Fraktionierungsexperimente sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Tabelle enthält zudem Informationen zur Ausgangszusammensetzung der wässrigen Unterphase (BOT).

Tabelle 4.1: Resultate der Batchfraktionierung von Mehrstoffgemischen.

Sammler	Stoffsystem	pH	Zusammensetzung (massenbezogen)		
			Initial (BOT)	Theoretisch	Experiment
Zimtsäure	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	6	0,5 0,5	1 0	0,98 0,02
	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{Ga}_2\text{O}_3$	9,5	0,5 0,5	1 0	0,77 0,23
	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{Ga}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	9,5	0,33 0,33 0,33	1 0 0	0,74 0,14 0,12
DEHPA	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	6	0,5 0,5	1 0	0,99 0,01
	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{Ga}_2\text{O}_3$	10	0,5 0,5	1 0	0,93 0,07
	$\text{In}_2\text{O}_3 \text{Ga}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	10	0,33 0,33 0,33	1 0 0	0,94 0,05 0,01

Bei Zweistoffsystmen aus Indium(III)-oxid und Siliziumdioxid ist unabhängig vom eingesetzten Sammlermolekül eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneter und realer Komposition des Extrakts festzustellen. Der Anteil von SiO_2 im Lösungsmittel ist nahezu vernachlässigbar und beträgt 1 bzw. 2 Ma.-%. Die unerwünschte Abscheidung ist primär auf die Bildung von Heteroagglomeraten zwischen dem positiven In_2O_3 und den negativ geladenen Silikapartikeln zurückzuführen [116]. Bei binären und ternären Mischungen mit Gallium(III)-oxid treten je nach Sammler erhebliche Abweichungen zwischen Vorher-

sage und Experiment auf. Während bei der Verwendung von DEHPA weiterhin zufriedenstellende Trenngrade $\geq 93\%$ zu beobachten sind, weist die mittels Zimtsäure abgeschiedene Partikelfraktion einen Fremdanteil von 23 bzw. 26 Ma.-% auf. Mögliche Erklärungsansätze hierfür sind einerseits die Anwesenheit von Heteroagglomeraten und andererseits das kleine, auf pH 9,5 beschränkte Betriebsfenster. Letzteres birgt die Gefahr, dass bereits bei einer leichten Unterschreitung des einzustellenden pH-Werts eine ungewollte Adsorption des Sammlers an die Oberfläche des Gallium(III)-oxids und somit dessen Hydrophobierung erfolgt. Bei der Verwendung von DEHPA fällt dieser Effekt weniger stark ins Gewicht, da die Untersuchungen in einem basischeren Milieu stattfinden und die Wechselwirkungen zwischen dem mit steigendem pH-Wert zunehmend negativ geladenen Ga_2O_3 und dem anionischen Sammler schwächer ausgeprägt sind. Folglich ist festzuhalten, dass DEHPA eine selektivere Fraktionierung als Zimtsäure erlaubt und demnach für alle weiteren Extraktionsversuche in dieser Arbeit zu bevorzugen ist.

Neben der quantitativen Beschreibung bietet sich aufgrund der charakteristischen Partikelformen auch eine optische Bewertung des Fraktionierungsschritts an. Hierzu kommt ein Rasterelektronenmikroskop (REM) zum Einsatz. Abbildung 4.17 zeigt exemplarisch den Zustand vor (a) und nach (b) einer DEHPA-basierten Trennung von In_2O_3 und Ga_2O_3 (bei pH 10). Mit Blick auf die linke Seite der Abbildung fällt auf, dass das initial vorgelegte Gemisch gleichermaßen aus zerklüfteten, abgeflachten (In_2O_3) und aus stäbchenförmigen Partikeln (Ga_2O_3) besteht. Im Anschluss an die Extraktion sind hingegen nur noch wenige Stäbchen zu erkennen. Diese Beobachtung deckt sich mit den bereits diskutierten Ergebnissen aus Tabelle 4.1 und bestätigt schlussendlich die Eignung der partikulären Flüssig-Flüssig Extraktion zur selektiven Rückgewinnung einzelner Bestandteile aus nicht stoffschlüssigen Mehrkomponentensystemen.

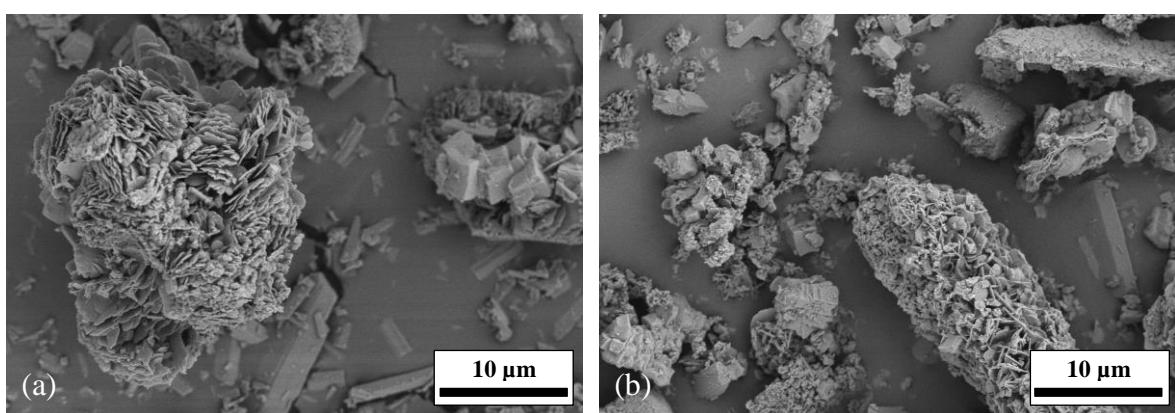


Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen vor (a) und nach (b) der Fraktionierung von Indium(III)-oxid und Gallium(III)-oxid. Während vor dem Trennvorgang eine Vielzahl von stäbchenförmigen Ga_2O_3 -Partikeln zu sehen sind, ist nach dem Extraktionsschritt primär In_2O_3 zu vorzufinden.

4.5.3 Fest-Flüssig Trennung

Nach der Extraktion liegen das abgetrennte Indium(III)-oxid sowie die an der Oberfläche adsorbierten Sammelmoleküle in einem organischen Lösungsmittel vor. Um das Wertprodukt zu isolieren und einen möglichst großen Teil des eingesetzten Lösungsmittels zurückzugewinnen, erfolgt eine mechanische Behandlung ebendieser Suspension. Hierzu kommt eine Kuchenfiltration zum Einsatz.

4.5.3.1 Filtrierbarkeit der Metalloxidsuspension

Zunächst liegt der Fokus auf der Ermittlung der grundsätzlichen Filtrationseigenschaften des dispersen Systems. Eine wesentliche Kenngröße ist dabei der vom partikulären Haufwerk ausgeübte Widerstand r_c , der sich für eine „sehr gute“ bis „ausreichende“ Prozessierbarkeit idealerweise zwischen 10^{11} m^{-2} und 10^{14} m^{-2} bewegen sollte [62].

Der im vorliegenden Fall gemäß der *VDI-Richtlinie 2672* [19] für eine Indium(III)-oxidsuspension experimentell bestimmte Wert beträgt $9,93 \cdot 10^{13} \pm 1,15 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$, was wiederum für eine „befriedigende“ Filtrierbarkeit spricht und den Schluss zulässt, dass eine Oberflächenfiltration zur mechanischen Aufarbeitung des abgetrennten Wertstoffs infrage kommt [62].

4.5.3.2 Kuchenwaschung

Im Anschluss an die Kuchenbildung ist das auf dem Filtermedium verbleibende Haufwerk vollständig mit einer organischen Flüssigkeit gesättigt. Um selbige abzutrennen und gleichzeitig die adsorbierten Sammelmoleküle von den Wertpartikeln zu entfernen, findet eine Kuchenwaschung mit Ethanol statt. Die dabei ermittelten Waschkurven sind in Abbildung 4.18 zu finden.

Es ist zu erkennen, dass der Lösungsmittelgehalt im Filterkuchen sowohl durch eine Verdünnungs- als auch eine Durchströmungswäsche reduzierbar ist. Bei ersterer stellt sich in Abhängigkeit der durchgeföhrten Waschstufen ein finales Konzentrationsverhältnis zwischen 11 und 22 % ein. Prinzipiell gilt hierbei: Je größer die Anzahl der Resuspendierungsschritte, desto besser ist das Waschergebnis. In diesem Kontext ist jedoch zu beachten, dass eine Zunahme der Waschstufen auch die Komplexität des Prozesses erhöht und somit die apparative Umsetzung (z. B. Integration von Rührorganen) erschwert.

Im Gegensatz dazu ist die Durchströmungswäsche einfach zu implementieren. Die fehlende Durchmischung der flüssigen und festen Komponenten sorgt allerdings dafür, dass sich ab einem Waschverhältnis von etwa 6,5 ein dispersions- und diffusionsgeschuldeter Gleichgewichtszustand einstellt [12, 21, 63]. Das Konzentrationsverhältnis liegt fortan bei einem

Wert von 0,12 und bewegt sich damit in einem ähnlichen Bereich wie bei einer dreistufigen Verdünnungswäsche.

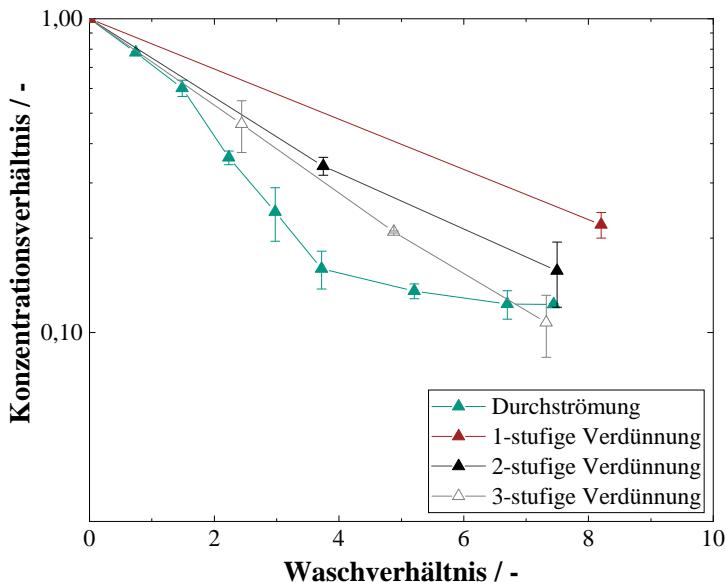


Abbildung 4.18: Waschkurve von Indium(III)-oxid. Es zeigt sich, dass sich sowohl durch eine Verdünnungs- als auch durch eine Verdrängungswäsche ein Großteil des eingesetzten Lösungsmittels zurückgewinnen lässt.

Trotz der verhältnismäßig hohen, der Viskositätsdifferenz zwischen Mutter- und Waschlauge geschuldeten, residuellen Lösungsmittelanteilen und den vergleichsweise großen Waschvolumina ist festzuhalten, dass der mechanische Waschprozess zur Entfernung eines Großteils des im Filterkuchen lokalisierten 1-Octanols geeignet ist. Mit Blick auf die Praktikabilität des Vorgangs ist dabei eine Verdrängungswäsche zu favorisieren, da der apparative Aufwand bei äquivalenten Konzentrationsverhältnissen deutlich kleiner ausfällt.

4.5.3.3 Mechanische Entfeuchtung

Final erfolgt die mechanische Gasdifferenzdruckentfeuchtung des gewaschenen Haufwerks. Um möglichst viele Poren zu entleeren und schlussendlich ein weitestgehend trockenes Produkt zu erhalten, beträgt die Druckdifferenz bei diesem Vorgang 0,8 bar. Die unter Zuhilfenahme einer Labordrucknutsche ermittelte, zeitliche Entwicklung der Restfeuchte ist in Abbildung 4.19 illustriert.

Es ist zu erkennen, dass der Flüssigkeitsanteil im Filterkuchen zunächst stark abnimmt und sich dann sukzessive einem stationären Plateau annähert. Das globale Minimum ist bei einer Prozesszeit von 180 Sekunden detektierbar und liegt bei 15,8 %, was bei einer initialen Restfeuchte von 35,6 % einer Reduktion von etwa 56 % entspricht. Weiterhin ist dem Diagramm zu entnehmen, dass sich die relevante Prozessgröße nachfolgend nicht weiter minimieren lässt, da bereits alle Poren mit kapillaren Eintrittsdrücken unterhalb von 0,8 bar einen flüssigkeitsbefreiten Zustand aufweisen. In erster Näherung ist demnach darauf zu schließen,

dass eine Entfeuchtungsdauer von 180 Sekunden im hier betrachteten Anwendungsfall einen optimalen Kompromiss zwischen Prozesszeit und Trocknungsgrad darstellt.

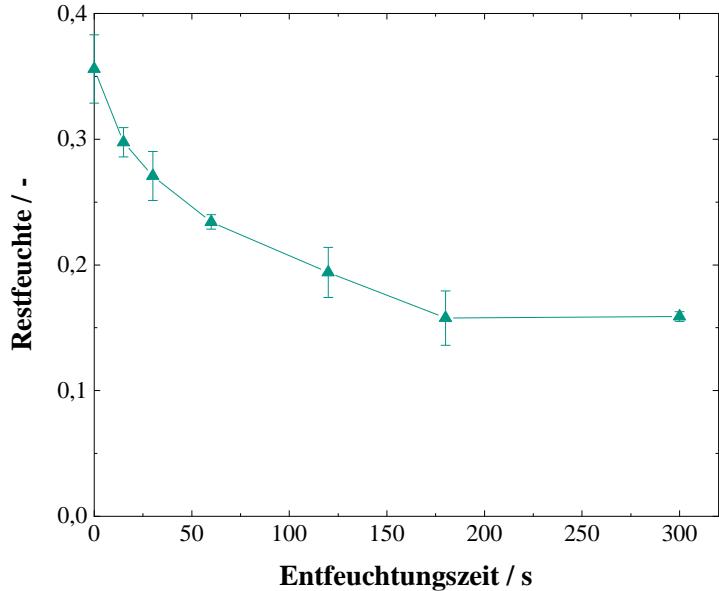


Abbildung 4.19: Kinetik der mechanischen Entfeuchtung. Durch die Untersättigung des Kuchens ist eine Reduktion des Lösungsmittelanteils um etwa 56 % erreichbar.

In der Realität erreichen Vakuumfilter aufgrund von Verlusten und/oder Leckagen häufig keine Druckdifferenz von 0,8 bar. Aus diesem Grund widmet sich eine konsekutive Versuchsreihe der Fragestellung, inwieweit eine mechanische Untersättigung des Wertstoffs auch bei kleineren Drücken möglich ist. Zur Beurteilung dient das Entfeuchtungspotential, das die finale und die anfängliche Restfeuchte ins Verhältnis zueinander setzt. Die ermittelten Messdaten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Durch Untersättigung erreichbare Restfeuchten.

Druck-differenz / bar	Initiale RF / -	Entfeuchtungs-zeit / s	Finale RF / -	Entfeuchtungs-potential / -
0,25	$0,330 \pm 0,01$	180	$0,335 \pm 0,01$	1,02
0,5	$0,357 \pm 0,02$	180	$0,265 \pm 0,02$	0,74
0,8	$0,356 \pm 0,03$	180	$0,158 \pm 0,02$	0,44

Bei einer Druckdifferenz von 0,25 bar beträgt der Flüssigkeitsanteil nach der Kuchenbildung und nach Ablauf des Entfeuchtungsintervalls jeweils etwa 33 %. Hieraus lässt sich folgern, dass der angelegte Gasdifferenzdruck unterhalb des kapillaren Eintrittsdrucks der Poren des Haufwerks liegt und demnach keine Entleerung hervorruft. Die Tatsache, dass die finale Restfeuchte den initialen Wert leicht überschreitet ist durch statistische Schwankungen und etwaige Messfehler erklärbar.

Bei 0,5 bar beläuft sich das Entfeuchtungspotential auf 0,74, was wiederum mit einer Verringerung der Restfeuchte um 26 % einhergeht. Anders als bei 0,25 bar ist bei dieser Druckdifferenz also eine mechanische Untersättigung des Filterkuchens erreichbar, wenngleich der finale Flüssigkeitsanteil von 26,5 % deutlich über demjenigen des bei 0,8 bar detektierbaren Resultats von 15,8 % liegt.

Zusammenfassend gilt es also festzuhalten, dass grundsätzlich auch bei Drücken unterhalb von 0,8 bar eine Gasdifferenzdruckentfeuchtung der In_2O_3 -Partikeln möglich ist. Um ein ausreichendes Trocknungsergebnis zu erhalten, ist jedoch eine Druckdifferenz von mindestens 0,5 bar zu empfehlen.

4.5.4 Schlussfolgerungen

Das Hauptaugenmerk von Kapitel 4.5 lag auf dem experimentellen Nachweis der Funktionalität der entwickelten Prozesskette. Zu diesem Zweck fanden Batchversuche im Labormaßstab statt. Die dabei generierten Erkenntnisse sind im Nachgang stichpunktartig zusammengetragen.

- **Flüssig-Flüssig Extraktion:** Sowohl die Einstoff- als auch die im Anschluss durchgeführten Mehrstoffexperimente demonstrierten die prinzipielle Eignung der partikulären Flüssig-Flüssig Extraktion zur selektiven Auftrennung von stoffunschlüssigen Metalloxidmischungen. Je nach eingesetztem Sammelmolekül und verwandeter Materialpaarung ergaben sich Trenneffizienzen von bis zu 99 %.
- **Kuchenbildung und -waschung:** Die beim Extraktionsvorgang resultierende Wertpartikelssuspension wies mit einem Widerstandswert von $9,93 \cdot 10^{13} \pm 1,15 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ eine ausreichende Filtrierbarkeit auf. Das im Nachgang an die Kuchenbildung auf dem Filtermedium verbliebene Haufwerk ließ sich sowohl durch eine ein- bzw. mehrstufige Verdünnungs- als auch durch eine Durchströmungswäsche aufarbeiten. Aufgrund der Viskositätsunterschiede zwischen Mutter- und Waschlauge war bei beiden Wascharten allerdings ein vergleichsweise hohes Waschmittelvolumen notwendig um einen akzeptablen Reinheitsgrad sicherzustellen und gleichzeitig einen Großteil des im partikulären Netzwerk gebundenen Lösungsmittels (bis zu 89 %) zurückzugewinnen.
- **Mechanische Entfeuchtung:** Durch das Anlegen eines hinreichenden Gasdifferenzdrucks reduzierte sich der Flüssigkeitsanteil im Filterkuchen innerhalb weniger Minuten um bis zu 56 %. Eine Verlängerung der Entfeuchtungsdauer war indes nicht zielführend, da sich bereits nach kurzer Zeit ein stationärer Zustand im Haufwerk einstellte.

4.6 Prozessierung von stoffschlüssigen Partikelmischungen im Batchbetrieb

Die im vorherigen Abschnitt durchgeführten Versuche belegen das Potential der entwickelten Prozesskette. Im Regelfall liegen die gewünschten Wertsubstanzen jedoch nicht als Reinstoffmischung vor, sondern sind stoffschlüssig mit den anderen Komponenten des Ausgangsmaterials verbunden. Zur besseren Abbildung der Realität finden daher in einem nächsten Schritt Batchexperimente mit einem für drei Stunden bei 1500 °C gesinterten Kompositwerkstoff statt. Dieser enthält aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit weder Indium(III)- noch Gallium(III)-oxid und besteht zu gleichen Teilen aus SiO_2 und Al_2O_3 . Das Ziel der experimentellen Untersuchungen besteht darin, reines Aluminiumoxid zurückzugewinnen.

4.6.1 Zerkleinerung

Zunächst gilt es das stoffschlüssige System so lange zu zerkleinern, bis die resultierenden Fragmente einen möglichst hohen Aufschlussgrad aufweisen. Hierzu kommt eine Laborkugelmühle (LabStar, Netzsch GmbH, Deutschland) mit einem Trommelfüllgrad von 85 % zum Einsatz. Die Umfangsgeschwindigkeit beläuft sich auf 11 m/s, die Förderpumpendrehzahl beträgt 150 min⁻¹.

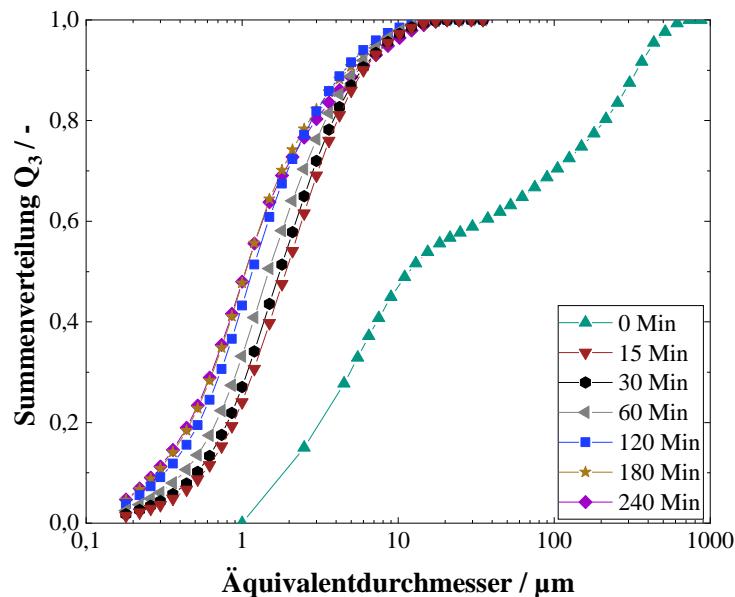


Abbildung 4.20: Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung beim Zerkleinerungsvorgang des hergestellten Kompositmaterials. Nach einer Prozesszeit von 180 Minuten stellt sich ein stationärer Zustand ein. Die minimal erreichbare mittlere Partikelgröße ergibt sich dabei zu 1,06 μm .

Abbildung 4.20 zeigt die zeitliche, mittels Laserbeugung (Sympatec GmbH, Deutschland) ermittelte Entwicklung der Partikelgröße während des Zerkleinerungsvorgangs. Initial weist

das hergestellte Stoffsysten einen bimodalen, mutmaßlich auf eine händische Vorzerkleinerung zurückzuführenden, Charakter auf und besitzt einen Mediandurchmesser von $62,9\text{ }\mu\text{m}$. Mit steigender Mahldauer verschieben sich die Verteilungskurven sukzessive nach links, bis sich ab einem Zeitpunkt von 180 Minuten ein stationärer Zustand einstellt. Die mittlere Partikelgröße liegt fortan bei $1,06\text{ }\mu\text{m}$ und damit unterhalb derjenigen der beiden Ausgangsmaterialien (SiO_2 : $2,57\text{ }\mu\text{m}$ und Al_2O_3 : $5,78\text{ }\mu\text{m}$). Ähnlich gestaltet sich die Lage auch beim $x_{90,3}$ sowie beim $x_{99,3}$. Die beiden Kenngrößen betragen nach der Zerkleinerung $5,45$ bzw. $14,65\text{ }\mu\text{m}$ und sind kleiner als jene der eingesetzten Reinstoffe (Al_2O_3 : $25,09$ bzw. $45,29\text{ }\mu\text{m}$, SiO_2 : $8,76$ bzw. $14,87\text{ }\mu\text{m}$), was wiederum als weiteres Indiz für einen nahezu vollständigen Aufschluss des Verbundmaterials zu werten ist.

4.6.2 Flüssig-Flüssig Extraktion

Nach der Zerkleinerung findet eine selektive Separation der entstandenen Fragmente durch eine Flüssig-Flüssig Extraktion statt. Aufgrund der durch den Sintervorgang nicht mehr vollständig intakten Kristallstruktur wird der Trennerfolg dabei anders als bisher nicht über WAXS, sondern mittels EDX (Energiedispersiv Röntgenspektroskopie) quantifiziert. Bei dieser Messmethode trifft ein fokussierter Elektronenstrahl auf die zu analysierende Probe, wodurch charakteristische Röntgenquanten emittieren. Die Energie der Röntgenstrahlen lässt sich dabei verschiedenen Elementen zuordnen, sodass die aufgenommenen Energiespektren Rückschlüsse auf die stoffliche Zusammensetzung des zu untersuchenden Präparats ermöglichen. Für eine tiefergehende Erklärung des Messprinzips sei an dieser Stelle auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen [117–119].

Zur Festlegung eines zur Fraktionierung geeigneten pH-Wertes bedarf es in Analogie zu Kapitel 4.5 über die Kenntnis des Abscheideverhaltens der eingesetzten Reinstoffe. Die diesbezüglich relevanten Daten sind in den Abschnitten 4.5.1 („Einfluss von Sammelmolekülen“) und 4.7.2 („Charakterisierung des Abscheideverhaltens von Aluminiumoxid“) diskutiert und legen für DEHPA als Sammelmolekül einen Betriebspunkt im sauren und neutralen Milieu nahe. Um eine hohe Ausbeute sicherzustellen, fällt die Wahl schlussendlich auf einen pH-Wert von 6.

Das EDX-Spektrum der bei diesen Prozessbedingungen im Extrakt abgeschiedenen Partikeln ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Die Peaks bei $0,28\text{ keV}$ und $0,55\text{ keV}$ repräsentieren Kohlen- und Sauerstoff, während $1,49\text{ keV}$ bzw. $1,74\text{ keV}$ für Aluminium bzw. Silizium stehen.

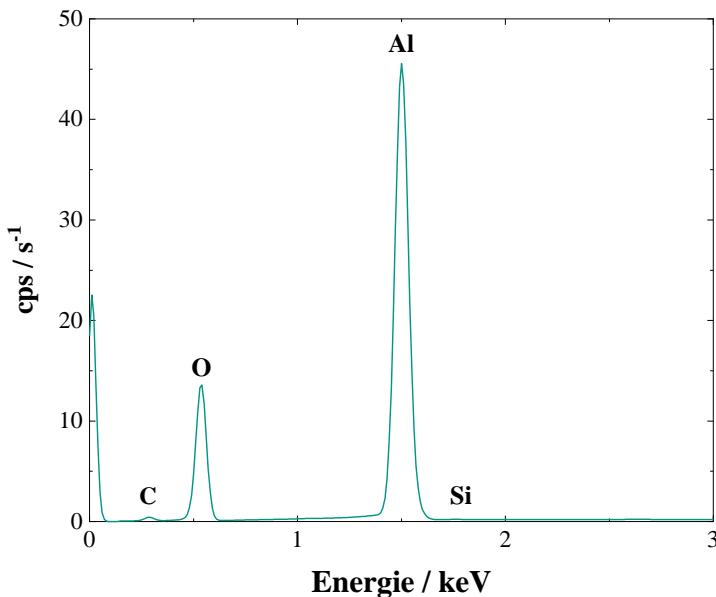


Abbildung 4.21: EDX-Spektrum der im Extrakt bei einem initialen pH-Wert von 6 abgeschiedenen Partikeln. Während der Peak von Aluminium groß ausfällt, ist derjenige von Silizium nur zu erahnen, was wiederum für eine hohe Trennschärfe spricht.

Die sich aus dem Diagramm ergebenden, normierten Massenanteile der einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 4.3 zusammengetragen. Es ist zu erkennen, dass es sich bei 5,71 Ma.-% des Materials um Kohlenstoff handelt. Die Anwesenheit des ursprünglich nicht vorgelegten Elements ist hauptsächlich auf die Präparation sowie das verwendete Trägermaterial zurückzuführen und erfährt im Folgenden keine weitere Beachtung. Weiterhin ist der Tabelle zu entnehmen, dass der Aluminiumgehalt mit 50,71 Ma.-% den Anteil von Silizium (0,02 Ma.-%) deutlich überschreitet. Das Massenverhältnis (Al/Si) beträgt ungefähr 2536, was für eine nahezu perfekte Trennung spricht und demnach belegt, dass sich das stoffschlüssige Kompositmaterial mittels des entwickelten Recyclingansatzes zu einem hohen Maße in seine einzelnen Komponenten separieren lässt.

Tabelle 4.3: Elementare Zusammensetzung der abgeschiedenen Partikeln.

Element	Normierter Massenanteil (Ma.-%)
Sauerstoff (O)	43,56
Kohlenstoff (C)	5,71
Aluminium (Al)	50,71
Silizium (Si)	0,02

4.6.3 Schlussfolgerungen

Nachdem Kapitel 4.5 die Funktionalität der Verfahrenskette für Reinstoffe und deren Mischungen demonstrierte, widmete sich der vorangehende Abschnitt der Fragestellung, ob

und inwieweit auch stofflich gebundene Ausgangsmaterialien prozessierbar sind. Die diesbezüglich mit einem gesinterten Verbundwerkstoff durchgeführten Batchversuche zeigten einerseits, dass durch eine Kugelmühle hohe Aufschlussgrade erreichbar sind und wiesen andererseits nach, dass eine konsekutiv stattfindende Extraktion eine Konzentrierung des Wertstoffs in einer Lösungsmittelphase erlaubt. Alles in allem ist somit festzuhalten, dass sich die konzipierte Prozesskette nicht nur zur selektiven Rückgewinnung von einzelnen Bestandteilen aus Reinstoffmischungen, sondern auch zur Aufarbeitung von stoffschlüssigen Mehrkomponentensystemen eignet.

4.7 Übertragung der Prozesskette auf kontinuierliches Equipment³

Nach dem erfolgreichen Proof-of-Concept im Batchbetrieb gilt es in einem nächsten Schritt die drei Unit-Operations (Zerkleinerung, Flüssig-Flüssig Extraktion und Fest-Flüssig Trennung) auf kontinuierliches Equipment zu übertragen. Hierzu bedarf es neben der Auswahl passender Apparate auch ein Konzept für deren Verschaltung und Untersuchungen bezüglich der Übertragbarkeit der im Batchbetrieb generierten Ergebnisse.

4.7.1 Apparative Umsetzung

4.7.1.1 Zerkleinerung

Das Hauptaugenmerk des Zerkleinerungsvorgangs liegt auf der kontinuierlichen Bereitstellung von möglichst artreinen Primärpartikeln. Hierfür ist ein hoher Aufschlussgrad erforderlich, der je nach Ausgangsstoff Partikelgrößen im Feinst- und Kolloidbereich voraussetzt. Apparativ lassen sich diese Anforderungen durch eine Rührwerkskugelmühle umsetzen, weswegen ein solches Mahlaggregat für den initialen Zerkleinerungsschritt dient [89].

4.7.1.2 Flüssig-Flüssig Extraktion

Die selektive Auftrennung der Primärpartikelsuspension ist durch einen Flüssig-Flüssig Extraktionsschritt realisiert. Aufgrund der einfachen Betriebsweise und der guten Skalierbarkeit bietet sich hierfür ein Mixer-Settler System an [37]. Ein 3D-gedruckter, lösungsmittelbeständiger statischer Mischer mit auf die Eingangsströme angepassten Zulauföffnungen (siehe Abbildung 4.22) gewährleistet dabei eine ausreichende Interaktion der wässrigen und

³ Teile dieses Kapitels sind in Dobler et al. (2023) [104] veröffentlicht.

organischen Phase, während das in Abbildung 4.23 dargestellte Absetzbecken die anschließende Phasentrennung ermöglicht.



Abbildung 4.22: CAD-Ansicht des statischen Mischers. Um Rückvermischungen durch die unterschiedlichen Volumenströme der wässrigen und organischen Phase zu vermeiden, weisen die Zulauföffnungen verschiedene Durchmesser auf.

Letzteres besteht aus Glas und weist Innenabmessungen von 220 mm x 20 mm x 75 mm (L x B x H) auf. Im Inneren der Baugruppe ist ein Wehr lokalisiert, das ab einem Füllvolumen von 75 ml für eine räumliche Trennung der beiden Flüssigkeiten sorgt. Sowohl die sich vor dem Wehr ansammelnde Extraktsschicht, als auch das dahinter befindliche Raffinat lassen sich dadurch getrennt voneinander entfernen. Der Austrag erfolgt jeweils durch von unten eingebrachte, höhenverstellbare Kapillaren und unter Zuhilfenahme einer Schlauchpumpe oder durch Ausnutzung der Gravitations- und Kapillareffekte.

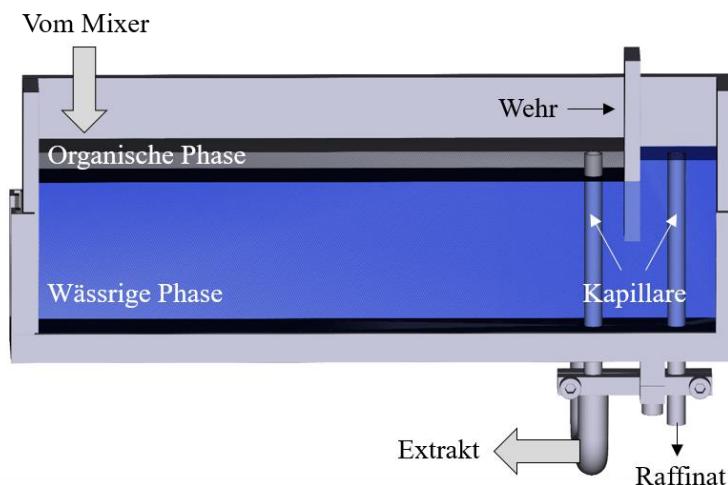


Abbildung 4.23: CAD-Ansicht des Absetzbeckens. Der Austrag der durch ein Wehr räumlich voneinander getrennten Phasen erfolgt durch höhenverstellbare Kapillarrohre.

4.7.1.3 Fest-Flüssig Trennung

Die Fest-Flüssig Trennung des anfallenden Produktstroms erfüllt zwei wesentliche Funktionen: Einerseits stellt sie eine Isolierung und Entfeuchtung der Wertpartikeln sicher und andererseits dient sie zur Rückgewinnung des eingesetzten Lösungsmittels.

Aus den in Kapitel 4.5 durchgeführten Batchexperimenten lässt sich ableiten, dass vor allem die Waschung des bei der Filtration gebildeten Haufwerks anspruchsvoll ist. Apparatetechnisch ist eine solch intensive Kuchenwäsche durch einen Bandfilter zu bewältigen, weshalb die Wahl auf ebendiese Bauform fällt.

Die Filterfläche der in Abbildung 4.24 illustrierten, kleinskaligen Apparatur beträgt $0,01 \text{ m}^2$ und teilt sich gleichmäßig auf vier unabhängig voneinander ansteuerbare Vakuumkammern auf. Trennwände zwischen den einzelnen Zonen erlauben dabei eine Separation der Filtratströme, was wiederum deren Aufbereitung und Rückführung in den Prozess erleichtert. Die Bewegung des an zwei Zahnrämen befestigten Filtermediums (SEFAR TETEX® MONO 07-1500-SK 011, Sefar AG, Schweiz) übernimmt ein Elektromotor. Um die nachfolgend einer Kuchenabnahme am Filtertuch verbleibenden Rückstände zu beseitigen, durchläuft das Band eine mit Flüssigkeit gefüllte Waschkammer.

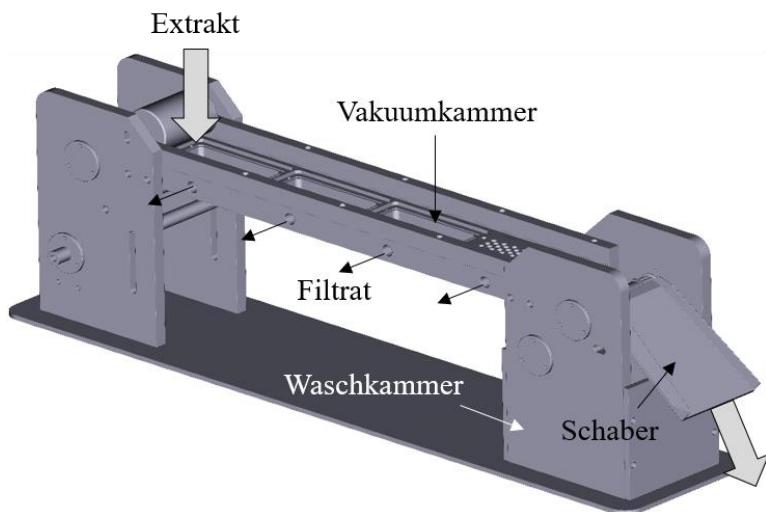


Abbildung 4.24: CAD-Ansicht des Bandfilters. Die vier unabhängig voneinander ansteuerbaren Vakuumkammern ermöglichen eine räumliche Separation der Filtratströme, was wiederum dessen nachfolgende Aufbereitung erleichtert.

4.7.1.4 Verschaltung zur Prozesskette

Durch die Verschaltung der ausgewählten Aggregate (Z1: Rührwerkskugelmühle, M1: statischer Mischer, B5: Absetzbecken, F1: Bandfilter) und die Integration von Flüssigkeitspumpen (P1 – P9), Vorlagebehältern (B1: Ausgangssuspension, B2: Sammler und pH-Regulatoren, B4: Lösungsmittel, B6: Waschflüssigkeit) sowie einer Vakuumpumpe (P10) resultiert die in Abbildung 4.25 aufgezeigte Prozesskette.

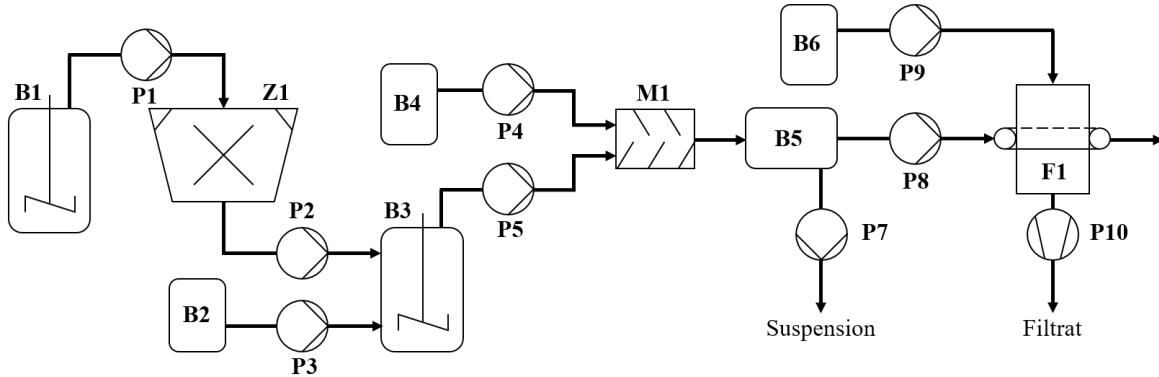


Abbildung 4.25: Fließbild der kontinuierlichen Prozesskette.

4.7.2 Inbetriebnahme der Extraktionseinheit

Im Vergleich zu den im Batch durchgeführten Experimenten ist der Materialaufwand bei der Verwendung von kontinuierlichem Equipment deutlich größer, weswegen die Erstinbetriebnahme der Extraktionseinheit unter Verwendung eines Modellsystems erfolgt. Aufgrund der vergleichbaren Partikelgrößenverteilung und der Zugehörigkeit zur selben chemischen Hauptgruppe wie Indium(III)-oxid kommt dazu Aluminiumoxid zum Einsatz [120].

4.7.2.1 Charakterisierung des Abscheideverhaltens von Aluminiumoxid

Um festzustellen, inwieweit sich die mit dem Modellsystem generierten Erkenntnisse auf das Wertprodukt Indium(III)-oxid übertragen lassen, benötigt es vor der eigentlichen Inbetriebnahme der Mixer-Settler Einheit einer Untersuchung des Abscheideverhaltens von Al_2O_3 . Zu diesem Zweck finden Einstoffversuche im Labormaßstab statt, deren Durchführung und Auswertung Kapitel 4.5.1 nachempfunden ist. Als Sammler kommt DEHPA zum Einsatz. Abbildung 4.26 zeigt die ermittelten Resultate. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse beinhaltet das Diagramm auch die Daten von In_2O_3 .

Bereits auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass Aluminiumoxid analog zu In_2O_3 im sauren und neutralen Milieu einen hohen Abscheidegrad besitzt. Nachfolgend der Überschreitung eines globalen Maximums von 90,1 % nimmt der Wert ab pH 8 abrupt ab, sodass bei pH 11 alle vorgelegten Partikeln in der wässrigen Unterphase verbleiben. Auch bei Indium(III)-oxid ist in einem ähnlichen Bereich ein schlagartiger Abfall der Messgröße zu beobachten. In beiden Fällen ist dieser typische Verlauf auf die gehemmte Sammleradsorption an die zunehmend negativ geladenen Partikeloberflächen der amphoteren Metalloxide zurückzuführen [104].

Wenngleich die Kurven der zwei Substanzen nicht vollständig übereinstimmen, weisen sie die gleichen charakteristischen Merkmale (hoher Abscheidegrad im sauren und neutralen

pH Bereich sowie starker Abfall im basischen Milieu) auf und bestätigen somit die Eignung von Aluminiumoxid als Modellsystem.

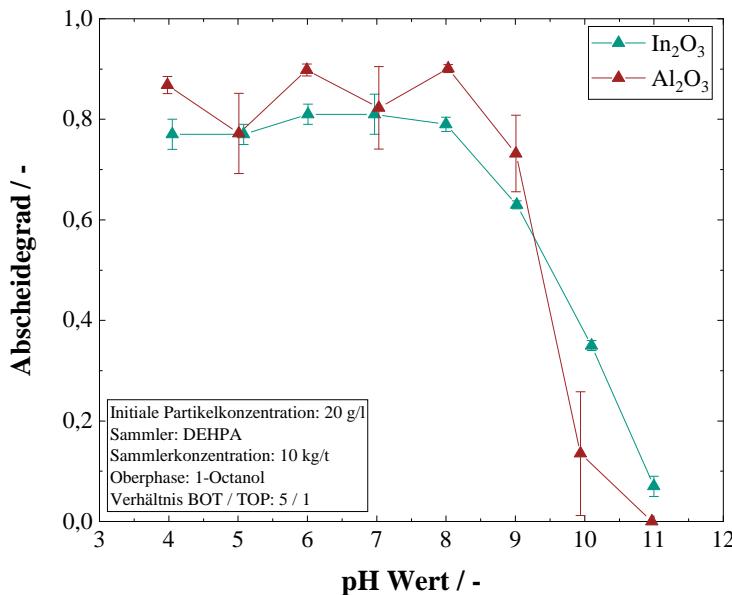


Abbildung 4.26: pH-abhängiger Abscheidegrad von Indium(III)- und Aluminiumoxid. Es zeigt sich, dass das Modellsystem ein ähnliches Abscheideverhalten aufweist, wie die bisherige Wertsubstanz In_2O_3 .

4.7.2.2 Ermittlung eines geeigneten Mischervolumenstroms

Zur Überführung der hydrophobierten Partikeln in die organische Phase ist der Eintrag von Energie notwendig. Hierzu dient ein statischer Mischer, in dessen Mischstrecke idealerweise ein turbulenter Strömungszustand vorherrscht. Um ebendiesen Zustand zu erreichen, bedarf es nach *Kraume* [121] einer Reynolds-Zahl $\text{Re}_D \geq 200$, die im hier vorliegenden Fall in erster Abschätzung einem Mindestvolumenstrom von etwa 1,4 ml/s entspricht. Bei höheren Volumenströmen steigt zwar die Mischgüte, jedoch reduziert sich gleichzeitig auch die Verweilzeit im Bauteil. In welchem Ausmaß diese konkurrierenden Vorgänge die Abscheideeffizienz von Aluminiumoxid beeinflussen ist in Abbildung 4.27 exemplarisch für die pH-Werte 7 und 9 dargestellt.

Im Diagramm ist zu sehen, dass sich der Abscheidegrad in beiden Fällen mit zunehmendem Volumenstrom zunächst auf Werte von über 90 % erhöht. Bei pH 7 verläuft der Anstieg stärker und schneller, was wiederum auf die größere Affinität des Stoffsystems zur Oberphase und dem damit einhergehenden, geringeren Energiebedarf für den Phasenwechsel zurückzuführen ist. Nachfolgend einer maximalen Abscheidung im Bereich mittlerer Volumenströme ist sowohl für das neutrale als auch das leicht basische Milieu ein sukzessiver Abfall der relevanten Messgröße zu beobachten. Selbiger ist mutmaßlich eine Konsequenz der reduzierten Verweilzeit im Mischer und deckt sich mit den Untersuchungen von *Benz et al.* [122].

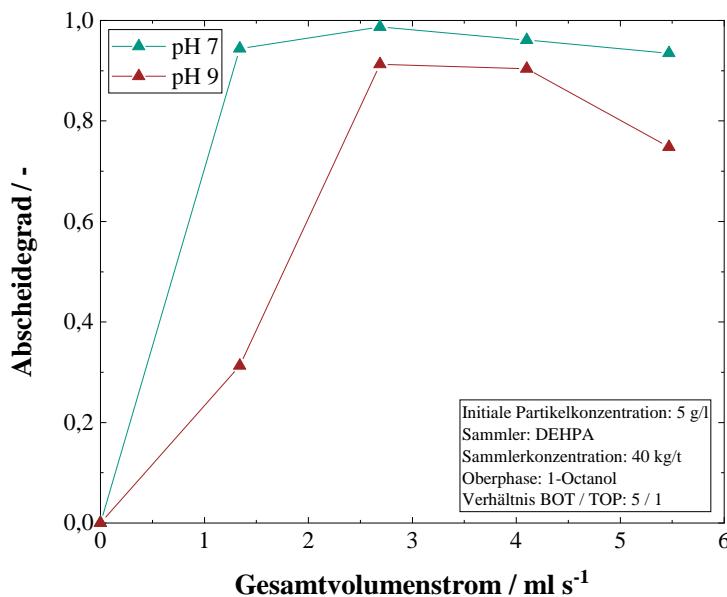


Abbildung 4.27: Abscheidegrad von Aluminiumoxid in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstroms durch den statischen Mischer. Es ist zu erkennen, dass im Bereich mittlerer Volumenströme ein Optimum vorhanden ist.

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Versuche, dass eine erfolgreiche Extraktion von Partikeln eine angemessene Durchmischung und eine ausreichende Kontaktzeit der Phasen erfordert. Einen guten Kompromiss bieten dabei Volumenströme zwischen 2 und 4 ml/s, weswegen die im Anschluss beschriebenen, kontinuierlichen Experimente allesamt bei 2,4 ml/s stattfinden.

4.7.2.3 Flüssig-Flüssig Extraktion von Ein- und Mehrstoffsystemen

Nach dem grundsätzlichen Nachweis der Extraktionsfähigkeit des statischen Mischer liegt der Fokus einer ersten Versuchsreihe auf der kontinuierlichen Abscheidung und Konzentrierung des ursprünglich in einer wässrigen Umgebung dispergierten Aluminiumoxids.

Abbildung 4.28 zeigt die in diesem Kontext generierten Ergebnisse. Auf der linken Seite ist der Abscheidegrad in Abhängigkeit des pH-Wertes der eingesetzten Unterphase aufgetragen. In Analogie zu den eingangs des Kapitels diskutierten Batchversuchen liegt die Messgröße bis einschließlich pH 8 auf einem hohen Niveau, bevor es aufgrund der zunehmend negativer werdenden Oberflächen zu einem schlagartigen Abfall kommt. Infolgedessen reduziert sich der Anteil der in die Oberphase transportierten Partikeln signifikant und beträgt final nur noch 3 %. Die detektierten Einflüsse sind hierbei nicht nur quantitativ, sondern auch optisch zu erkennen: Bei einem hohen Abscheidegrad ist die Unterphase unmittelbar vor dem Wehr des Absetzbeckens nahezu partikelfrei (b), während sie bei pH 11 eine trübe Färbung aufweist (c).

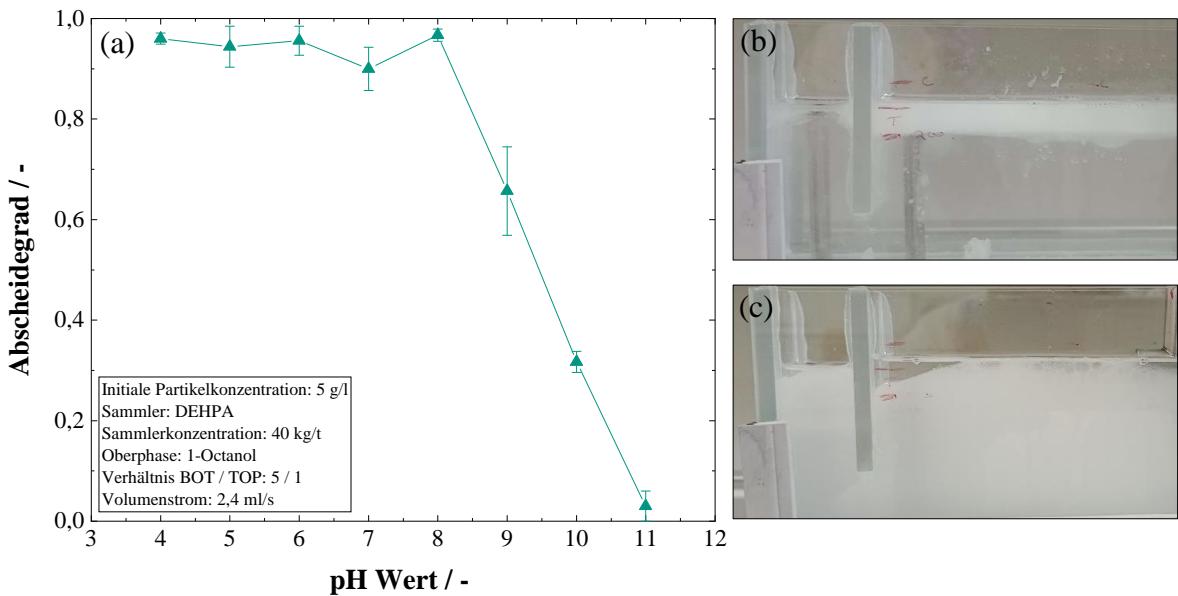


Abbildung 4.28: Kontinuierliche Abscheidung von Aluminiumoxid durch ein Mixer-Settler System. (a) zeigt den Abscheidegrad in Abhängigkeit des pH-Werts der verwendeten Unterphase. In (b) und (c) sind Bilder des Absetzbeckens bei pH 7 und pH 11 zu sehen. Während die Unterphase im neutralen Milieu fast komplett partikelfrei ist, findet bei pH 11 nahezu kein Stofftransport in die organische Phase statt.

Obwohl die Resultate der beiden Arbeitsweisen (charge-gebase und kontinuierlich) durch die sich unterscheidenden Partikel- und Sammlerkonzentrationen nur bedingt miteinander vergleichbar sind, findet im Nachgang eine Gegenüberstellung statt. Auf der Abzisse der Abbildung 4.29 sind dabei die mittleren Abscheidegrade des Mixer-Settler Systems aufgetragen, die Ordinate repräsentiert die Ergebnisse der Batchversuche. Neben der eine ideale Übereinstimmung symbolisierenden Winkelhalbierenden enthält das Diagramm zwei weitere Geraden, die die Gebiete mit relativen Abweichungen von 25 % markieren.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass alle Datenpunkte mit Ausnahme von pH 10 und 11 innerhalb des gesteckten Toleranzfensters liegen und demnach eine vergleichsweise hohe Übereinstimmung aufweisen. Weiterhin zeigt sich, dass der Abscheidegrad im kontinuierlichen Betrieb aufgrund der geringeren Partikel- und der größeren Sammlerkonzentration in der Regel etwas höher ausfällt als im Batch. Einzig bei pH 9 kommt es zu Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit. Als eine mögliche Ursache dafür sind u. a. die in beiden Fällen stark ausgeprägten Varianzen anzuführen.

Trotz der vorhandenen Differenzen ist vor allem bei pH-Werten mit hoher Abscheiderate ($\text{pH} \leq 9$) eine Konformität zwischen den beiden Betriebsmodi gegeben, was wiederum für eine prinzipielle Transferierbarkeit des auf partikulärer Ebene stattfindenden Extraktionsvorgangs spricht.

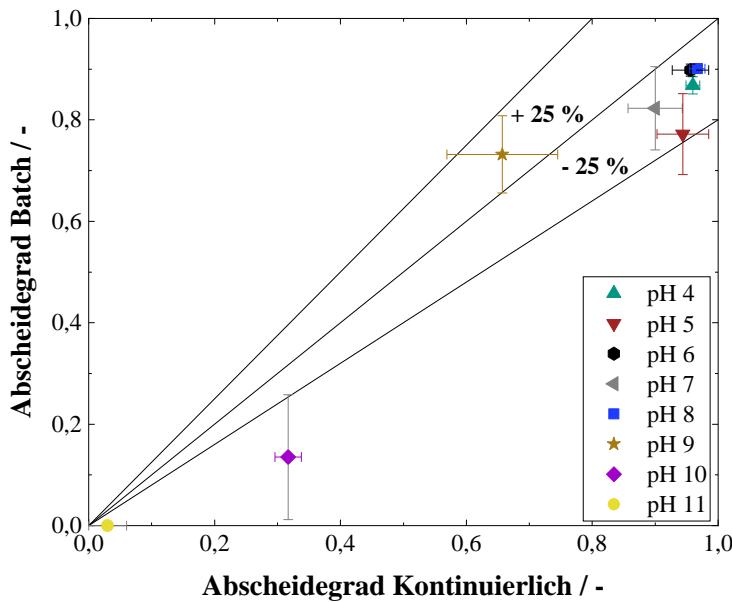


Abbildung 4.29: Vergleich der im Batch und im kontinuierlichen Betrieb generierten Daten. Trotz der vorhandenen Differenzen ist vor allem bei pH-Werten mit hoher Abscheiderate ($\text{pH} \leq 9$) eine gute Konformität zwischen den beiden Modi gegeben.

Um zu prüfen, ob die gewonnenen Erkenntnisse auch auf Mehrstoffsysteme übertragbar sind, erfolgt im Rahmen einer weiteren Studie die kontinuierliche Fraktionierung von stoffunschlüssigen Zwei- und Dreistoffgemischen. Die initiale Partikelkonzentration in der wässrigen Unterphase beträgt jeweils 5 g/l. Als Sammler kommt DEHPA zum Einsatz. Analog zu Kapitel 4.5.2 stellt In_2O_3 die Zielkomponente dar. Die Ausgangszusammensetzungen und die basierend auf berechneten Selektivitäten (siehe Abbildung 4.16) festgelegten Betriebspunkte sowie die theoretischen und tatsächlich detektierten Kompositionen des Extraktstroms nach dem Trennvorgang sind Tabelle 4.4 zu entnehmen.

Tabelle 4.4: Resultate der kontinuierlichen Fraktionierung von Mehrstoffgemischen.

Stoffsystem	pH	Zusammensetzung (massenbezogen)		
		Initial (BOT)	Theoretisch	Experiment
$\text{In}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	6	0,5 0,5	1 0	1 0
$\text{In}_2\text{O}_3 \text{Ga}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2$	10	0,33 0,33 0,33	1 0 0	0,85 0,12 0,02

Ähnlich wie bei den chargenweise durchgeföhrten Experimenten ist bei der Auftrennung eines binären Gemisches aus In_2O_3 und SiO_2 eine hohe Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Realität erkennbar. Der Anteil von SiO_2 in der anfallenden organischen Phase liegt mit 0,2 Ma.-% sogar unterhalb des in Kapitel 4.5.2 ermittelten Werts von 1 Ma.-%. Ein wesentlicher Grund hierfür dürfte die geringere Partikelkonzentration sein, die wiederum dafür sorgt, dass sich weniger Heteroagglomerate bilden. Darüber hinaus sind etwaige Messgenauigkeiten nicht auszuschließen.

Bei der Separation eines Dreistoffsystems bestehend aus In_2O_3 , Ga_2O_3 und SiO_2 beträgt der Wertstoffgehalt im Extrakt 85 Ma.-% und weist im Vergleich zu den Batchversuchen einen um etwa 9 Ma.-% geringeren Indiumanteil auf. Gleichermassen sind sowohl die Gallium(III)-oxid- als auch die Siliziumdioxidproportionen erhöht, was sich einerseits durch die Anwesenheit von Heteroagglomeraten und andererseits über den variierenden Eintrag der Mischenergie (Batch: Überkopfmischer, Kontinuierlich: statischer Mischer) erklären lässt.

Wenngleich in Bezug auf die Fraktionierung leichte, jedoch aufgrund der abweichenden Partikelkonzentration und der Art der Energiezufuhr auch zu erwartende Unterschiede zwischen den beiden betrachteten Betriebsarten vorhanden sind, belegen die Versuche neben der grundsätzlichen Funktionalität des Aufbaus auch die erfolgreiche Übertragbarkeit des auf partikulärer Ebene stattfindenden Extraktionsprozesses.

4.7.3 Schlussfolgerungen

Nach den vielversprechenden Ergebnissen der Batchversuche erfolgte im Rahmen von Kapitel 4.7 der Transfer der einzelnen Unit-Operations auf kontinuierliches Equipment. Mit Blick auf die initial stattfindende Zerkleinerung fiel die Wahl auf eine Rührwerkskugelmühle, da sich hiermit kleine Partikeln mit einem hohen Aufschlussgrad herstellen lassen. Für die selektive Fraktionierung der dispersen Phase dient fortan ein Mixer-Settler System, während der waschintensive Fest-Flüssig Trennschritt durch einen Bandfilter realisiert ist. Neben der Auswahl geeigneter Einzelapparate lag der Fokus des Abschnitts zudem auf der Erstinbetriebnahme der Mixer-Settler Einheit. Die diesbezüglich durchgeföhrten Einstoff- und Mehrstoffversuche demonstrierten dabei einerseits die Funktionalität des entwickelten Aufbaus und wiesen andererseits eine gute Übereinstimmung mit den chargenweisen generierten Ergebnissen auf.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Entwicklung und Charakterisierung zweier verfahrenstechnischer Prozessketten. Der Fokus lag dabei einerseits auf der integrierten Herstellung und Abtrennung von kristallinen Systemen und andererseits auf der selektiven Rückgewinnung einzelner Metalloxide aus Mehrstoffmischungen. Die in beiden Fällen erzielten Resultate sowie mögliche Ansatzpunkte für zukünftige Forschungsaktivitäten sind im Nachgang zusammengetragen.

5.1 Integrierte Herstellung und Abtrennung von Kristallen

Das primäre Ziel einer ersten Studie bestand darin, eine kleinskalige, modular aufgebaute Anlage zu konzipieren, die mehrere Unit-Operations (Kristallisation, Fest-Flüssig Trennung und thermische Trocknung) beinhaltet und somit sowohl die Produktion als auch die nachfolgende mechanische und thermische Abtrennung von kristallinen Systemen auf einer einzigen Einheit ermöglicht. Im Anschluss an die apparative Umsetzung des Konzepts fanden zunächst Experimente im kleinen Maßstab statt. Neben dem Proof-of-Concept dienten die dabei ermittelten Eigenschaftsfunktionen schlussendlich der Auslegung und der Inbetriebnahme einer industriellen Pilotanlage.

1. Apparative Umsetzung des Konzepts im Labormaßstab

In einem ersten Schritt galt es das von Löbnitz [9] beschriebene Konzept im universitären Umfeld zu realisieren und umfassend zu charakterisieren. Aufgrund der guten Zugänglichkeit und Skalierbarkeit fiel die Wahl diesbezüglich auf einen Taktbandfilter mit durch Tempera-

tur- und Filtrationseinheiten substituierten Vakuumschalen und auf das Filtermedium aufgebrachten Verfahrensräumen. Die Integration einer 3D-gedruckten, strömungstechnisch optimierten Waschvorrichtung sowie eines winkelverstellbaren Abnahmeschabers und einer Waschwanne ermöglichte dabei die Untersuchung der Einflüsse verschiedenster Prozessgrößen in einem frühen Stadium des Technologiereifegrads und eine vollständige Reinigung des benutzten, rücklaufenden Filtermediums.

2. Nachweis der Funktionalität im Labormaßstab

Die Inbetriebnahme des Laborapparats erfolgte unter Zuhilfenahme des Modellsystems Saccharose/Wasser. Die durchgeföhrten Experimente demonstrierten, dass sich das integrierte Konzept sowohl zur Herstellung als auch zur mechanischen und thermischen Aufbereitung von kristallinen Systemen eignet.

Mit Blick auf die initial stattfindende Kühlungskristallisation zeigte sich, dass die Größeneigenschaften der generierten Partikeln insbesondere von der Taktzeit, dem Abkühlprofil und der Masse der vorgelegten Impfkristalle abhängig sind. Während die zeitliche Komponente dabei vorrangig Auswirkungen auf die Partikelgröße hatte, beeinflussten die beiden letzteren Aspekte zusätzlich auch die Verteilungsbreite der resultierenden dispersen Phase.

Den konsekutiven Fest-Flüssig Trennschritt betreffende Untersuchungen wiesen nach, dass der auf der Oberfläche des Filtermediums stattfindende Kristallisierungsvorgang einen vernachlässigbaren Effekt auf die nachfolgenden Unit-Operations ausübt und dass die gebildete Kristallsuspension eine ausgezeichnete Filtrierbarkeit besitzt. Weiterhin stellte sich heraus, dass eine waschmittelintensive Durchströmungswäsche die gezielte Beendigung des Kristallwachstums erlaubt und dass der Lösungsmittelanteil im auf dem Filtermedium verbleibenden Haufwerk durch einen angelegten Gasdifferenzdruck sowie den Eintrag von thermischer Energie bei gleichzeitigem Erhalt der größenspezifischen Merkmale auf etwa 10 % des anfänglichen Wertes von 18,1 % reduzierbar ist. Hinsichtlich der Abnahme des getrockneten Wertprodukts erwies sich ein Schaber als ein einfach zu implementierendes, effizientes Werkzeug, mit dem sich über 99,5 % der gebildeten Kristalle vom Filter abnehmen ließen.

3. Auslegung und Inbetriebnahme einer industriellen Pilotanlage

Im Anschluss an den Nachweis der Funktionalität des Apparatekonzepts lag das Hauptaugenmerk auf dem Transfer des Prozesses in den industriellen Maßstab. Die im universitären Umfeld gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse dienten dabei als Auslegungsgrundlage, weswegen die Pilotausführung baulich bis auf wenige Ausnahmen (z. B. Art der Zonentrennung) der Laboranlage nachempfunden ist.

In Analogie zu den vorangegangenen Studien erfolgte die Erstinbetriebnahme der Apparatur mit Saccharose/Wasser. Die diesbezüglich durchgeführten Untersuchungen bestätigten, dass sich auch der deutlich größere Aufbau (aktive Fläche ist etwa 2,3-mal größer als bei Laboranlage) zur Herstellung und Abtrennung von Kristallen mit definierten Eigenschaften eignet. Darüber hinaus wiesen die im Anschluss bei identischen Versuchsbedingungen im Labor- und im Pilotmaßstab generierten Resultate eine hohe Übereinstimmung auf und unterstrichen die ausgezeichnete Skalierbarkeit des integrierten Anlagenkonzepts.

5.2 Selektive Rückgewinnung von Technologiemetallen

Neben der integrierten Produktion von kristallinen Systemen widmete sich die vorliegende Arbeit zudem der Konzeption und Erprobung eines neuartigen Recyclingansatzes zur selektiven Rückgewinnung einzelner Komponenten aus Elektroaltgeräten (WEEE). Um die Funktionalität der Prozesskette nachzuweisen, fanden zunächst Batchversuche mit Siliziumdioxid sowie mit Indium(III)-, Gallium(III)- und Aluminium(III)-oxid im Labormaßstab statt. Die in diesem Zusammenhang generierten Daten fungierten in der Folge zur Selektion und Auslegung von kontinuierlichem Equipment.

1. Auswahl geeigneter Grundoperationen

Vor dem eigentlichen Proof-of-Concept galt es die verfahrenstechnischen Grundoperationen zur Realisierung des Gesamtprozesses zu identifizieren. Da die komplette Prozedur auf partikularer Ebene abläuft, fiel die Wahl in diesem Zusammenhang auf eine Zerkleinerung, der sich eine Flüssig-Flüssig Extraktion und ein Fest-Flüssig Trennschritt anschließen.

Der initiale Zerkleinerungsvorgang gewährleistet dabei einen Aufschluss des aufgegebenen Ausgangsmaterials, während die Extraktion für eine selektive Konzentrierung der Zielsubstanz in einer organischen Phase sorgt. Die Separation der festen und flüssigen Bestandteile gestattet indes eine mechanische Behandlung des Produktstroms und eine Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien.

2. Proof-of-Concept im Labormaßstab

Um festzustellen, inwieweit die konzipierte Prozesskette tatsächlich eine Prozessierung von Mehrkomponentensystemen zulässt, erfolgten kleinskalige Reinstoffversuche sowie Experimente mit stofffunschlüssigen und stofflich verbundenen Metalloxidmischungen aus SiO_2 , In_2O_3 sowie Ga_2O_3 und Al_2O_3 . Hierbei zeigte sich, dass sich durch eine Flüssig-Flüssig Extraktion je nach eingesetztem Sammelmolekül hohe Abscheideraten und Reinheitsgrade

von bis zu 99 % erzielen lassen. Ferner belegten die durchgeführten Versuche, dass eine Oberflächenfiltration eine Aufarbeitung der beim Extraktionsvorgang resultierenden Partikelsuspension ermöglicht. Wenngleich die Waschung des bei der Kuchenbildung anfallenden Haufwerks Optimierungspotential aufwies, konnten auf diese Weise bis zu 89 % des eingesetzten Lösungsmittels zurückgewonnen werden. Zudem erlaubte das Anlegen eines ausreichenden Gasdifferenzdrucks binnen weniger Minuten eine Restfeuchtereduktion um bis zu 56 %.

3. Übertragung der Prozesskette auf kontinuierliches Equipment

Nach den vielversprechenden Ergebnissen im Labormaßstab lag der Fokus final auf der Übertragung der einzelnen Unit-Operations auf kontinuierliches Equipment. Unter Berücksichtigung der bei den vorangegangenen Untersuchungen generierten Resultate wurden hierfür eine Rührwerkskugelmühle, ein Mixer-Settler System und ein Bandfilter als geeignete Apparaturen ausgemacht. Entscheidend für die Selektion ebendieser Aggregate waren dabei vor allem die hohen Aufschlussgrade der eingesetzten Mühlenbauform, die einfache Implementier- und Skalierbarkeit des Extraktionsmoduls sowie die Möglichkeit intensiver Kuchenwaschvorgänge auf der horizontal angeordneten Filtrationseinheit.

Zusätzlich zur theoretischen Auswahl und Verschaltung der Einzelanlagen erfolgte abschließend eine Charakterisierung des Mixer-Settler Systems. Selbige demonstrierte mit Reinstoffabscheideraten von bis zu 99 % und Selektivitätswerten von bis zu 100 % die Funktionalität des Aufbaus und belegte außerdem, dass die bei unterschiedlichen Betriebsmodi durchgeführten Experimente vergleichbare Resultate liefern und somit aus dem Labor- in den kontinuierlichen Maßstab übertragbar sind.

5.3 Ausblick

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Prozessketten die eingangs definierten Zielsetzungen vollends erfüllen und als ernst zunehmende Alternativen zu den etablierten Verfahren anzusehen sind. Nichtsdestotrotz weisen die beiden Konzepte Optimierungspotential auf, welches idealerweise in zukünftigen Forschungsarbeiten zu adressieren ist.

Ein zentraler Punkt betrifft dabei die Erweiterung des Produktportfolios. Durch die Integration weiterer Baugruppen und Komponenten (z. B. Rührwerk zur Durchmischung niederviskoser Lösungen und Suspensionen, Funktionseinheit zur Umsetzung einer Fällungsreaktion, Einhausung zur Realisierung einer Schutzgasatmosphäre oder Verwendung eines Flotationsbeckens statt einer Extraktionseinheit) erhöht sich die Anzahl an prozessierbaren Materialien

und Stoffsystemen, was gleichermaßen auch das Einsatzgebiet der zwei Verfahren signifikant vergrößert.

Ein zusätzlicher Aspekt ist die Integration von Onlinemesstechnik, die wiederum eine Echtzeitüberwachung der im System ablaufenden Vorgänge erlaubt. In Bezug auf die integrierte Herstellung von Kristallen ließen sich dadurch unter anderem Rückschlüsse auf die Wachstums- und Entfeuchtungskinetik ziehen, während bei der selektiven Rückgewinnung von Metalloxiden Informationen über die zeitliche Entwicklung der Partikelgröße durch den Zerkleinerungsschritt und das Verweilzeitverhalten in der Extraktionseinheit detektierbar wären. In Kombination mit einem intelligenten, Abweichungen und Unregelmäßigkeiten registrierenden Prozessleitsystem bestünde somit die Option einer komplett autonomen Prozessführung.

Abschließend ist für beide Anwendungsfälle die Entwicklung eines digitalen Zwillings denkbar. Rudimentäre, mit vergleichsweise geringem Rechenaufwand verbundene Grey-Box Ansätze ermöglichen dabei die Beschreibung des Betriebsverhaltens von bekannten und unbekannten Substanzen und dienen der ressourceneffizienten Vorhersage optimaler Prozessparameter.

Anhang

A1: Kalibriergerade zur Bestimmung des Ethanolgehalts

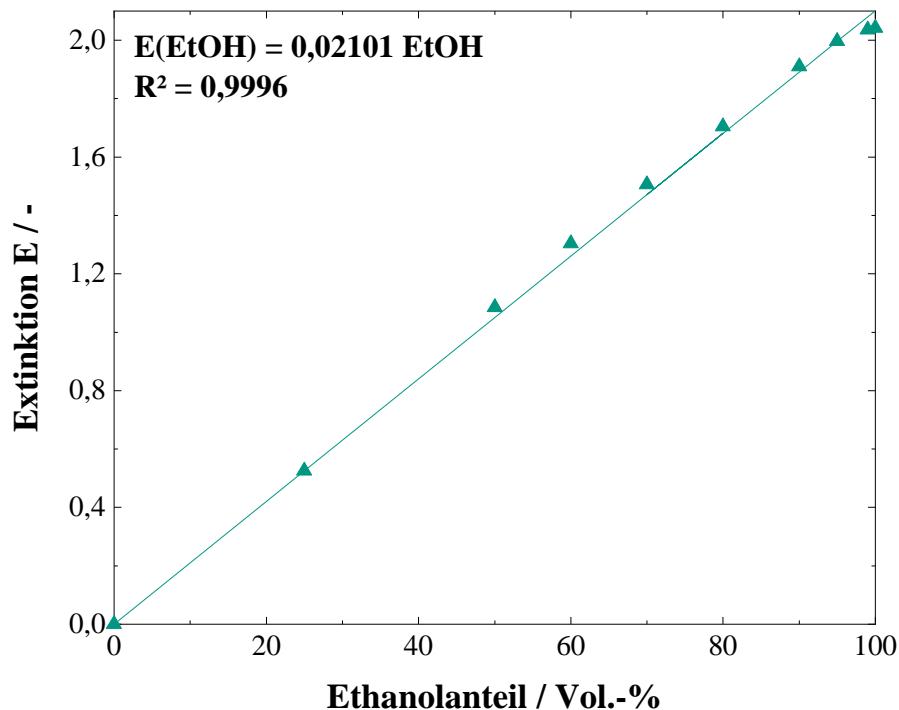


Abbildung A.1: Kalibriergerade zur Bestimmung des Ethanolgehalts eines Gemisches aus Ethanol und 1-Octanol.

A2: Rührwerkskugelmühle

Tabelle A.1: Technische Daten der verwendeten Kugelmühle.

<i>Hersteller</i>	Netzsch GmbH, Deutschland
<i>Ausführung</i>	LabStar
<i>Mahlsystem</i>	Scheibenmahlsystem
<i>Drehzahl</i>	1000 – 4500 min ⁻¹
<i>Trommeldurchmesser</i>	0,09 m
<i>Mahlraumvolumen</i>	0,95 l
<i>Mahlkörper</i>	Keramik (Zirkonoxid)
<i>Mahlkörpergröße</i>	2,0 – 2,2 mm
<i>Mahlkörpervolumen</i>	85 %
<i>Trennsystem</i>	1 mm

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Kräftegleichgewicht an einem dispergierten Feststoffpartikel.....	5
Abbildung 2.2: Einfluss des Feststoffvolumenanteils auf die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels. Abbildung nach [14].	7
Abbildung 2.3: Exemplarischer Verlauf der Verteilungsdichte- und Verteilungssummenfunktion. Abbildung nach [11].....	8
Abbildung 2.4: Prinzipieller Mechanismus der Kuchenbildung.	10
Abbildung 2.5: Aufbau einer Labordrucknutsche nach VDI 2762 [19].	11
Abbildung 2.6: Prinzip der Verdünnungswäsche. (1) Waschflüssigkeitszugabe auf einen mit Mutterlauge gesättigten Filterkuchen. (2) Resuspendierung aller Komponenten. (3) Filtration der entstandenen Suspension durch Anlegen einer Druckdifferenz. (4) Mit verdünnter Mutterlauge gesättigter Kuchen.....	12
Abbildung 2.7: Prinzip der Verdrängungswäsche. (1) Waschflüssigkeitszugabe auf einen mit Mutterlauge gesättigten Filterkuchen. (2) Anlegen einer Druckdifferenz. (3) Mit verdünnter Mutterlauge gesättigter Kuchen....	12
Abbildung 2.8: Aufbau und Funktionsweise eines Bandfilters.....	14
Abbildung 3.1: Struktur einer modularen Anlage. Abbildung nach [24].....	16
Abbildung 3.2: Unterschiedliche Kristallsysteme. Je nach Elementarlänge und Winkel erfolgt eine Einteilung in triklin, monoklin, hexagonal, tetragonal, rhomboedrisch, rhombisch und kubisch. Abbildung nach [37].	19
Abbildung 3.3: Löslichkeitsdiagramm. Unterhalb der Löslichkeitskurve ist das System untersättigt. Liegt die Konzentration oberhalb der Linie liegt ein übersättigter, thermodynamisch instabiler Zustand vor. Abbildung nach [41].....	20
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der für die Keimbildungsarten notwendigen Übersättigungen. Während die sekundäre Keimbildung bereits bei einem kleinen Übersättigungsverhältnis einsetzt, benötigt es für die primäre, homogene Keimbildung vergleichsweise starke Übersättigungen. Abbildung nach [37].	22

Abbildung 3.5: Zeitlicher Verlauf der Gutsfeuchte (a) und der Feuchteänderung (b) eines hygrokopischen und eines nicht-hygrokopischen Guts.	24
Abbildung nach [37].....	24
Abbildung 3.6: Fließschema des Gesamtprozesses. Als Feed dient eine angeimpfte, gesättigte Kristalllösung, in welcher durch eine Kühlungskristallisation Partikeln entstehen. In einem nächsten Schritt findet eine Separation der festen und flüssigen Bestandteile sowie eine Waschung der Kristalle statt. Das dabei anfallende Filtrat verlässt das System, während die Partikeln als Filterkuchen zurückbleiben und thermisch getrocknet werden.	25
Abbildung nach [37].....	25
Abbildung 3.7: Apparative Umsetzung des Bandkristallisators. Die Basis der Anlage ist ein klassischer Taktbandfilter. Im Gegensatz zur konventionellen Bauweise sind die Vakuumsschalen durch Funktionseinheiten ersetzt und räumlich voneinander abgegrenzte Sektoren auf dem Filtermedium verbaut.	26
Abbildung nach [37].....	26
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Aufbaus und des Messprinzips einer optischen Photozentrifuge. Abbildung nach [55].....	31
Abbildung nach [55].....	31
Abbildung 3.9: Gasdurchsatz in Abhängigkeit des angelegten Drucks. Abbildung nach [59].....	33
Abbildung nach [59].....	33
Abbildung 3.10: CAD-Ansicht des Grundgerüsts der Laboranlage. Die Abmaße des Bandkristallisators betragen 1340 mm x 350 mm x 510 mm (L x B x H).....	35
Abbildung nach [59].....	35
Abbildung 3.11: Apparative Umsetzung des Anlagenkonzepts. (a) Seitenansicht und (b) Draufsicht.	36
Abbildung nach [59].....	36
Abbildung 3.12: CAD-Ansicht des auf das Filtermedium aufgesetzten Behälters.	37
Abbildung nach [59].....	37
Abbildung 3.13: CAD-Ansicht der Temperier- (a) und der Filtrationseinheit (b). Die Basis beider Baugruppen ist ein Kunststoffrahmen (1), in welchen je nach Ausführung entweder eine Heizmatte (2), ein Übertemperatursensor (3), eine Aluminiumplatte (4) und ein Edelstahlblech (5) oder eine Aluminiumwanne (6), eine Flachdichtung (7) und eine Lochplatte (8) eingefasst sind.	38
Abbildung nach [59].....	38
Abbildung 3.14: CAD-Ansicht der Kuchenwascheinheit. Die Baugruppe ist modular aufgebaut und besteht aus einem universell einsetzbaren Oberteil, der Flachdichtung und einem individuell an den Waschmittelvolumenstrom angepassten Unterteil.	39
Abbildung nach [59].....	39

Abbildung 3.15: Ermittelte Waschflüssigkeitsverteilung bei der Verwendung der Unterteile Bauform 1 (a), Bauform 2 (b) und Bauform 3 (c).	40
Abbildung 3.16: CAD-Ansicht des Abnahmeschabers. Die Baugruppe besteht aus einer Welle (1), einer Halterung (2) und einer Abnahmelippe (3).....	41
Abbildung 3.17: Seitenansicht des Bandkristallisators. Das nach der Kuchenabnahme verschmutzte Filtermedium durchläuft eine Waschwanne, wodurch sich die Ablagerungen rückstandsfrei auflösen.	43
Abbildung 3.18: (a) Segmenttemperatur (durchgezogen) und sich daraus ergebende, theoretische Temperaturprofile (gestrichelt). (b) Tatsächlicher Verlauf der Lösungstemperatur. Während bei niedrigen bis mittleren Abkühlungsraten keine Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Werten auftreten, verursacht die hohe Viskosität der Saccharoselösung bei großen Abkühlungsraten starke Differenzen.	46
Abbildung 3.19: Einfluss der Temperatutführung auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Es fällt auf, dass die Abkühlkurven sowohl die Größe als auch die Verteilungsbreite beeinflussen.	47
Abbildung 3.20: (a) Theoretischer Abkühlverlauf in Abhängigkeit der Taktzeit. (b) Einfluss der Verweilzeit auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Es ist zu erkennen, dass sich die Verteilungskurven mit steigender Prozesszeit zu größeren Werten hin verschieben.	48
Abbildung 3.21: Einfluss der Impfkristallmasse auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Es ist zu erkennen, dass sich die mittleren Partikeldurchmesser mit steigender Impfkristallmasse zu kleineren Werten hin verschieben und die Verteilungsbreite zunimmt.	49
Abbildung 3.22: Verlauf der mittleren Kristallgröße bei unterschiedlichen Taktzeiten. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,993$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich die vereinfachte Populationsbilanz in erster Näherung zur Beschreibung der Kristallisation eignet.	51
Abbildung 3.23: Oberfläche eines unbenutzten (a) und eines benutzten (b) Filtermediums. Auf der Oberfläche des benutzten Tuchs sind Kristallablagerungen zu erkennen, die den Filtermittelwiderstand marginal erhöhen.....	53

- Abbildung 3.24:** Einfluss des Waschverhältnisses auf die Zusammensetzung des Filterkuchens. Es zeigt sich, dass eine Waschung des Filterkuchens grundsätzlich möglich ist. Aufgrund der hohen Viskositätsdifferenz zwischen Mutter- und Waschlauge sind jedoch große Waschmittelvolumina notwendig, um eine Verdrängung der Saccharoselösung aus den Poren des Haufwerks sicherzustellen. 54
- Abbildung 3.25:** Verlauf des Konzentrationsverhältnisses während der Kuchenwaschung. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,995$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der gewählte Ansatz zur mathematischen Beschreibung des Prozessschritts eignet. 55
- Abbildung 3.26:** Kinetik der mechanischen Entfeuchtung. Durch die Untersättigung des Kuchens ist eine deutliche Reduktion des Lösungsmittelanteils im Haufwerk erreichbar. 56
- Abbildung 3.27:** Zeitlicher Verlauf der Kuchensättigung während der mechanischen Entfeuchtung. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 = 0,996$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der empirische Ansatz nach *Anlauf* [12] zur mathematischen Beschreibung des Prozessschritts eignet. 57
- Abbildung 3.28:** Einfluss der Trocknungstemperatur auf die Gutsfeuchte (a) und auf die Trocknungsgeschwindigkeit (b). Es ist zu erkennen, dass eine hohe Trocknungstemperatur mit einer schnelleren Entfeuchtung und einer größeren Trocknungsgeschwindigkeit einhergeht. 58
- Abbildung 3.29:** Zeitlicher Verlauf der Gutsfeuchte während der thermischen Trocknung. Es zeigt sich, dass Versuch und Modell zu einem hohen Maß ($R^2 \geq 0,99$) miteinander übereinstimmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der empirische Ansatz zur mathematischen Beschreibung des Prozessschritts eignet. 59
- Abbildung 3.30:** Einfluss der einzelnen Prozessschritte auf die Größeneigenschaften der hergestellten Kristalle. Die Summenverteilung (a) demonstriert, dass das Anwachsen der Impfkristalle vorrangig durch den Kristallisationsschritt erfolgt. Der mit fortschreitender Zeit dennoch leicht größer werdende Span ist auf einen steigenden, in der Dichteverteilung (b) markierten Anstieg des Grobgutanteils zurückzuführen. 60

Abbildung 3.31: CAD-Ansicht der Pilotanlage. Der Aufbau und das Funktionsprinzip sind der Laboranlage aus Kapitel 3.5 nachempfunden	62
Abbildung 3.32: (a) Auf den Filter aufgesetzte Einheit mit umlaufenden Trennblechen. (b) Detailzeichnung eines Trennblechs. Um Leckage zu vermeiden ist das Trennblech mit einer Dichtungstasche versehen. Die zur Abdichtung notwendige Anpresskraft wird mittels zweier Druckfedern aufgebracht.....	63
Abbildung 3.33: (a) Partikelgrößenverteilung vor und nach dem Kristallisationsvorgang auf der Pilotanlage. Die mit steigender Prozesszeit größer werdenden Kristalle demonstrieren die grundsätzliche Funktionalität des Konzepts. (b) Zeitlicher Verlauf der mittleren Kristallgröße sowie der Verteilungsbreite. Während erstere zunimmt, bewegt sich der Span über die komplette Prozessdauer auf einem ähnlichen Niveau.....	64
Abbildung 3.34: Partikelgrößenverteilung vor und nach dem Fest-Flüssig Trennschritt. Die Verteilungskurven sind nahezu deckungsgleich, sodass davon auszugehen ist, dass beim Separationsschritt weder signifikanter Kristallbruch noch -wachstum stattfindet.	66
Abbildung 3.35: (a) Partikelgrößenverteilung nach dem Kristallisationsvorgang auf der Labor- bzw. Pilotanlage. Die Verläufe sind nahezu identisch, sodass von einer maßstabsunabhängigen Übertragbarkeit auszugehen ist. (b) Partikelgrößenverteilung nach dem Filtrations- und Entfeuchtungsvorgang auf der Labor- bzw. Pilotanlage.....	67
Abbildung 3.36: Schematischer Versuchsaufbau der Verdampfungskristallisation im Vakuum, Abbildung vereinfacht nach <i>Groß und Kind</i> [68].	70
Abbildung 3.37: Verfahrensraum für die im Vakuum stattfindende Verdampfungskristallisation.	70
Abbildung 3.38: Mikroskopieaufnahmen der im Verfahrensraum hergestellten Kristalle. (a) isometrische und (b) stäbchenförmige Morphologie.	71
Abbildung 3.39: Projektionsflächenbezogene Partikelgrößenverteilung der konventionell und mittels Bandkristallisator hergestellten Kristalle. Die linke Seite (a) bezieht sich auf eine isometrische Form, während die rechte Seite (b) stäbchenförmige Kristalle symbolisiert.	72
Abbildung 3.40: Oberfläche eines unbenutzten (a) und eines benutzten (b) Filtermediums. Auf der Oberfläche des benutzten Tuchs sind	

Kristallablagerungen zu erkennen, wobei die Porenstruktur weiterhin erkennbar ist.	73
Abbildung 4.1: Beanspruchung zwischen zwei Festkörperflächen. Abbildung nach [89].	77
Abbildung 4.2: Beanspruchung an einer Festkörperfläche. Abbildung nach [89].	77
Abbildung 4.3: Schema einer Rührwerkskugelmühle. Die in einem Mahlbehälter lokalisierten Mahlkörper zerkleinern das aufgegebene Mahlgut durch den Eintrag von Prall- und Scherkräften.	78
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Oberflächeneigenschaften und des Potentialverlaufs eines in einer Flüssigkeit dispergierten Partikels. Abbildung nach [12].	79
Abbildung 4.5: pH-Wert Abhängigkeit der Oberflächenladung von in wässrigen Lösungen suspendierten Oxidpartikeln. Abbildung nach [93].	80
Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Sammleranlagerung an die Mineraloberfläche, Abbildung nach [94].	81
Abbildung 4.7: Prinzip des Flüssig-Flüssig Extraktion. Die sich initial in der Flüssigkeit α befindliche Zielkomponente Z reichert sich nach erfolgter Durchmischung in einer Lösungsmittelphase β an. Die dabei resultierende solvatreiche Lösung heißt Extrakt, während die verdünnte Ausgangslösung als Raffinat bezeichnet wird. Abbildung nach [98].	81
Abbildung 4.8: Funktionsprinzip eines Mixer-Settlers. Nachfolgend einer Durchmischung gelangen die Flüssigkeiten in ein Absetzbecken, wo es wiederum zur Phasentrennung kommt. Abbildung nach [102].	82
Abbildung 4.9: Fließschema des Gesamtprozesses. In einem ersten Schritt erfolgt die Nasszerkleinerung und somit der Aufschluss des initial aufgegebenen Feststoffgemisches. Nachfolgend der Zugabe von Sammlermolekülen und pH-Regulatoren findet eine Fraktionierung der Suspension durch eine Flüssig-Flüssig Extraktion statt. Die dabei abgetrennten Produktpartikeln werden abschließend mechanisch aufgereinigt und entfeuchtet, sodass am Ende des Vorgangs nur noch das trockene Wertprodukt zurückbleibt.	83
Abbildung 4.10: Summenverteilung der eingesetzten Reinstoffe. Sowohl die mittlere Partikelgröße ($2,44 - 6,18 \mu\text{m}$) als auch die Verteilungsbreite ($2,7 - 4,0$) bewegen sich in einem vergleichbaren Bereich.	84

Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen der eingesetzten Stoffsysteme Gallium(III)-oxid (a), Indium(III)-oxid (b), Siliziumdioxid (c) und Aluminiumoxid (d)....	84
Abbildung 4.12: Fließbild der kontinuierliche Extraktionseinheit.....	86
Abbildung 4.13: (a) Charakteristische Beugungsmuster von Ga_2O_3 , In_2O_3 und SiO_2 samt dazugehöriger Streuwinkel. (b) Grafische Ermittlung der Proportionalitätskonstante $\xi i/j$ durch Kalibrierungsversuche mit binären Mischungen.....	89
Abbildung 4.14: Strukturformel von Zimtsäure (a) und DEHPA (b). Abbildung nach [112].	92
Abbildung 4.15: Einfluss des Sammlermoleküls auf den Abscheidegrad von Indium- (a) und Galliumoxid (b). Es ist zu erkennen, dass die Anwesenheit eines Sammlers die Abscheideleistung deutlich erhöht. Darüber hinaus zeigen die Experimente, dass die Abscheideeffizienz von Indiumoxid stark vom eingesetzten Molekül abhängt. Dieses Verhalten ist bei Galliumoxid weniger stark ausgeprägt.	93
Abbildung 4.16: Theoretischer In_2O_3 -Anteil nach Flüssig-Flüssig Extraktion. Für Gemische aus In_2O_3 und SiO_2 beträgt die Selektivität für Zimtsäure (a) und DEHPA (b) konstant 100 %. Bei Mischungen, die sowohl In_2O_3 als auch Ga_2O_3 enthalten, sind hingegen Unterschiede in der Größe des Betriebsfensters sichtbar.	94
Abbildung 4.17: REM-Aufnahmen vor (a) und nach (b) der Fraktionierung von Indium(III)-oxid und Gallium (III)-oxid. Während vor dem Trennvorgang eine Vielzahl von stäbchenförmigen Ga_2O_3 -Partikeln zu sehen sind, ist nach dem Extraktionsschritt primär In_2O_3 zu vorzufinden.....	96
Abbildung 4.18: Waschkurve von Indium(III)-oxid. Es zeigt sich, dass sich sowohl durch eine Verdünnungs- als auch durch eine Verdrängungswäsche ein Großteil des eingesetzten Lösungsmittels zurückgewinnen lässt.....	98
Abbildung 4.19: Kinetik der mechanischen Entfeuchtung. Durch die Untersättigung des Kuchens ist eine Reduktion des Lösungsmittelanteils um etwa 56 % erreichbar.	99
Abbildung 4.20: Zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung beim Zerkleinerungsvorgang des hergestellten Kompositmaterials. Nach einer Prozesszeit von 180 Minuten stellt sich ein stationärer Zustand ein. Die minimal erreichbare mittlere Partikelgröße ergibt sich dabei zu $1,06 \mu\text{m}$	101

Abbildung 4.21: EDX-Spektrum der im Extrakt bei einem initialen pH-Wert von 6 abgeschiedenen Partikeln. Während der Peak von Aluminium groß ausfällt, ist derjenige von Silizium nur zu erahnen, was wiederum für eine hohe Trennschärfe spricht.	103
Abbildung 4.22: CAD-Ansicht des statischen Mischers. Um Rückvermischungen durch die unterschiedlichen Volumenströme der wässrigen und organischen Phase zu vermeiden, weisen die Zulauföffnungen verschiedene Durchmesser auf.	105
Abbildung 4.23: CAD-Ansicht des Absetzbeckens. Der Austrag der durch ein Wehr räumlich voneinander getrennten Phasen erfolgt durch höhenverstellbare Kapillarrohre.	105
Abbildung 4.24: CAD-Ansicht des Bandfilters. Die vier unabhängig voneinander ansteuerbaren Vakuumkammern ermöglichen eine räumliche Separation der Filtratströme, was wiederum dessen nachfolgende Aufbereitung erleichtert.	106
Abbildung 4.25: Fließbild der kontinuierlichen Prozesskette.	107
Abbildung 4.26: pH-abhängiger Abscheidegrad von Indium(III)- und Aluminiumoxid. Es zeigt sich, dass das Modellsystem ein ähnliches Abscheideverhalten aufweist, wie die bisherige Wertsubstanz In_2O_3	108
Abbildung 4.27: Abscheidegrad von Aluminiumoxid in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstroms durch den statischen Mischer. Es ist zu erkennen, dass im Bereich mittlerer Volumenströme ein Optimum vorhanden ist.	109
Abbildung 4.28: Kontinuierliche Abscheidung von Aluminiumoxid durch ein Mixer-Settler System. (a) zeigt den Abscheidegrad in Abhängigkeit des pH-Werts der verwendeten Unterphase. In (b) und (c) sind Bilder des Absetzbeckens bei pH 7 und pH 11 zu sehen. Während die Unterphase im neutralen Milieu fast komplett partikelfrei ist, findet bei pH 11 nahezu kein Stofftransport in die organische Phase statt.	110
Abbildung 4.29: Vergleich der im Batch und im kontinuierlichen Betrieb generierten Daten. Trotz der vorhandenen Differenzen ist vor allem bei pH-Werten mit hoher Abscheiderate ($pH \leq 9$) eine gute Konformität zwischen den beiden Modi gegeben.	111
Abbildung A.1: Kalibriergerade zur Bestimmung des Ethanolgehalts eines Gemisches aus Ethanol und 1-Octanol.....	119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Kristallarten und wirkende Gitterkräfte nach [37].....	18
Tabelle 3.2: Charakteristische Merkmale der untersuchten Unterteile.....	39
Tabelle 3.3: Einfluss der Geometrie und des Materials der Abnahmelippe auf das Abnahmeresultat.....	42
Tabelle 3.4: Einfluss des Abnahmewinkels auf das Abnahmeresultat.	43
Tabelle 3.5: Ergebnisse des Funktionsnachweises der Waschwanne.	44
Tabelle 3.6: Segmenttemperaturen zur Realisierung unterschiedlicher Abkühlprofile.	45
Tabelle 3.7: Filtrationskennwerte bei Verwendung eines benutzten und eines unbenutzten Filtermediums.	53
Tabelle 3.8: Parameter für die Kristallisationsversuche im Pilotmaßstab.	63
Tabelle 3.9: Parameter für die Versuche zur Übertragbarkeit der Ergebnisse.....	66
Tabelle 3.10: Theoretische und experimentelle Filtrationszeiten von stäbchenförmigem Lysozym.	74
Tabelle 4.1: Resultate der Batchfraktionierung von Mehrstoffgemischen.	95
Tabelle 4.2: Durch Untersättigung erreichbare Restfeuchten.	99
Tabelle 4.3: Elementare Zusammensetzung der abgeschiedenen Partikeln.....	103
Tabelle 4.4: Resultate der kontinuierlichen Fraktionierung von Mehrstoffgemischen.....	111
Tabelle A.1: Technische Daten der verwendeten Kugelmühle.....	119

Literaturverzeichnis

- [1] Prozessindustrie im Wandel. <https://chemiextra.com/nachhaltige-und-widerstandsfähige-prozessindustrie> (Accessed August 7, 2024).
- [2] Schiffer, H.-W. Treibhausgasneutralität 2045/2050: Verschärfung der nationalen und der europäischen Klimaziele. *Wirtschaftsdienst*, **2021**, *101*, 638–644.
- [3] Lang, J.; Stenger, F.; Schütte, R. Chemieanlagen der Zukunft - Unikate und/oder Module. *Chemie Ingenieur Technik*, **2012**, S. 883–884.
- [4] Lier, S.; Wörsdörfer, D.; Grünwald, M. Wandlungsfähige Produktionskonzepte: Flexibel, Mobil, Dezentral, Modular, Beschleunigt. *Chemie Ingenieur Technik*, **2015**, *87*, 1147–1158.
- [5] Bieringer, T.; Buchholz, S.; Kockmann, N. Future Production Concepts in the Chemical Industry: Modular - Small-Scale - Continuous. *Chem. Eng. Technol.*, **2013**, *36*, 900–910.
- [6] Lier, S.; Paul, S.; Ferdinand, D.; Grünwald, M. Modulare Verfahrenstechnik: Apparateentwicklung für wandlungsfähige Produktionssysteme. *Chemie Ingenieur Technik*, **2016**, *88*, 1444–1454.
- [7] Dobler, T.; Buchheiser, S.; Gleiß, M.; Nirschl, H. Development and Commissioning of a Small-Scale, Modular and Integrated Plant for the Quasi-Continuous Production of Crystalline Particles. *Processes*, **2021**, *9*, 663.
- [8] Eggert, R.G. Minerals go critical. *Nature chemistry*, **2011**, *3*, 688–691.
- [9] Löbnitz, L. *Auslegung des Separationsprozesses und Entwicklung neuer Verfahrenskonzepte zur integrierten Produktion und Separation kristalliner Aminosäuren*; Karlsruher Institut für Technologie: Karlsruhe, **2020**.
- [10] Figura, L. *Lebensmittelphysik: Physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung*, 2nd ed.; Springer Berlin; Springer Spektrum: Berlin, **2021**.
- [11] Stiess, M. *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1: Mit 299 Abbildungen und CD-ROM*, 3rd ed.; Springer: Berlin, Heidelberg, **op. 2009**.
- [12] Anlauf, H. *Wet Cake Filtration: Fundamentals, equipment, strategies*; WILEY VCH: Weinheim, **2020**.
- [13] Kürten, H.; Raasch, J.; Rumpf, H. Beschleunigung eines kugelförmigen Feststoffteilchens im Strömungsfeld konstanter Geschwindigkeit. *Chemie Ingenieur Technik*, **1966**, *38*, 941–948.
- [14] Bhatty, J.I. Clusters Formation during Sedimentation of Dilute Suspensions. *Separation Science and Technology*, **1986**, *21*, 953–967.

- [15] Richardson, J.F.; Zaki, W.N. Sedimentation and fluidisation: Part I. *Chemical Engineering Research and Design*, **1997**, 75, S82-S100.
- [16] Bohnet, M. *Mechanische Verfahrenstechnik*; John Wiley & Sons: Hoboken, **2012**.
- [17] Schwister, K.; Leven, V. *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch*, 4th ed.; Hanser, Carl: München, **2020**.
- [18] Alles, C.M. *Prozeßstrategien für die Filtration mit kompressiblen Kuchen*; Universität Karlsruhe (TH): Karlsruhe, **2000**.
- [19] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. *Mechanical solid-liquid separation by cake filtration - Determination of filter cake resistance*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2010**.
- [20] Seupel, S. *Durchströmungswäsche von Filterkuchen aus Partikeln mit innerer Porosität*; Technische Universität Bergakademie Freiberg: Freiberg, **2020**.
- [21] Wilkens, M.; Peuker, U.A. Fundamentals and Recent Developments in Filter Cake Washing. *Chemie Ingenieur Technik*, **2012**, 84, 1873–1884.
- [22] Reitze, A.; Jürgensmeyer, N.; Lier, S.; Kohnke, M.; Riese, J.; Grünewald, M. Auf dem Weg zur Smart Factory: modulare, intelligente Konzepte für die Produktion von Spezialchemikalien der Zukunft. *Angew. Chem.*, **2018**, 130, 4318–4324.
- [23] Fleischer, C.; Wittmann, J.; Kockmann, N.; Bieringer, T.; Bramsiepe, C. Sicherheitstechnische Aspekte bei Planung und Bau modularer Produktionsanlagen. *Chemie Ingenieur Technik*, **2015**, 87, 1258–1269.
- [24] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. *Modulare Anlagen - Grundlagen und Planung modularer Anlagen: Blatt 1*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2020**.
- [25] Baldea, M.; Edgar, T.F.; Stanley, B.L.; Kiss, A.A. Modular manufacturing processes: Status, challenges, and opportunities. *AICHE J.*, **2017**, 63, 4262–4272.
- [26] Hohmann, L.; Kössl, K.; Kockmann, N.; Schembecker, G.; Bramsiepe, C. Modules in process industry – A life cycle definition. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2017**, 111, 115–126.
- [27] VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik. *Automatisierungstechnisches Engineering modularer Anlagen in der Prozessindustrie - Allgemeines Konzept und Schnittstellen*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2022**.
- [28] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. *Modulare Anlagen - Design modularer Anlagen: Blatt 2*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, **2024**.
- [29] Klos, T. Chemische Verfahren. *Chemie Ingenieur Technik*, **2006**, 78, 1483–1490.
- [30] Kockmann, N. Modulare chemische Reaktoren für die Prozessentwicklung und Produktion in kontinuierlichen Mehrzweckanlagen. *Chemie Ingenieur Technik*, **2015**, 87, 1173–1184.

- [31] Plouffe, P.; Roberge, D.M.; Macchi, A. Liquid–liquid flow regimes and mass transfer in various micro-reactors. *Chemical Engineering Journal*, **2016**, *300*, 9–19.
- [32] Doku, G.N.; Haswell, S.J.; McCready, T.; Greenway, G.M. Electric field-induced mobilisation of multiphase solution systems based on the nitration of benzene in a micro reactor. *The Analyst*, **2001**, *126*, 14–20.
- [33] Burns, J.R.; Ramshaw, C. A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene. *Chemical Engineering Communications*, **2002**, *189*, 1611–1628.
- [34] Takagi, M.; Maki, T.; Miyahara, M.; Mae, K. Production of titania nanoparticles by using a new microreactor assembled with same axle dual pipe. *Chemical Engineering Journal*, **2004**, *101*, 269–276.
- [35] Thurner, F. Der Titus-Nutsch-Trockner - Neue Wege der Produktisolierung. *Chemie Ingenieur Technik*, **1990**, *62*, 753–755.
- [36] Gehrmann, D.; Schweigler, N. Device for continuous filtration and drying of a solid suspension. US5656179A.
- [37] Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J. *Thermische Verfahrenstechnik: Grundlagen und Methoden (Chemische Technik/Verfahrenstechnik)*; Springer, **2005**.
- [38] Wong, S.Y.; Tatusko, A.P.; Trout, B.L.; Myerson, A.S. Development of Continuous Crystallization Processes Using a Single-Stage Mixed-Suspension, Mixed-Product Removal Crystallizer with Recycle. *Crystal Growth & Design*, **2012**, *12*, 5701–5707.
- [39] Radel, B. *Kleinskalige Charakterisierung der Fest-Flüssig-Trennung und Betrachtung des Scherbruchs von Proteinkristallen*; KIT Scientific Publishing: Karlsruhe, Baden, **2022**.
- [40] Hoffmann, F. *Faszination Kristalle und Symmetrie*; Springer Fachmedien Wiesbaden: Wiesbaden, **2016**.
- [41] Hofmann, G. *Kristallisation in der industriellen Praxis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2004**.
- [42] Berthoud, A. Théorie de la formation des faces d'un cristal. *J. Chim. Phys.*, **1912**, *10*, 624–635.
- [43] Vleton, J.J.P. VIII. Wachstum und Auflösung der Kristalle. I. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **1923**, *59*, 135–169.
- [44] Kraume, M. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2020**.
- [45] Dobler, T.; Höving, S.; Dreiser, C.; Gleiß, M.; Gröschen, M.; Henkel, A.; Hörne, M.; Schäfer, M.; Sonnenschein, J.; Wiese, G.; Wohlgemuth, K.; Kockmann, N.; Nirschl, H. From Lab to Pilot Scale: Commissioning of an Integrated Device for the Generation of Crystals, **2023**.
- [46] Hoffmann, H.; Mauch, W.; Untze, W. *Zucker und Zuckerwaren*, 2nd ed.; Behr's Verl.: Hamburg, **2012**.

- [47] Pot, A. *Industrial sucrose crystallisation: A study on the development of crystal size distributions in continuous and batch sucrose suspension crystallisers*; TU Delft: Delft, **1983**.
- [48] Wilson, A.J.C. Atlas der Zuckerkristalle - Atlas of Sugar Crystals by G. Vavrinecz. *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 152.
- [49] Mathlouthi, M.; Reiser, P. *Sucrose: Properties and Applications*; Springer US: Boston, **1995**.
- [50] Schneider, F.; Schliephake, D.; Klimmek, A. Über die Viskosität von reinen Saccharoselösungen. *Zucker*, **1963**, 16, 465–473.
- [51] Ehrenstein, G.W. *Mikroskopie*; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG: München, **2019**.
- [52] Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J.-Y.; White, D.J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nat Methods*, **2012**, 9, 676–682.
- [53] Schneider, C.A.; Rasband, W.S.; Eliceiri, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Methods*, **2012**, 9, 671–675.
- [54] Detloff, T.; Sobisch, T.; Lerche, D. Particle size distribution by space or time dependent extinction profiles obtained by analytical centrifugation (concentrated systems). *Powder Technology*, **2007**, 174, 50–55.
- [55] Detloff, T.; Sobisch, T.; Lerche, D. Particle Size Distribution by Space or Time Dependent Extinction Profiles obtained by Analytical Centrifugation. *Part. Part. Syst. Charact.*, **2006**, 23, 184–187.
- [56] Dürrenberger, M.B.; Handschin, S.; Conde-Petit, B.; Escher, F. Visualization of Food Structure by Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM). *LWT - Food Science and Technology*, **2001**, 34, 11–17.
- [57] D19 Committee. *Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test*; ASTM International: West Conshohocken, PA.
- [58] Fränkle, B.; Morsch, P.; Nirschl, H. Regeneration assessments of filter fabrics of filter presses in the mining sector. *Minerals Engineering*, **2021**, 168, 106922.
- [59] Ebnesajjad, S. Expansion of Polytetrafluoroethylene Resins. In: *Expanded PTFE Applications Handbook*; Elsevier, **2017**; pp. 99–127.
- [60] Chianese, A.; Kramer, H.J.M. *Industrial crystallization process monitoring and control*; Wiley-VCH: Weinheim, **2012**.
- [61] Palis, S.; Kienle, A. Diskrepanzbasierte Regelung der kontinuierlichen Kristallisation. *at - Automatisierungstechnik*, **2012**, 60, 145–154.

- [62] Anlauf, H. Standardfiltertests zur Bestimmung des Kuchen- und Filtermediumwiderstandes bei der Feststoffabtrennung aus Suspensionen. *Chemie Ingenieur Technik*, **1994**, *66*, 1069–1071.
- [63] Hoffner, B. *Ein neuartiges Verfahren zur Feststoffwaschung: Die Anwendung des Wanderbetts zur hochgradigen Aufreinigung partikular-disperser Systeme*; Shaker: Aachen, **2006**.
- [64] Baehr, H.D.; Stephan, K. *Wärme- und Stoffübertragung*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2019**.
- [65] Federle, S.; Hergesell, S.; Schubert, S. Alkohole. In: *Die Stoffklassen der organischen Chemie*. Federle, S., Hergesell, S., Schubert, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2017**; pp. 85–103.
- [66] Dobler, T.; Radel, B.; Gleiss, M.; Nirschl, H. Quasi-Continuous Production and Separation of Lysozyme Crystals on an Integrated Laboratory Plant. *Crystals*, **2021**, *11*, 713.
- [67] Jones, M.J. *On the industrial crystallization of proteins*; Shaker: Aachen, **2015**.
- [68] Groß, M.; Kind, M. Bulk Crystallization of Proteins by Low-Pressure Water Evaporation. *Chem. Eng. Technol.*, **2016**, *39*, 1483–1489.
- [69] Barros Groß, M. *On the bulk crystallization of proteins by evaporation: From microscale screening to a macroscale process*; Verlag Dr. Hut: München, **2019**.
- [70] Barros Groß, M.; Kind, M. Comparative Study on Seeded and Unseeded Bulk Evaporative Batch Crystallization of Tetragonal Lysozyme. *Cryst. Growth Des.*, **2017**, *17*, 3491–3501.
- [71] Barros Groß, M.; Kind, M. From microscale phase screening to bulk evaporative crystallization of proteins. *J. Cryst. Growth*, **2018**, *498*, 160–169.
- [72] Andersson, M.; Ljunggren Söderman, M.; Sandén, B.A. Challenges of recycling multiple scarce metals: The case of Swedish ELV and WEEE recycling. *Resources Policy*, **2019**, *63*, 101403.
- [73] Sinclair, W.D. Electronic Metals (In, Ge and Ga): Present and Future Resources. *Acta Geologica Sinica - English Edition*, **2014**, *88*, 463–465.
- [74] Zhang, S.; Ding, Y.; Liu, B.; Chang, C.-C. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste management (New York, N.Y.)*, **2017**, *65*, 113–127.
- [75] U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2023. <https://www.usgs.gov/publications/mineral-commodity-summaries-2023> (Accessed November 8, 2024).
- [76] U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2001. <https://www.usgs.gov/publications/mineral-commodity-summaries-2001> (Accessed November 8, 2024).

- [77] Ramprasad, C.; Gwenzi, W.; Chaukura, N.; Izyan Wan Azelee, N.; Upamali Rajapaksha, A.; Naushad, M.; Rangabhashiyam, S. Strategies and options for the sustainable recovery of rare earth elements from electrical and electronic waste. *Chemical Engineering Journal*, **2022**, *442*, 135992.
- [78] Rasoulnia, P.; Barthen, R.; Puhakka, J.A.; Lakaniemi, A.-M. Leaching of rare earth elements and base metals from spent NiMH batteries using gluconate and its potential bio-oxidation products. *Journal of hazardous materials*, **2021**, *414*, 125564.
- [79] Muddanna, M.H.; Baral, S.S. Bioleaching of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using Acidithiobacillus ferrooxidans. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, *9*, 104848.
- [80] Pradhan, S.; Swain, N.; Prusty, S.; Sahu, R.K.; Mishra, S. Role of extractants and diluents in recovery of rare earths from waste materials. *Materials Today: Proceedings*, **2020**, *30*, 239–245.
- [81] Virolainen, S.; Ibana, D.; Paatero, E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, **2011**, *107*, 56–61.
- [82] La Torre, E. de; Vargas, E.; Ron, C.; Gámez, S. Europium, Yttrium, and Indium Recovery from Electronic Wastes. *Metals*, **2018**, *8*, 777.
- [83] Fontana, D.; Forte, F.; Carolis, R. de; Grossi, M. Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium. *Waste management (New York, N.Y.)*, **2015**, *45*, 325–333.
- [84] Pereira, E.B.; Suliman, A.L.; Tanabe, E.H.; Bertuol, D.A. Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction. *Minerals Engineering*, **2018**, *119*, 67–72.
- [85] Yang, J.; Retegan, T.; Ekberg, C. Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, **2013**, *137*, 68–77.
- [86] Oliveira, R.P. de; Benvenuti, J.; Espinosa, D. A review of the current progress in recycling technologies for gallium and rare earth elements from light-emitting diodes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2021**, *145*, 111090.
- [87] Lukowiak, A.; Zur, L.; Tomala, R.; LamTran, T.N.; Bouajaj, A.; Strek, W.; Righini, G.C.; Wickleder, M.; Ferrari, M. Rare earth elements and urban mines: Critical strategies for sustainable development. *Ceramics International*, **2020**, *46*, 26247–26250.
- [88] Alvarado-Hernández, L.; Lapidus, G.T.; González, F. Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder with organic and inorganic ligands. *Waste management (New York, N.Y.)*, **2019**, *95*, 53–58.
- [89] Dietzsch, B. *Taschenbuch der Verfahrenstechnik: Mit 305 Bildern und 55 Tabellen*, 5th ed.; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag: München, **2018**.

- [90] Rumpf, H. Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft. *Chemie Ingenieur Technik*, **1965**, 37, 187–202.
- [91] Rhein, F. *Mehrdimensionale Trennung mit Hilfe magnetischer Partikel*; Karlsruher Institut für Technologie: Karlsruhe, **2022**.
- [92] Oberseider, M.; Erler, F.; Jakob, C.; Lampke, T.; Steinhäuser, S.; Wielage, B. Eigenschaften von nanoskaligen Aluminiumoxid- und Titandioxid-Partikeln in Nickelelektrolyten. *Materialwissenschaft Werkst*, **2003**, 34, 627–632.
- [93] Babick, F. *Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates*; Springer International Publishing: Cham, **2016**.
- [94] Haas, A. *Vergleichende Untersuchungen zur Aufbereitung komplexer, sondermetallhaltiger Sulfiderze mittels Flotation und hydrometallurgischer Verfahren im Hinblick auf eine optimierte Wertstoffgewinnung*; Papierflieger: Clausthal-Zellerfeld, **2020**.
- [95] Wasan; Wasan, D.T.; Ginn, M.E.; Shah, D.O. *Surfactants in Chemical/Process Engineering*; Routledge, **2017**.
- [96] Finch, B.A.W.a.J. *Wills' Mineral Processing Technology (Eighth Edition)*; Butterworth-Heinemann: Amsterdam, **2015**.
- [97] Bulatovic, S.M. *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice : flotation of sulphides ores*; Elsevier: Amsterdam, Oxford, **2007**.
- [98] Müller, E.; Berger, R.; Blass, E.; Sluyts, D.; Pfennig, A. Liquid-Liquid Extraction. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2000**.
- [99] Lüdecke, C.; Lüdecke, D. *Thermodynamik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2020**.
- [100] Frost, D.S.; Ngan, M.; Dai, L.L. Spontaneous transport of microparticles across liquid-liquid interfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **2013**, 29, 9310–9315.
- [101] Sommerling, J.-H.; Uhlenbruck, N.; Leneweit, G.; Nirschl, H. Transfer of colloidal particles between two non-miscible liquid phases. *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **2017**, 535, 257–264.
- [102] Zhang, J.; Zhao, B.; Schreiner, B., Eds. *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*; Springer International Publishing: Cham, **2016**.
- [103] Leonard, R.A. Solvent Characterization Using the Dispersion Number. *Separation Science and Technology*, **1995**, 30, 1103–1122.
- [104] Dobler, T.; Buchheiser, S.; Gaschler, T.; Platzk, S.; Kruggel-Emden, H.; Nirschl, H.; Gleiß, M. Development of a Continuous Process Chain for Selective Recovery and Purification of Rare Metals. *Processes*, **2023**, 11, 1847.
- [105] Netzsch-Feinmahltechnik GmbH. *Betreibsanweisung LabStar*, **2022**.

- [106] Winkler, M. *Prozesstechnische Fraktionierung von nanoskaligen Partikeln in Röhrenzentrifugen*; Karlsruher Institut für Technologie: Karlsruhe, **2023**.
- [107] Hinderer, F. Konzept der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie. In: *UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie*. Hinderer, F., Ed.; Springer Fachmedien: Wiesbaden, **2020**; pp. 7–10.
- [108] Mäntele, W.; Deniz, E. UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, **2017**, *173*, 965–968.
- [109] Buchheiser, S.; Deutschmann, M.P.; Rhein, F.; Allmang, A.; Fedoryk, M.; Stelzner, B.; Harth, S.; Trimis, D.; Nirschl, H. Particle and Phase Analysis of Combusted Iron Particles for Energy Storage and Release. *Materials*, **2023**, *16*, 2009.
- [110] Hubbard, C.R.; Snyder, R.L. RIR - Measurement and Use in Quantitative XRD. *Powder Diffr.*, **1988**, *3*, 74–77.
- [111] Sigma-Aldrich. Bis-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure. <https://www.sigmaaldrich.com/US/en/product/aldrich/237825>.
- [112] Williams, N.J.; Do-Thanh, C.-L.; Stankovich, J.J.; Luo, H.; Dai, S. Extraction of lanthanides using 1-hydroxy-6-N-octylcarboxamido-2(1H)-pyridinone as an extractant via competitive ligand complexations between aqueous and organic phases. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 107054–107057.
- [113] Fan, H.; Qin, J.; Liu, J.; Liu, G.; Yang, X. Investigation into the flotation of malachite, calcite and quartz with three phosphate surfactants. *Journal of Materials Research and Technology*, **2019**, *8*, 5140–5148.
- [114] Yu, X.; Zhang, R.; Zeng, Y.; Cheng, C.; Huang, Z.; Wang, J.; He, G.; Wang, H. The effect and mechanism of cinnamic hydroxamic acid as a collector in flotation separation of malachite and calcite. *Minerals Engineering*, **2021**, *164*, 106847.
- [115] Qin, J.; Liu, G.; Fan, H.; Tan, W. The hydrophobic mechanism of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid to hemimorphite flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2018**, *545*, 68–77.
- [116] Rhein, F.; Schmid, E.; Esquivel, F.B.; Nirschl, H. Opportunities and Challenges of Magnetic Seeded Filtration in Multidimensional Fractionation. *Chemie Ingenieur Technik*, **2020**, *92*, 266–274.
- [117] Bauch, J.; Rosenkranz, R. *Physikalische Werkstoffdiagnostik*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [118] Sharma, S.K. *Handbook of Materials Characterization*; Springer International Publishing: Cham, **2018**.

- [119] Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Michael, J.R.; Ritchie, N.W.; Scott, J.H.J.; Joy, D.C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer New York: New York, NY, **2018**.
- [120] Latscha, H.P.; Klein, H.A. Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl). In: *Anorganische Chemie*. Latscha, H.P., Klein, H.A., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **1992**; pp. 302–314.
- [121] Kraume, M. *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik: Grundlagen und apparative Umsetzungen*, 2nd ed.; Springer Vieweg: Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [122] Benz, K.; Jäckel, K.-P.; Regenauer, K.-J.; Schiewe, J.; Drese, K.; Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H. Utilization of Micromixers for Extraction Processes. *Chem Eng & Technol*, **2001**, 24, 11–17.

