

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl I für Technische Chemie

**Modellrechnungen und Experimente als Basis zur
Erschließung von chemischen Reaktionen an
flüssig/flüssig-Phasengrenzen**

Roger Sacher

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. W. Nitsch, em.
2. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster

Die Dissertation wurde am 3.09.2003 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 8.10.2003 angenommen.

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. Nitsch für die interessante und komplexe Aufgabenstellung, die Unterstützung meiner Interessen in einem weit gefächerten Arbeitsgebiet in einer wohl einzigartigen Arbeitsatmosphäre, für die konstruktiven Anregungen in zahlreichen Diskussionen und seinem großen Interesse am Erfolg dieser Arbeit.

Für die gute Zusammenarbeit am Lehrstuhl danke ich meinen heute noch aktiven Arbeitskollegen Thomas Michel für die wissenschaftliche Unterstützung, Rudolf Fick für perfekte Materialien sowie den ehemaligen Arbeitskollegen, allen voran meinem Freund Hannes Ehrlenspiel für die Aufmunterung, meinem alten Laborkollegen Michael Weigl, Paula Fraga Garcia, Peter Schöner und Franz Thannberger.

Für schnelle und unbürokratische Lösungen technischer Art bedanke ich mich bei meinen Kollegen in den Werkstätten Armin Stauber, Johann Alschinger, Robert Göring und Johann Gall für vorzügliche Feststoffe, besonders bei Richard Schröter für seine Lebensweisheiten und Michael Wanninger für seine spontane Tatkraft und Geduld zur frühen Morgenstunde.

Renate Philipp und Dorothea Mosthav gilt mein Dank für viele ausgefüllte Formularblätter und Anträge.

Meinen Freunden, Eltern und meiner Schwester ein "Merci" für ihr Verständnis und Geduld.

meinen Freunden

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Grenzflächenprozesse und Stofftransport an fluiden Phasengrenzen.....	3
2.1 Grenzflächenprozess bei der Gasabsorption.....	7
3 Chemischer Stoffaustausch an flüssig/flüssig-Phasengrenzen.....	9
3.1 Charakterisierung chemischer Stoffaustauschsysteme.....	9
3.2 Strömungsabhängigkeit der Stoff- und Wärmeübertragung in einer NITSCH-Rührzelle.....	11
3.3 Stoffaustauschkinetik in Dithizonsystemen.....	13
4 Reaktionsort Phasengrenze.....	17
4.1 Kopplung von Stoffaustauschprozessen.....	17
4.2 Stoffaustauschkinetik in Anwesenheit von Tensiden.....	19
4.3 Schichtenreaktion.....	21
5 Kinetik der Kopplung Transport / Grenzflächenreaktion.....	22
6 Kenntnisstand zur chemischen Extraktionskinetik.....	25
7 Konzeption und Problemstellung.....	27
8 Modellierung.....	29
8.1 Reaktionswiderstand.....	32
8.2 Modellüberprüfung.....	34
9 Reaktionswiderstände Δ_R^* bei Stoffstromrichtung Extraktion.....	37
9.1 Ermittlung der Reaktionswiderstände (Extraktion).....	37
9.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Extraktion).....	40
9.2.1 $\Delta_R^* = f(Zn)$	40
9.2.2 $\Delta_R^* = f(HX)$	42
9.2.3 $\Delta_R^* = f(H)$	42
9.3 Verlauf der konzentrationsabhängigen Reaktionswiderstände im Blick der kinetischen Gleichung.....	43
9.3.1 S-förmiger Verlauf von $\Delta_R^* = f(Zn)$	44
9.3.2 Glockenförmiger Verlauf von $\Delta_R^* = f(Zn)$	47
9.3.3 Glockenförmiger Verlauf von $\Delta_R^* = f(HX)$	50

10 Reaktionswiderstände Δ_R^* bei Stoffstromrichtung Reextraktion	54
10.1 Ermittlung der Reaktionswiderstände (Reextraktion)	55
10.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Reextraktion)	57
10.2.1 $\Delta_R^* = f(\overline{ZnX_2})$	57
10.2.2 $\Delta_R^* = f(H)$	59
10.2.3 $\Delta_R^* = f(HX)$	59
11 Zur Erkennung von Nichtgleichgewichtszuständen	61
11.1 Strömungsabhängigkeit der Reaktionswiderstände	61
11.2 Reaktionswiderstände und Equilibrierungszeiten	67
11.3 Zum Einfluss der Systemkonstanten auf den Reaktionswiderstand	70
11.3.1 Variation der Geschwindigkeitskonstante	70
11.3.2 Variation der Transportkoeffizienten	72
12 Modellanwendung am Beispiel der Reextraktion	77
12.1 Experimentelle Bedingungen	77
12.2 Stoffaustauschmessung in Dispersion (Emulsion)	81
12.3 Vergleich von Experiment und Berechnung	84
13 Kinetische Analyse zur Europiumextraktion mit D2EHPA	88
13.1 Aufgabenstellung	88
13.2 Ergebnisse	89
13.2.1 Gleichgewichtslage und Stöchiometrie	89
13.2.2 Strömungsabhängigkeit der Stoffströme	89
13.2.2.1 Grenzfall $[(HX)_2] \geq 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$	89
13.2.2.2 Grenzfall $[(HX)_2] \leq 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$	91
13.3 Kinetik der Grenzflächenreaktion	93
13.3.1 Reaktionsordnung Europium	93
13.3.2 Reaktionsordnung Protonenkonzentration	95
13.3.3 Reaktionsordnung D2EHPA-Konzentration	96
13.4 Reaktionsfolge und kinetische Gleichung	97
13.5 Grenzflächenkinetik und HX-Adsorption	100
13.6 Modellierung Europium-System	104
14 Zusammenfassung	106
15 Ausblick "Kolonne"	110

16 Zeichenerklärung.....	114
17 Literaturverzeichnis	117
18 Anhang.....	120
18.1 Berechnung der Grenzflächenkonzentrationen im System Zink/Dithizon	121
18.1.1 Gleichungssystem <i>GS-GGW</i> und <i>GS-Stern</i>	121
18.1.2 Lösung des Gleichungssystems <i>GS-GGW</i>	122
18.1.3 Lösung des Gleichungssystems <i>GS-Stern</i>	123
18.1.4 Mathematischer Beweis für eine Lösung im Gleichungssystem <i>GS-GGW</i>	124
18.1.5 Algorithmus zur Modellierung	128
18.1.6 Aproximierte Lösungen zu <i>GS-GGW</i> und <i>GS-Stern</i>	129
18.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Extraktion) ..	132
18.2.1 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$	133
18.2.2 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{HX})$	136
18.2.3 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{H})$	139
18.2.4 3D-Betrachtung des Reaktionswiderstandes $\Delta_R^* = f(\text{Zn}, \text{HX})$	142
18.3 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Reextraktion)	143
18.3.1 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$	143
18.3.2 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{H})$	146
18.3.3 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{HX})$	149
18.4 Mikroskopische Stoffströme zu $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$	152
18.5 Numerische Sensitivitätsanalyse	153
18.6 Variation der Transportkoeffizienten	156
18.6.1 Transportlimitierung bei der Zinkkonzentration $[\text{Zn}] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$.	156
18.6.2 Mischkinetik bei der Zinkkonzentration $[\text{Zn}] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$	158
18.6.3 Reaktionslimitierung bei der Zinkkonzentration $[\text{Zn}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$.	160
18.7 Monomer / Dimer-Verteilung von D2EHPA in iso-Dodekan	162
18.8 Bestimmung der Langmuir-Konstante k_2	164

1 Einleitung

Die Grenzflächen zwischen koexistenten fluiden Phasen beanspruchen seit jeher das Interesse von Wissenschaft und Technik, ursprünglich angeregt durch das inhärente Zusammentreffen von Zuständen und Vorgängen, gekennzeichnet durch gleichzeitig [Lit. 1] makroskopische und molekulare Längenskalen (z.B. adsorbierte monomolekulare Schichten). Dieser Sachverhalt ist für das relevante interdisziplinäre Forschungsgebiet "Phasengrenzen" bis heute prägend, allerdings auch charakterisiert durch ein, gegenüber den dreidimensionalen Bulkphasen für fluide Phasengrenzen bescheidenes Methodenarsenal, Faktum, das bis heute den Wissensstand begrenzt auf Beispielfälle, die den interessanten Sonderstatus der Phasengrenzen charakterisieren [Lit. 2], ohne auch nur in etwa der stofflichen Vielfalt chemischer Systeme Rechnung tragen zu können.

Große Fortschritte waren dennoch möglich weil man es verstanden hat, auf Basis der Grundkenntnisse zu den Grenzflächenphänomenen die Wissenslücken durch gekonnte Empirie zu überbrücken. Für die chemische Industrie war eine solche Vorgehensweise unverzichtbar, weil sowohl in der Reaktions- wie in der Trenntechnik überwiegend zwei- und mehrphasige Systeme und damit Phasengrenzen eine Rolle spielen, deren Einfluss auch durch Heranziehung von richtig angewandter Empirie berücksichtigt werden kann [Lit. 3].

An die Grenze empirischer Vorgehensweise stößt man jedoch beispielsweise bei der anvisierten Miniaturisierung von Computerbausteinen bis in molekulare Abmessungen. Es lassen sich zwar molekulare Monoschichten Lage für Lage deponieren (LB-Verfahren) [Lit. 4], die detaillierte Anordnung der Einzelmoleküle ist jedoch nicht sicher genug vorherzusagen bzw. zu quantifizieren, um gewünschte Transporteigenschaften oder elektrische, elektronische oder optische Eigenschaften von ultradünnen Schichten gezielt zu realisieren.

Noch wesentlich komplexere Verhältnisse hat man in biologischen Systemen zu erwarten. Als sichergestellt kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Grenzflächenvorgänge an biologischen Membranen wesentlich beteiligt sind an der Steuerung unter anderem des physiologischen Stoffwechselgeschehens [Lit. 5].

Auf Kinetik ausgerichtete Messungen an künstlichen Modellsystemen (Vesikel, Liposomen) und an auf Wasserphase gespreiteten Monoschichten sind als experimenteller Approach aufzufassen, über den sich an Beispielsystemen mindestens ein erster Eindruck über die Grundprozesse der Membranpassage gewinnen lässt [Lit. 6].

2 Grenzflächenprozesse und Stofftransport an fluiden Phasengrenzen

Der Stoffaustausch zwischen koexistenten, kontaktierten fluiden Phasen wird – seit eh und je allgemein akzeptiert – durch die Folge “Antransport – Grenzflächendurchtritt – Abtransport“ behandelt [Lit. 7], beispielsweise für eine physikalische Extraktion entsprechend dem Gradientenbild in Abb. 1.

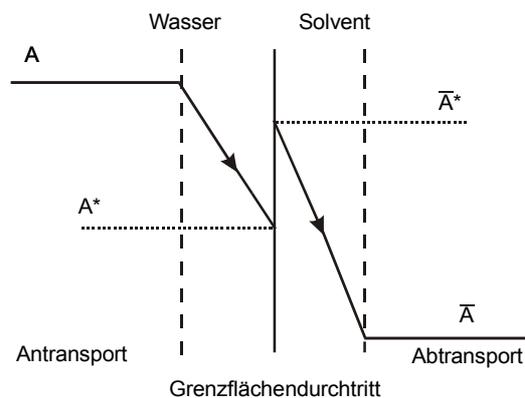


Abb. 1: Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile bei einer physikalischen Extraktion
* kennzeichnet die Grenzflächenkonzentration

Solche Vorgänge des Phasenwechsels von Molekülen sind insbesondere in der Trenntechnik bedeutsam entsprechend der üblicherweise zweiphasigen Stoffaustauschsysteme. Beim physikalischen Stoffübergang ist der Grenzflächendurchtritt durch eine Umsolvatisierung gekennzeichnet, die sehr schnell ist, sodass an der Grenzfläche mit eingestelltem Gleichgewicht $[\bar{A}]^*/[A]^*$ gerechnet werden kann. In diesem Fall sind die Stoffströme ausschließlich bestimmt durch die strömungsabhängigen Transportprozesse. Informationen zum Grenzflächendurchtritt sind nicht zugänglich.

Diese transportlimitierten Stoffströme \dot{n} sind bestimmt durch die Konzentrationsunterschiede zwischen den gut durchmischten Bulkphasen c und der Grenzfläche c^* entsprechend Gl. 1,

$$\dot{n} = \beta \cdot (c - c^*) \quad \text{Gl. 1}$$

wobei der Transportkoeffizient β , empirisch bestimmt, den Einfluss der grenzflächennahen Strömung beinhaltet.

Die Filmvorstellung [Lit. 8] beschreibt die stationäre Diffusion durch einen der Grenzfläche benachbarten Film, dessen Dicke δ strömungsabhängig ist, womit der Transportkoeffizient durch

$$\beta = D/\delta \quad \text{Gl. 2}$$

gegeben ist.

Die Penetrationstheorie [Lit. 9] beschreibt den Stofftransport durch instationäre Diffusion in Volumenelemente, die mit strömungsabhängiger Verweilzeit τ an der Phasengrenze verweilen und diffusiv beladen (Aufnehmerphase) oder entladen (Abgeberphase) werden. Aus diesem Modell resultiert als eine Lösefunktion des 2. Fick'schen Gesetzes die Gl. 3

$$\beta = 2 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot \tau}} \quad \text{Gl. 3}$$

Die grenzflächenrelevanten, seit langem bekannten und trotzdem nach wie vor aktuellen Themen betreffen Sonderfälle: den Tensideinfluss auf den Stoffaustausch [Lit. 10] und den Marangonieffekt [Lit. 11].

Die Arbeiten zur Wirkung von Tensiden auf den Stoffaustausch sind fast ausschließlich ausgerichtet auf fluiddynamische Wirkungen von Adsorptionsschichten, durch deren Anwesenheit strömungsinduzierte Gradienten der Grenzflächen­spannung auftreten, die das grenzflächennahe Strömungsprofil markant ändern (Abb. 2) mit stets gegebener Reduktion der Stoffströme [Lit. 12].

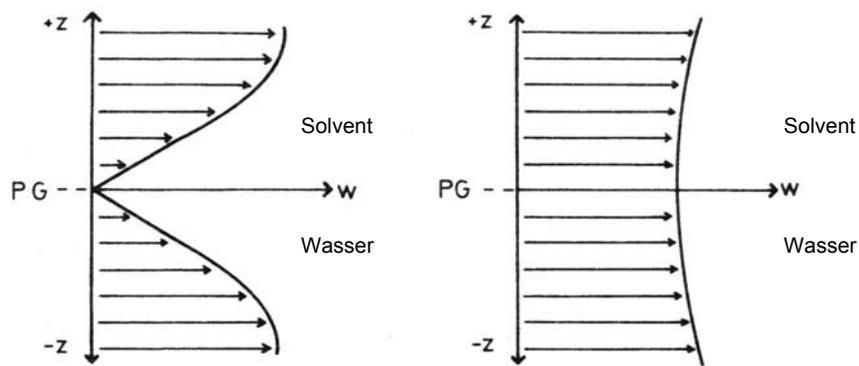


Abb. 2a

Abb. 2b

Abb. 2: Grenzflächennahes Strömungsprofil bei Anwesenheit von Tensiden (= starre Phasengrenze Abb. a) und bei Abwesenheit von Tensiden (= fluide Phasengrenze Abb. b)

Die zugrunde liegende Physik des Vorganges ist seit langem bekannt und in einschlägigen Monographien dargestellt [Lit. 10].

Die andere mit dem Stoffaustausch an Phasengrenzen verbundene klassische Thematik betrifft den sogenannten Marangonieffekt [Lit. 11].

Man versteht darunter ein mikroskopisches Spreitungsphänomen, das durch die Grenzflächenaktivität einer am Stoffaustausch beteiligten Komponente verursacht dazu führt, dass spontane lokale Gradienten der Grenzflächenspannung auftreten, die durch den entsprechenden zweidimensionalen Ausgleichsprozess der Spreitung zu einer grenzflächennahen Extraströmung führen, die den Stofftransport beschleunigt (Abb. 3) [Lit. 13].

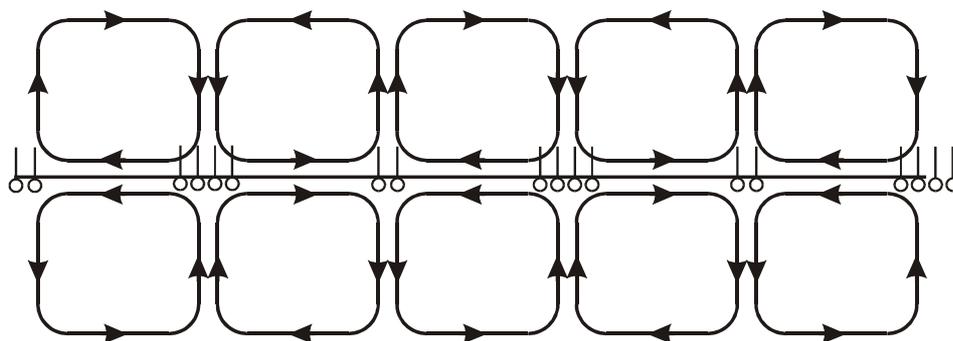


Abb. 3: Marangonikonvektion (Rollzellen) an der Phasengrenze, bedingt durch Gradienten in der Grenzflächenspannung durch den Stoffübergang einer grenzflächenaktiven Komponente

Die den Marangonieffekt auslösenden örtlichen, an der Phasengrenze lokalisierten Gleichgewichtsstörungen sind bisher nicht zugänglich. Sichergestellt ist jedoch,

dass die Intensität der spontanen Extraströmung mit der makroskopischen Gleichgewichtsstörung des betreffenden Stoffaustauschsystems (Bulkphase) ansteigt.

Der gegenüber einem transportlimitierten Stoffstrom andere Grenzfall ist die Limitierung der Stoffströme durch den Grenzflächendurchtritt selbst, gesteuert durch eine eben da ablaufende chemische Reaktion. In einem solchen Fall ist die chemische Reaktion sehr langsam gegenüber den Transportprozessen gleichbedeutend damit, dass die Grenzflächenkonzentrationen c_i^* nahezu identisch sind mit den Bulkkonzentrationen c_i entsprechend Abb. 4 für den Beispielfall einer chemischen Metallextraktion.

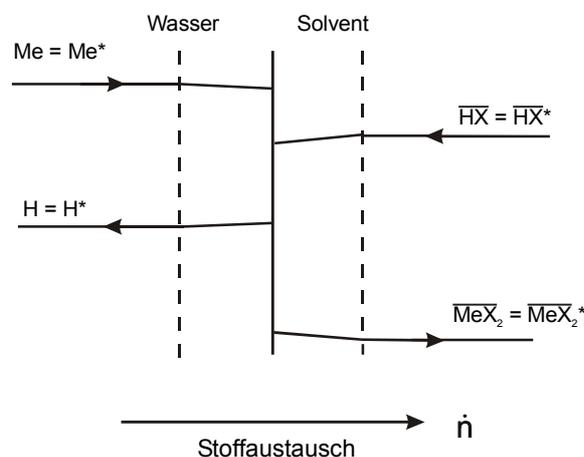


Abb. 4: Gradientenbild des Stoffübergangs bei Limitierung durch Grenzflächenreaktion ($c_i^* = c_i$)

Entsprechend der großen technischen Bedeutung von Metallextraktion in der Hydrometallurgie [Lit. 14] existieren auch zahlreiche Publikationen zum chemischen Stoffübergang, bei denen der Reaktionsort Phasengrenze a priori vorausgesetzt wird und in denen die aufgenommenen Messreihen als gesteuert durch Grenzflächenreaktion interpretiert werden. Diesbezüglich eindeutige Beweisführungen sind schwierig, weil ein direkter messtechnischer Zugang zur Erfassung der Grenzflächenkonzentrationen und damit der graduellen Gleichgewichtsstörung an der Phasengrenze nicht besteht.

Die zur Zeit einzige Möglichkeit der Identifizierung von Reaktionslimitierung liegt in der generellen Eigenschaft begründet, dass bestimmende Reaktionsabläufe zum Unterschied von Transportprozessen strömungsunabhängig sind [Lit. 15 - 18]. Selbst bei der Realisierung strömungsunabhängiger Stoffströme bleibt noch die

Frage nach dem Reaktionsort, weil Strömungsunabhängigkeit auch bei homogenen Reaktionen oder bei einer sogenannten Schichtenreaktion gegeben ist.

2.1 Grenzflächenprozess bei der Gasabsorption

Ausgerichtet auf die Erfassung des Grenzflächenprozesses liegen für die Gasabsorption nur ganz wenige Arbeiten vor [Lit. 19, 20]. Die methodische Vorgehensweise ist im Prinzip stets dadurch charakterisiert, dass einkomponentige Gasphasen (O_2 , CO_2 , N_2) unter definierten Diffusionsbedingungen möglichst kurzzeitig mit Wasser kontaktiert werden. An dem Prinzipbild (Abb. 5) der Kontaktzeitabhängigkeit der Konzentrationsprofile einer instationären Diffusion in einem Wasserfilm auf einer rotierenden Walze (Abb. 6) ist ablesbar, wie sich ausgehend von langen Kontaktzeiten mit Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze mit abnehmenden Kontaktzeiten Nichtgleichgewichtszustände realisieren lassen, aus denen sich mit den Absorptionsraten die Geschwindigkeitskonstanten des Grenzflächenprozesses errechnen lassen [Lit. 20].

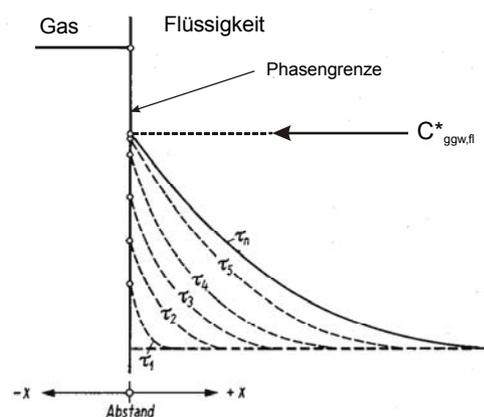


Abb. 5: Grenzflächennahe Konzentrationsverläufe mit kontaktzeitabhängiger ($\tau_1 < \tau_2 \dots \tau_n$) Grenzflächenkonzentration c^* bei der Gasabsorption

Der springende Punkt solcher Messungen des physikalischen Stoffaustausches, die für die Absorption von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd in Wasser durchgeführt wurden, betrifft die hochaufwändige methodische Realisierung

hinreichend kurzer Kontaktzeiten τ , die an frei fallenden laminaren Strahlen ($\tau \geq 8 \cdot 10^{-4}$ s) [Lit. 19] bzw. an einer rotierenden Walze ($\tau \geq 2 \cdot 10^{-4}$ s) [Lit. 20] erzielt werden konnten. Aus den Resultaten beider Methoden konnte der Stoßausbeutefaktor α für die Sauerstoffkollision mit der Wasseroberfläche übereinstimmend zu rund 10^{-6} bestimmt werden. Für die CO_2 -Kollision mit der Wasseroberfläche erwies sich der Grenzflächenprozess als zu schnell bzw. die Kontaktzeiten als zu lang, um hinreichend genau fassbar zu sein.

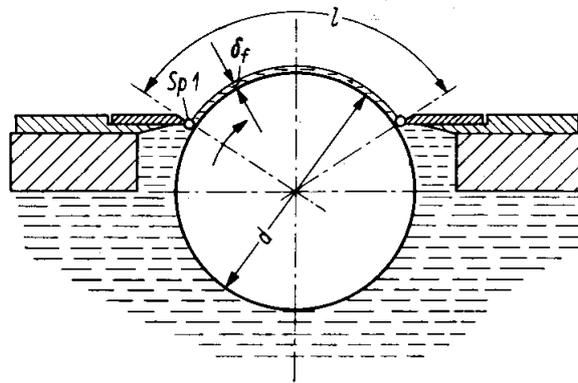


Abb. 6: Messprinzip der Absorption in einem an einer rotierenden Walze kontinuierlich neu gebildeten Flüssigkeitsfilm (Sp1: Ablösekannte, d: \varnothing Walze, δ_f : Filmdicke, l: Messstrecke)

Festzuhalten ist, dass die Gasabsorption mit chemischer Folgereaktion in der Flüssigphase systematisch weithin erschlossen ist [Lit. 3], dass dabei jedoch der Aspekt des Grenzflächenvorganges nahezu vollkommen unbeachtet blieb, obwohl insbesondere für sogenannte augenblickliche Folgereaktionen kinetische Konstellationen vorliegen, für die statt der subsummierten Gleichgewichtsbedingung der Gaskomponente Nichtgleichgewichtszustände an der Phasengrenze in Erwägung zu ziehen wären.

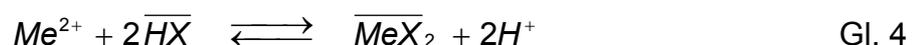
3 Chemischer Stoffaustausch an flüssig/flüssig-Phasengrenzen

Zu diesem Thema ist zunächst die außerordentliche Vielfalt chemischer Extraktionssysteme bemerkenswert [Lit. 14, 21], die alle ihren Ursprung im sogenannten Manhattan-Projekt haben, in dem ausgehend von der Uran- und Plutoniumseparation das Potential der chemischen Metallionenextraktion erkannt wurde [Lit. 22]. Inzwischen ist nicht nur das chemisch extraktive Purex-Verfahren zur Wiedergewinnung von Kernbrennstoffen weltweit angewandt, sondern man hat daraus das Potential der zweiphasigen Komplexchemie erkannt und damit ein Tor geöffnet zu extraktiven Metallgewinnungsverfahren (Hydrometallurgie), die sich als optimale Technologie durchgesetzt haben.

Noch in Entwicklung ist die Anwendung der chemischen Extraktion in der Umwelttechnik, insbesondere im Zusammenhang von Schwermetallseparationen aus belasteten Abwässern im ppm-Bereich. Die spezifische Zielrichtung solcher Verfahrensentwicklung muss darauf gerichtet sein, die entsprechenden Abwassergrenzwerte zu realisieren, bei gleichzeitiger Konzentrierung der Metallionen über extreme Phasenverhältnisse in der Extraktions- und Reextraktionsführung, die in klassischen Extraktionsapparaten, Mixer-Settler oder Kolonnen, bei weitem nicht realisierbar sind. Mit nachgewiesener Konzentrierung um den Faktor 10^3 ist der Hohlfaserapparat gegenüber Festionenaustausch punkto Konzentrierung um den Faktor 10 überlegen [Lit. 23].

3.1 Charakterisierung chemischer Stoffaustauschsysteme

Der Stoffaustausch in chemischen flüssig/flüssig-Systemen ist durch die Stöchiometrie der betreffenden Umsetzung zwischen den Phasen, z.B. gemäß



charakterisiert, wobei die stöchiometrischen Koeffizienten aus den Exponenten des Extraktionsgleichgewichtes

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MeX_2}] \cdot [H^+]^2}{[Me^{2+}] \cdot [HX]^2} \quad \text{Gl. 5}$$

resultieren. Technisch bedeutsam ist an diesem Beispiel, dass die Gleichgewichtslage über die Protonenkonzentration zu steuern ist, sodass sich bei selektiven Komplexbildnern und hohem pH-Wert das gewünschte Kation als Komplex in der Solventphase separieren lässt. Durch nachfolgenden Mineralsäurekontakt wird gemäß dem Schema in Abb. 7 eine Reextraktion und Konzentrierung unter Regenerierung der Solventphase erreicht.

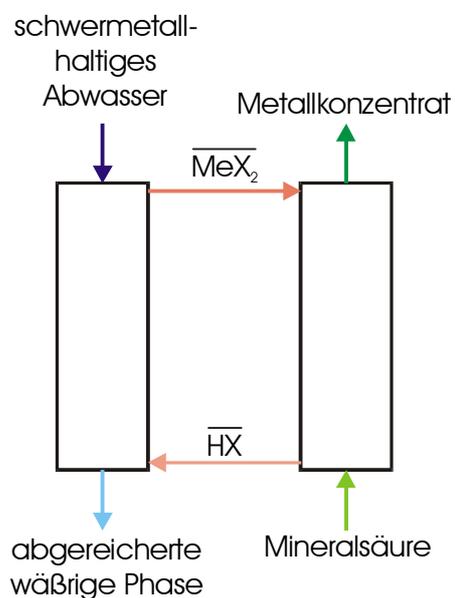


Abb. 7: Verfahrensschema Extraktion / Reextraktion

Sofern solche Extraktionen in sogenannten Mixer-Settler-Apparaten durchgeführt werden, sind die Apparateauslegungen auf Basis der Gleichgewichtsrechnung möglich. Die Berücksichtigung der Stoffaustauschkinetik ist technologisch bedeutsam für die flüssig/flüssig-Kontaktierung in sogenannten Kolonnenverfahren [Lit. 24], bei denen die Phasen in jedem Querschnitt des Apparates im Ungleichgewicht stehen. Deswegen ist die Kenntnis der Stoffaustauschkinetik für die Berechnung derartiger Extraktionsapparate unverzichtbar [Lit. 25].

Im Zusammenhang mit erforderlichen Kenntnissen zur Kinetik stellt sich die Frage nach dem limitierenden Schritt und in diesem Kontext auch die Frage nach einer Methodik, die es gestattet, Limitierung durch Transportprozesse von der Limitierung durch eine chemische Reaktion zu unterscheiden. Zu diesem Aspekt

ist essentiell, dass Transportprozesse der an der Reaktion beteiligten Spezies strömungsabhängig sind, während limitierende chemische Reaktionen sich als strömungsunabhängig zu erkennen geben [Lit. 26, 27].

Deswegen sind Messungen der Strömungsabhängigkeit der Stoffströme unverzichtbar und zwar unter fluiddynamischen Bedingungen, die es gestatten, die limitierenden Grenzfälle eindeutig zu identifizieren.

3.2 Strömungsabhängigkeit der Stoff- und Wärmeübertragung in einer NITSCH-Rührzelle

1973 wurde für den Stoff- und Wärmeaustausch zwischen kontaktierten flüssigen Phasen eine Arbeit publiziert mit dem Vorschlag einer speziellen Strömungsführung in einer neu konzipierten Rührzelle (Abb. 8), durch die limitierende Transportprozesse signifikant erkannt und charakterisiert werden können [Lit. 28].

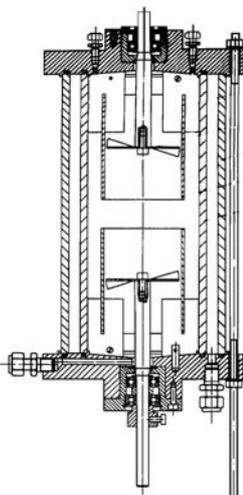


Abb. 8a: Rührzelle

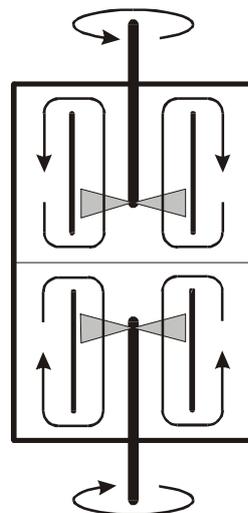


Abb. 8b: Strömungsbild

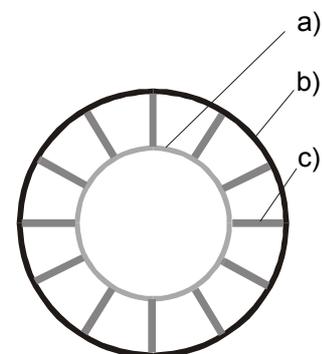


Abb. 8c: Horizontalschnitt mit Innenrohr a), Außenring b) und vertikale Strömung erzwingende Leitplatten c)

Für diese durch die spezielle Strömungsführung charakterisierte Rührzelle und den Fall gleicher Reynoldszahlen in beiden Phasen steigen die Transportkoeffizienten für den Stoff- und den Wärmeaustausch zwischen den flüssigen Phasen proportional mit dem Betrag der Reynoldszahl bzw. der zugrunde

liegenden Rührdrehzahl [Lit. 26, 29]. Die Abb. 9 zeigt charakteristische Beispielfälle für die Drehzahlabhängigkeit der transportlimitierten Wärme- und Stoffübertragung.

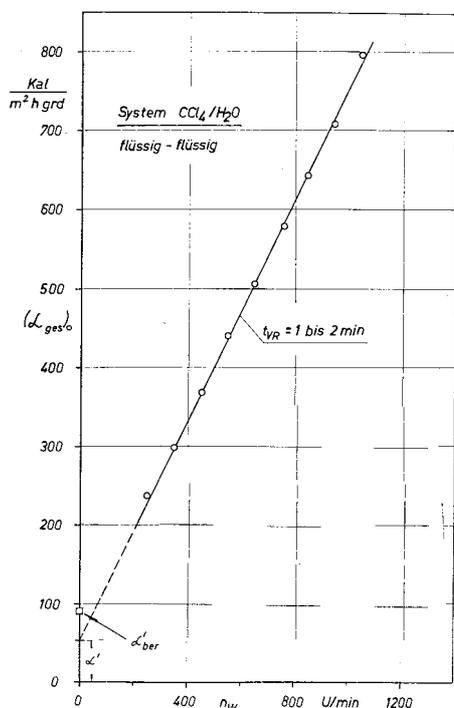


Abb. 9a: Drehzahlabhängigkeit der Wärmeübergangszahl α im System $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$ ($n_o/n_w = \text{const} = 0.79$)

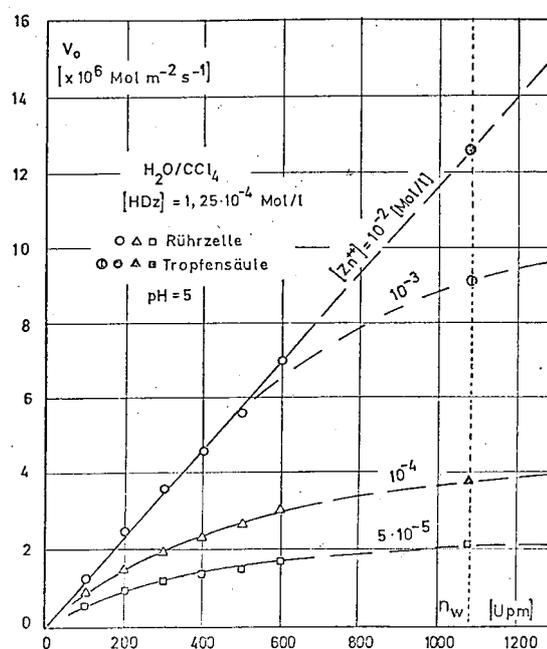


Abb. 9b: Drehzahlabhängigkeit des Stoffstromes im System Zink/Dithizon in Rührzelle und Tropfensäule (..... virtuelle Drehzahl) bei Variation der Zinkkonzentration

Die auswertbare Strömungsvariation ist dabei für eine optimierte Rührerform nach unten begrenzt durch die Forderung nach vollständiger Vermischung im Kern der kontaktierten Phasen (Drehzahl $n_{R,WSS} \geq 50$ U/min), während die Obergrenze um $n_{R,WSS} \approx 400$ U/min durch die Bedingung einer stabilen makroskopischen Phasengrenze (keine Tropfenablösung) definiert ist. Die geometrischen Abmessungen der betreffenden Rührzelle wurden nach dem Prinzip der Minimierung der Trägheitskräfte gewählt [Lit. 28] und sind seit der Einführung dieser Zelle streng beibehalten, sodass eine Vergleichbarkeit verschiedener Stoffsysteme hinsichtlich der Strömung als sichergestellt zu betrachten ist. Nur die ersten Arbeiten aus dem Arbeitskreis Nitsch sind hinsichtlich der Drehzahlen zu korrigieren entsprechend anfänglich eingesetzter nicht optimierter Rührerform.

In Abb. 9b sind die Drehzahlabhängigkeiten der flächenspezifischen Stoffströme \dot{n} [mol / m²·s] für die Zinkextraktion mit Dithizon aufgetragen für variable Zinkkonzentrationen als Parameter. Mit eingetragen sind die bei gleichen Konzentrationsbedingungen an Einzeltropfen gemessenen flächenbezogenen Stoffströme und zwar durch Definition einer virtuellen Drehzahl, die aus einer linearen Extrapolation der Drehzahlabhängigkeit im transportlimitierten Bereich (Abb. 9b) resultiert. Obwohl die volumenbezogene Fläche an Tropfen gegenüber der in der Rührzelle etwa um den Faktor hundert höher liegt [Lit. 26] zeigt sich, dass damit eine perfekte Beschreibung, insbesondere auch der mit abnehmender Zinkkonzentration sich entwickelnden Strömungsunabhängigkeiten, möglich ist. Dieses Resultat zeigt darüber hinaus eindeutig, dass der Stoffstrom flächenproportional ist, womit sich die Interpretation einer limitierenden Volumenreaktion (Arbeitskreis Freiser [Lit. 30]) in der Wasserphase eindeutig ausschließen lässt.

Die mit der optimierten Geometrie erzeugte Rührzellenströmung wurde mit bildgebenden Verfahren gemessen. Die Strömungsgeschwindigkeiten liegen, im äußeren Ringspalt gemessen, im Bereich bis ca. 7 cm/s [Lit. 31].

Der für die Erfassung des Wärmestromes zwischen den Phasen erforderliche aufwändige kalorimetrische Betrieb der Zelle erlaubt durch Vergleich mit dem transportlimitierten Stoffstrom die Charakterisierung des grenzflächennahen Transportprozesses. Durch Vergleich von Wärme- und Stofftransport (Abb. 9a und 9b) lässt sich signifikant zeigen, dass der Wärme- und Stofftransport an der Phasengrenze entsprechend der Penetrationstheorie als instationärer Prozess abläuft [Lit. 28] (Proportionalität von $\alpha \approx \sqrt{a}$ beim Wärmetransport entspricht $\beta \approx \sqrt{D}$ beim Stofftransport).

3.3 Stoffaustauschkinetik in Dithizonsystemen

Für die chemische Extraktion in flüssig/flüssig-Systemen ist zu konstatieren, dass, verglichen mit einer reaktiven Gasabsorption, eine riesige Fülle unterschiedlicher Extraktionssysteme bearbeitet wurde [Lit. 21], allerdings fast ausschließlich mit Blick auf die Gleichgewichtslagen und auf deren Klassifizierung unter dem Aspekt der Komplexchemie sowie ausgerichtet auf synergistische Effekte und

technologische Relevanz. Eine systematische, geschweige denn abgeschlossene Erkundung und Bearbeitung der Stoffaustauschkinetik in Analogie zur chemischen Absorption liegt nicht vor. Bezeichnend ist hierzu eine Monographie über Extraktionschemie [Lit. 14], die sich auf 650 Seiten fast ausschließlich mit Prinzipien und Anwendung der Metallextraktion befasst, wobei auf lediglich 10 Seiten einfachste Grundlagen der Extraktionskinetik angesprochen sind.

Zu den ersten Autoren, die über Kinetik der chemischen Extraktion publiziert haben, gehört die Gruppe um Freiser, die in mehreren Arbeiten über die Extraktion zweiwertiger Schwermetallionen mit dem solventseitig zugesetzten Komplexbildner Dithizon (Abb. 10) berichten, die aus Messungen in Emulsionen auf Grund der bei hohen Schüttelfrequenzen frequenzunabhängigen Konzentrationsänderungen postulierten, dass der zeitliche Extraktionsverlauf durch eine in der Wasserphase ablaufende Komplexbildungsreaktion gesteuert ist [Lit. 32].

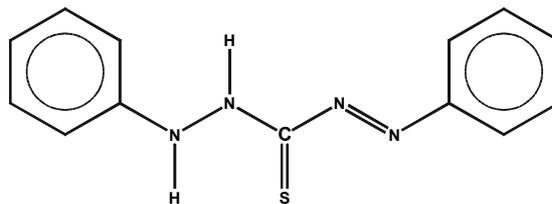


Abb. 10: Komplexbildner Diphenylthiocarbazon (Dithizon)

Ausgelöst durch die Feststellung, dass diese Schlussfolgerung zwar zutreffend sein kann, sich auf Basis der angewandten Methodik aber als mehrdeutig erweist, wurden die Dithizonsysteme zu "Haustieren" im Arbeitskreis Nitsch.

Ausschlaggebend dafür waren verschiedene Systemeigenschaften der Dithizonsysteme:

- eine eindeutige Stöchiometrie,
- starke Unterschiede der Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 1) durch Variation des Kations (Zink, Cadmium, Kobalt) [Lit. 16],
- eine extrem niedrige wässrige Dithizonkonzentration, bedingt durch stark einseitige Verteilungsgleichgewichte zugunsten der Solventphase sowie
- vernachlässigbare Grenzflächenaktivität des Komplexbildners.

Tabelle 1: Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Systeme [Lit. 16]

Kation	Solvent	K_{ggw}	k_{hin} [m/s]	$k_{rück}$ [m/s]
Cd^{++}	CCl_4	39	$294 \cdot 10^{-7}$	$7.53 \cdot 10^{-7}$
Zn^{++}	CCl_4	200	$42 \cdot 10^{-7}$	$0.21 \cdot 10^{-7}$
Co^{++}	CCl_4	39	$0.72 \cdot 10^{-7}$	$0.018 \cdot 10^{-7}$
Cd^{++}	$CHCl_3$	3.4	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$0.88 \cdot 10^{-7}$
Zn^{++}	$CHCl_3$	4.4	$0.42 \cdot 10^{-7}$	$0.095 \cdot 10^{-7}$
Zn^{++}	C_6H_5Cl	20	$8.0 \cdot 10^{-7}$	$0.4 \cdot 10^{-7}$

Mitbestimmt durch diese Systemeigenschaften, vor allem aber identifizierbar über die fluiddynamisch definierte und überblickbare Rührzellenmethodik, resultierte ein kinetisch interessantes neuartiges Systemverhalten.

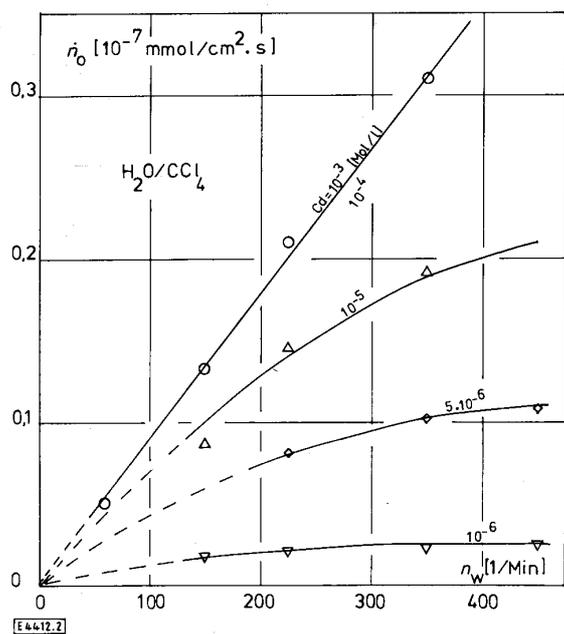


Abb. 11a: Drehzahlabhängigkeit des Stoffstromes bei der Cadmiumkomplexierung mit Dithizon im System Wasser/ CCl_4 bei Variation der Cadmiumkonzentration

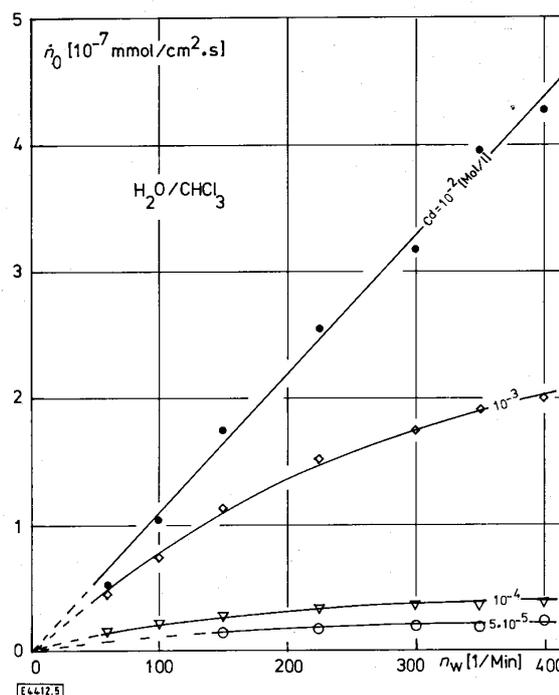


Abb. 11b: Drehzahlabhängigkeit des Stoffstromes bei der Cadmiumkomplexierung mit Dithizon im System Wasser/ $CHCl_3$ bei Variation der Cadmiumkonzentration

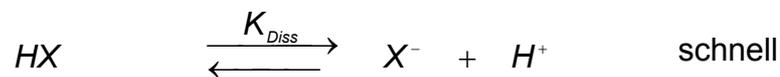
Das eigentliche Schlüsselergebnis ist aus Abb. 11a für Wasser/ CCl_4 und Abb. 11b für Wasser/ $CHCl_3$ ablesbar [Lit. 16, 26]. Für beide Fälle zeigt sich, erkennbar an dem proportionalen Anstieg der Stoffströme mit der Drehzahl, dass der

Stoffübergang bei hohen Cadmiumkonzentrationen durch Transportprozesse limitiert ist. Mit abnehmender Metallkonzentration tritt mit zunehmender Deutlichkeit ein Übergang in eine Strömungsunabhängigkeit auf, der darauf hindeutet, dass verbunden bzw. verursacht durch die Abnahme der vorgegebenen Cadmiumkonzentration eine chemische Reaktion austauschbestimmend wird.

Aus der Auswertung der Anfangsströme \dot{n} im reaktionslimitierten Bereich der Strömungsunabhängigkeit resultiert

$$\frac{d[\overline{\text{MeX}}_2] \cdot \bar{V}}{dt \cdot A} = \dot{n} = \bar{k} \frac{[\overline{\text{Me}}]^* \cdot [\overline{\text{HX}}]^*}{[\overline{\text{H}}]^*} \quad \text{Gl. 6}$$

entsprechend der einfachsten Reaktionsfolge



gemäß der die experimentelle Geschwindigkeitskonstante durch $\bar{k} = k \cdot K_{\text{Diss}}$ [m/s] festgelegt ist [Lit. 16, 26].

4 Reaktionsort Phasengrenze

Bei der technischen Anwendung der chemischen Extraktion muss aus Kostengründen darauf geachtet werden, dass die angewandten, meist teuren Komplexbildner wasserunlöslich sind; eine Forderung, die durch Hydrophobisierung der eingesetzten Komplexbildner über geeignete Substitution mit aliphatischen oder aromatischen Gruppen realisiert wird.

Dadurch, dass die Metallionen exklusiv wasserlöslich, die Komplexbildner durch die Hydrophobisierung nahezu exklusiv solventlöslich vorliegen, wird oft davon ausgegangen, dass die betreffende Extraktionsreaktion auf den Ort der Phasengrenze lokalisiert abläuft, obwohl in Analogie zur chemischen Gasabsorption bei schnellen Reaktionen auch sogenannte Schichtenreaktionen auftreten können, bei denen die chemische Reaktion innerhalb der fluiddynamischen wasserseitigen Grenzschicht stattfindet und deswegen auch strömungsunabhängig ist [Lit. 33].

Die Sicherstellung der für die vorliegende Arbeit bedeutsamen Annahme "Reaktionsort Phasengrenze" wird auf indirektem Wege vorgenommen in Bezug auf Experimente, die sich einerseits auf die Kopplung zweier Stoffströme, andererseits auf die Wirkung von Tensidschichten auf die Stoffübertragung beziehen.

4.1 Kopplung von Stoffaustauschprozessen

Für den reaktiven Stoffübergang von Zink- und Cadmiumionen mit Dithizon wurde die Kinetik (Rührzellenmessungen) für den strömungsunabhängigen Bereich der Einzelkationen als Grenzflächenreaktion behandelt [Lit. 34], mit dem Resultat einer analogen Konzentrationsabhängigkeit beider Systeme gemäß

$$\frac{d[\overline{MeX_2}] \cdot \bar{V}}{dt \cdot A} = \dot{n} = \bar{k} \frac{[Me]^* \cdot [\overline{HX}]^*}{[H]^*} \quad \text{Gl. 7}$$

bei jeweils deutlich unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexierung von Zink ($\bar{k} = 8.6 \cdot 10^{-7}$ m/s) und Cadmium ($\bar{k} = 1.57 \cdot 10^{-5}$ m/s).

Die Kopplung beider Reaktionen im Fall der Koextraktion wurde rechnerisch über die für beide Reaktionen gemeinsame Protonen- und Komplexbildnerkonzentration an der Phasengrenze vorgenommen und damit die Annahme "Reaktionsort Phasengrenze" vorgegeben [Lit. 34]. Ein signifikantes Beispiel für die Übereinstimmung der auf Basis dieser Vorgaben berechneten Koextraktionen mit dem gemessenen Verlauf in Abb. 12 zeigt, dass die der Rechnung zugrunde liegende Annahme der Phasengrenze als Reaktionsort zutrifft.

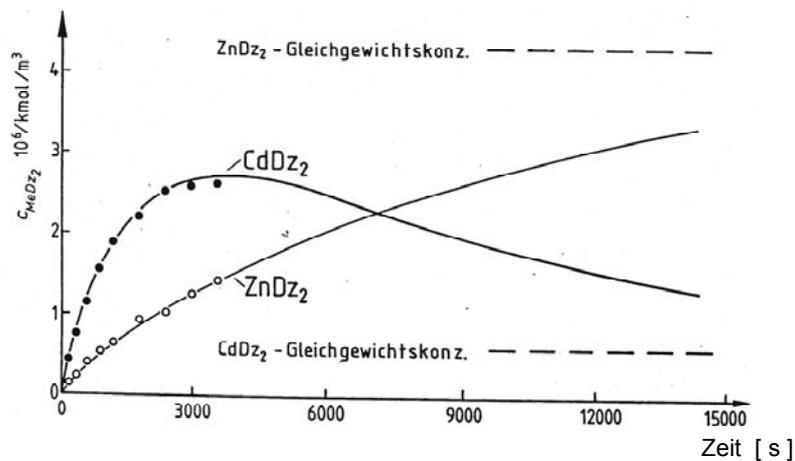


Abb. 12: Koextraktion von Zink und Cadmium (Modell = Linie / Experiment = Punkte)

Ein analoges Resultat ergibt sich bei entsprechender Vorgehensweise für die Kopplung der in diesem Fall transportlimitierten Extraktion von Salpetersäure und Uranylkation mit Tributylphosphat (TBP) als Komplexbildner. Unter Zugrundelegung der Äquilibrierung an der Phasengrenze ergibt sich für die Kopplung über die für beide Reaktionen gemeinsamen Tributylphosphat- $[TBP]^*$ und $[NO_3^-]^*$ -Konzentration an der Phasengrenze ein berechneter Extraktionsverlauf, der mit dem Experiment sehr gut übereinstimmt (Abbildung 13). Signifikant ist vor allem ein ausgeprägtes Maximum der NO_3TBP -Komplekonzentration, dessen Auftreten ausschließlich durch die Kopplung der beiden Grenzflächenprozesse verursacht ist [Lit. 35].

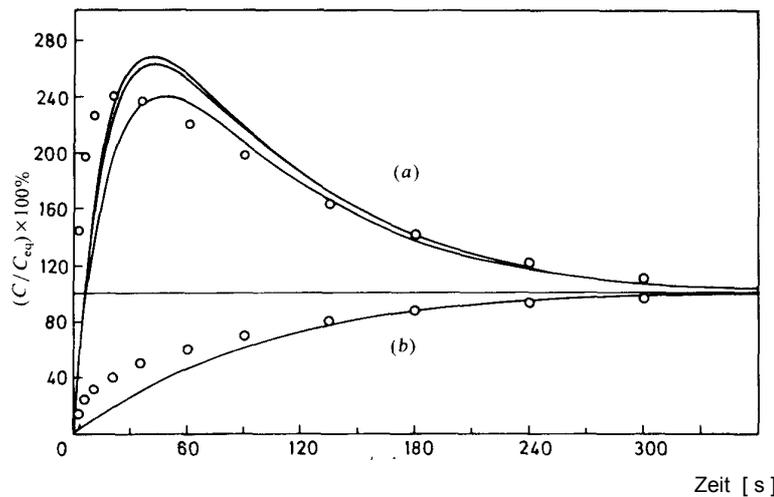


Abb. 13: Zeitabhängigkeit der prozentuellen Gleichgewichtseinstellung (Modellierung = Linie und Messpunkte = Symbole)

a) Salpetersäure-TBP-Komplex und

b) Urankomplex bei der Extraktion aus Wasser in Hexan (TBP-beladen)

Diese Resultate für die total ungewöhnliche Zeitabhängigkeit der Konzentration bei Koextraktion sind in der Übereinstimmung von Modellrechnung und Experiment ein sehr starkes Indiz für die Realität des in der Rechnung vorausgesetzten "Reaktionsortes Phasengrenze".

4.2 Stoffaustauschkinetik in Anwesenheit von Tensiden

Hierzu liegen publizierte Rührzellenmessungen für die Strömungsabhängigkeit der Zinkionenkomplexierung mit Dithizon vor [Lit. 36, 37]. Der Indikator für den "Reaktionsort Phasengrenze" wird in dem experimentellen Befund gesehen, dass ionische Adsorptionsschichten nur im Falle der Reaktionslimitierung (Strömungsunabhängigkeit der Stoffströme) vorzeichenspezifisch den Stoffstrom beeinflussen. Anionenaktive Adsorbate führen zu massiver Beschleunigung der Komplexbildungsreaktion, während kationische Tenside durch Abstoßung der Zinkkationen an der Phasengrenze die reaktionslimitierten Stoffströme "bremsen" (Abb. 14). Für solche Effekte, die durch das Ladungsvorzeichen einer Monolayer gesteuert sind [Lit. 37] und wesentlich den Ablauf einer strömungsunabhängigen chemischen Reaktion dirigieren, ist die Annahme "Reaktionsort Phasengrenze" äußerst naheliegend.

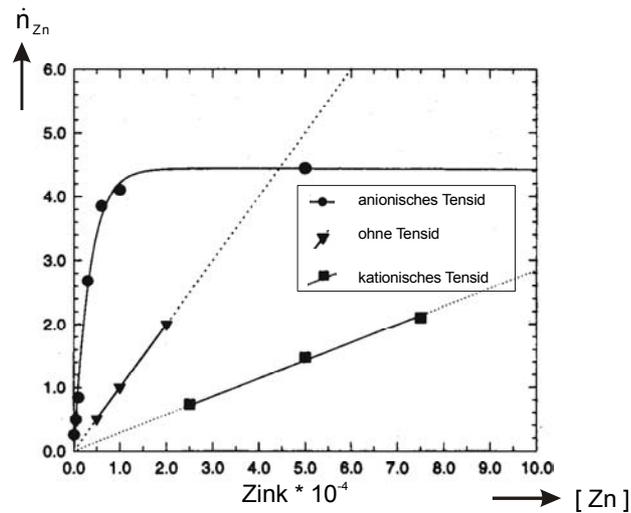


Abb. 14: Zinkstrom bei unterschiedlichen Ladungsvorzeichen der Tensidmonolayer als Funktion der Zinkkonzentration im Dithizonsystem

Diese Argumentation stoffspezifischer Adsorbateffekte als Beleg für den "Reaktionsort Phasengrenze" heranzuziehen wird auch dadurch gestützt, dass die Tensideffekte im transportlimitierten Bereich der chemischen Reaktion hinsichtlich der Strömungsabhängigkeit (Rührzellenmessungen) der Stoffströme ein völlig anderes Bild liefern: Unabhängig von der Art der Tensidkomponente (kationisch, anionisch oder neutrales Tensid) und des Stoffaustauschsystems (chemische oder physikalische Extraktion) resultiert stets die gleiche in Abb. 15 gezeigte Abhängigkeit, die ausschließlich durch die adsorptive Belegung in ihrer "dämpfenden" Wirkung auf die grenzflächennahe Strömung bestimmt ist [Lit. 36].

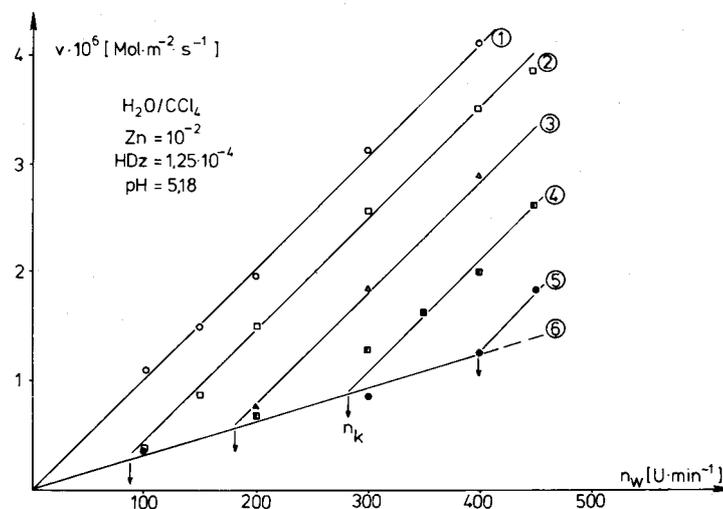


Abb. 15: Drehzahlabhängigkeit des transportlimitierten Zinkstromes bei variabler Tensidbelegung der Phasengrenze mit dem Belegungsgrad und von (1) bis (6) zunehmender Tensidkonzentration

4.3 Schichtenreaktion

Auf eine indirekte Weise wird der "Reaktionsort Phasengrenze" für das Zink / Dithizon-System auch dadurch gestützt, dass im Falle der entsprechenden sehr langsamen Cobaltdithizonat-Extraktion ($\bar{k}_{Zn} \approx 10^4 \bar{k}_{Co}$), nachgewiesen durch $\dot{n}_{Co} \sim \sqrt{Co}$ (siehe Abb. 16), eine sogenannte Schichtenreaktion stattfindet [Lit. 16], deren Merkmal – Wurzelabhängigkeit und Strömungsunabhängigkeit – aus der Gasabsorption mit schneller Folgereaktion bekannt ist [Lit. 3].

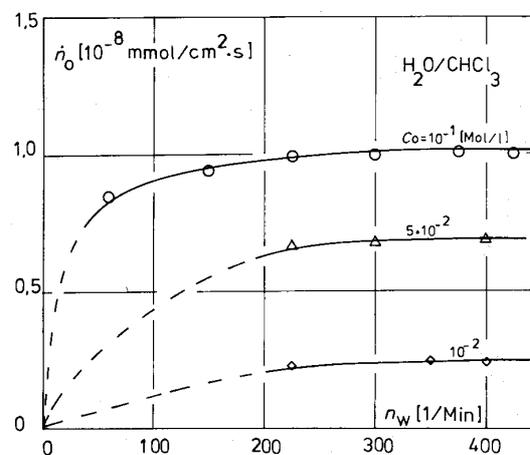


Abb. 16: Drehzahl- und Konzentrationsabhängigkeit der Stoffströme bei der Cobaltkomplexierung mit Dithizon im System Wasser/ $CHCl_3$

Es ist damit gezeigt, dass der "Reaktionsort Phasengrenze" für die chemische Extraktion nicht generell, sondern nur bei entsprechend schnellen Reaktionen zu erwarten ist, wobei über die Reaktionsordnung im strömungsunabhängigen Bereich eine eindeutige Unterscheidbarkeit zwischen Schichten- und Grenzflächenreaktion gegeben ist (vgl. Abb. 16 mit Abb. 9b).

5 Kinetik der Kopplung Transport / Grenzflächenreaktion

Die erste vollständig behandelte und experimentell belegte Kinetik der Kopplung von Grenzflächenreaktion und Stofftransport wurde am Beispiel der Zinkextraktion mit Dithizon durchgeführt [Lit. 16, 26]. Der Schlüssel zum Zugang lag in der Charakteristik der Rührzellenströmung, durch die sich eine eindeutige Identifizierung der Grenzfälle der Limitierung nachweisen ließ:

Proportionalität von Stoffstrom und Drehzahl für limitierende Transportprozesse und Drehzahlunabhängigkeit der Stoffströme für limitierende Grenzflächenreaktionen zeigt Abb. 17.

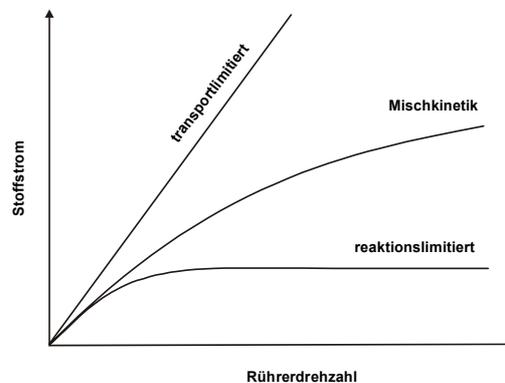


Abb. 17: Drehzahlabhängigkeit der Anfangsstoffströme in der Rührzelle in den kinetischen Grenzfällen: Transportlimitierung und Reaktionslimitierung sowie einem dazwischenliegenden Beispiel der Mischkinetik (schematisch)

Für diese Grenzfälle sind in Abb. 18 die wasserseitigen Konzentrationsgradienten dargestellt: Für $[Zn]^* \approx [Zn]_{ggw}^*$ liegt Transportlimitierung, für $[Zn]^* \approx [Zn]$ liegt Reaktionslimitierung vor. Dazwischen liegt ein Beispielfall der Mischkinetik.

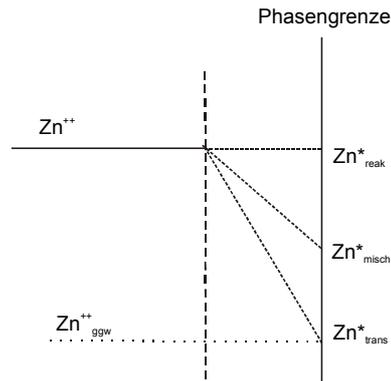


Abb. 18: Gradientenbild der Zinkionen an der wasserseitigen Phasengrenze für die kinetischen Fälle: Reaktionslimitierung, Mischkinetik und Transportlimitierung

Für die Kinetik der Grenzflächenreaktion (Ordnungen und Geschwindigkeitskonstante) resultiert über die Auswertung der gemessenen weitgehend strömungsunabhängigen Anfangsraten in Extraktionsrichtung (Dithizonatbildung) die Gleichung (Gl. 8),

$$\bar{n}_R = \bar{k} \frac{[\overline{Zn}]^* \cdot [\overline{HX}]^*}{[H]^*} \quad \text{Gl. 8}$$

aus der sich über die Anwendung der kinetischen Gleichgewichtsbedingung für das experimentell ermittelte Extraktionsgleichgewicht die Kinetik der Reextraktion ableiten lässt (Gl. 9) [Lit. 26]:

$$\bar{n} = \bar{k} \frac{[\overline{ZnX_2}]^* \cdot [H]^*}{[\overline{HX}]^*} \quad \text{Gl. 9}$$

Die damit zugängliche vollständige Kinetik der in Extraktionsrichtung ablaufenden Grenzflächenreaktion gemäß

$$\dot{n}_R = \bar{n} - \bar{n} \quad \text{Gl. 10}$$

ist mittels der Stationaritätsbedingung für Stoffstrom \dot{n}_T und Reaktionsstrom \dot{n}_R

$$\dot{n}_T = \dot{n}_R \quad \text{Gl. 11}$$

und den Transportgleichungen

$$\dot{n}_{T,i} = \beta_i \cdot (c_i - c_i^*) \quad \text{Gl. 12}$$

zu koppeln. Wesentlich ist dabei die für die Rührzellenströmung im transportlimitierten Bereich gegebene Proportionalität des Transportkoeffizienten β mit der Rührerdrehzahl.

Eine aus der Kinetik ableitbare Auftragung der separierten Transport- und Reaktionswiderstände nach [Lit. 26, 38] in Gl. 13

$$\frac{1}{\beta_{tot}} = \frac{1}{const \cdot n_{R,WSS}} + \frac{1}{k_R} \quad \text{Gl. 13}$$

zeigt anhand des resultierenden Ordinatenabschnitts ($\frac{1}{k_R} = \frac{[H]}{k_{hin} \cdot [Zn]^*}$) in der reziproken Auftragung in Abb. 19 das Auftreten von der Zinkkonzentration abhängiger Reaktionswiderstände [Lit. 38].

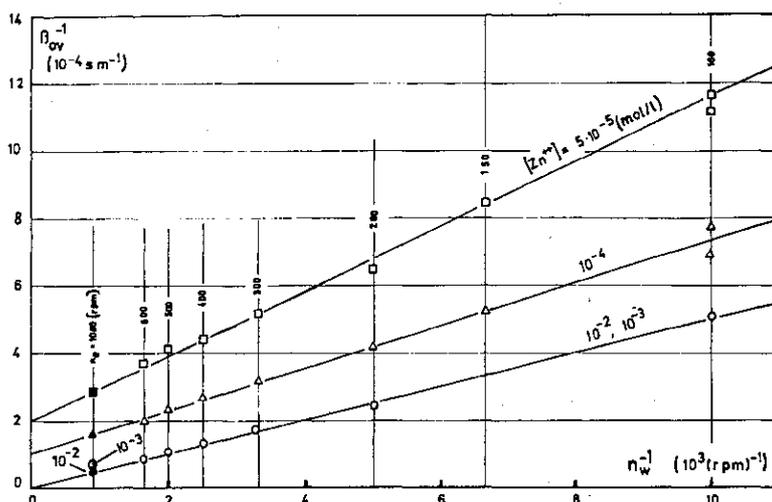


Abb. 19: Reziprokauftragung entsprechend Gl. 13 für die Phasengrenze H_2O/CCl_4 mit den Anfangsbedingungen aus Abb. 9b (gefüllte Symbole = frei fallender Tropfen)

Der Befund deckt sich mit den gemessenen Strömungsabhängigkeiten der Stoffströme in Abb. 9b:

Bei vorgelegten Zinkkonzentrationen von 10^{-2} und 10^{-3} mol/l besteht Transportlimitierung mit entsprechendem vernachlässigbarem Ordinatenabschnitt in der reziproken Auftragung (Abb. 19). Die bei niedrigen Zinkkonzentrationen (10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) auftretenden Strömungsunabhängigkeiten (Abb. 9b) liefern in dem der Widerstandsgleichung (Gl. 13) entsprechenden Auftrag Reaktionswiderstände $1/k_R$, die mit der Zinkkonzentration reziprok ansteigen.

6 Kenntnisstand zur chemischen Extraktionskinetik

Der derzeitige Kenntnisstand zur Kinetik der chemischen Extraktion lässt sich wie folgt charakterisieren:

Bemerkenswert ist, dass bis dato eine Systematik kinetischer Grenzfälle, die einen Überblick verschaffen könnte analog der seit vielen Jahren erschlossenen chemischen Gasabsorption [Lit. 39], für reaktive flüssig/flüssig-Systeme nicht vorliegt.

Der für eine belastbare Kinetik essentielle Unterschied zur Gasabsorption betrifft die Lokalität des chemischen Reaktionsablaufs insofern, als Metallionen exklusiv wasserlöslich, in der Technik relevante Komplexbildner durch chemische Hydrophobisierung (Verlustminimierung) nahezu exklusiv apolar vorliegen, sodass für kinetische Ansätze die Annahme des Reaktionsortes Phasengrenze nahe liegt, zumal die relevanten Ionenreaktionen als sehr schnell ablaufend ("augenblickliche" Reaktion) anzusehen sind [Lit. 40].

Dieser qualitativen Plausibilität wegen ist die a priori Annahme von Grenzflächenreaktionen in der Literatur seit jeher und bis heute sehr verbreitet [Lit. 33, 41 - 46]. Eine hinsichtlich Zweiphasenkinetik vollständig ausgearbeitete alternative Hypothese geht auf Hughes [Lit. 47] zurück, die sich auf Stoffaustauschexperimente an einer rotierenden Membran bezieht, in deren Poren die flüssig/flüssig-Grenzfläche lokalisiert ist. Durch die beidseitig der Membran induzierten laminaren Rotationsströmungen sind die Transportprozesse nach Levich [Lit. 10] auswertbar.

Kernpunkt ist das zugrunde gelegte Modell einer wasserseitig lokalisierten Reaktionsschicht, deren Dicke durch die wasserseitigen Konzentrationen des Komplexbildners und dessen Komplexierungsrate bestimmt ist. Diese kinetische Konstellation entspricht dem bekannten Fall der Gasabsorption mit schnellen Folgereaktionen [Lit. 48]. Der Haupteinwand gegen das Postulat der Reaktionsschicht bei der Extraktion muss in der Vernachlässigung der Grenzflächenreaktion gesehen werden, für die aus dem Verteilungskoeffizienten ablesbar, verglichen mit der Wasserseite eine um Größenordnungen höhere Komplexbildnerkonzentration vorliegt. Durch diese Vernachlässigung sind die im Fit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ($k = 10^{10}$ l/mol·s) zu hoch [Lit. 33].

Das generelle Problem der flüssig/flüssig-Kinetik ist die methodische Unzugänglichkeit der Grenzflächenkonzentrationen, sodass die für die Kinetik wesentliche Frage nach der alternativen Reaktions- oder Transportlimitierung nur auf indirektem Weg geklärt werden kann.

Einige methodisch neue Entwicklungen sind erwähnenswert:

Unter Anwendung der unter Diffusionsbedingungen eingesetzten ATR-Spektroskopie [Lit. 18] ist für die Kupferextraktion mit Kelex 100 gezeigt, dass sich durch die zeitlichen Entwicklungen der Gradienten qualitativ schließen lässt, dass sich mit abnehmenden Konzentrationen zunehmend Gleichgewichtsstörungen an der Phasengrenze abzeichnen.

Eine andere auf die Erfassung der Grenzflächenreaktion ausgerichtete neu in Vorschlag gebrachte Methodik ist die im Zentrifugalfeld in 3-Sekundenschritten zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie der Komplexbildung beim chemischen Stoffaustausch zwischen ultradünnen Filmen [Lit. 15]. Als Testreaktion wird die zweiphasige Komplexbildung von Nickel und Zink mit einer derivatisierten Pyridylkomponente angewandt. Unter Vorgabe eines plausiblen Reaktionsmechanismus und der Annahme vernachlässigbarer Transporteinflüsse wurden die Auswertungen trotz sehr schwacher Konzentrationsunterschiede mit der Konzentrationsunabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten als bestätigt angesehen.

Eine weitere in Vorschlag gebrachte Methodik gestattet für eine Rührzellenströmung die Erfassung der grenzflächennahen Konzentrationsgradienten in einer räumlichen Auflösung von 1 μm [Lit. 49]. Das Messprinzip beruht auf einer chemischen Sonde (Fluoreszenzfarbstoff), die auf Laseranregung hin sensitiv auf die Mikroumgebung reagiert. Diese im Prinzip interessante, weil allgemein anwendbare Methodik der Gradientenerfassung, funktioniert der geforderten glatten Phasengrenze wegen nur bis zu einer Drehzahl von 60 U/min, bei der die zu detektierenden Gleichgewichtsstörungen (Zink / Dithizon-System) zu schwach sind, um erkennbar zu sein.

Zusammenfassend zu den neu begangenen methodischen Wegen lässt sich sagen, dass das Problem erkannt, die angewandten Mittel zur eindeutigen Erfassung von Gleichgewichtsstörungen an der Phasengrenze aber noch nicht ausreichen.

7 Konzeption und Problemstellung

Ein hinsichtlich Stoffaustauschkinetik nicht bekanntes Systemverhalten liegt bei der chemischen Extraktion insofern vor, als aus der großen Anzahl verschiedener chemischer Zweiphasensysteme kein einziges beanspruchen kann, hinsichtlich der verschiedenen möglichen Konzentrationseinflüsse überblickbar zu sein, und zwar verursacht durch die fast durchweg große Anzahl von Einflussgrößen, die solche Systeme kennzeichnen. Bekannt ist lediglich für die Dithizonextraktion zweiwertiger Metalle, dass die Limitierung von der Metallionenkonzentration abhängig ist (Abb. 9b).

Wollte man auf experimentellem Weg die Konzentrations- und Strömungsabhängigkeiten der Stoffströme empirisch ermitteln, beispielsweise um Konzentrationsbereiche etwaiger strömungsunabhängiger Reaktionswiderstände zu identifizieren, so müsste für eine empirische Erschließung des Systemverhaltens der Zusammenhang nach Gl. 14

$$\text{Stoffstrom} = f([\text{Me}], [\text{HX}], [\text{H}], [\text{MeX}_2], \text{Re}) \quad \text{Gl. 14}$$

ermittelt werden. Würde für diesen Fall jede gegenseitige Abhängigkeit der Variablen p mit nur $m = 6$ Messpunkten belegt werden, so ergäbe sich für die vollständige Erfassung eine Anzahl N von ca. 8000 Messungen gemäß $N = m^p$ [Lit. 50] (Tabelle 2).

Tabelle 2: Gesamtanzahl der Messungen bei verschiedenen Messpunkten

p = Zahl der Variablen	N = Messungen
5	7776
6	46 656

Deswegen ist der empirische Weg nicht zielführend und dies ist ein Grund dafür, dass der Wissensstand zur Erfassbarkeit der Kinetik chemischer Reaktionen an flüssig/flüssig-Phasengrenzen als marginal einzuordnen ist.

Dies war der Ausgangspunkt für unsere Entscheidung eine auf die vorliegenden "Dithizonaten" bezogene und damit überprüfbare Modellierung zu entwickeln und

durchzuführen, um damit Überblick über das Systemverhalten hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit der Limitierung (anteilige Reaktionswiderstände) herbeizuführen.

Ermutigt hat uns, dass in dem Zink / Dithizon-System ein reales Modellsystem vorlag, von dem die kinetischen Gleichungen und der Reaktionsort bekannt sind, so dass, bezogen auf die uns außerdem bekannte Strömungsabhängigkeit der Transportprozesse im Strömungsfeld der Rührzelle, die Voraussetzungen für eine physikalisch begründete Modellierung vorliegen.

8 Modellierung

Die Modellbildung basiert ausschließlich auf der Grundlage naturwissenschaftlicher Gesetzmäßigkeiten, mit Bezug auf die Strömungsverhältnisse in der Rührzelle als Stoffaustauschapparat, ohne Einbeziehung von Anpassungsparametern [Lit. 51].

Die angewandten Daten und Gleichungen beziehen sich auf Extraktion bzw. Reextraktion im System Zinksulfat, Schwefelsäure und Dithizon im Lösungsmittelpaar Wasser/Toluol bei ausdrücklicher Abwesenheit der in früheren Experimenten [Lit. 16, 26] angewandten Puffersysteme, um deren Einfluss auf die Solvatisierung und damit auf die Reaktionsrate der beteiligten Komponenten auszuschließen und um die Anzahl der Einflussgrößen niedrig zu halten. Aus dem entsprechenden experimentell bestimmten Gleichgewicht [Lit. 37] gemäß

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{MeX}_2}] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{Me}] \cdot [\text{HX}]^2} \quad \text{Gl. 15}$$

($K_{\text{ex}} = 30$) resultiert die stöchiometrische Gleichung



durch deren Koeffizienten die Relationen der sog. individuellen Stoffströme (Abb. 1) festgelegt sind:

$$|\dot{n}_{\text{Zn}}| = |\dot{n}_{\overline{\text{ZnX}_2}}| = 0.5 \cdot |\dot{n}_{\overline{\text{HX}}}| = 0.5 \cdot |\dot{n}_{\text{H}}| \quad \text{Gl. 17}$$

Für alle kinetischen Gleichungen wird, wie oben begründet, vorausgesetzt, dass die für den Stoffaustausch erforderliche chemische Reaktion auf den Ort der Phasengrenze lokalisiert ist. Dies entspricht einem Zustand, der durch exklusive Löslichkeiten der Reaktionsteilnehmer in der Wasserphase (Ionen) bzw. in der Solventphase (Komplex und Komplexbildner) gekennzeichnet ist.

Dementsprechend sind die vier individuellen Transportgleichungen

$$\dot{n}_{\text{Zn}} = \beta_{\text{Zn}} \cdot ([\text{Zn}] - [\text{Zn}]^*) \quad \text{Gl. 18a}$$

$$\dot{n}_{\text{HX}} = \beta_{\text{HX}} \cdot ([\overline{\text{HX}}] - [\overline{\text{HX}}]^*) \quad \text{Gl. 18b}$$

$$\dot{n}_{\text{ZnX}} = \beta_{\text{ZnX}} \cdot ([\overline{\text{ZnX}_2}]^* - [\overline{\text{ZnX}_2}]) \quad \text{Gl. 18c}$$

$$\dot{n}_{\text{H}} = \beta_{\text{H}} \cdot ([\text{H}]^* - [\text{H}]) \quad \text{Gl. 18d}$$

zu berücksichtigen, wobei sich die mit einem Stern markierten Konzentrationen auf die Wasserseite bzw. auf die Solventseite der Phasengrenze beziehen.

Die bei chemischer Extraktion notwendigerweise durch die Stöchiometrie bedingte Kopplung der Stoffströme bedeutet, dass sich eventuelle elektrostatische Effekte des Ionentransportes in der Wasserphase (entgegengerichtete Gradienten der H^+ - und Zn^{++} -Konzentration) nur in den Beträgen der Transportkoeffizienten äußern können, sofern die Transportwiderstände in der Wasserphase von Einfluss sind.

Für die Strömungsabhängigkeit der Transportkoeffizienten wird mit Bezug auf die entsprechenden Experimente (Stoff- und Wärmeaustausch in der Rührzellenströmung, Abb. 9a bzw. Abb. 9b) vorausgesetzt, dass stets ein proportionaler Anstieg des Transportkoeffizienten mit der Drehzahl gemäß

$$\beta = \text{const} \cdot n_{\text{R,wss}} \quad \text{Gl. 19}$$

(const = $4.3 \cdot 10^{-6}$ [m]) besteht für eingestellte gleiche Reynoldszahlen in beiden Phasen. Dabei wird für den größten Teil der angestellten Modellrechnungen der Einfachheit halber davon ausgegangen, dass die vier individuellen Transportkoeffizienten (Gl. 18a - d) bei gleicher Drehzahl von gleichem Betrag sind.

Zugrunde gelegt wird also die für alle Komponenten gleiche Proportionalitätskonstante in Gl. 19. Einflüsse variabler Koeffizienten auf die Limitierung werden separat betrachtet.

Die kinetische Gleichung der Grenzflächenreaktion ist aus den weitgehend strömungsunabhängigen "Plateauraten" für die Extraktionsrichtung experimentell ermittelt und für die Anfangsgeschwindigkeit der Hinreaktion mit

$$\vec{n}_{\text{Hin}} = \bar{k} \cdot \frac{[\text{Zn}]^* \cdot [\overline{\text{HX}}]^*}{[\text{H}]^*} \quad \text{Gl. 20}$$

gegeben. Die die entsprechende Rückreaktion beschreibende kinetische Gleichung ergibt sich aus der experimentell bestimmten Kinetik der Hinreaktion (Gl. 20) unter Zugrundelegung der kinetischen Gleichgewichtsbedingung $\vec{n}_{\text{Hin}} = \vec{n}_{\text{Rück}}$ über

$$K_{\text{ex}} = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[\overline{\text{ZnX}_2}] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{Zn}] \cdot [\overline{\text{HX}}]^2} \quad \text{Gl. 21}$$

zu

$$\vec{n}_{\text{Rück}} = \bar{k} \cdot \frac{[\overline{\text{MeX}_2}]^* \cdot [\text{H}]^*}{[\overline{\text{HX}}]^*} \quad \text{Gl. 22}$$

Dieser mit der Einführung der kinetischen Gleichgewichtsbedingung gegebene Zusammenhang von Grenzflächenkinetik und Gleichgewicht ermöglicht die Kopplung der grenzflächenlokalisierten Reaktionskinetik mit der Transportkinetik.

Für die quasi stationäre Behandlung von Stofftransport und Grenzflächenkinetik ($\dot{n}_T = \dot{n}_R$) resultiert, bezogen auf den Transport von Zinkionen, die für die Extraktion angewandte Modellgleichung

$$\bar{k}_{\text{Zn}} \cdot \frac{[\text{Zn}]^* \cdot [\overline{\text{HX}}]^*}{[\text{H}]^*} - \bar{k}_{\text{Zn}} \cdot \frac{[\overline{\text{ZnX}_2}]^* \cdot [\overline{\text{HX}}]^*}{[\overline{\text{HX}}]^*} = \beta_{\text{Zn}} \cdot ([\text{Zn}] - [\text{Zn}]^*) \quad \text{Gl. 23}$$

mit den Zahlenwerten $\bar{k} = 8.32 \cdot 10^{-7}$ m/s (experimentell bestimmt für die Hinreaktion) und $\bar{k} = 2.77 \cdot 10^{-8}$ m/s für die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion. Da die Rechnungen überwiegend auf die Erfassung der Konzentrationsabhängigkeiten gerichtet waren, wurden diese überwiegend für den Beispielfall $\beta_i = \beta = 0.68 \cdot 10^{-5}$ m/s (entsprechend $n_{\text{R,WSS}} = 100$ U/min) durchgeführt.

8.1 Reaktionswiderstand

Die auf Basis von Gl. 23 durchgeführten Modellrechnungen sind darauf ausgerichtet, die Konzentrationsgebiete mit hohem Reaktionswiderstand, d.h. solche mit ausgeprägten Nichtgleichgewicht an der Phasengrenze zu identifizieren. Die Rechtfertigung dieser Vorgehensweise ist durch die in analoger Weise vollzogene Berechnung der Koextraktion von Cadmium und Zink erbracht (Abb. 12), die durch verschiedenste Experimente hervorragend bestätigt ist [Lit. 34].

Der Reaktionswiderstand ist dabei definiert über die auf eine der vier Komponenten bezogene Gleichgewichtsstörung $c^* - c_{\text{ggw}}^*$ an der Phasengrenze, die durch Bezugnahme auf den dazugehörigen maximalen, bei Transportlimitierung bestehenden Gradienten $c - c_{\text{ggw}}^*$, für Zn gemäß

$$\Delta_R^* = \frac{[\text{Zn}]^* - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*}{[\text{Zn}] - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 24}$$

als prozentueller Reaktionswiderstand angegeben wird. Für den Grenzfall $[\text{Zn}]^* \approx [\text{Zn}]$ resultiert $\Delta_R^* = 100\%$ gleichbedeutend mit ausschließlicher Reaktionslimitierung, für $[\text{Zn}]^* \approx [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*$ geht der Reaktionswiderstand zu $\Delta_R^* \approx 0\%$, entsprechend vollständiger Transportlimitierung (Abb. 20).

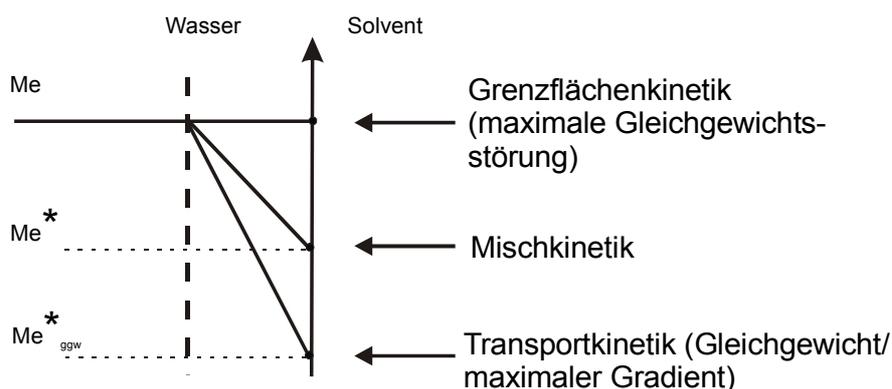


Abb. 20: Kinetische Grenzfälle der Extraktion

Die beiden Grenzfälle sind charakterisiert gemäß $[\text{Zn}]^* = [\text{Zn}]$ für vollständige Reaktionslimitierung (Gl. 24) und gemäß $[\text{Zn}]^* = [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*$ in der Definitionsgleichung

$$\Delta_r^* = \frac{[Zn] - [Zn]^*}{[Zn] - [Zn]_{ggw}^*} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 25}$$

für vollständige Transportlimitierung.

In der Durchführung der Berechnungen ist als Bezugskomponente die Metallionenkonzentration (Extraktionsrichtung) oder die Komplexkonzentration in der Solventphase (Reextraktion) sinnvoll als die Komponente, die in Gl. 23 bzw. Gl. 32 nur in einem der beiden kinetischen Reaktionsterme auftritt.

Aus der Zielgröße "Reaktionswiderstand" resultiert das Berechnungskonzept, das primär darauf hinaus läuft, für vorgegebene Bulkkonzentrationen unter Zugrundelegung von Gl. 23 iterativ jeweils alle vier "Sternkonzentrationen" zu ermitteln, wobei entsprechend der stöchiometrischen Kopplung der Stoffströme (Gl. 17) und der Stationaritätsbedingung die Gleichungen

$$\beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) = \beta_{ZnX} \cdot (\overline{[ZnX_2]}^* - \overline{[ZnX_2]}) \quad \text{Gl. 26a}$$

$$\beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) = \frac{1}{2} \beta_{HX} \cdot (\overline{[HX]} - \overline{[HX]}^*) \quad \text{Gl. 26b}$$

$$\beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) = \frac{1}{2} \beta_H \cdot (\overline{[H]}^* - \overline{[H]}) \quad \text{Gl. 26c}$$

zu berücksichtigen sind.

Die in der Definitionsgleichung des Reaktionswiderstandes (Gl. 24) auftretenden Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze (z.B. $[Zn]_{ggw}^*$) sind aus den jeweils vorgegebenen Bulkkonzentrationen mit der Gleichgewichtsbedingung (Gl. 15) für die Phasengrenze unter Hinzuziehung der stöchiometrieabhängigen Transportgleichungen (Gl. 26a - c) zugänglich (Anhang Kap. 18.1).

Für den in dieser Arbeit überwiegend in Betracht gezogenen Fall gleicher Transportkoeffizienten für gleiche Strömung und gleicher Volumina beider Phasen entsprechen die derart berechneten vier Gleichgewichtskonzentrationen an der Phasengrenze (transportlimitierte Stoffübertragung) denen, die über Bilanzierung aus den Bulkkonzentrationen über das Extraktionsgleichgewicht bestimmt sind.

Für den Fall speziesabhängiger Beträge der Transportkoeffizienten sind die für die Ermittlung der Reaktionswiderstände erforderlichen Gleichgewichtskonzentra-

tionen an der Phasengrenze von den Beträgen der Transportkoeffizienten und dem Umsatzgrad abhängig (Kap. 11.3.2 und Anhang Kap. 18.6).

Die Vorgehensweise der Lösung des aus Gl. 23 und Gl. 26a - c resultierenden Gleichungssystems von vier linear unabhängigen Gleichungen mit vier Unbekannten erfolgt nach mathematischer Umformung zum Polynom 3. Grades iterativ mit Hilfe von Berechnungsprogrammen in FORTRAN, die Lösungsroutinen mit einem relativen Fehler von 10^{-8} % (= Abbruchkriterium) verwenden (Anhang Kap. 18.1).

8.2 Modellüberprüfung

Diese ist darauf konzipiert, die für das Modellsystem Zink / Dithizon vorliegenden Daten zur Grenzflächenkinetik und zur Strömungsabhängigkeit der Transportkoeffizienten (Rührzellenströmung) anzuwenden, um über Gl. 23 und Gl. 19 die Strömungsabhängigkeit der Stoffströme für variable Zinkkonzentrationen zu berechnen.

In Abb. 21 sind derart über das Modell berechnete Drehzahlabhängigkeiten der Stoffströme den experimentellen Resultaten gegenübergestellt, ergänzt durch die berechnete Strömungsabhängigkeit der mit Gl. 24 definierten Reaktionswiderstände (Abb. 22).

Als Ergebnis lässt sich konstatieren, dass der wesentliche Befund des Übergangs von einer Transportlimitierung bei hoher Zinkkonzentration (lineare Drehzahlabhängigkeit) zu einer mit abnehmender Zinkkonzentration deutlich hervortretenden Strömungsunabhängigkeit der Stoffströme (Reaktionslimitierung) vom Modell richtig wiedergegeben wird; insofern also die Eignung des Modells als nachgewiesen angesehen werden kann.

Kinetik des Sondensystems in der Rührzelle

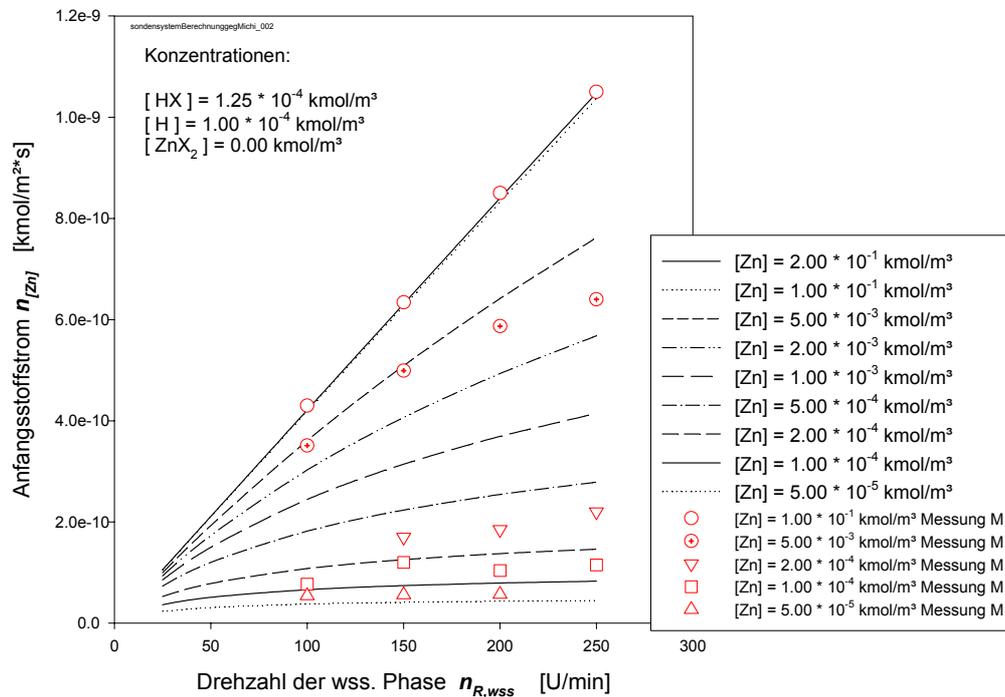


Abb. 21: Strömungsabhängigkeit der Stoffströme bei verschiedenen Zinkkonzentrationen im Zink / Dithizon-System (Wasser/Toluol) (Berechnung = Linie / Messung = rote Punkte)

Die in Abb. 22 auf Basis der Modellgleichung Gl. 23 berechneten Drehzahlabhängigkeiten der Reaktionswiderstände zeigt vor allem, dass Drehzahlunabhängigkeit nur bei sehr hohem Reaktionswiderstand auftritt, der im Beispielfall (Abb. 21) für $[Zn] \leq 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ gegeben ist. Die nach Maßgabe der Zinkkonzentration starke Auffächerung demonstriert das Auftreten einer über zwei Größenordnungen der Zinkkonzentration auftretenden Mischkinetik im Drehzahlfenster der Rührzelle. Erst im Konzentrationsbereich $[Zn] \geq 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$ kann mit vernachlässigbarer Gleichgewichtsstörung ($RW = 0$) gerechnet werden.

Für diesen mit abnehmender Metallionenkonzentration auftretenden charakteristischen Übergang von einer Transportlimitierung zu einer strömungsunabhängigen Reaktionslimitierung gibt es in Dithizonssystemen zahlreiche Beispiele ([Lit. 16, 26] sowie Abb. 11a und Abb. 11b), die hier nur deswegen nicht zugezogen sind, weil durch die dabei stets angewandten Puffersysteme die hier angestrebte annahmefreie und einfachste quantitative Behandlung der Reaktionswiderstände nicht möglich ist.

Reaktionswiderstand im SONDENSYSTEM in der Rührzelle

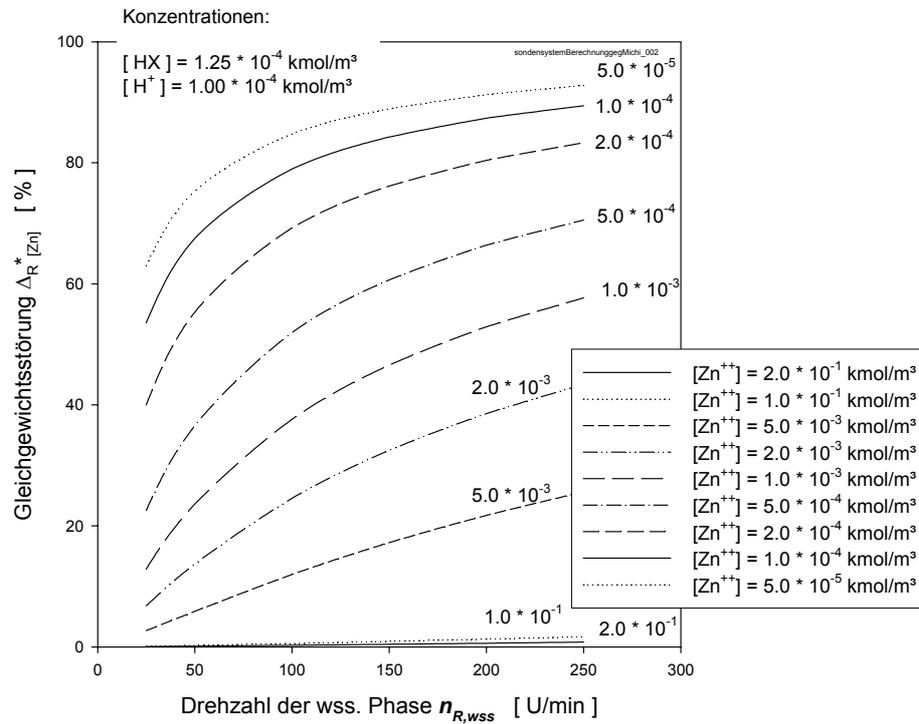


Abb. 22: Strömungsabhängigkeit der Reaktionswiderstände Δ_R^* bei Variation der Zinkkonzentration im Beispielsystem Zink/Dithizon (Wasser/Toluol)

In Abb. 23a + b sind die Reaktionswiderstände der gemessenen Konzentrationsbedingungen nach Abb. 21 in die berechneten Konzentrationsverläufe $\Delta_R^* = f([Zn])$ bei verschiedenen Drehzahlen in **roter** Farbe eingetragen. Es wurde nahezu der maximale Bereich des Reaktionswiderstandes erfasst.

Extraktion: Gleichgewichtsstörung $\Delta_R^* = f([Zn])$

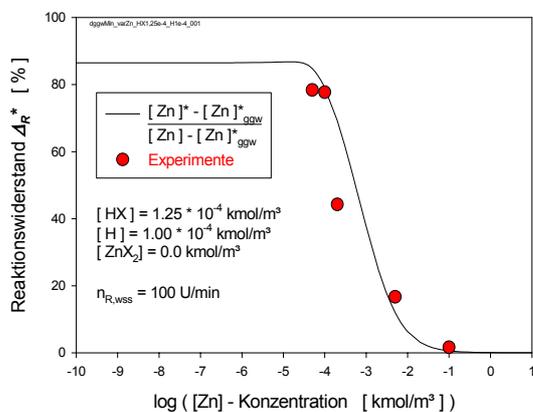


Abb. 23a: Experimente bei $n_{R,wss} = 100$ U/min

Extraktion: Gleichgewichtsstörung $\Delta_R^* = f([Zn])$

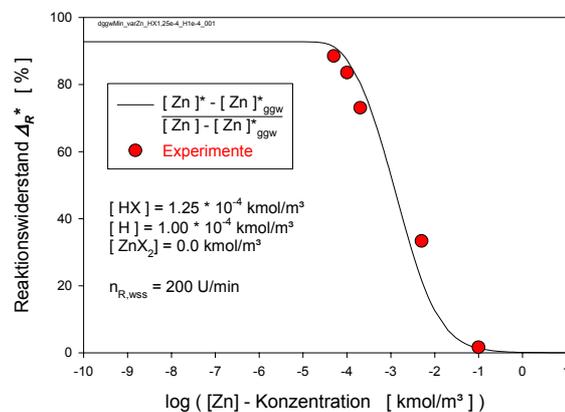


Abb. 23b: Experimente bei $n_{R,wss} = 200$ U/min

9 Reaktionswiderstände Δ_R^* bei Stoffstromrichtung Extraktion

Entsprechend der Ausrichtung der Arbeit auf eine Beurteilung der Bedeutung von Grenzflächenreaktionen an flüssig/flüssig-Phasengrenzen ist die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtsstörung, ausgedrückt mit dem prozentuellen Reaktionswiderstand Δ_R^* (Gl. 24), der zentrale Aspekt, wobei der Rückgriff auf die Modellrechnung zur Ermittlung der Grenzflächenkonzentrationen c^* (Gl. 23) als Schlüsselmethodik aufzufassen ist, weil gesicherte Methoden zur Messung der Grenzflächenkonzentrationen c^* an flüssig/flüssig-Phasengrenzen bisher nicht bestehen.

Die Anwendung der Modellierung zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Stoffaustauschlimitierung wurde für die Extraktionsrichtung systematisch gegliedert in die Abhängigkeiten

$\Delta_R^* = f(\text{Zn})$ für variable Protonen- und HX-Konzentrationen
(Anhang 18.2.1, Abb. D 1.1 - D 1.3),

$\Delta_R^* = f(\text{HX})$ für variable Protonen- und Zinkkonzentrationen
(Anhang 18.2.2, Abb. D 2.1 - D 2.3) sowie

$\Delta_R^* = f(\text{H})$ für die Variation von HX- und Zinkkonzentrationen
(Anhang 18.2.3, Abb. D 3.1 - D 3.3),

wobei die Konzentrationen ohne Rücksicht auf das Dithizonsystem (Sättigungskonzentration Dithizon in Toluol um 10^{-3} mol/l) breitgefächert variiert wurden mit dem Ziel, einen generellen Überblick über die Konzentrationsabhängigkeit des kinetischen Verhaltens eines chemischen Extraktionssystems zu gewinnen.

9.1 Ermittlung der Reaktionswiderstände (Extraktion)

Entsprechend der Definitionsgleichung des Reaktionswiderstandes

$$\Delta_R^* = \frac{[\text{Zn}]^* - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*}{[\text{Zn}] - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 24}$$

müssen für die jeweils vorgegebenen Bulkkonzentrationen die Gleichgewichtskonzentrationen $[Zn]^*_{ggw}$ der Bezugskomponente Zink bzw. deren Grenzflächenkonzentration $[Zn]^*$ ermittelt werden.

Die Gleichgewichtskonzentrationen $[Zn]^*_{ggw}$ resultieren über eine Bilanzierung aus dem Extraktionsgleichgewicht (Gl. 21) unter Vorgabe der Zink-, der Protonen- und der HX-Konzentration für Anfangsbedingungen $[\overline{ZnX_2}] = 0$ (Extraktion) und für jeweils gleiche Volumina beider Phasen.

Als Beispiel sind für drei Fälle ($[H] = \text{const} = 10^{-4}$; $[\overline{HX}] = 10^{-5}$, $[\overline{HX}] = 10^{-4}$ und $[\overline{HX}] = 10^{-2}$ kmol/m³) Gleichgewichtswerte in Abhängigkeit von der vorgegebenen Zinkkonzentration aufgetragen (Abb. 24 a - c).

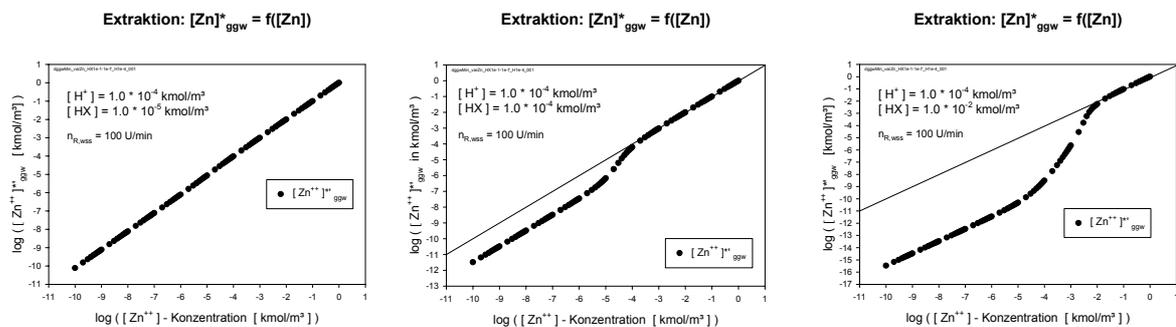


Abb. 24a: $[HX] = 10^{-5}$ kmol/m³ Abb. 24b: $[HX] = 10^{-4}$ kmol/m³ Abb. 24c: $[HX] = 10^{-2}$ kmol/m³

Abb. 24a - c: Gleichgewichtskonzentrationen $[Zn]^*_{ggw}$ bei der Extraktionsrichtung in Abhängigkeit der Zinkionenkonzentration $[Zn]$ bei verschiedenen HX-Konzentrationen und konstantem pH = 4.0

Für die Abhängigkeit $[Zn]^* = f(Zn)$ ist die Anwendung der Modellgleichung (Gl. 23) erforderlich; darauf ausgerichtet auf Basis der kinetischen Daten und der vier Bulkkonzentrationen die Grenzflächenkonzentration $[Zn]^*$ zu berechnen (Abb. 25a - c).

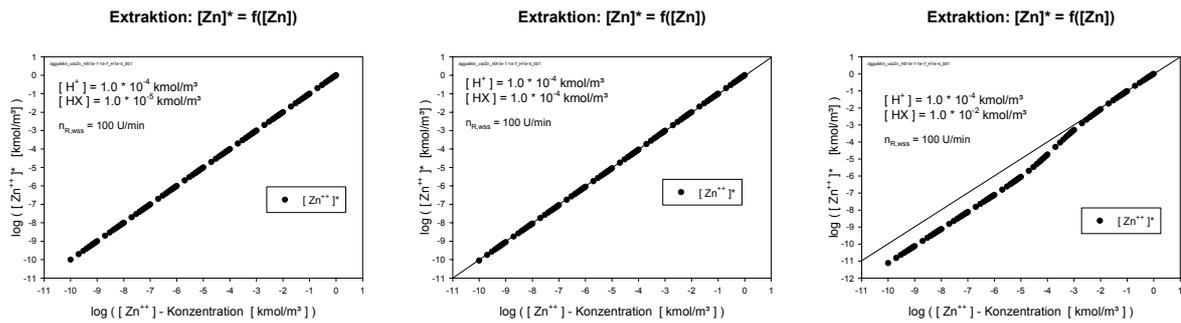


Abb. 25a: $[HX] = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 25b: $[HX] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 25c: $[HX] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 25a - c: Grenzflächenkonzentrationen $[Zn]^*$ bei der Extraktionsrichtung in Abhängigkeit der Zinkkonzentration $[Zn]$ bei verschiedenen HX-Konzentrationen und konstantem $\text{pH} = 4.0$

Ursprünglich überraschend waren die aus diesen Daten zugänglichen Verläufe der Reaktionswiderstände (Abb. 26a - c), die sich abhängig von den vorgegebenen HX-Konzentrationen als sehr unterschiedlich darstellen.

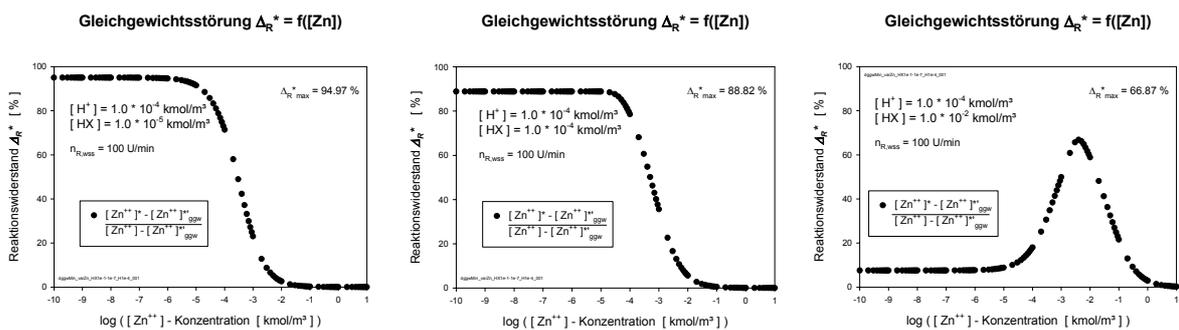


Abb. 26a: $[HX] = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 26b: $[HX] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 26c: $[HX] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 26a - c: Reaktionswiderstand $\Delta_R^*_{[Zn]}$ bei der Extraktion in Abhängigkeit der Zinkkonzentration $[Zn]$ bei verschiedenen HX-Konzentrationen und $\text{pH} = 4.0$

Der bei hohen HX-Konzentrationen glockenförmige Verlauf der Reaktionswiderstände zeigt an, dass der maximale Reaktionswiderstand etwa bei $[Zn] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ nach beiden Konzentrationsseiten transportlimitiert wird, während bei Vorgabe niedriger HX-Konzentrationen S-förmige Abhängigkeiten resultieren, die bei niedriger Zinkkonzentration mit hohem Reaktionswiderstand durchgehend reaktionslimitiert und nur gegen hohe Zinkkonzentrationen transportlimitiert werden.

9.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Extraktion)

Als grober Überblick zum Systemverhalten sind aus den Diagrammblättern im Anhang Kap. 18.2 für die 3 Abhängigkeiten ($\Delta_R^* = f(\text{Zn})$, $\Delta_R^* = f(\text{HX})$ und $\Delta_R^* = f(\text{H})$) der Reaktionswiderstände (RW) von den Konzentrationen jeweils 3 herausgegriffene Beispiele gezeigt, aus denen charakteristische Merkmale ablesbar sind.

9.2.1 $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$

Für diese Abhängigkeit ist aus den Diagrammblättern (Anhang Abb. D 1.1 bis D 1.3) feststellbar, dass bei allen pH-Werten ($10^{-2} \geq [\text{H}] \geq 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$), abhängig von der vorgegebenen HX-Konzentration, ausgedehnte Bereiche der Zinkkonzentration existieren, die durch hohe Reaktionswiderstände (RW) und damit fassbare Grenzflächenreaktionen gekennzeichnet sind. Auffallend ist, dass bei den verschiedenen pH-Werten bei jeweils gleich gewählten Parameterbeträgen ($[\text{HX}] = [\text{H}]$) Bereiche hoher, konstanter Reaktionswiderstände auftreten (Abb. 27).

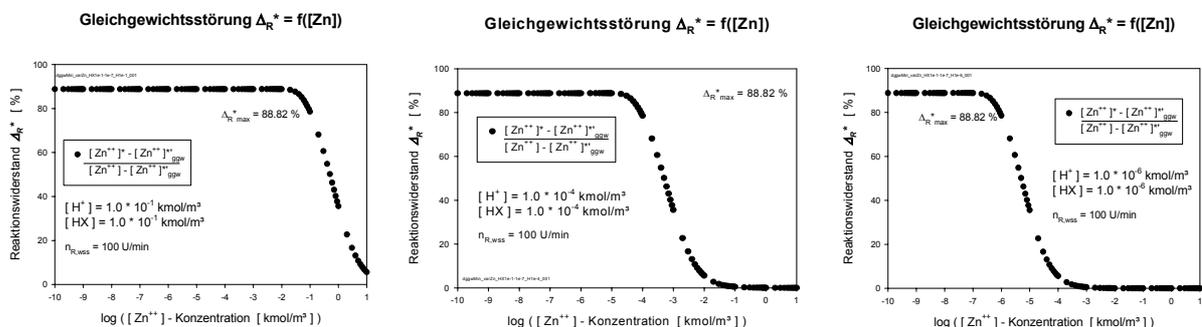


Abb. 27a: $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$ Abb. 27b: $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ Abb. 27c: $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$

Abb. 27a - c: S-förmiger Verlauf des Reaktionswiderstandes in Abhängigkeit von der Zinkionenkonzentration bei äquimolaren Konzentrationsbedingungen $[\text{HX}] = [\text{H}]$

Bei allen pH-Werten als "Blattparameter" (Anhang Abb. D 1.1 - D 1.3) zeigen die Verläufe der konzentrationsabhängigen RW einen systematischen Gang mit dem vorgelegten Verhältnis $[\text{HX}]/[\text{H}]$: Während im Grenzfall hoher Protonenkonzentration ($\text{pH} = 1$) bei Erhaltung eines S-förmigen Verlaufes des RW mit zunehmender HX-Konzentration ein ausgeprägter Abfall des maximalen Reaktionswiderstandes von 95% ($[\text{HX}] = 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$) auf 2.39% ($[\text{HX}] = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$) auftritt (Abb. 28 und Anhang Abb. D 1.1),

durchgehend Transportkoeffizienten für die Drehzahl 100 U/min zugrunde gelegt wurden. Dies bedeutet, dass die erzielbaren Maximalwerte des Reaktionswiderstandes bei 400 U/min im allgemeinen deutlich höher zu erwarten sind.

9.2.2 $\Delta_R^* = f(\text{HX})$

Das Charakteristikum dieser Abhängigkeiten ist darin zu sehen, dass unabhängig von den vorgegebenen Zink- und Protonenkonzentrationen sich stets glockenartige Verläufe der Reaktionswiderstände ergeben (Anhang Abb. D 2.1 bis D 2.3). Auffallend ist der Sachverhalt, dass die maximalen Werte für Δ_R^* um 90% wieder bei äquimolaren Konzentrationen von vorgelegten Zink- und Protonenkonzentrationen auftreten (Abb. 30).

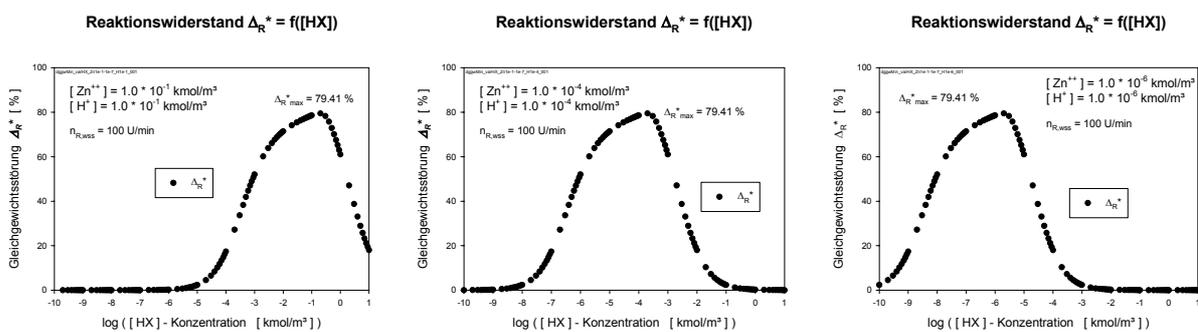


Abb. 30a: $[\text{Zn}] = 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 30b: $[\text{Zn}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 30c: $[\text{Zn}] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 30a - c: Glockenförmiger Verlauf des Reaktionswiderstandes in Abhängigkeit der HX-Konzentration bei Äquimolarität ($[\text{Zn}] = [\text{H}]$) und verschiedenen Zinkkonzentrationen in Extraktionsrichtung

9.2.3 $\Delta_R^* = f(\text{H})$

Die unter Variation der Zinkkonzentration als Parameter für konstante HX-Konzentration berechneten Abhängigkeiten des Reaktionswiderstandes von der Protonenkonzentration (Anhang Abb. D 3.1 bis D 3.3) sind nachweisbar geprägt durch die Änderungen der $\Delta_R^* = f(\text{HX})$ Funktionen mit der Protonenkonzentration, deren Form und Lage sich mit dem pH-Wert ändert. Dies ist der Grund dafür, dass die erwarteten "Glockenkurven" nur im Bereich sehr kleiner Zinkkonzentrationen auftreten (Abb. 31).

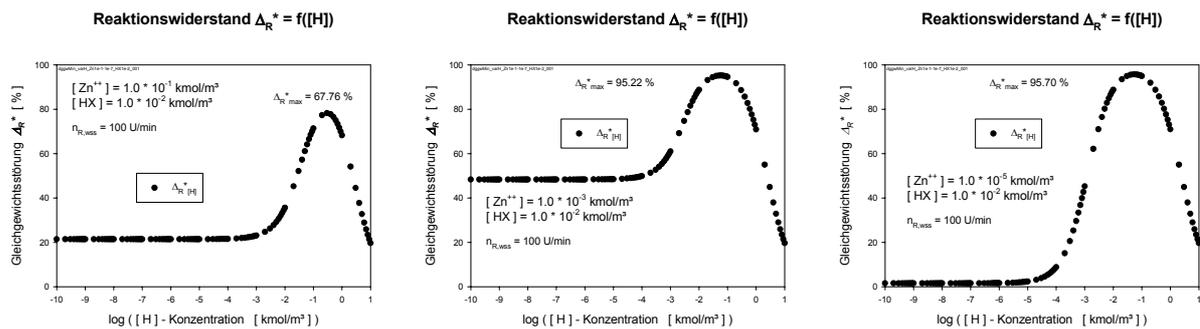

 Abb. 31a: $[Zn] = 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$

 Abb. 31b: $[Zn] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

 Abb. 31c: $[Zn] = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 31a - c: Verlauf des Reaktionswiderstandes in Extraktionsrichtung bei variabler Protonenkonzentration und verschiedenen äquimolaren Konzentrationen von Zink und HX

Zusammenfassend ist aus diesem Überblick zum Systemverhalten hinsichtlich Limitierung zu konstatieren, dass Nichtgleichgewichtszustände beim chemisch gesteuerten Stoffaustausch eine große Rolle spielen können; erkennbar an zum Teil ausgedehnten Zustandsgebieten (auch im Bereich sehr hoher Konzentrationen!), in denen erkennbar an hohen Reaktionswiderständen Grenzflächenreaktionen limitieren und damit fassbar sind.

9.3 Verlauf der konzentrationsabhängigen Reaktionswiderstände im Blick der kinetischen Gleichung

Die konzeptionelle Ausrichtung auf die Erfassbarkeit limitierender Grenzflächenreaktionen über Konzentrationsvariation ist über die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände realisierbar, nachgewiesen unter Zugrundelegung des in puncto Grenzflächenkinetik bekannten Zink / Dithizon-Systems.

Die bei diesen Berechnungen bei Konzentrationsvariation zutage tretenden Verschiedenartigkeiten der Widerstandsverläufe $\Delta_R^* = f(c_i)$ als Maß der Gleichgewichtsstörung sind als solche für Interpretationen nicht geeignet. Der Zugang dafür eröffnet sich durch Analyse und Diskussion der der Widerstands-berechnung zugrunde liegenden kinetischen Gleichung; darauf ausgerichtet die

Abhängigkeit der verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen von der Variation der Bulkkonzentrationen hinsichtlich Plausibilität und Charakteristik zu prüfen.

Ziel ist die Aufdeckung und Begründung der Konzentrationswahl zur Erschließung der Grenzflächenkinetik als Wegweiser für die experimentelle Erschließung kinetisch unbekannter chemischer Extraktionssysteme.

Die nachfolgende Gliederung ist orientiert an charakteristischen Beispielen der Konzentrationsabhängigkeit der Widerstandsverläufe für die Stoffaustauschrichtung Extraktion.

9.3.1 S-förmiger Verlauf von $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$

Dieser für die Variation der Zinkkonzentration häufig auftretende, zu hohen Reaktionswiderständen führende und deswegen kinetisch bedeutsame Fall, wird an dem Widerstandsverlauf diskutiert, der durch Vorgabe $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ charakterisiert ist (Abb. 32).

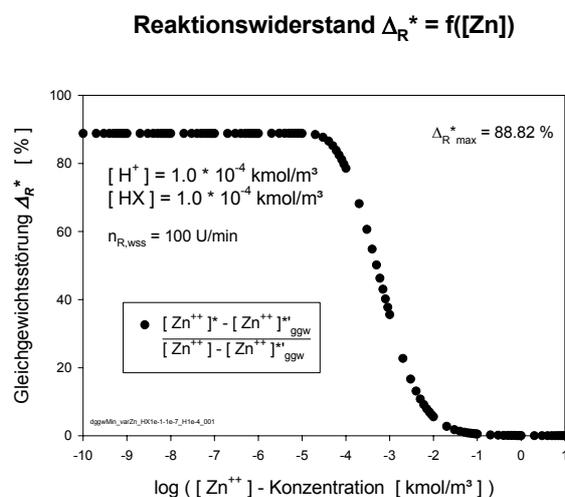


Abb. 32: Widerstandsverlauf als $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$ bei äquimolaren Bedingungen $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$

Nach Maßgabe des Reaktionswiderstandes lassen sich hinsichtlich Limitierung drei Bereiche unterscheiden:

$[\text{Zn}] \leq 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$	Reaktionslimitierung,
$1.0 \cdot 10^{-2} \geq [\text{Zn}] \geq 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$	Mischkinetik,
$[\text{Zn}] \geq 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$	Transportlimitierung,

letztlich als Resultat der zugrunde liegenden Modellgleichung (Gl. 23)

$$\bar{k}_{Zn} \cdot \frac{[Zn]^* \cdot [HX]^*}{[H]^*} - \bar{k}_{Zn} \cdot \frac{[ZnX_2]^* \cdot [H]^*}{[HX]^*} = \beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \quad \text{Gl. 23}$$

durch deren iterative Lösung die in Tabelle 3 aufgelisteten Grenzflächenkonzentrationen c_i^* erhalten werden.

Tabelle 3: Grenzflächenkonzentrationen und Reaktionswiderstand bei verschiedenen Zinkkonzentrationen und äquimolaren Bedingungen $[HX] = [H] = 10^{-4}$ mol/l bezogen auf 100 U/min

Nr	[Zn] [kmol/m ³]	[Zn]* [kmol/m ³]	[Zn]* _{ggw} [kmol/m ³]	[HX]* [kmol/m ³]	[H]* [kmol/m ³]	[ZnX ₂]* [kmol/m ³]	$\Delta_R^*_{[Zn]}$ [%]
1	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$0.8914 \cdot 10^{-8}$	$0.0323 \cdot 10^{-8}$	$9.9998 \cdot 10^{-5}$	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	$0.1086 \cdot 10^{-8}$	88.78
2	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$0.8914 \cdot 10^{-7}$	$0.0325 \cdot 10^{-7}$	$9.9978 \cdot 10^{-5}$	$1.0002 \cdot 10^{-4}$	$0.1086 \cdot 10^{-7}$	88.78
3	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$0.8918 \cdot 10^{-6}$	$0.0348 \cdot 10^{-6}$	$9.9784 \cdot 10^{-5}$	$1.0022 \cdot 10^{-4}$	$0.1082 \cdot 10^{-6}$	88.79
4	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.8954 \cdot 10^{-5}$	$0.0663 \cdot 10^{-5}$	$9.7908 \cdot 10^{-5}$	$1.0209 \cdot 10^{-4}$	$0.1046 \cdot 10^{-5}$	88.80
5	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.9193 \cdot 10^{-4}$	$0.6241 \cdot 10^{-4}$	$8.3851 \cdot 10^{-5}$	$1.1615 \cdot 10^{-4}$	$0.0807 \cdot 10^{-4}$	78.52
6	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9703 \cdot 10^{-3}$	$0.9539 \cdot 10^{-3}$	$4.0557 \cdot 10^{-5}$	$1.5944 \cdot 10^{-4}$	$0.0297 \cdot 10^{-3}$	35.58
7	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.0100	0.0100	$0.7969 \cdot 10^{-5}$	$1.9203 \cdot 10^{-4}$	$0.0046 \cdot 10^{-2}$	5.59
8	$1.0 \cdot 10^{-1}$	0.1000	0.1000	$0.1301 \cdot 10^{-5}$	$1.9870 \cdot 10^{-4}$	$4.9349 \cdot 10^{-5}$	0.50
9	$1.0 \cdot 10^0$	1.0000	1.0000	$0.0301 \cdot 10^{-5}$	$1.9970 \cdot 10^{-4}$	$4.9849 \cdot 10^{-5}$	0.04

Reaktionslimitierung: Dieser Bereich ist gekennzeichnet durch die erfüllte Bedingung $[Zn]^* \gg [Zn]^*_{ggw}$ und vernachlässigbaren H- und HX-Gradienten (Tabelle 3, Zeile 1 - 4), sodass in Gl. 23 die betreffenden Bulkkonzentrationen anwendbar sind, d.h. entsprechend der vorgegebenen Äquimolarität ($[HX] = [H]$) können die beiden Quotienten $[HX]/[H] = [H]/[HX] = 1$ (Gl. 27) außer Betracht bleiben:

$$\beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) = \bar{k} \cdot [Zn]^* - \bar{k} \cdot [ZnX_2]^* \quad \text{Gl. 27}$$

Berücksichtigt man darüber hinaus, dass aus Bilanzgründen für die betrachteten Anfangsbedingungen $([Zn] - [Zn]^*) = ([ZnX_2]^* - 0)$ zu setzen ist, gleichbedeutend mit $[ZnX_2]^* \ll [Zn]^*$, darf damit und wegen $\bar{k} \gg \bar{k}$ der Rückreaktionsterm vernachlässigt werden und für den reaktionslimitierten Stoffaustausch resultiert

$$\dot{n}_R = \bar{k} \cdot [Zn] \quad \text{Gl. 28}$$

Diese einfache Proportionalität von Stoffstrom und Zink-Bulkkonzentration bis zu etwa $[Zn] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ in Abb. 33 entspricht der begründeten Vereinfachung.

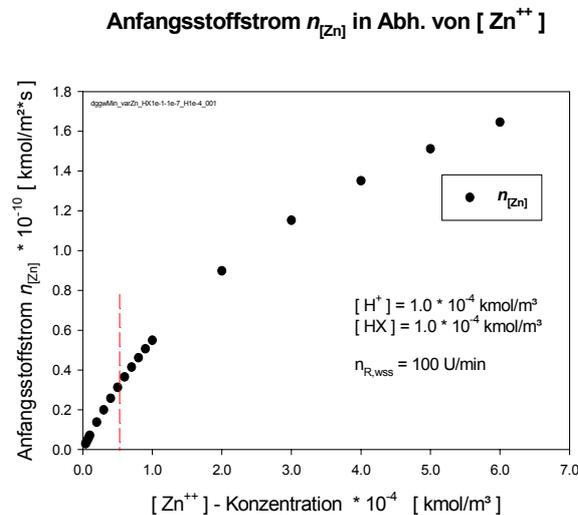


Abb. 33: Proportionalität von $\dot{n}_{[Zn]} \sim [Zn]$ bei äquimolaren Bedingungen $[HX] = [H] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

(rot markiert: der lineare Bereich)

Transportlimitierung: Dieser bei hohen Zinkkonzentrationen (Abb. 33) auftretende Grenzfall zeigt sich an ausgeprägten Protonen- und HX-Gradienten, wobei wegen $[HX]^* \ll [HX]$ der Dithizontransport limitiert (Tabelle 3, Zeile 7 - 9).

Bildet man mit den Sternkonzentrationen aus Tabelle 3 die der kinetischen Gleichung (Gl. 23) entsprechenden Beträge der drei mikroskopischen Stoffströme (Transportterm sowie Hin- und Rückreaktion), so ist an den aufgelisteten Beträgen (Tabelle 4) von Hin- und Rückreaktion erkennbar, wie sich von starken Gleichgewichtsstörungen $\dot{n}_{hin} \gg \dot{n}_{rück}$ (Tabelle 4, Zeile 1 - 5) bei niedrigen Zinkkonzentrationen ausgehend, im Bereich der Transportlimitierung bei hohen Zinkkonzentrationen Annäherung an eingestelltes Gleichgewicht ($\dot{n}_{hin} \approx \dot{n}_{rück}$) vollzieht (Tabelle 4, Zeile 7 - 8). Die Graphische Darstellung der Werte in Tabelle 4 ist in Abb. A 3 (Anhang Kap. 18.4) gezeigt.

Tabelle 4: Mikroskopische Anfangsstoffströme bei verschiedenen Zinkkonzentrationen und äquimolaren Bedingungen für $[HX] = [H] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

Nr	[Zn] [kmol/m ³] Zink	$n_{T,[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Transport	$n_{R,hin[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Hinreaktion	$n_{R,rue[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Rückreaktion
1	$1.00 * 10^{-8}$	$7.3859 * 10^{-15}$	$7.3358 * 10^{-15}$	$2.9798 * 10^{-17}$
2	$1.00 * 10^{-7}$	$7.3833 * 10^{-14}$	$7.3332 * 10^{-14}$	$2.9799 * 10^{-16}$
3	$1.00 * 10^{-6}$	$7.3576 * 10^{-13}$	$7.3078 * 10^{-13}$	$2.9812 * 10^{-15}$
4	$1.00 * 10^{-5}$	$7.1140 * 10^{-12}$	$7.0669 * 10^{-12}$	$2.9927 * 10^{-14}$
5	$1.00 * 10^{-4}$	$5.4905 * 10^{-11}$	$5.4618 * 10^{-11}$	$3.0682 * 10^{-13}$
6	$1.00 * 10^{-3}$	$2.0210 * 10^{-10}$	$2.0312 * 10^{-10}$	$3.2054 * 10^{-12}$
7	$1.00 * 10^{-2}$	$3.1291 * 10^{-10}$	$3.3994 * 10^{-10}$	$3.0421 * 10^{-11}$
8	$1.00 * 10^{-1}$	$3.3558 * 10^{-10}$	$5.3868 * 10^{-10}$	$2.0674 * 10^{-10}$
9	$1.00 * 10^0$	$3.3898 * 10^{-10}$	$1.2417 * 10^{-9}$	$9.0637 * 10^{-10}$

Für die Widerstandsverläufe $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$ bei Äquimolarität $[HX] = [H]$ ergibt sich auf Basis der kinetischen Gleichung also ein vollständig plausibles Bild, das im Bereich der Reaktionslimitierung geprägt ist durch eine vernachlässigbare Wirkung von $[HX]/[H]$ sowie $[H]/[HX]$ für die beiden Reaktionsterme.

Aus diesem Befund ist die Sonderrolle äquimolarer Konzentrationen ($[HX] = [H]$) und die Notwendigkeit kleiner Zinkkonzentrationen plausibel, ein Sachverhalt, der für die Erschließung der Grenzflächenkinetik anderer chemischer Extraktionssysteme relevant sein sollte.

9.3.2 Glockenförmiger Verlauf von $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$

Aus den systematisch angelegten Datenblättern zum Verlauf der von der Zinkkonzentration abhängigen Reaktionswiderstände geht eindeutig hervor, dass glockenförmige Verläufe in Bereichen auftreten, die durch die Vorgabe $[HX] \gg [H]$ gekennzeichnet sind (Abb. D 1.1 - D 1.3, Anhang Kap. 18.2.1).

Als charakteristisches Beispiel wird die Vorgabe $[HX] = 10^{-3}$ und $[H] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ (Abb. 34a) gewählt, als ein Fall, der aus Löslichkeitsgründen von Dithizon auch experimentell realisierbar ist und bei Drehzahlen von 400 U/min zu einem Maximalwert von $RW \approx 80.73\%$ (Abb. 34b) führt, also näherungsweise reaktionslimitiert abläuft.

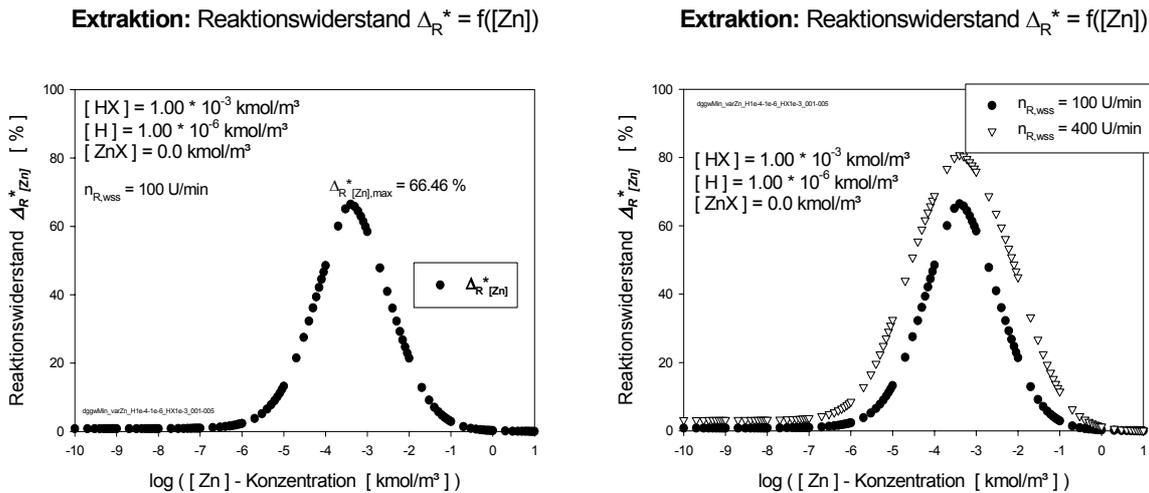


Abb. 34a: Glockenförmiger Widerstandsverlauf $\Delta_R^* = f(Zn)$ für $[HX] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 34b: Drehzahlabhängigkeit von $\Delta_R^* = f(Zn)$ für $[HX] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$

Der auffallende Unterschied zur S-Form (z.B. für $[HX] = [H] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$) ist darin zu sehen, dass bei "Glockenverlauf" nicht nur zu hohen, sondern auch zu niedrigen Zinkkonzentrationen Transportlimitierung ($\Delta_R^* \rightarrow 0$) auftritt.

Die Anwendung der kinetischen Modellgleichung liefert die Konzentrationszustände (Tabelle 5) sowie die drei daraus berechneten mikroskopischen Anfangsstoffströme (Tabelle 6) und damit die plausible Interpretation für das "glockenförmige" Widerstandsverhalten:

Tabelle 5: Grenzflächenkonzentrationen und Reaktionswiderstand bei verschiedenen Zinkkonzentrationen und Bedingungen $[HX] = 10^{-3}$ und $[H] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$

	[Zn] [mol/l]	[Zn]* [kmol/m ³]	[Zn]* _{ggw} [kmol/m ³]	[HX]* [kmol/m ³]	[H]* [kmol/m ³]	[ZnX]* [kmol/m ³]	$\Delta_R^*_{[Zn]}$ [%]
1	10^{-8}	$8.267 \cdot 10^{-11}$	$3.468 \cdot 10^{-16}$	$9.9998 \cdot 10^{-4}$	$1.0198 \cdot 10^{-6}$	$9.9173 \cdot 10^{-9}$	0.83
2	10^{-7}	$9.699 \cdot 10^{-10}$	$4.802 \cdot 10^{-15}$	$9.9980 \cdot 10^{-4}$	$1.1981 \cdot 10^{-6}$	$9.9030 \cdot 10^{-8}$	0.97
3	10^{-6}	$2.3610 \cdot 10^{-8}$	$3.012 \cdot 10^{-13}$	$9.9805 \cdot 10^{-4}$	$2.9528 \cdot 10^{-6}$	$9.7639 \cdot 10^{-7}$	2.36
4	10^{-5}	$1.3243 \cdot 10^{-6}$	$1.531 \cdot 10^{-10}$	$9.8265 \cdot 10^{-4}$	$1.8351 \cdot 10^{-5}$	$8.6757 \cdot 10^{-6}$	13.24
5	10^{-4}	$4.8608 \cdot 10^{-5}$	$2.0889 \cdot 10^{-7}$	$8.9722 \cdot 10^{-4}$	$1.0378 \cdot 10^{-4}$	$5.1392 \cdot 10^{-5}$	48.50
6	10^{-3}	$8.2092 \cdot 10^{-4}$	$5.6867 \cdot 10^{-4}$	$6.4183 \cdot 10^{-4}$	$3.5917 \cdot 10^{-4}$	$1.7908 \cdot 10^{-4}$	58.48
7	10^{-2}	$9.6226 \cdot 10^{-3}$	$9.5197 \cdot 10^{-3}$	$2.4527 \cdot 10^{-4}$	$7.5573 \cdot 10^{-4}$	$3.7737 \cdot 10^{-4}$	21.43
8	10^{-1}	$0.995 \cdot 10^{-1}$	$0.995 \cdot 10^{-1}$	$4.1351 \cdot 10^{-5}$	$9.5965 \cdot 10^{-4}$	$4.7932 \cdot 10^{-4}$	2.90
9	10^0	0.9995	0.9995	$6.5431 \cdot 10^{-6}$	$9.9446 \cdot 10^{-4}$	$4.9673 \cdot 10^{-4}$	0.25

Tabelle 6: Mikroskopische Anfangsstoffströme bei verschiedenen Zinkkonzentrationen und $[HX] = 10^{-3}$ und $[H] = 10^{-6}$ kmol/m³

Nr	[Zn] [kmol/m ³] Zink	$n_{T,[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Transport	$n_{R,hin[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Hinreaktion	$n_{R,rue[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Rückreaktion
1	$1.00 * 10^{-8}$	$6.7438 * 10^{-14}$	$6.7438 * 10^{-14}$	$2.8050 * 10^{-19}$
2	$1.00 * 10^{-7}$	$6.7340 * 10^{-13}$	$6.7341 * 10^{-13}$	$3.2910 * 10^{-18}$
3	$1.00 * 10^{-6}$	$6.6395 * 10^{-12}$	$6.6395 * 10^{-12}$	$8.0113 * 10^{-17}$
4	$1.00 * 10^{-5}$	$5.8995 * 10^{-11}$	$5.8999 * 10^{-11}$	$4.4934 * 10^{-15}$
5	$1.00 * 10^{-4}$	$3.4946 * 10^{-10}$	$3.4963 * 10^{-10}$	$1.6486 * 10^{-13}$
6	$1.00 * 10^{-3}$	$1.2178 * 10^{-9}$	$1.2205 * 10^{-9}$	$2.7792 * 10^{-12}$
7	$1.00 * 10^{-2}$	$2.5661 * 10^{-9}$	$2.5983 * 10^{-9}$	$3.2247 * 10^{-11}$
8	$1.00 * 10^{-1}$	$3.2594 * 10^{-9}$	$3.5679 * 10^{-9}$	$3.0850 * 10^{-10}$
9	$1.00 * 10^0$	$3.3778 * 10^{-9}$	$5.4715 * 10^{-9}$	$2.0937 * 10^{-9}$

Aus dem Vergleich der beiden Reaktionsterme (Tabelle 6) zeigt sich ausgehend von sehr großen Unterschieden von Hin- und Rückreaktion bei sehr kleinen Zinkkonzentrationen (Tabelle 6, Zeile 1 - 5) eine Annäherung der beiden mikrokinetischen Reaktionsterme bei hohen Zinkkonzentrationen (0.1 und 1.0 kmol/m³, Tabelle 6, Zeile 8 + 9), die vom Standpunkt der Kinetik einem eingestellten Gleichgewicht nahe kommt. Aus den für diese beiden Zinkkonzentrationen aus Tabelle 5 ablesbaren ausgeprägten HX-Gradienten ($[HX]^* \ll [HX]$) ist eindeutig zu schließen, dass (analog zum S-förmigen Verlauf) die Transportlimitierung einseitig durch den HX-Transport bestimmt ist (Tabelle 5, Zeile 8 + 9).

Für die Transportlimitierung im Falle $[Zn] \leq 10^{-6}$ kmol/m³ (Abb. 34a) ist der Vergleich der beiden Reaktionsterme (Tabelle 6), die einen Nichtgleichgewichtszustand signalisieren, nicht ergiebig.

Die Erklärung ist aus den mit der kinetischen Gleichung berechneten, in Tabelle 5 aufgelisteten Konzentrationen für den Bereich $[Zn] \leq 10^{-6}$ kmol/m³ ablesbar. Analog zum S-förmigen Verlauf sind zwar auch hier die H- und HX-Gradienten vernachlässigbar, entsprechend den stark verschiedenen $[HX]$ (10^{-3} kmol/m³) und $[H]$ (10^{-6} kmol/m³) Bulkkonzentrationen resultiert in der kinetischen Gleichung für den Reaktionsterm der Faktor 10^3 ($[HX]/[H]$) und für den Reextraktionsterm der Faktor 10^{-3} ($[H]/[HX]$).

Diese massive Abweichung von der Äquimolarität ist verantwortlich für den glockenförmigen Verlauf des Reaktionswiderstands.

Für die Identifizierung der Transportlimitierung entscheidend sind die bei kleinen Zinkkonzentrationen auftretenden Zinkgradienten (Zeile 1 - 3 in Tabelle 5). Aus dem ablesbaren Befund $[Zn]^* \ll [Zn]$ ist die für Reaktionslimitierung geltende Bedingung $[Zn]^* \approx [Zn]$ auszuschließen, limitierend ist ausschließlich der Zinktransport entsprechend $\dot{n} = \beta \cdot [Zn]$.

Der Sachverhalt einer extrem einseitigen Gleichgewichtslage von $[Zn]_{\text{ggw}}^* \ll [Zn]^*$ (siehe Tabelle 5, Zeile 1 - 4) ist ohne Wirkung auf den limitierenden Transport, erklärt aber das Auftreten der starken Unterschiede der beiden Reaktionsterme in Tabelle 6. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass Annäherung der kinetischen Reaktionsterme stets Transportlimitierung bedeutet, dass aber der Umkehrschluss, aus ungleichen Reaktionstermen auf Reaktionslimitierung zu schließen, nicht erlaubt ist. Zu prüfen ist in solchen Fällen die Möglichkeit einer Transportlimitierung, gekennzeichnet durch $[Zn]^* \ll [Zn]$.

9.3.3 Glockenförmiger Verlauf von $\Delta_R^* = f(\text{HX})$

Aus den entsprechenden Datenblättern (Abb. D 2.1 - 2.3, Anhang) zeigt sich, dass die Reaktionswiderstände $\Delta_R^* = f(\text{HX})$ im gesamten Bereich der variierten Zink- und Protonenkonzentration sich stets in Glockenform darstellen, entsprechend dem gewählten Beispiel in Abb. 35 mit maximalen Reaktionswiderständen, die bei hinreichender Drehzahl durchgehend um 90% liegen.

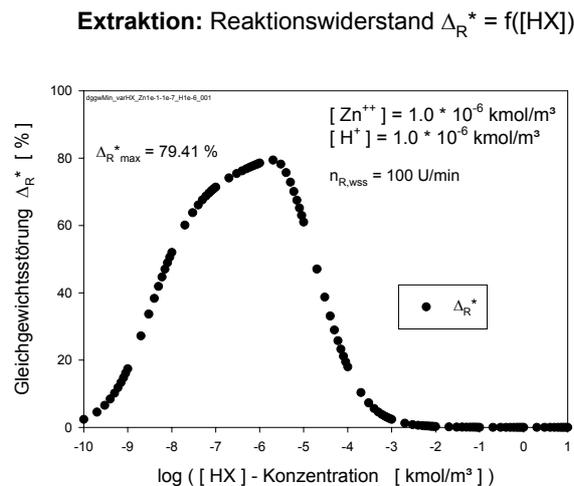


Abb. 35: Widerstandsverlauf als $\Delta_R^* = f([HX])$ bei äquimolaren Bedingungen $[Zn] = [H] = 10^{-6}$ mol/l

Dieser Sachverhalt, der über eine HX-Variation von etwa zwei Größenordnungen gegebener hoher Reaktionswiderstand ist bedeutsam, weil dadurch die Möglichkeit sichergestellt ist, die Reaktionsordnung hinsichtlich des Komplexbildners zu fassen.

Tabelle 7: Grenzflächenkonzentrationen und Reaktionswiderstand bei verschiedenen Dithizonkonzentrationen und äquimolaren Bedingungen für $[Zn] = [H] = 10^{-6}$ kmol/m³

Nr	[HX] [kmol/m ³]	[HX]* [kmol/m ³]	[HX]* _{ggw} [kmol/m ³]	[Zn]* [kmol/m ³]	[Zn]* _{ggw} [kmol/m ³]	Δ_R^* [Zn] [%]
1	$1.0 \cdot 10^{-10}$	$0.9942 \cdot 10^{-10}$	$0.9941 \cdot 10^{-10}$	$1.0000 \cdot 10^{-6}$	$1.0000 \cdot 10^{-6}$	2.35
2	$1.0 \cdot 10^{-9}$	$0.9556 \cdot 10^{-9}$	$0.9463 \cdot 10^{-9}$	$9.9998 \cdot 10^{-7}$	$9.9997 \cdot 10^{-7}$	17.37
3	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$0.8581 \cdot 10^{-8}$	$0.7044 \cdot 10^{-8}$	$9.9929 \cdot 10^{-7}$	$9.9852 \cdot 10^{-7}$	51.97
4	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$0.8153 \cdot 10^{-7}$	$0.3548 \cdot 10^{-7}$	$9.9077 \cdot 10^{-7}$	$9.6774 \cdot 10^{-7}$	71.38
5	$1.0 \cdot 10^{-6}$	$0.8385 \cdot 10^{-6}$	$0.2482 \cdot 10^{-6}$	$9.1926 \cdot 10^{-7}$	$6.2411 \cdot 10^{-7}$	78.52
6	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$0.9223 \cdot 10^{-5}$	$0.8009 \cdot 10^{-5}$	$6.1172 \cdot 10^{-7}$	$4.6264 \cdot 10^{-9}$	60.99
7	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$0.9836 \cdot 10^{-4}$	$0.9800 \cdot 10^{-4}$	$1.7993 \cdot 10^{-7}$	$3.1235 \cdot 10^{-11}$	17.99
8	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.9981 \cdot 10^{-3}$	$0.9980 \cdot 10^{-3}$	$2.3610 \cdot 10^{-8}$	$3.0120 \cdot 10^{-13}$	2.36
9	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$2.4424 \cdot 10^{-9}$	$3.0012 \cdot 10^{-15}$	0.24
10	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$2.4510 \cdot 10^{-10}$	$3.0001 \cdot 10^{-17}$	0.03

Die Glockenform ist dabei begründet durch die reziproke Position der HX-Konzentration in den beiden Reaktionstermen der kinetischen Gleichung (Gl. 23), deren Auswertung zu den in Tabelle 7 aufgelisteten Grenzflächenkonzentrationen führt.

Die Grenzfälle der Transportlimitierung ($\Delta_R^* \rightarrow 0$) sind analog zur Glockenform $\Delta_R^* = f(Zn)$ in Abb. 34a aus den Konzentrationen in Tabelle 7 eindeutig zu identifizieren:

Für den Bereich sehr niedriger HX-Konzentrationen (Beispiel 10^{-10} kmol/m³) sind zur Veranschaulichung die aus den Zahlenwerten von $[HX]^*$ und $[HX]^*_{ggw}$ (Tabelle 7, Zeile 1) resultierenden HX-Gradienten aufgetragen (Abb. 36). Aus dem geringen Unterschied von $[HX]^*$ und $[HX]^*_{ggw}$ zeigt sich eindeutig der Fall einer durch den HX-Transport gegebenen Limitierung, in Übereinstimmung mit den bei $[HX] = 10^{-10}$ kmol/m³ sehr nahe liegenden Beträgen für die beiden Reaktionsterme in Tabelle 8.

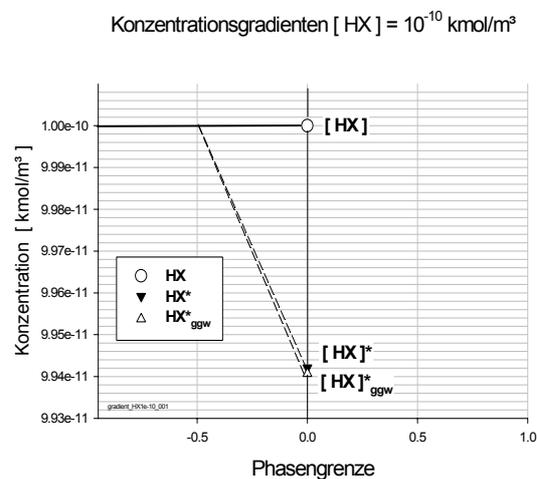


Abb. 36: Konzentrationsgradienten von $[HX] = 10^{-10}$ kmol/m³ bei äquimolaren Bedingungen $[Zn] = [H] = 10^{-6}$ kmol/m³ (Werte aus Tabelle 8, Zeile 1)

Im anderen Grenzfall hoher HX-Konzentration ($[HX] \geq 10^{-2}$ kmol/m³) ist die Limitierung durch den Zinktransport bestimmt, ablesbar aus der erfüllten Transportbedingung $[Zn]^* \ll [Zn]$ (bei $[HX] = 10^{-2}$ kmol/m³ für $[Zn] = 10^{-6}$ kmol/m³ resultiert $[Zn]^* = 2.4 \cdot 10^{-9}$ kmol/m³). Der aus Tabelle 8 ablesbare Befund extremer Unterschiede der beiden Reaktionsterme ist plausibel, verursacht durch die extrem niedrige Gleichgewichtskonzentration $[Zn]^*_{ggw}$ (bei $[HX] = 10^{-2}$ kmol/m³ für $[Zn] = 10^{-6}$ kmol/m³ resultiert $[Zn]^*_{ggw} = 3.0 \cdot 10^{-15}$ kmol/m³), die für den transportlimitierten Stoffstrom unerheblich ist (Tabelle 8, Zeile 9).

Tabelle 8: Mikroskopische Anfangsstoffströme bei verschiedenen Dithizonkonzentrationen und äquimolaren Bedingungen für $[Zn] = [H] = 10^{-6}$ kmol/m³

Nr	[HX] [kmol/m ³] Dithizon	$n_{T,[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Transport	$n_{R,hin[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Hinreaktion	$n_{R,rue[Zn]}$ [kmol/m ² *s] Rückreaktion
1	$1.00 \cdot 10^{-10}$	$1.9685 \cdot 10^{-18}$	$8.2718 \cdot 10^{-17}$	$8.0750 \cdot 10^{-17}$
2	$1.00 \cdot 10^{-9}$	$1.5091 \cdot 10^{-16}$	$7.9502 \cdot 10^{-16}$	$6.4410 \cdot 10^{-16}$
3	$1.00 \cdot 10^{-8}$	$4.8264 \cdot 10^{-15}$	$7.1238 \cdot 10^{-15}$	$2.2973 \cdot 10^{-15}$
4	$1.00 \cdot 10^{-7}$	$6.2791 \cdot 10^{-14}$	$6.5990 \cdot 10^{-14}$	$3.1989 \cdot 10^{-15}$
5	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$5.4905 \cdot 10^{-13}$	$5.5215 \cdot 10^{-13}$	$3.1018 \cdot 10^{-15}$
6	$1.00 \cdot 10^{-5}$	$2.6403 \cdot 10^{-12}$	$2.6424 \cdot 10^{-12}$	$2.0741 \cdot 10^{-15}$
7	$1.00 \cdot 10^{-4}$	$5.5765 \cdot 10^{-12}$	$5.5771 \cdot 10^{-12}$	$6.1047 \cdot 10^{-16}$
8	$1.00 \cdot 10^{-3}$	$6.6395 \cdot 10^{-12}$	$6.6395 \cdot 10^{-12}$	$8.0113 \cdot 10^{-17}$
9	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$6.7834 \cdot 10^{-12}$	$6.7834 \cdot 10^{-12}$	$8.2878 \cdot 10^{-18}$
10	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$6.7983 \cdot 10^{-12}$	$6.7983 \cdot 10^{-12}$	$8.3168 \cdot 10^{-19}$

Darstellung der Werte aus Tabelle 8 in Abb. 37 unten.

Mikroskopische Anfangsstoffströme

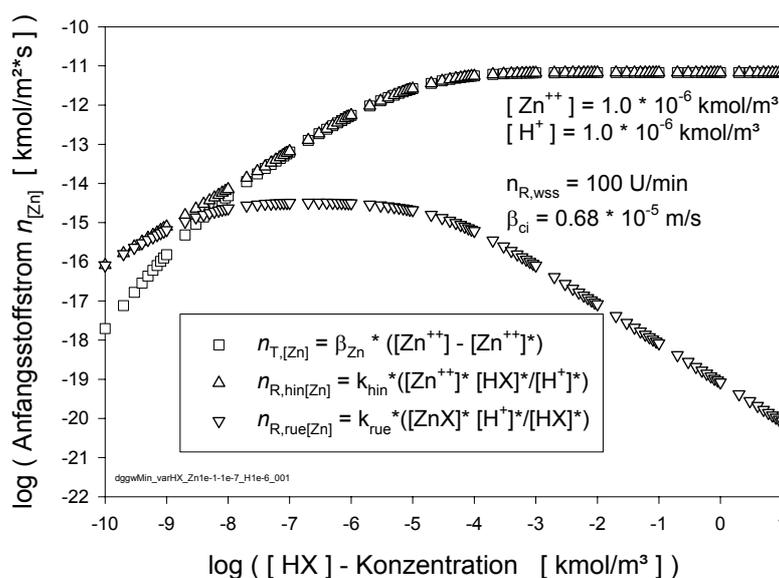


Abb. 37: Mikroskopische Anfangsstoffströme bei äquimolaren Bedingungen, Werte aus Tabelle 8

10 Reaktionswiderstände Δ_R^* bei Stoffstromrichtung Reextraktion

Bei der chemischen Extraktion von Metallionen ist es üblich, den unter Regeneration der komplexbeladenen Solventphase stattfindenden Komplexzerfall, mit Metallabgabe an eine saure Wasserphase (Abb. 38), als Reextraktion zu bezeichnen.

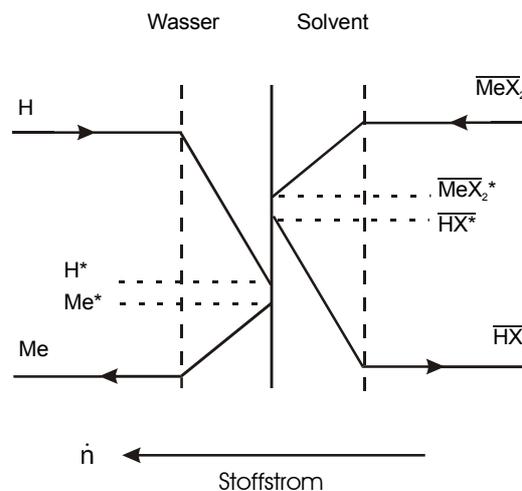
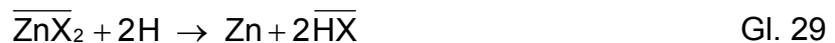


Abb. 38: Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten in Reextraktionsrichtung

Für das hier behandelte Dithizon- bzw. Zinkdithizonatsystem ist diese Stoffaustauschrichtung über die stöchiometrische Gleichung



mit der Gleichgewichtsbeziehung analog Gl. 15 für Extraktion

$$\frac{1}{K_{\text{ex}}} = \frac{[\text{Zn}] \cdot [\overline{\text{HX}}]^2}{[\overline{\text{ZnX}}_2] \cdot [\text{H}]^2} \quad \text{Gl. 30}$$

charakterisiert ($1/K_{\text{ex}} = 1/30$) und in der technischen Anwendung über die Protonenkonzentration gesteuert.

10.1 Ermittlung der Reaktionswiderstände (Reextraktion)

Die Zielsetzung für die rechnerische Erfassung des Systemverhaltens ist analog zur Extraktionsrichtung darauf gerichtet, über die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeiten des Reaktionswiderstandes Δ_R^* , stets auf das Edukt $\overline{\text{ZnX}}_2$ bezogen, hier definiert durch

$$\Delta_R^* = \frac{[\overline{\text{ZnX}}_2]^* - [\overline{\text{ZnX}}_2]_{\text{ggw}}^*}{[\text{ZnX}_2] - [\overline{\text{ZnX}}_2]^*} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 31}$$

einen Überblick zur Konzentrationsabhängigkeit der Stoffaustauschlimitierung für die Reextraktion zu gewinnen.

Die erstellten Diagrammblätter (Anhang Kap. 18.2, Abb. D 4 - D 6) betreffen

- $\Delta_R^* = f(\overline{\text{ZnX}}_2)$ für variable HX- und Protonenkonzentration,
- $\Delta_R^* = f(\text{H})$ für variable HX- und Zinkkomplekonzentration sowie
- $\Delta_R^* = f(\text{HX})$ für die Variation von H- und Komplexkonzentration.

Die für die Berechnung der Reaktionswiderstände für vorgegebene Bulkkonzentrationen erforderlichen Gleichgewichtskonzentrationen $[\overline{\text{ZnX}}_2]_{\text{ggw}}^*$ an der Phasengrenze errechnen sich für den Fall gleicher Transportkoeffizienten aus der Gleichgewichtsbeziehung über entsprechende, die Stöchiometrieffaktoren berücksichtigende Bilanzierung.

Drei Beispielfälle für $[\overline{\text{ZnX}}_2]_{\text{ggw}}^* = f([\overline{\text{ZnX}}_2])$ bei Variation der Protonenkonzentration bei $[\text{HX}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ sind in Abb. 39a - c gezeigt.

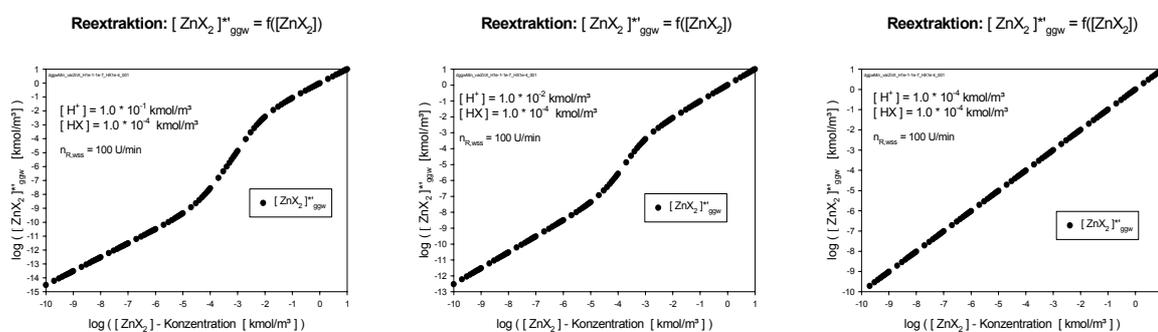


Abb. 39a: pH = 1.0

Abb. 39b: pH = 2.0

Abb. 39c: pH = 4.0

Abb. 39a - c: Grenzflächengleichgewichtskonzentrationen $[\overline{\text{ZnX}}_2]_{\text{ggw}}^*$ in Abhängigkeit der Zinkkomplekonzentration $[\overline{\text{ZnX}}_2]$ für verschiedene Protonen- und gleicher HX-Konzentration (10^{-4} kmol/m^3)

Die für die Berechnung des Reaktionswiderstandes erforderliche Abhängigkeit $[\overline{\text{ZnX}_2}]^* = f([\text{ZnX}_2])$ ist wie bei der Extraktion iterativ nur über die Modellgleichung

$$\beta \cdot ([\overline{\text{ZnX}_2}] - [\text{ZnX}_2])^* = \bar{k} \frac{[\overline{\text{ZnX}_2}]^* \cdot [\text{H}]^*}{[\text{HX}]^*} - \bar{k} \frac{[\text{Zn}]^* \cdot [\text{HX}]^*}{[\text{H}]^*} \quad \text{Gl. 32}$$

möglich, die unter Austausch der beiden Reaktionsterme der der Extraktionsrichtung zugrunde gelegten Gl. 23 entspricht.

Mit den dadurch zugänglichen Grenzflächenkonzentrationen $[\overline{\text{ZnX}_2}]^*$ (Abb. 40a - c) und den Gleichgewichtskonzentrationen $[\overline{\text{ZnX}_2}]_{\text{ggw}}^*$ (Abb. 39a - c) sind die mit Gl. 31 definierten Reaktionswiderstände zugänglich, zugeordnet den jeweiligen Bulkkonzentrationen.

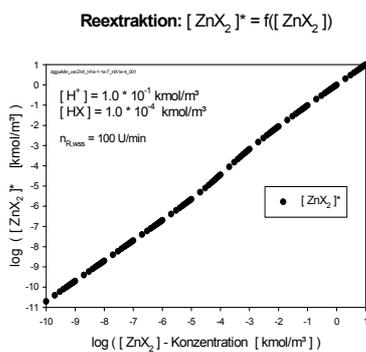


Abb. 40a: pH = 1.0

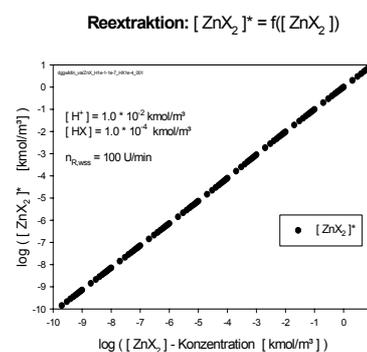


Abb. 40b: pH = 2.0

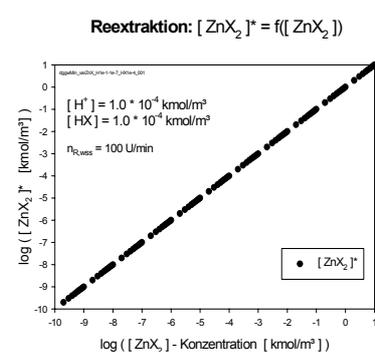


Abb. 40c: pH = 4.0

Abb. 40a - c: Grenzflächenkonzentrationen $[\overline{\text{ZnX}_2}]^*$ bei der Reextraktion in Abhängigkeit der Zinkkomplexkonzentration $[\text{ZnX}_2]$ bei verschiedenen pH-Werten und $[\text{HX}] = \text{const} = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

Die entsprechenden Beispielfälle $\Delta_R^* = f([\overline{\text{ZnX}_2}])$ der konzentrationsabhängigen Reaktionswiderstände zeigen in Abb. 41 für abnehmende Protonenkonzentration mit dem Gang von der Glockenform über die Buckelform zur S-Form einen Verlauf, der analog auch bei der Extraktion auftritt (Abb. 26), dort allerdings für den Fall der Variation von $[\text{HX}]$ als den bestimmenden Einflussparameter.

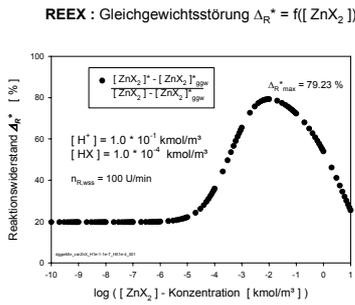


Abb. 41a: pH = 1.0

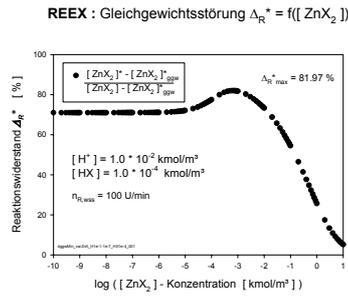


Abb. 41b: pH = 2.0

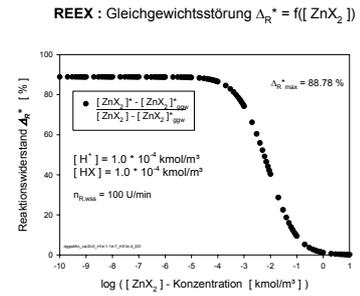


Abb. 41c: pH = 4.0

Abb. 41a - c: Gleichgewichtsstörung $\Delta_{R[\text{ZnX}_2]}^*$ bei der Reextraktion in Abhängigkeit von der Zinkkomplexkonzentration $[\overline{\text{ZnX}}_2]$ bei verschiedenen pH-Werten und $[\text{HX}] = \text{const} = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

Verschiebungen in der Analogie von Extraktion und Reextraktion, die durchaus auftreten, sind wesentlich bestimmt durch die in den beiden kinetischen Reaktionstermen unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Gl. 23 und Gl. 32, Austausch der beiden Reaktionsterme).

Bezogen auf die Form $\Delta_R^* = f(c)$ besteht Analogie zwischen Extraktion und Reextraktion sofern das Edukt Zn durch ZnX_2 und das Edukt HX durch Proton getauscht wird.

10.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Reextraktion)

10.2.1 $\Delta_R^* = f(\overline{\text{ZnX}}_2)$

Es ergeben sich analog zur Extraktionsrichtung (vgl. Abb. 27) bei äquimolaren Bedingungen von Protonen und Komplexbildner weite Konzentrationsbereiche mit hohem Reaktionswiderstand, also Erfassbarkeit der Grenzflächenkinetik (Abb. 42).

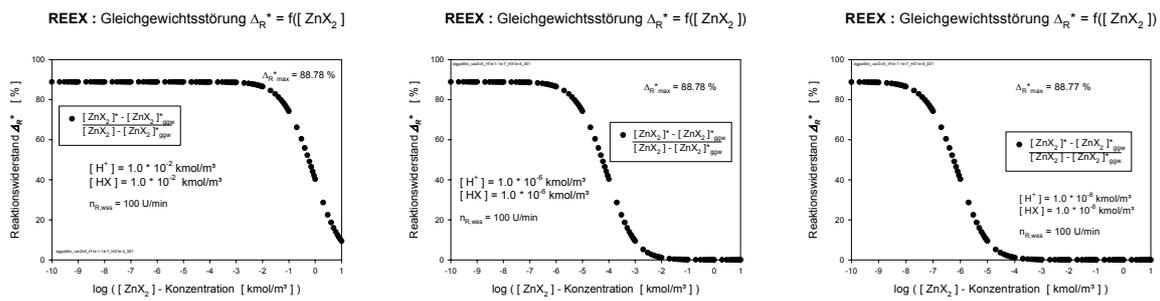


Abb. 42a: $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-2}$ mol/l Abb. 42b: $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-6}$ mol/l Abb. 42c: $[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-8}$ mol/l

Abb. 42a - c: Gleichgewichtsstörung in Reextraktionsrichtung in Abhängigkeit der Zinkkomplexkonzentration bei verschiedenen äquimolaren Bedingungen von HX- und Protonenkonzentration

Für $[\text{HX}] = \text{const} = 10^{-4}$ kmol/m³ zeigt sich mit zunehmendem pH eine Verringerung des Plateaus des Reaktionswiderstands von 95% über 45% bis zu 8% (Abb. 43). Auch dieses Verhalten entspricht der Extraktion für Variation von $[\text{HX}]$ und konstanter, hoher Protonenkonzentration, gemäß Abb. 28 bei pH = 4.0 in Extraktionsrichtung.

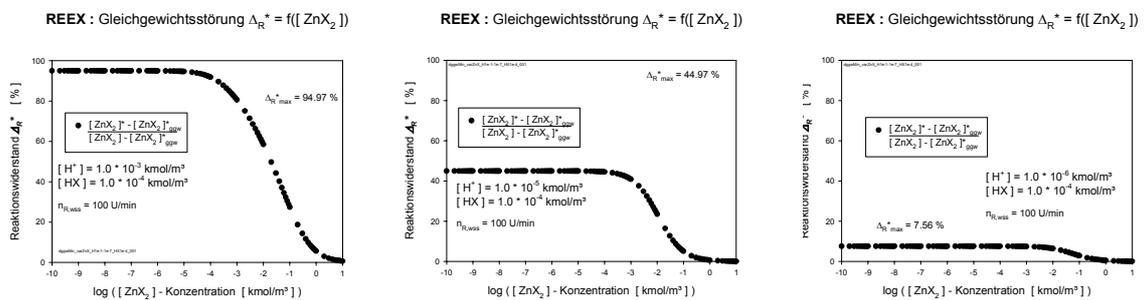


Abb. 43a: pH = 3.0

Abb. 43b: pH = 5.0

Abb. 43c: pH = 6.0

Abb. 43a - c: Verringerung des Plateaus der Gleichgewichtsstörung bei $[\text{HX}] = \text{const} = 10^{-4}$ kmol/m³ und zunehmenden pH-Werten in Abhängigkeit der Zinkkomplexkonzentration bei der Reextraktion

Die Änderung des Verhältnisses von $[\text{H}]/[\text{HX}]$ von eins (äquimolar) zu hohen Zahlenwerten (10^4) bedingt nach Abb. 44 eine Verschiebung der S-Form über S-Buckel zu glockenförmigen Verlauf des Reaktionswiderstands (vgl. Extraktion Abb. 29).

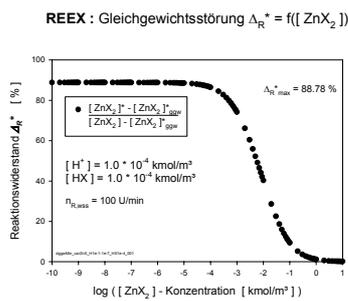


Abb. 44a: $[H]/[HX] = 1.0$

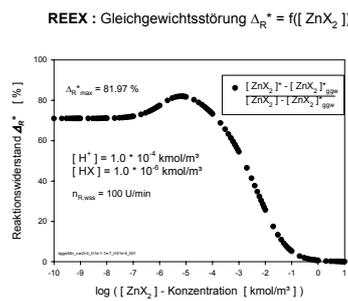


Abb. 44b: $[H]/[HX] = 10^2$

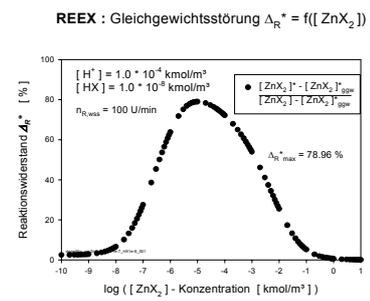


Abb. 44c: $[H]/[HX] = 10^4$

Abb. 44a - c: Verlauf des Reaktionswiderstandes von der Zinkkomplexkonzentration bei verschiedenen vorgegebenen Verhältnissen $[H]/[HX]$ und $\text{pH} = \text{const} = 4.0$ in Reextraktionsrichtung

10.2.2 $\Delta_R^* = f(H)$

Entsprechend der Extraktionsrichtung ($\Delta_R^* = f(HX)$, Abb. 30) resultiert durchweg glockenförmiger Verlauf des Reaktionswiderstands mit der Protonenkonzentration. Besonders herausgestellt in Abb. 45 zeigt sich die Verschiebung des Maximums in der Größenordnung der HX-Konzentration bei äquimolaren Bedingungen.

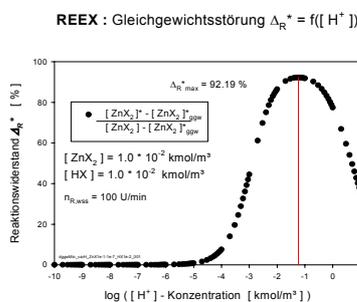


Abb. 45a: $[HX] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

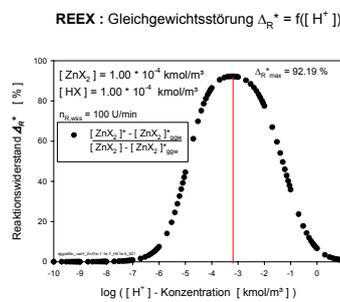


Abb. 45b: $[HX] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

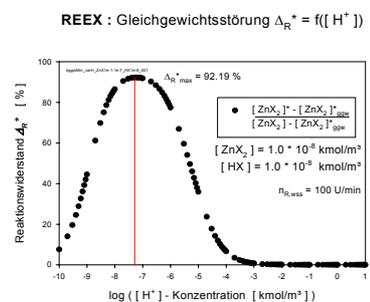


Abb. 45c: $[HX] = 10^{-8} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 45a - c: Verschiebung des Maximums bei glockenförmigen Verlauf des Reaktionswiderstandes mit der H-Konzentration in Reextraktionsrichtung

10.2.3 $\Delta_R^* = f(HX)$

Beispielhaft in Abb. 46 zeigt sich das Verhalten des Reaktionswiderstands mit der HX-Konzentration als Kombination (Mischform) von der S-Form aus der Abhängigkeit der Zinkkomplexkonzentration und der Glockenform aus der Protonenabhängigkeit bei $\text{pH} = 4.0$ und verschiedenen ZnX_2 -Konzentrationen.

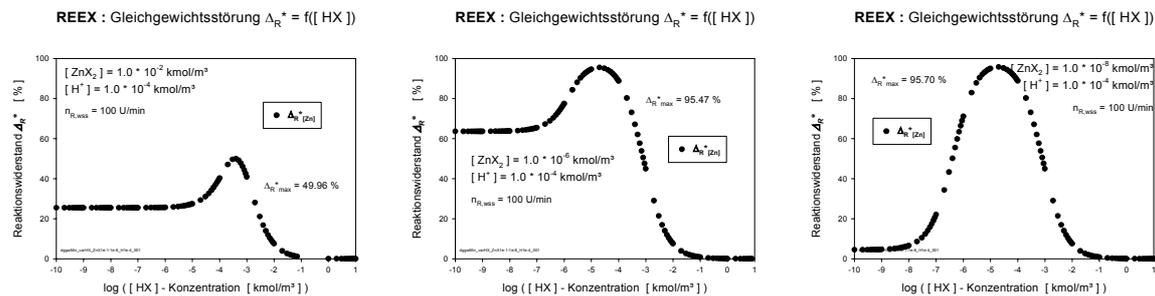

 Abb. 46a: [ZnX₂] = 10⁻² kmol/m³ Abb. 46b: [ZnX₂] = 10⁻⁶ kmol/m³ Abb. 46c: [ZnX₂] = 10⁻⁸ kmol/m³

Abb. 46a - c: Mischformen aus "Glocke" und S-Form im Verlauf der Gleichgewichtsstörung in Abhängigkeit der Zinkkomplexkonzentration bei der Reextraktion

Festzuhalten ist jedenfalls, dass nach Maßgabe der Modellrechnung auch im Fall der Reextraktion ausgedehnte Konzentrationsgebiete vorliegen, die hohe Reaktionswiderstände und dementsprechend ausgeprägte Nichtgleichgewichtszustände der Phasengrenze kennzeichnen (z.B. Anhang Kap. 18.3.1, Abb. D 4.2). Diese Resultate verweisen darauf, dass eine über die Modellrechnung ermöglichte gezielte Konzentrationswahl die Grenzflächenreaktion der Reextraktion erfasst werden kann. (Vergleiche hierzu Datenblätter im Anhang Kap. 18.3.1 - 18.3.3.)

11 Zur Erkennung von Nichtgleichgewichtszuständen

Hierzu sollen zwei Systemeigenschaften angeschnitten werden, die durch die Möglichkeit der Modellrechnung zutage treten und die für die Erkennung von Reaktionswiderständen brauchbar sind, sofern neue Systeme experimentell aufgegriffen werden, für die die zur Modellierung erforderlichen Vorkenntnisse zur Kinetik fehlen.

11.1 Strömungsabhängigkeit der Reaktionswiderstände

Der Einfluss der Rührzellenströmung in den zugrunde gelegten Modellgleichungen (Gl. 23 und Gl. 32) steckt implizit in der Strömungsabhängigkeit der Transportkoeffizienten, für die aus empirischen Messungen der Wärme- und Stoffübertragung in der Rührzellenströmung die Proportionalität von Transportkoeffizient und Rührerdrehzahl nachgewiesen ist (Abb. 9a und Abb. 9b).

Die Abhängigkeit der individuellen Transportkoeffizienten gemäß Gl. 19 ($\beta = \text{const} * n_{R,WSS}$) ist nur für einseitige Widerstandslagen ($c_i^* \ll c_i$) zu erfassen, die durch entsprechende Wahl der Bulkkonzentrationen und der Stoffaustauschrichtung realisiert werden können, unter Berücksichtigung des Extraktionsgleichgewichts (Gl. 21), durch das die stöchiometrischen Faktoren (Flussskopplung Gl. 17) der vier Sternkonzentrationen festgelegt sind.

Experimentell sicherzustellen ist dabei, dass bei den gewählten Konzentrationsbedingungen Transportlimitierung vorliegt, identifizierbar über die für die Rührzellenströmung ($Re_{WSS} = Re_{Sol}$) charakteristische Proportionalität von Stoffstrom und Drehzahl.

In dieser Arbeit wurde in den Modellrechnungen fast durchweg vorausgesetzt, dass man in erster Näherung bei gegebener Strömung gleiche Beträge für die vier Transportkoeffizienten annehmen kann, sodass die für einseitigen Widerstand experimentell festgestellten Beträge für $\beta_{HX} = \text{const} * n_{R,WSS}$ auch für den ZnX_2^- , den Zn^{2+} - und den H^+ -Transport als zutreffend anzusehen sind.

Für eine experimentelle Überprüfung dieser Annahmen müssten die in Abb. 47 schematisch angezeigten Konzentrationsprofile eingestellt werden.

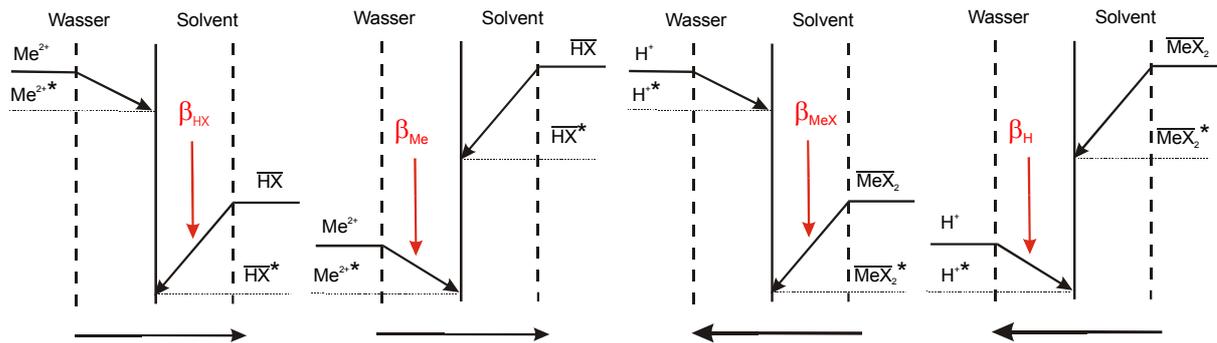


Abb. 47a: Extraktionsrichtung

Abb. 47b: Reextraktionsrichtung

Über ein systematisch angelegtes derartiges für verschiedene Systeme durchzuführendes Versuchsprogramm sollten für die Geometrie der Rührzellenströmung die Voraussetzungen zugänglich sein für die Erstellung einer bisher nicht vorliegenden tragfähigen Korrelation der individuellen Transportkoeffizienten (Sh) in Abhängigkeit von der Strömung (Re) und der relevanten Stoffkonstanten.

Der über die Beträge der individuellen Transportkoeffizienten gegebene Strömungseinfluss auf die Reaktionswiderstände ist gegenüber deren Konzentrationsabhängigkeit weniger bedeutend. In den Abb. 48a und Abb. 48b sind beispielhaft für einen glockenförmigen und einen S-förmigen Δ_R^* -Verlauf die im Rahmen der maximalen Strömungsänderungen erzielbaren Auswirkungen auf den Reaktionswiderstand angeführt: Während sich durch Konzentrationsänderungen unterschiedliche Gebiete von Reaktionswiderständen erschließen lassen (z.B. Anhang Kap. 18.2.4), ist die spezifische Wirkung der Strömung vor allem essentiell für die Identifizierung von Reaktions- und Transportlimitierung (Abb. 48).

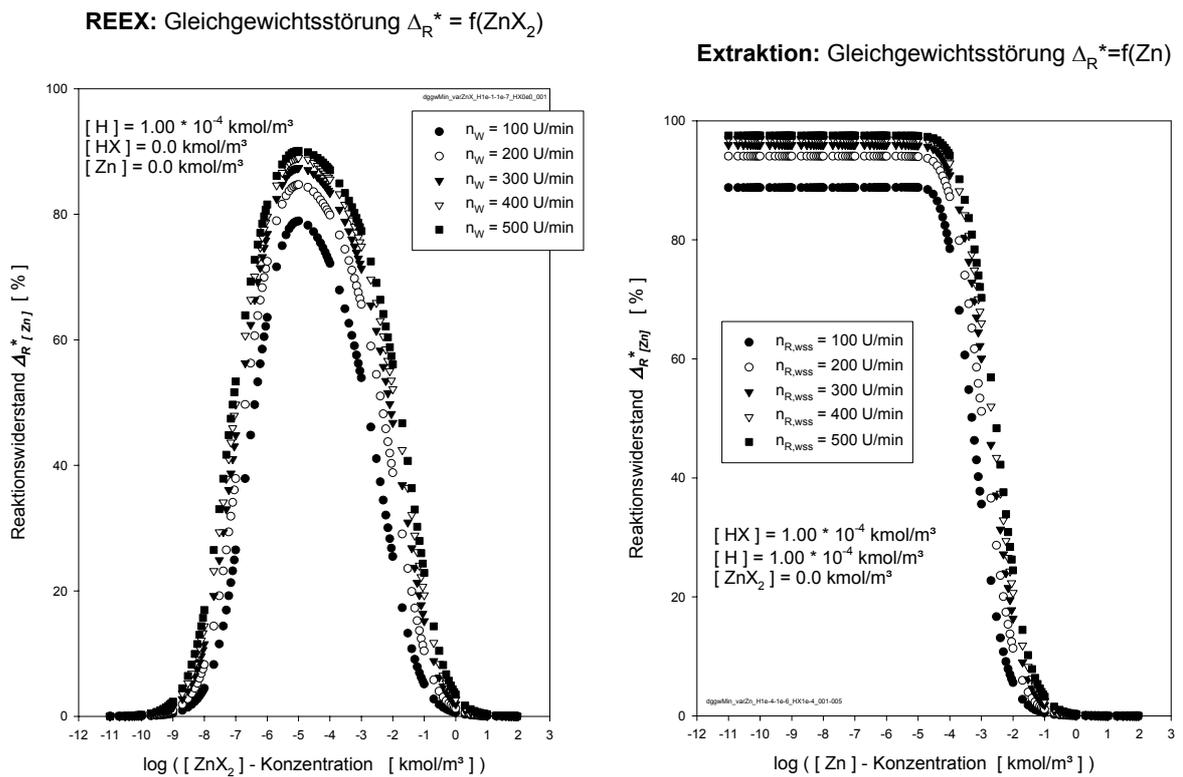


Abb. 48a: Strömungseinfluss auf $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$
Reextraktionsrichtung

Abb. 48b: Strömungseinfluss auf $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$
Extraktionsrichtung

In diesem Zusammenhang ist die für das kinetisch bekannte Dithizonsystem über die Modellgleichungen zugängliche Berechenbarkeit der Strömungseinflüsse auf den Stoffstrom von Interesse um die Verläufe $\dot{n}_{\text{Zn}} = f(n_w)$ hinsichtlich Aussagekraft für kinetisch nicht bekannte Systeme bewerten zu können. Die wichtigste Frage betrifft dabei die Identifizierung der Reaktionslimitierung.

Die entsprechenden Modellrechnungen zeigen, dass im Strömungsfenster der Rührzelle (etwa $50 < n_{R, wss} < 400$ U/min) ideale Bedingungen für die Identifizierung der Reaktionslimitierung (Plateauraten) stets vorliegen, wenn äquimolare Bulkkonzentrationen vorgegeben werden. Wählt man dabei in der Auftragung relative, z.B. auf $n_{R, wss} = 50$ U/min bezogene Stoffströme, so resultieren hinsichtlich der Drehzahlabhängigkeit für die Extraktion und die Reextraktion je eine Masterkurve (Abb. 49) für alle äquimolaren Konzentrationen, stets gekennzeichnet durch hohe Reaktionswiderstände und entsprechende Plateauraten, d.h. Bedingungen für die Erfassung der kinetischen Gleichung. Die besonders markant ausgeprägte

Strömungsunabhängigkeit im Fall der Reextraktion ist verursacht durch deren im Vergleich zur Extraktionsrichtung niedrigen Geschwindigkeitskonstante (vgl. \bar{k} und \bar{k} in Gl. 23 und Gl. 32).

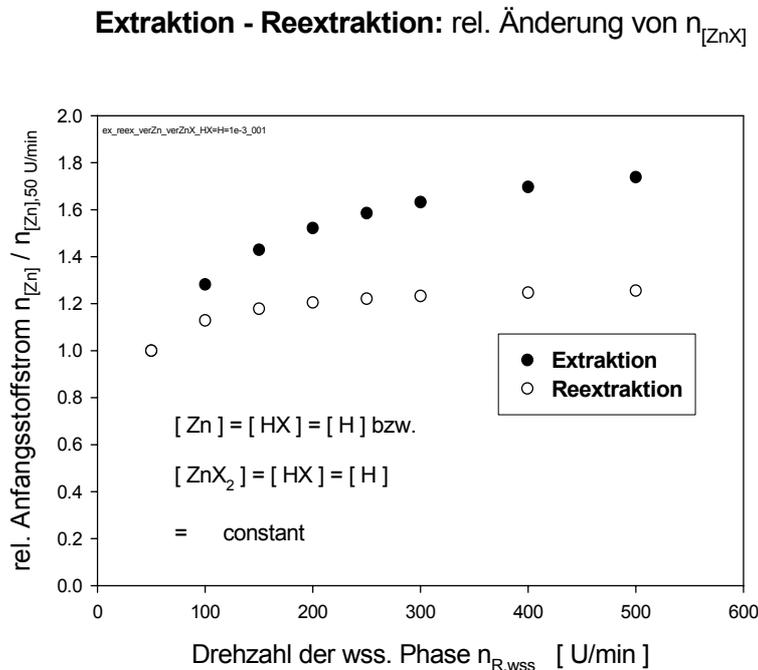
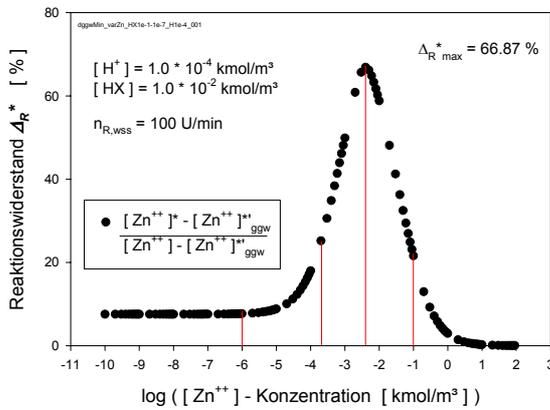


Abb. 49: Masterkurve der Anfangsströme bei äquimolaren Bedingungen

Aus dem Sachverhalt, dass Extraktion ($K_{ex} = 30$) und Reextraktion ($K_{ex} = 1/30$) durch unterschiedliche Gleichgewichtslagen gekennzeichnet sind, ist die Annahme naheliegend, für die Erfassung einer nicht bekannten Grenzflächenkinetik die Messung bei äquimolaren Konzentrationsbedingungen als generell vielversprechend anzusehen.

Die Sonderstellung äquimolarer Bulkkonzentrationen für die Identifizierung von Reaktionslimitierung wird unterstrichen durch die Strömungsabhängigkeiten an herausgegriffenen Beispielen für nicht-äquimolare Bulkkonzentrationen. In Betracht gezogen wurden für festgelegte Protonen- und HX-Konzentration in Extraktionsrichtung ($[H] = 10^{-4}$ und $[HX] = 10^{-2}$ kmol/m³) und in Reextraktionsrichtung ($[HX] = 10^{-6}$ und $[H] = 10^{-3}$ kmol/m³) die Drehzahlabhängigkeit für verschiedene Metall- bzw. Komplexkonzentrationen (Abb. 51).

Extraktion: Gleichgewichtsstörung $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$



REEX: Gleichgewichtsstörung $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$

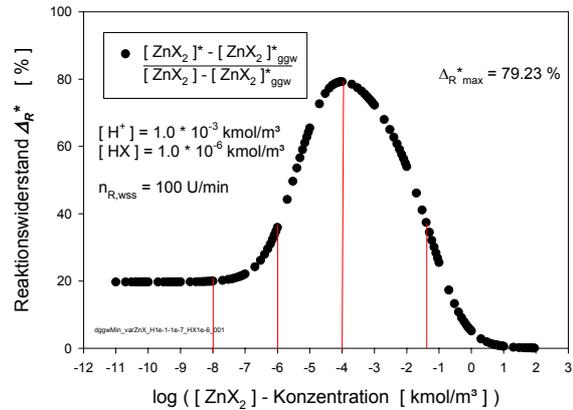
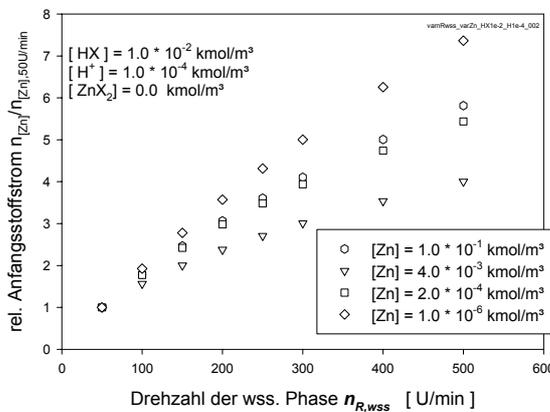


Abb. 50a: $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$, $[\text{HX}] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 50b: $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$, $[\text{H}] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

Abb. 50a + b: Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionswiderstandes von der Metallspezies in Extraktions- und Reextraktionsrichtung

Extraktion: relative Änderung $n_{[\text{Zn}]} / n_{[\text{Zn}],50\text{U/min}}$



Reextraktion: relative Änderung $n_{[\text{ZnX}]} / n_{[\text{ZnX}],50\text{U/min}}$

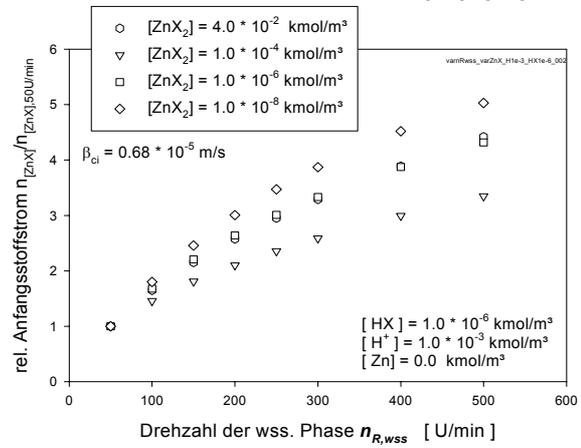


Abb. 51a: rel. Anfangsstoffstrom $\dot{n}_{\text{Zn}} / \dot{n}_{\text{Zn},50\text{U/min}}$

Abb. 51b: rel. Anfangsstoffstrom $\dot{n}_{\text{ZnX}} / \dot{n}_{\text{ZnX},50\text{U/min}}$

Abb. 51a + b: Drehzahlabhängigkeit der relativen Anfangsstoffströme der Metallspezies zu den Konzentrationen (markiert in Abb. 50) in Extraktions- und Reextraktionsrichtung

An den entsprechenden beispielhaften Auftrugungen der Strömungsabhängigkeiten sogenannter bezogener Stoffströme zeigt sich sowohl für die Extraktionsrichtung (Abb. 51a) wie für die Reextraktionsrichtung (Abb. 51b), dass für $1 \gg [\text{HX}]/[\text{H}]$ bzw. $1 \gg [\text{H}]/[\text{HX}]$ trotz hoher Reaktionswiderstände (um 80%) deren Erkennung durch Strömungsunabhängigkeit nicht eindeutig ist,

insbesondere wenn man für experimentelle Messwerte Ungenauigkeiten der gemessenen Stoffströme einbezieht.

Extraktion: Drehzahlabhängigkeit von $n_{[Zn]}$

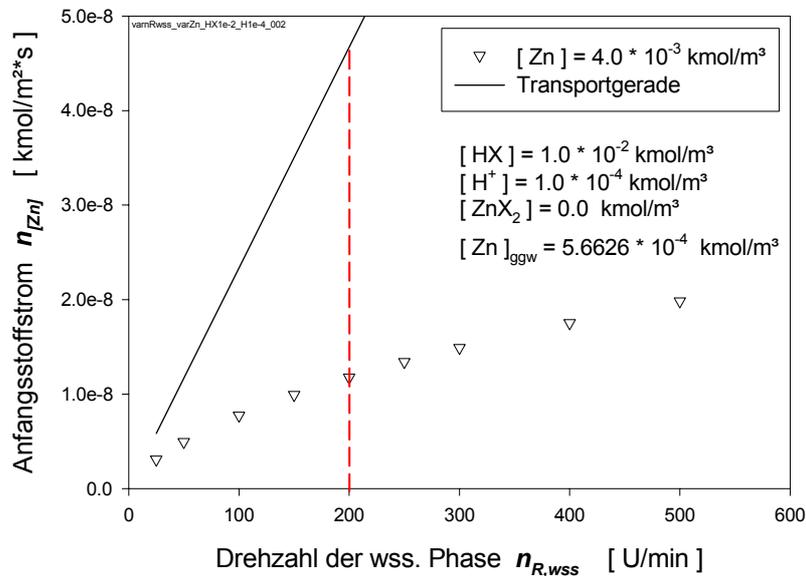


Abb. 52: Drehzahlabhängigkeit des Anfangsstoffstromes mit dazugehöriger Transportgerade

In solchen Situationen ist das Auftreten von Reaktionswiderständen erkennbar, wenn zum Vergleich der für vorgegebene Drehzahlabhängigkeit der Transportkoeffizienten stets zugängliche Grenzfall der Transportlimitierung herangezogen wird (Abb. 52). Das Beispiel zeigt, dass trotz der wenig ausgeprägten Drehzahlunabhängigkeit, erkennbar an den niedrigen Stoffströmen verglichen mit der Transportgeraden, offensichtlich ein starker Reaktionswiderstand vorliegt, für den sogar ein numerischer Zugang besteht, sofern davon ausgegangen wird, dass die Transportkoeffizienten der vier beteiligten Spezies von gleichem Betrag und bekannt sind.

In der Transportgleichung

$$\dot{n}_{zn} = \beta_{zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \quad \text{Gl. 33}$$

ist mit dem stets messbaren Stoffstrom \dot{n} mit bekannten Beträgen für β_{zn} und Bulkkonzentration Zn , die virtuelle Grenzflächenkonzentration $[Zn]^*$ zugänglich, sodass mit der aus den Transportgeraden zugänglichen Gleichgewichtskonzentrationen $[Zn]^*_{ggw}$ der Reaktionswiderstand $\Delta_R^*_{[Zn]}$ berechenbar ist.

11.2 Reaktionswiderstände und Equilibrierungszeiten

Aus der Definitionsgleichung des Reaktionswiderstandes ist eindeutig, dass z.B. bei gleichen Bulkkonzentrationen ein Anstieg von Δ_R^* eine Zunahme von c^* und damit eine Abnahme des Transportgradienten ($c - c^*$) bedeutet, und allein deswegen durch Reaktionswiderstände ein Anstieg der Equilibrierungszeiten t_E zu erwarten ist (Tabelle 9).

Tabelle 9: Abnahme des Transportgradienten mit Anstieg des Reaktionswiderstandes und der Einstellzeit $t_{E,50\%}$ (50% Gleichgewichtseinstellung) am Beispiel der Reextraktion gemäß Abb. 53

$[\text{ZnX}_2]$ [kmol/m ³]	$[\text{ZnX}_2] - [\text{ZnX}_2]^*$ [kmol/m ³]	$[\text{ZnX}_2]^*_{\text{ggw}}$ [kmol/m ³]	Δ_R^* [%]	$t_{E,50\%}$ [min]
$1.00 \cdot 10^{-8}$	$9.5524 \cdot 10^{-9}$	$1.2005 \cdot 10^{-14}$	4.48	157
$1.00 \cdot 10^{-7}$	$7.3479 \cdot 10^{-8}$	$1.2044 \cdot 10^{-11}$	26.51	209
$1.00 \cdot 10^{-6}$	$3.5984 \cdot 10^{-7}$	$1.2043 \cdot 10^{-8}$	63.58	508
$1.00 \cdot 10^{-5}$	$1.3114 \cdot 10^{-6}$	$3.7755 \cdot 10^{-6}$	78.93	1093

REEX : Gleichgewichtsstörung $\Delta_R^* = f([\text{ZnX}_2])$

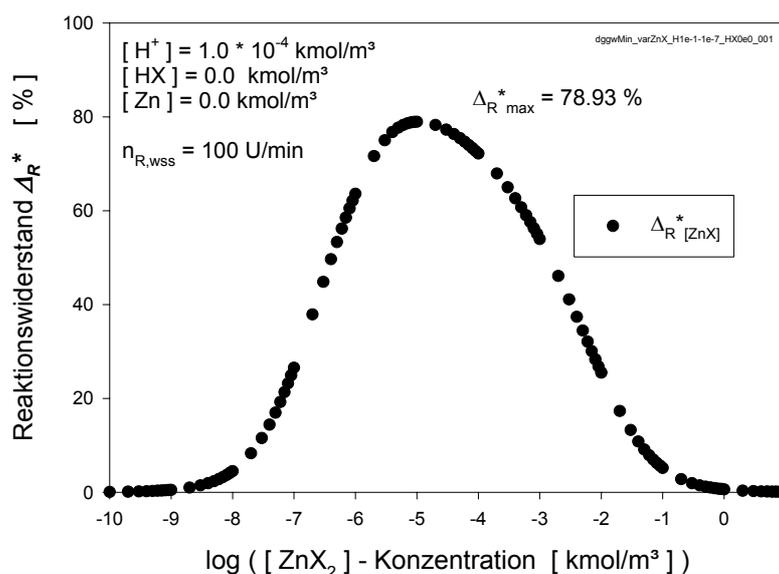


Abb. 53: Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionswiderstandes beispielhaft für Reextraktion

Die Ermittlung solcher Einstellzeiten (Tabelle 9) ist auf Basis der Modellgleichungen (Gl. 23 bzw. Gl. 32) möglich durch stufenweise Berechnung jeweils stationär behandelter aufeinanderfolgender kleiner Umsätze.

Entsprechend Gl. 34 lässt sich mit nach Gl. 32 berechnetem absoluten Stoffstrom \dot{n}_T , bekanntem Phasenvolumen (V_{wss}) und Austauschfläche (A) für ein hinreichendes kleines Zeitintervall ($dt = 1$ s) der Zinkstrom bestimmen.

$$\frac{d[Zn] \cdot V_{wss}}{dt \cdot A} = \dot{n}_T = \beta \cdot ([\overline{ZnX_2}] - [\overline{ZnX_2}]^*) \tag{Gl. 34}$$

Für das folgende Zeitintervall (Berechnungsschritt) ändern sich die Bulkkonzentrationen entsprechend der Massenbilanz.

Charakteristische Resultate für den so in Zeitstufen von 1 s berechneten zeitlichen Verlauf des Umsatzes dieser Reextraktion sind beispielhaft für 50%ige und 10%ige Equilibrierung unter Variation des Reaktionswiderstandes durch Vorgabe variabler Komplexkonzentrationen (Tabelle 9) in Abb. 54a + b gezeigt.

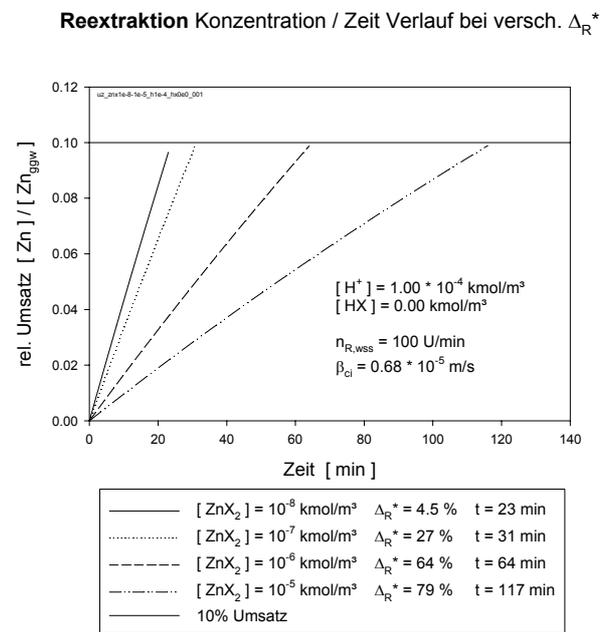
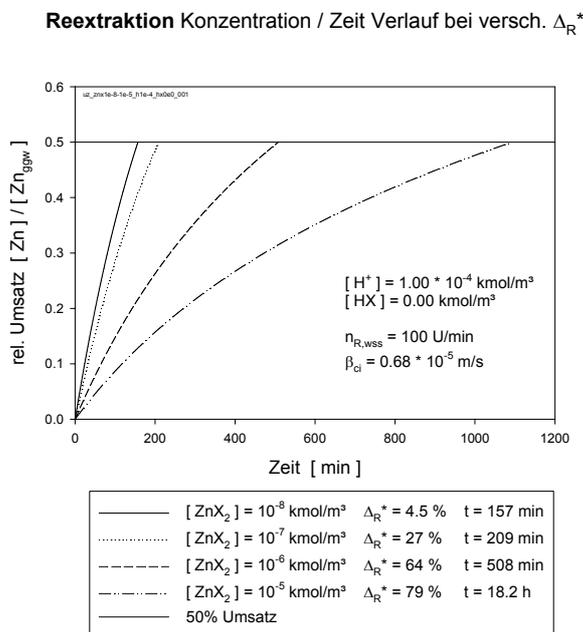


Abb. 54a: Anstieg der 50% Equilibrierungszeit mit zunehmendem Reaktionswiderstand

Abb. 54b: Verlauf der 10% Equilibrierungszeit mit zunehmendem Reaktionswiderstand

Wählt man als Kontrastprogramm Komplexkonzentrationen für einen transportlimitierten Umsatzablauf ($\Delta_R^* \leq 5\%$) gemäß Bedingungen in Abb. 53, so resultieren die Daten in Tabelle 10.

Tabelle 10: Nahezu konstante 50% Equilibrierungszeiten bei verschiedenen ZnX_2 -Konzentrationen und Reaktionswiderstand ($\Delta_R^* < 5\%$) und Bedingungen nach Abb. 53

$[ZnX_2]$ [kmol/m ³]	$[ZnX_{2,ggw}]$ [kmol/m ³]	$[Zn_{ggw}]$ [kmol/m ³]	$\Delta_R^* [ZnX]$ [%]	$t_{E,50\%}$ [min]
$1.00 \cdot 10^{-10}$	$1.2005 \cdot 10^{-20}$	$9.9999 \cdot 10^{-11}$	0.05 %	150
$5.00 \cdot 10^{-10}$	$1.5005 \cdot 10^{-18}$	$4.9999 \cdot 10^{-10}$	0.24 %	150
$1.00 \cdot 10^{-9}$	$1.2005 \cdot 10^{-17}$	$9.9999 \cdot 10^{-10}$	0.49 %	151
$5.00 \cdot 10^{-9}$	$1.5003 \cdot 10^{-15}$	$4.9999 \cdot 10^{-9}$	2.34 %	154

Die Auftragungen $[Zn] / [Zn]_{ggw} = f(t)$ in Abb. 55a + b für 90% und 50% Umsatz zeigen konzentrationsunabhängige Einstellzeiten.

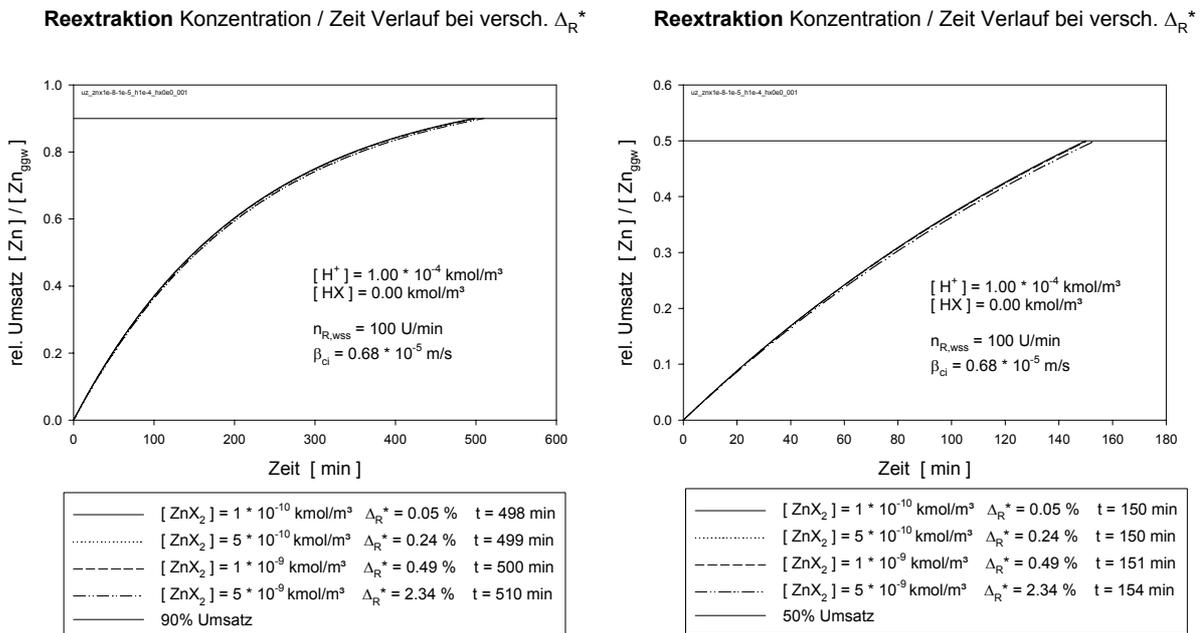


Abb. 55a: Konzentrationsunabhängige Equilibrierungszeit für 90%igen Umsatzgrad ($\Delta_R^* < 5\%$)

Abb. 55b: Konzentrationsunabhängige Equilibrierungszeit für 50%igen Umsatzgrad ($\Delta_R^* < 5\%$)

Über die Messung von Einstellzeiten bei Variation der Komplex- (Reextraktion) oder der Metallkonzentration (Extraktion) sind also ohne Kenntnisse der Kinetik

("neue Systeme") Konzentrationsbereiche zu identifizieren, die durch Grenzflächenwiderstand oder durch Transportlimitierung charakterisiert sind.

11.3 Zum Einfluss der Systemkonstanten auf den Reaktionswiderstand

11.3.1 Variation der Geschwindigkeitskonstante

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung von Ionen beziehen sich stets auf Reaktionen in homogener Phase (Wasser), sie werden bei bimolekularem Ablauf in der Dimension [l/mol·s] angegeben und liegen dem Betrag nach je nach Kation und Komplexbildner sehr unterschiedlich bis zu $k_{ho} = 10^9$ l/mol·s [Lit. 40] als Obergrenze einer chemisch limitierten Kinetik.

Um die in heterogener Skala auftretenden Konstanten einer Grenzflächenreaktion bewerten zu können, ist eine Umrechnung in eine homogene Skala erforderlich, die sich auf Basis der für das Dithizonssystem postulierten kinetischen Reaktionsgleichung mit der Einführung einer Grenzflächendicke h_j gemäß

$$\frac{d[\overline{MeX_2}] \cdot \overline{V}}{dt \cdot A \cdot h_j} = \frac{k}{h_j} \cdot K_{Diss} \cdot \frac{[Me^{2+}] \cdot [\overline{HX}]}{[H^+]} \quad \text{Gl. 35}$$

realisieren lässt [Lit. 52]. $A \cdot h_j$ entspricht dabei dem Volumen, in dem die Reaktion abläuft, k/h_j ist die auf homogene Skala bezogene Geschwindigkeitskonstante des limitierenden Schrittes.

Wählt man zur Abschätzung $h_j = 10 \text{ \AA}$ als eine plausible Größenordnung der Grenzflächendicke, so resultiert die auf homogene Skala bezogene Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung von Zink mit Dithizonanion X^- mit einem Betrag von $k/h_j = 2.37 \cdot 10^7$ l/mol·s, ein Betrag der größenordnungsmäßig mit homogen ablaufenden gemessenen Komplexbildungen von Zinkionen übereinstimmt [Lit. 53, 54].

Daran orientiert wurde der Variationsbereich ($0.1 \cdot \bar{k}_{norm} \leq \bar{k} \leq 10 \cdot \bar{k}_{norm}$) der Geschwindigkeitskonstanten gewählt um auf Basis von Gl. 23 deren Einfluss auf den konzentrationsabhängigen Verlauf der Reaktionswiderstände abschätzen zu

können. Um den Einfluss der Gleichgewichtslage auszuschalten wurde das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante gemäß $K_{ex} = \bar{k}/\bar{k}$ konstant gehalten.

Die Ergebnisse solcher Rechnungen sind beispielhaft für die Drehzahl 100 und 400 U/min aus der Abb. 56 und Abb. 57 ablesbar:

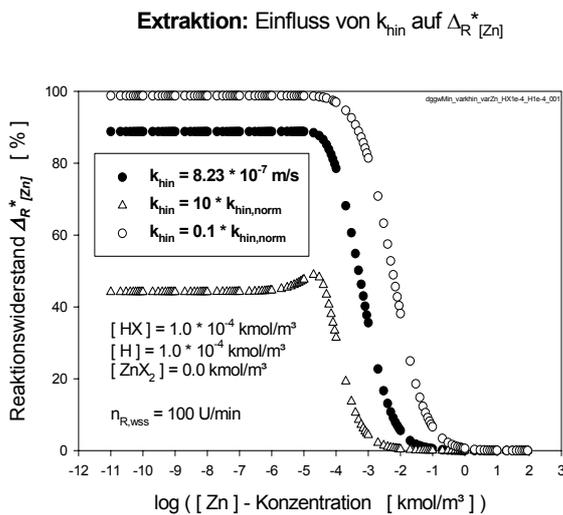


Abb. 56a: $\Delta_R^*_{[Zn]} = f(Zn)$ und $n_{R,wss} = 100$ U/min unter Variation der Geschwindigkeitskonstante

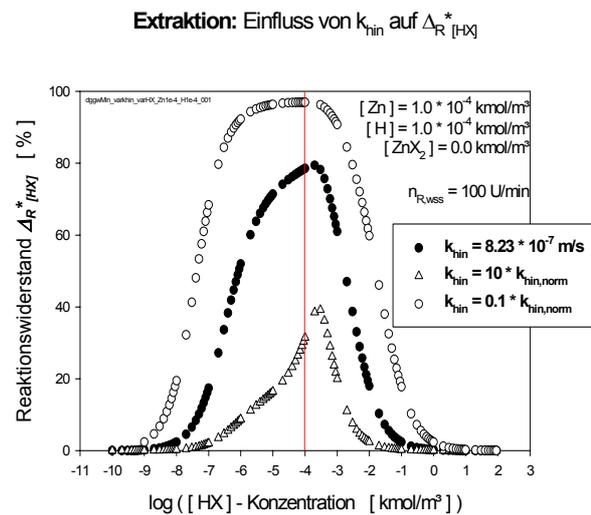


Abb. 56b: $\Delta_R^*_{[Zn]} = f(HX)$ und $n_{R,wss} = 100$ U/min unter Variation der Geschwindigkeitskonstante

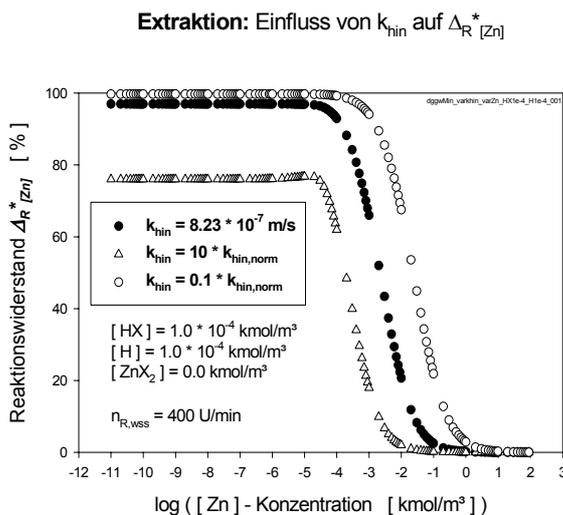


Abb. 57a: $\Delta_R^*_{[Zn]} = f(Zn)$ und $n_{R,wss} = 400$ U/min unter Variation der Geschwindigkeitskonstante

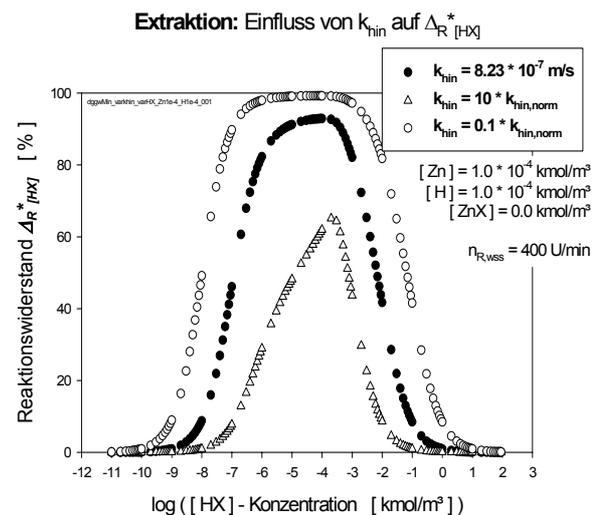


Abb. 57b: $\Delta_R^*_{[Zn]} = f(HX)$ und $n_{R,wss} = 400$ U/min unter Variation der Geschwindigkeitskonstante

Erwartungsgemäß steigen die Reaktionswiderstände, insbesondere im Anstiegsbereich, jeweils abgegriffen bei gleichen Konzentrationen, stark mit abnehmender Geschwindigkeitskonstante (z.B. Abb. 56a) an.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass sich Reaktionslimitierung fast bis zu den Maximalwerten der chemisch bestimmten Geschwindigkeitskonstante (homogene Skala) durch geeignete Wahl der Konzentrationen erfassen lässt.

11.3.2 Variation der Transportkoeffizienten

Liegt ein chemisches Extraktionssystem vor, dessen im Prinzip leicht zugängliche Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstante K_{ex} bekannt und dessen Grenzflächenkinetik gesucht ist, so müssen die Experimente ausgerichtet sein auf die Messung der Drehzahlabhängigkeit der Stoffströme mit dem Ziel Konzentrationsbedingungen zu finden, bei denen sich die Stoffströme als strömungsunabhängig, ausschließlich dirigiert durch die damit erfassbare Grenzflächenkinetik erweisen.

Will man sich dazu ein Bild verschaffen über den Einfluss variabler Transportkoeffizienten auf die Strömungsabhängigkeit der Stoffströme, so ist der einfachste, weil rechnerisch durchführbare Weg durch Zugrundelegung der Dithizonkinetik gegeben.

Der Verdeutlichung der Effekte wegen wurden die vier Transportkoeffizienten mit der Vorgabe $\beta = 0.1 * \beta_{i,norm}$ und $\beta = 10 * \beta_{i,norm}$ (entsprechend Gl. 19 mit Variation von const) jeweils einzeln variiert, um den individuellen Einfluss erfassen zu können.

Um der zu erwartenden Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionswiderstände Rechnung zu tragen wurden die Drehzahlabhängigkeiten der Stoffströme exemplarisch für $[H] = [HX] = const = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ bei Variation der Zinkkonzentration ($[Zn] = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$) zur Berechnung ausgewählt.

Die zur Beurteilung der "Koeffizienteneffekte" gewählte Vorgehensweise ist ausgerichtet auf die Berechnung der Strömungsabhängigkeit der Stoffströme als der Abhängigkeit, die auch an kinetisch nicht bekannten Systemen zur Erschließung der Kinetik experimentell ermittelt werden kann.

Der komplette Satz der beispielhaft berechneten Strömungsabhängigkeiten der Stoffströme ist im Anhang Kap. 18.6 platziert. Charakteristisch unterschiedliche

Abhängigkeiten sind kurz skizziert, durch den Einfluss der vorgegebenen Zinkkonzentration bestimmt:

Für $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ zeigt Abb. 58a, dass die Stoffströme bei den gewählten Konzentrationen unabhängig von der Variation des Zinkkoeffizienten und nahezu deckungsgleich sind mit dem berechneten Verlauf eines transportlimitierten Stoffstroms. Dieser Befund zeigt, dass der individuelle Zinktransport für den Stoffstrom unbedeutend ist.

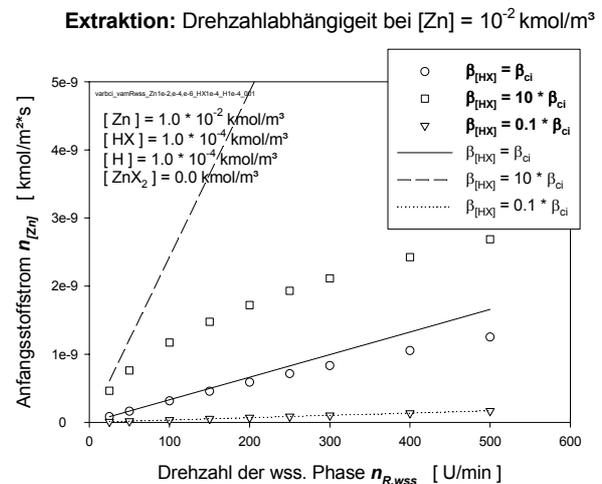
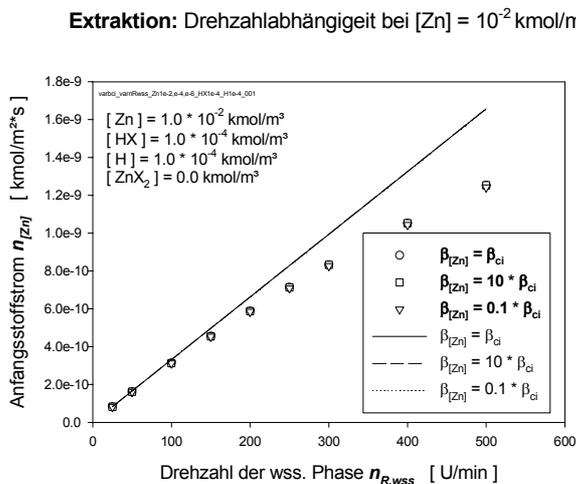


Abb. 58a: Variation von $\beta_{[Zn]}$ für $Zn = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$
Linien = Transportlimitierung

Abb. 58b: Variation von $\beta_{[HX]}$ für $Zn = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$
Linien = Transportlimitierung

Konsistent damit ist die resultierende Aufspaltung der kalkulierten Transportlimitierung für die Variation des Dithizonkoeffizienten (Abb. 58b) als die transportbestimmende Komponente (siehe auch Abb. 47a). Nur im Grenzfall $\beta_{HX} = 10 * \beta_{HX,norm}$ mit entsprechend schnellem Dithizontransport treten deutliche Reaktionswiderstände auf, ablesbar im Abfall der Stoffströme im Vergleich mit der zuständigen Transportgeraden.

Für den Beispielfall von $[Zn] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ (Abb. 59) resultiert für die β_{Zn} -Variation zwar ein deutlicher Abfall der Stoffströme gegenüber der Transportgeraden, der für hohe Strömungszustände eindeutig nennenswerte Reaktionswiderstände signalisiert, im Drehzahlfenster der Rührzelle ist jedoch bei den gewählten Konzentrationen die gewünschte Drehzahlunabhängigkeit (Plateaurate) nicht realisierbar.

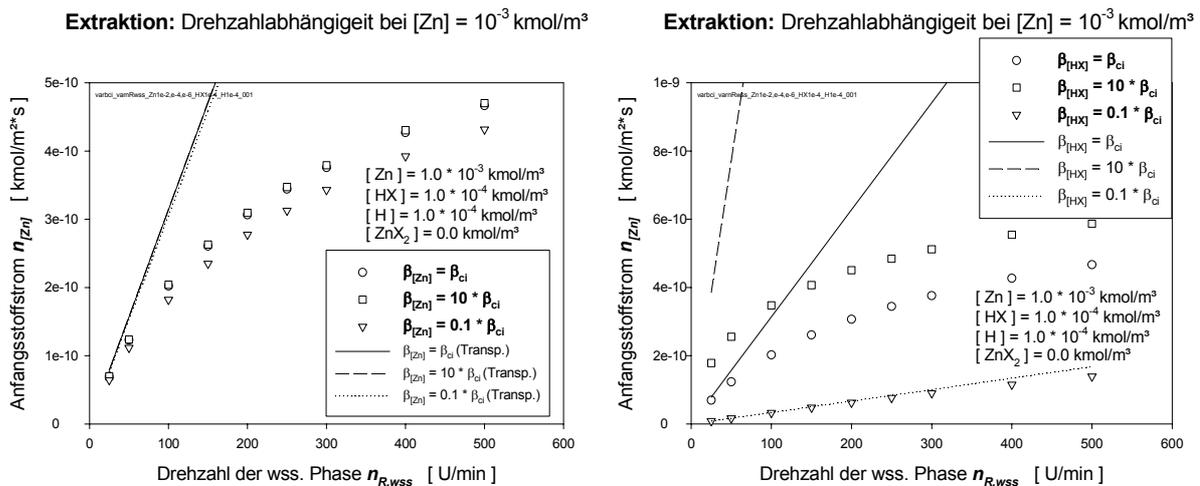


Abb. 59a: Variation von $\beta_{[Zn]}$ für $Zn = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 59b: Variation von $\beta_{[HX]}$ für $Zn = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

Im Falle der Variation des Dithizonkoeffizienten liegt der Stoffstrom insbesondere für $\beta_{HX} = 10 * \beta_{HX, norm}$ weit unterhalb der zuständigen Vergleichsgeraden mit einem drehzahlabhängigen Verlauf, der sich deutlich einer Plateaurate nähert.

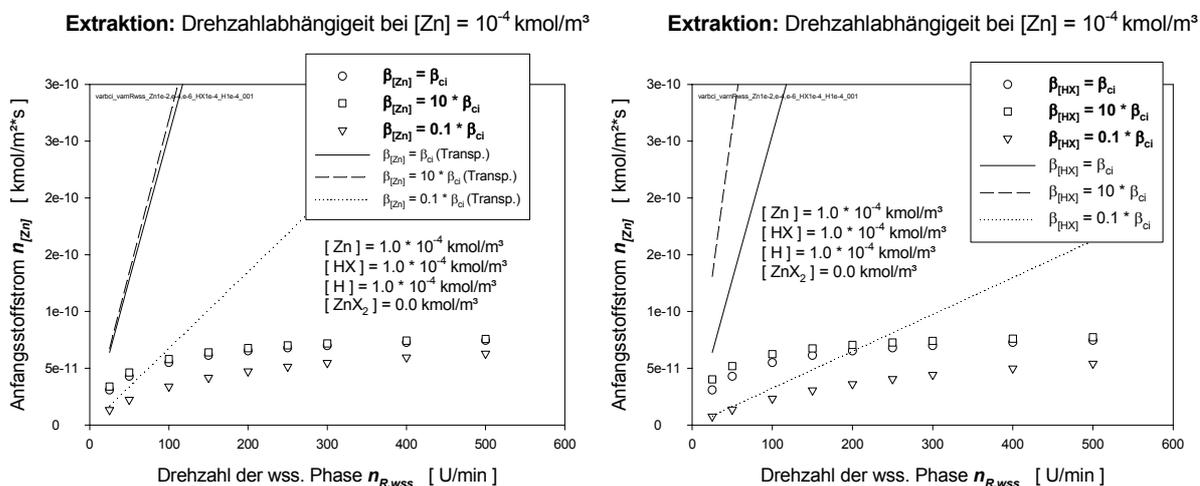


Abb. 60a: Variation von $\beta_{[Zn]}$ für $Zn = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 60b: Variation von $\beta_{[HX]}$ für $Zn = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

Für die Vorgabe von $[Zn] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ zeigen die Abb. 60a und Abb. 60b, dass sowohl hinsichtlich des Zink- wie auch des Dithizonkoeffizienten die bei Transportlimitierung zu erwartenden Aufspaltungen der Transportgeraden vollständig in den Hintergrund treten, verursacht durch hohe Reaktionswiderstände, die bei hinreichend hohen Transportkoeffizienten ($\beta_{Zn} = 10 * \beta_{Zn, norm}$ und $\beta_{HX} = 10 * \beta_{HX, norm}$)

zur Strömungsunabhängigkeit der Stoffströme führen. Die Auftragungen der relativen Stoffströme (Abb. 61a + b) zeigen deutlich ausgezeichnete Plateauraten für hohe Koeffizientenbeträge, nur für sehr langsamen Transport ($\beta = 0.1 \cdot \beta_{i,norm}$) wird der strömungsunabhängige Bereich im Fenster der Rührzellenströmung nicht erreicht.

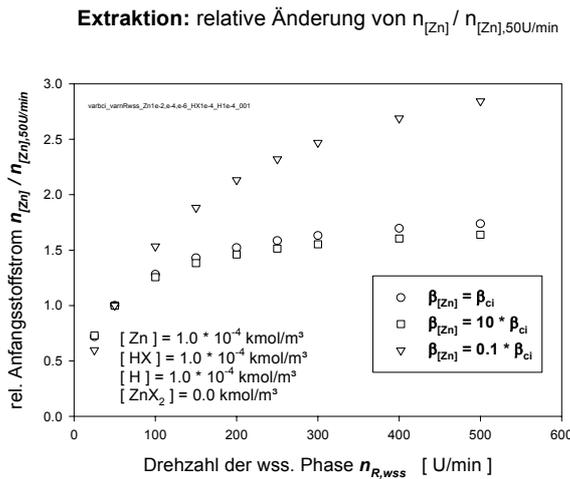


Abb. 61a: rel. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[Zn]}$

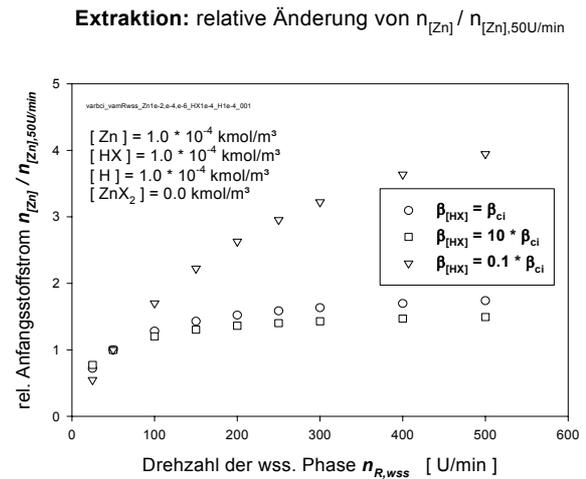


Abb. 61b: rel. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[HX]}$

Auch für die Zinkvorgabe von 10^{-6} kmol/m^3 sind die Reaktionswiderstände so hoch, dass abgesehen von den sehr niedrigen Transportkoeffizienten markante Drehzahlunabhängigkeiten, d.h. Erfassbarkeit der Grenzflächenkinetik möglich ist (Abb. 62).

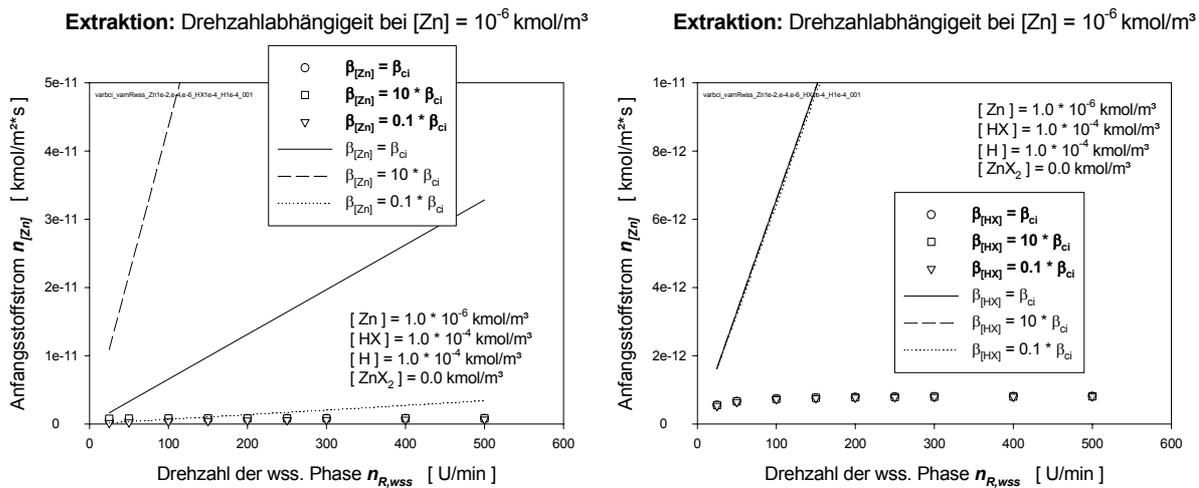


Abb. 62a: Variation von $\beta_{[Zn]}$ für $Zn = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ Abb. 62b: Variation von $\beta_{[HX]}$ für $Zn = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass für die vorgegebenen HX- und H-Konzentrationen ($[HX] = [H] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$) die Wahl niedriger Zinkkonzentrationen wesentlich ist für die Realisierung der reaktionsdirigierten Plateauraten und dass mit Annäherung an solche Zustände die Bedeutung der Beträge der Transportkoeffizienten weitestgehend in den Hintergrund tritt.

12 Modellanwendung am Beispiel der Reextraktion

Ausgehend davon, dass zur Richtung Reextraktion im Zink / Dithizon-System keine gemessenen kinetischen Daten vorliegen (Kap. 8), stellt sich die experimentelle Aufgabe, über Messungen der Einstellzeiten zu prüfen, ob die auch für die Reextraktion durch das Modell prognostizierten Bereiche der Reaktionslimitierung verifizierbar sind.

12.1 Experimentelle Bedingungen

Die Festlegung günstiger Konzentrationsbedingungen orientiert sich an den berechneten Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände für die Reextraktion (Abb. 63), wobei die Auswahl der einzusetzenden Konzentrationen darauf ausgerichtet sein muss, von hohen Reaktionswiderständen ausgehend innerhalb eines analytisch geeigneten Konzentrationsfensters eine große Variationsmöglichkeit des Reaktionswiderstandes zu realisieren.

Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\overline{[ZnX_2]})$ bei versch. $n_{R,wss}$

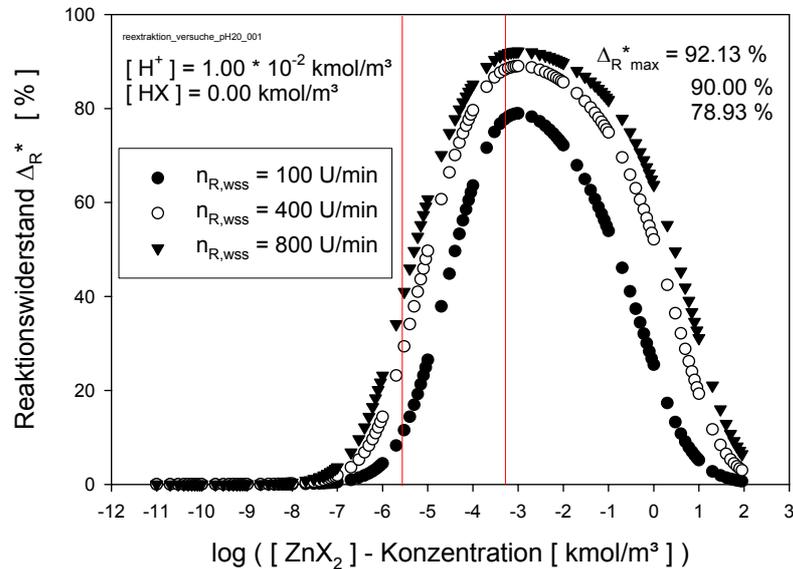


Abb. 63: Reaktionswiderstände im Übergang von Transport- zu Reaktionslimitierung im messbaren Konzentrationsfenster ($2.0 \cdot 10^{-6} < [ZnX_2] < 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$)

Eine hierfür günstige Konstellation zeigt die Auftragung in Abb. 63 mit den relevanten Daten in Tabelle 11, aus denen die maximale Δ_R^* -Variation ablesbar ist. Der Drehzahlbereich zwischen 100 und 400 U/min markiert dabei die für den üblichen Rührzellenbetrieb mit planarer Phasengrenze mögliche Strömungsvariation. Auch der Konzentrationsbereich ist begrenzt, nach unten durch Genauigkeitsansprüche an die eingesetzte kontinuierliche Extinktionsmethodik, nach oben durch die Nähe der Löslichkeitsgrenze des Zinkdithizonats in Toluol.

Tabelle 11: Daten zu Abb. 63; Änderung des Δ_R^* mit der Drehzahl bei ausgewählten $[\overline{ZnX_2}]$

$[\overline{ZnX_2}]$ [kmol/m ³]	Δ_R^* 100 U/min [%]	Δ_R^* 400 U/min [%]	Δ_R^* 800 U/min virtuell [%]
$5.0 \cdot 10^{-6}$	16.93	37.87	49.68
$5.0 \cdot 10^{-5}$	53.30	72.71	79.78
$5.0 \cdot 10^{-4}$	77.69	88.21	91.53

Der beachtliche, die Daten in Abb. 63 ergänzende Einfluss der Protonenkonzentration ist beispielhaft für die virtuelle Drehzahl $n_{R,wss} = 800$ U/min aus Abb. 64 ersichtlich, wobei die günstigste Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen fast "Geschmackssache" ist: bei pH 2.0 ist der maximale Reaktionswiderstand (Bereich 40% bis 92%) einbezogen, bei pH 1.0 ist stattdessen der durch das Konzentrationsfenster dirigierte Bereich des Reaktionswiderstands maximal (8% bis 82%).

Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$ bei versch. pH

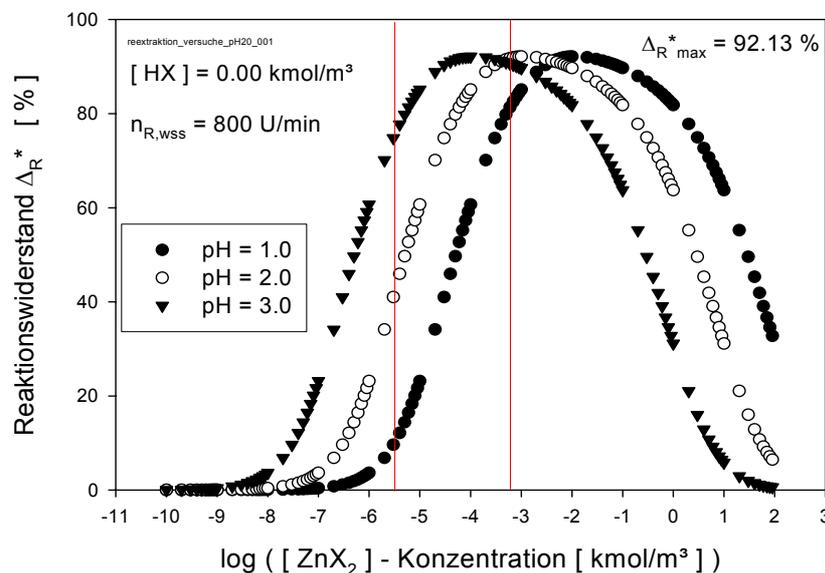


Abb. 64: Abhängigkeit des Reaktionswiderstands (Übergang von Transport- zu Reaktionslimitierung) bei der Reextraktion bei versch. Protonenkonzentration im messbaren Konzentrationsbereich $2.0 \cdot 10^{-6} < [\overline{\text{ZnX}_2}] < 5.0 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³

Der für die Durchführung der Reextraktionsexperimente jedoch entscheidende Aspekt tritt zutage aus den berechneten Umsatzzeiten für variable Reaktionswiderstände (Abb. 65): Die Einstellzeiten, berechnet für die Rührzelle mit planarer Phasengrenze, ändern sich für das gemäß Abb. 63 relevante Konzentrationsgebiet bis in den Bereich mehrerer Tage; ein Effekt, der wegen der Empfindlichkeit des Dithizonsystems insbesondere gegenüber Licht, Luftoxidation und Spurensidischer Kontaminationen keine Verlässlichkeit der Messung gewährleisten kann. Aus diesen Gründen musste für die übliche, bei uns bewährte Messtechnik

"Rührzelle" eine Modifikation angewandt werden, die insbesondere stark verkürzte Einstellzeiten zu realisieren gestattet.

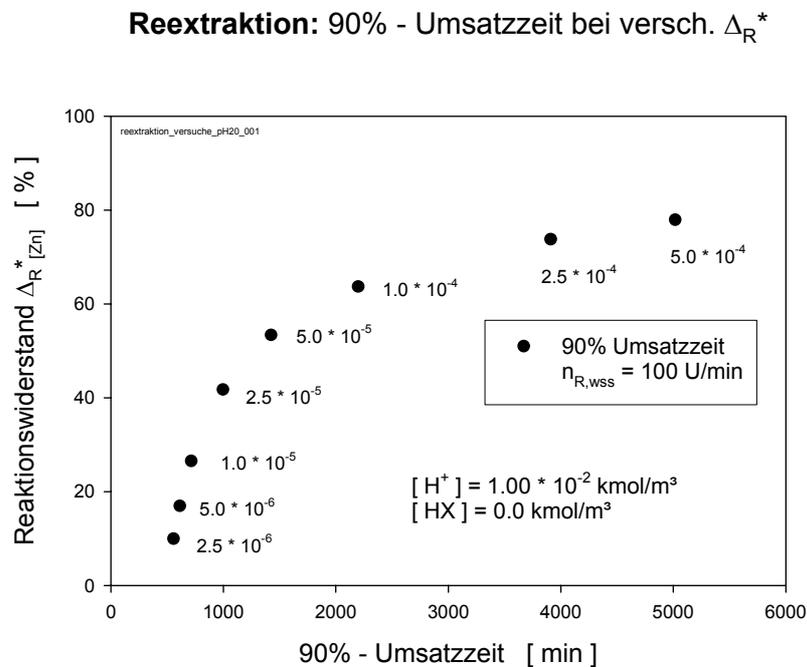


Abb. 65: Abhängigkeit der Einstellzeit für 90% Umsatz vom Reaktionswiderstand bei planarer Phasengrenze und verschiedenen ZnX_2 -Konzentrationen

Die Beschleunigung der über zeitliche Konzentrationsänderung verfolgbareren Stoffaustauschvorgänge kann im Prinzip sehr einfach herbeigeführt werden durch Vergrößerung der spezifischen Phasengrenze $F_S = A / V$. Dafür wurde der Zusammenhang von Einstellzeit und spezifischer Phasengrenze auf Basis der Modellrechnung ermittelt und zwar für den Fall einer niedrigen ($\Delta_R^* = 33.26\%$, Abb. 66a) und einer hohen Reaktionslimitierung ($\Delta_R^* = 91.82\%$, Abb. 66b).

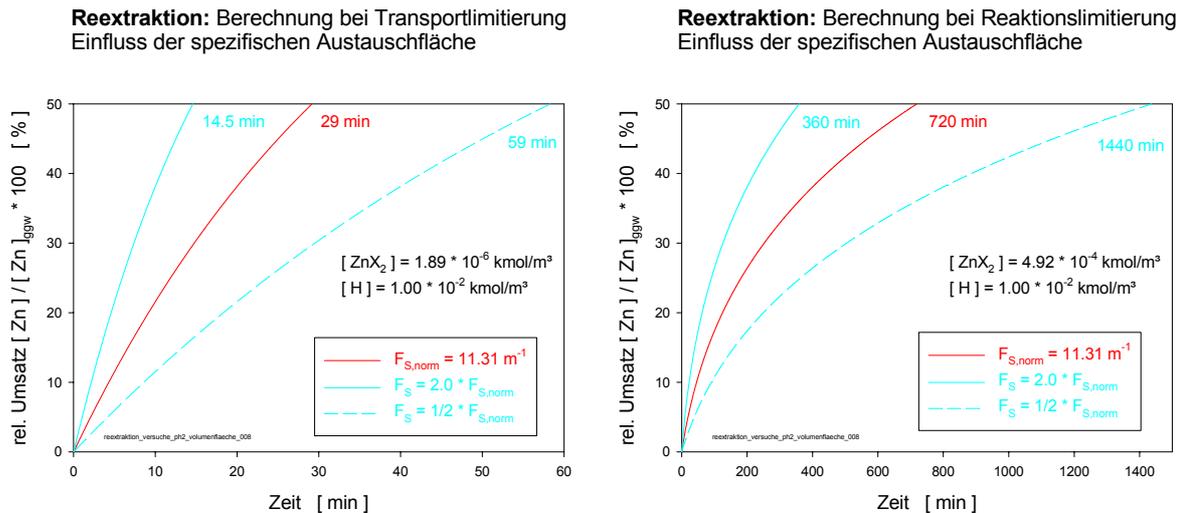


Abb. 66a: Änderung der spezifischen Austauschfläche F_S bei niedrigem $\Delta_R^*_{[Zn]} = 33.26\%$

Abb. 66b: Änderung der spezifischen Austauschfläche F_S bei hohem $\Delta_R^*_{[Zn]} = 91.82\%$

Die hierzu in Tabelle 12 für 50%ige Gleichgewichtseinstellung zusammengefasste Auswertung zeigt, dass unabhängig von der Limitierung stets Proportionalität besteht zwischen der Einstellzeit und dem Reziprokwert der spezifischen Phasengrenze, sodass der Zusammenhang von Konzentration und Einstellzeit auch in flüssig/flüssig-Dispersionen aussagekräftig sein kann, sofern sich hinsichtlich der spezifischen Fläche definierte Dispersionen einstellen lassen, mit dem Vorteil, kurze Einstellzeiten zugänglich zu machen.

Tabelle 12: Proportionaler Zusammenhang der 50%-Umsatzzeit mit der reziproken spezifischen Austauschfläche $1/F_S$ zu den Konzentrations-Zeit-Kurven in Abb. 66a und Abb. 66b ($F_{S, norm}$ entspricht Rührzelle mit planarer Phasengrenze)

$[ZnX_2]$ [kmol/m ³]	$\Delta_R^*_{[Zn]}$ [%]	$0.5 \cdot (1/F_{S, norm})$ [min]	$(1/F_{S, norm})$ [min]	$2.0 \cdot (1/F_{S, norm})$ [min]
$1.89 \cdot 10^{-6}$	33.26	14.5	29	59
$4.92 \cdot 10^{-4}$	91.82	360	720	1440

12.2 Stoffaustauschmessung in Dispersion (Emulsion)

Beschränkt wurde der naheliegende Weg einer Rührzellendispersion, die sich bei unserer angewandten Standardzelle ($V_{wss} = V_{org} = 400 \text{ cm}^3$) bei $n_{R, wss} = n_{R, org} = 600 \text{ U/min}$ insofern als optimal erweist, als beim Stopp der Rührer fast sofort die

für eine Probennahme erforderliche Klärung der organischen Phase eintritt und etwa maximal 5 Sekunden nach Wiederinbetriebnahme der Rührvorrichtung die Redispergierung abgeschlossen erscheint. Aus dieser nur qualitativen Beobachtung besteht der Eindruck, abgestützt durch die glatten Verläufe der zeitlichen Konzentrationsänderungen (Abb. 67), dass die Tropfengrößen, abgeschätzt etwa im Durchmesserbereich von 2 mm, über den Umsatzverlauf und trotz Unterbrechung wegen Probennahme konstant bleiben. Für die Tropfengrößen scheint nach Beobachtung auch die Variation der Konzentration ohne Einfluss zu sein, insofern plausibel, als im Modellsystem Grenzflächenaktivitäten der Komponenten auszuschließen sind.

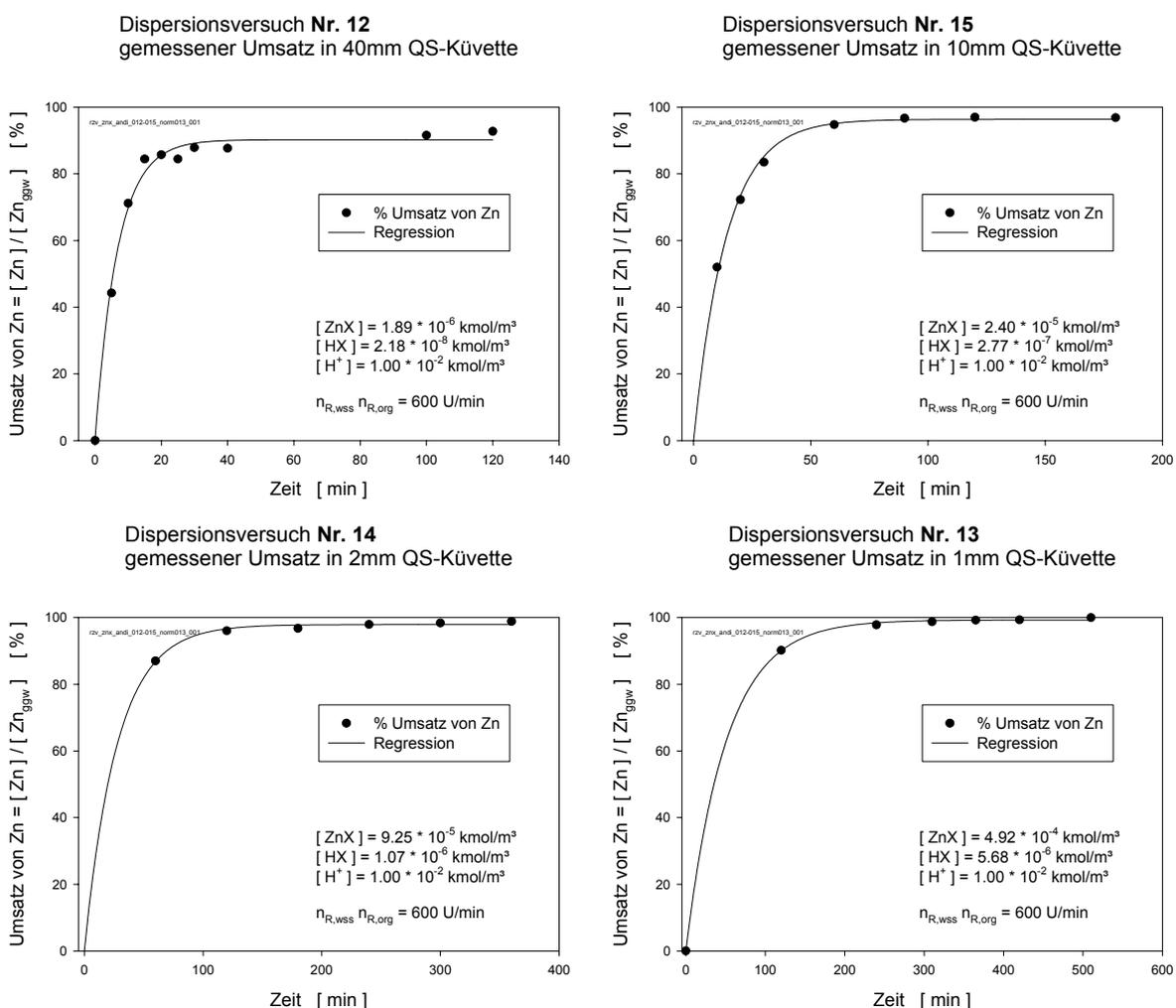


Abb. 67: Gemessene Umsatz- / Zeit-Kurven aus der Versuchsreihe Dispersion in der Apparatur Rührzelle mit Regressionskurven zur Bestimmung der %-Umsatzzeiten

Phänomenologisch erwähnenswert ist schließlich auch das bei den gewählten Bedingungen (Drehzahl $n_{R,wss} = n_{R,org} = 600 \text{ U/min}$) stets gegebene in Abb. 68 schematisch gezeigte Auftreten zweier Emulsionen: eine "Toluol in Wasser" - und eine "Wasser in Toluol" - Dispergierung, getrennt durch eine sehr wellige, aber trotzdem eindeutig erkennbare Phasengrenze Wasser / Toluol, die in etwa in der Höhe der bei niedrigen Drehzahlen auftretenden planaren Phasengrenze positioniert ist. Dieser Befund deutet darauf, dass die beiden Volumina der dispergierten Phasen ("Wasser in Toluol" und "Toluol in Wasser") etwa von gleichem Betrag, durch eine Probennahme sehr grob ermittelt, für jede Phase bei etwa 5 Vol% liegen.

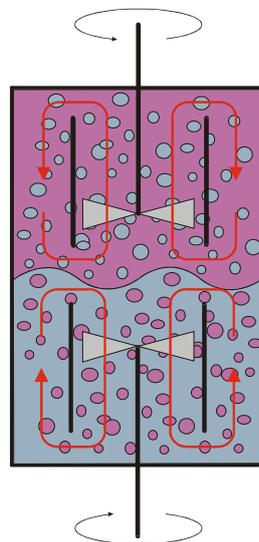


Abb. 68: Schema der Emulsionsbildung bei den Dispersionsversuchen

- oben: Wasser in Toluol dispergiert
- unten: Toluol in Wasser dispergiert

Unter der Annahme von kugelförmigen Tropfen mit dem Durchmesser d resultiert mit der Oberfläche des Einzeltropfen nach

$$A_T = \pi \cdot d^2 \quad \text{Gl. 36}$$

und dem Volumen des Tropfens

$$V_T = \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \quad \text{Gl. 37}$$

mit dem Dispersionsgrad

$$D_{Disp} = V_{wss,dispers} / V_{org} \quad \text{Gl. 38}$$

($V_{wss,dispers}$ = Volumen der wässrigen Phase im Phasenvolumen der organischen Phase V_{org}) für die gesamte Austauschfläche die Gleichung

$$A_{dispers} = \frac{2 \cdot D_{Disp} \cdot V_{org}}{V_T} \cdot A_T = \frac{12 \cdot D_{Disp} \cdot V_{org}}{d} \quad \text{Gl. 39}$$

(Faktor 2, da Dispersion in organischer und wässriger Phase vorliegt). Somit gilt für die auf die organische Phase bezogene gesamte spezifische Austauschfläche $F_{S,dispers}$

$$F_{S,dispers} = \frac{A_{dispers}}{V_{org}} = \frac{12 \cdot D_{Disp}}{d} \quad [m^{-1}] \quad \text{Gl. 40}$$

In Tabelle 13 ist der Vergrößerungsfaktor der spezifischen Austauschfläche von planarer Phasengrenze zu Dispersion als das Verhältnis $F_{S,dispers} / F_{S,planar}$ für verschiedene Tropfengrößen und Dispersionsgrade D_{Disp} angegeben. Man sieht, dass selbst kleine Dispersionsgrade die Austauschfläche erheblich vergrößern.

Tabelle 13: Vergrößerungsfaktor $F_{S,dispers} / F_{S,planar}$ der spezifischen Austauschfläche bei verschiedenen Dispersionsgraden und Einzeltropfendurchmesser der Dispersion

	d = 2.0 mm	d = 1.5 mm	d = 1.0 mm
$D_{Disp} = 5.0 \%$	26	36	52
$D_{Disp} = 10.0 \%$	52	70	106

12.3 Vergleich von Experiment und Berechnung

Für die Auswertung der Rührzellendispersionen sind die Messungen aus Abb. 67 herangezogen und in Abb. 69a bis zur 50%igen Gleichgewichtseinstellung aufgetragen. Als wesentliches Resultat ist die ausgeprägte Zunahme der Einstellzeiten mit dem Anstieg der solventseitig vorgelegten Komplexkonzentration festzustellen, entsprechend dem aus der Modellrechnung (Abb. 64) resultierenden

Anstieg der Reaktionswiderstände im Konzentrationsbereich zwischen $1.89 \cdot 10^{-6}$ und $4.92 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³ für $[\overline{\text{ZnX}_2}]$ (Abb. 69):

Tabelle 14: Übersicht der Versuchsmatrix der Dispersionsversuche entsprechend Abb. 67

$[\text{ZnX}_2]$ [kmol/m ³]	$[\text{HX}]$ [kmol/m ³]	$t_{50\%}$ [min]	$\Delta_R^* [\text{ZnX}]$ [%]	Nr.
$1.89 \cdot 10^{-6}$	$2.18 \cdot 10^{-8}$	5.5	34.14	12
$2.40 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-7}$	10	72.93	15
$9.25 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-6}$	20	85.33	14
$4.92 \cdot 10^{-4}$	$5.68 \cdot 10^{-6}$	34	91.84	13

Reextraktion: Dispersionsversuche Nr. 12-15
Vergleich der gemessenen Umsatz / Zeit

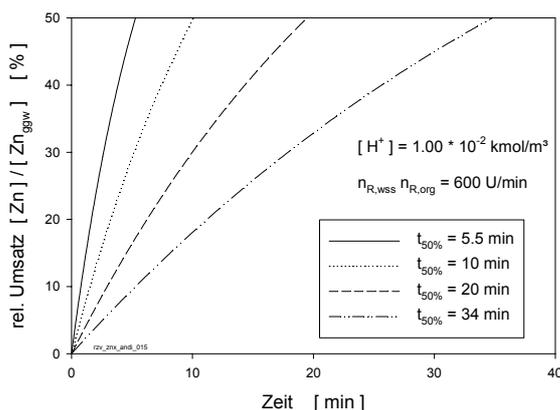


Abb. 69a: 50%-Umsatz-Zeit-Kurven **Messung**

Reextraktion: Berechnung der Versuche Nr. 12-15
bei 800 U/min und planarer Phasengrenze

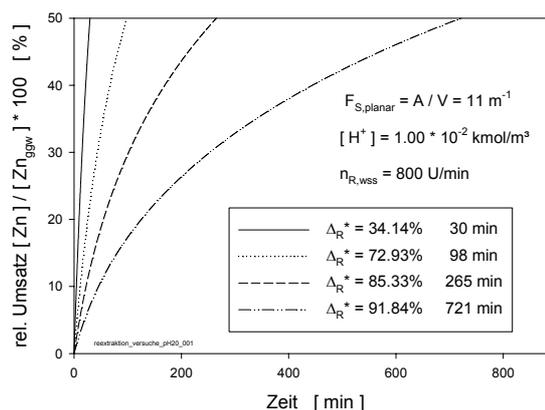


Abb. 69b: 50%-Umsatz-Zeit-Kurven **Berechnung**

Für einen quantitativen Vergleich der gemessenen Umsatz-Zeit-Verläufe der Dispersion mit den Resultaten der auf planare Phasengrenze einer Rührzellenströmung bezogenen Modellrechnung wurde eine solche unter Zugrundelegung vergleichsgerechter Parameter durchgeführt. Für den Transportkoeffizient wird dabei der Betrag β_{800} (800 U/min) verwendet, entsprechend dem experimentellen Befund, dass der Koeffizient für den Stoffaustausch dispergierter Tropfen sich als doppelt so hoch ergibt [Lit. 26] wie der der maximal realisierbaren Rührzellenströmung ($n_{R,wss,max} = 400$ U/min).

Zum Vergleich der für verschiedene Konzentrationen experimentell ermittelten Einstellzeiten (Abb. 69a) sind diese den für planare Phasengrenze und gleiche Konzentrationen berechneten Umsatzverläufen in Abb. 69b gegenübergestellt. In beiden Fällen sind Auffächerungen der zeitlichen Verläufe zu konstatieren, jedoch gekennzeichnet durch stark unterschiedliche Zeitachsen, die durch die stark verschiedenen spezifischen Phasengrenzflächen, $F_S = 300 \text{ m}^{-1}$ für die Dispersion und $F_S = 11 \text{ m}^{-1}$ für die planare Phasengrenze, bestimmt oder mitbestimmt sind. Dieser Aspekt lässt sich quantifizieren, weil über die Modellrechnung gezeigt ist, dass die Einstellzeiten für vorgegebene Konzentrationen proportional mit der reziproken spezifischen Fläche ansteigen (Tabelle 12).

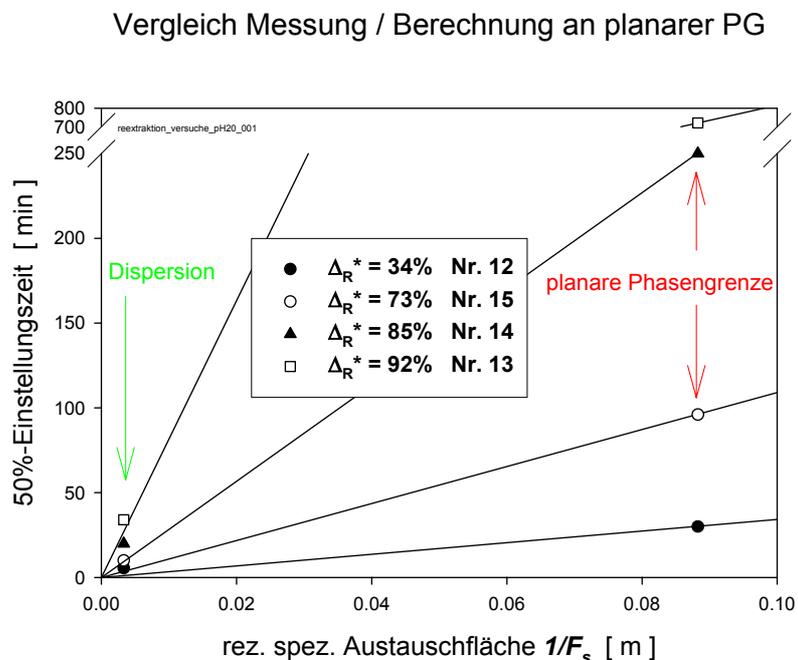


Abb. 70: Vergleich der gemessenen und berechneten 50%-Einstellzeiten der Versuchsmatrix

Die entsprechenden Auftragungen in Abb. 70 zeigen, dass die Aufspaltung der Einstellzeiten für die vier unterschiedlichen Reaktionswiderstände in guter Näherung der entspricht, die für planare Phasengrenze berechnet wurde, d.h. die verschiedenen Zeitachsen in Abb. 69a + b sind ausschließlich durch die Unterschiede der spezifischen Flächen verursacht.

Für die mit abnehmendem Grenzflächenwiderstand zunehmenden Abweichungen der für die Dispersion gemessenen Einstellzeiten (Abb. 70) sind verschiedene Aspekte in Erwägung zu ziehen:

- Die Messkurven zur Bestimmung der Einstellzeiten (Abb. 67) sind zum Teil schwach belegt, sodass Fehler in der Bestimmung der Einstellzeiten nicht auszuschließen sind. Solche Ungenauigkeiten sind insbesondere bei kurzen Einstellzeiten, also niedrigem Reaktionswiderstand, zu erwarten.
- Bei der analytischen Konzentrationsbestimmung von $[\text{ZnX}_2]$ zwischen $4.9 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ (hoher Reaktionswiderstand) und $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ (niedriger Reaktionswiderstand) sind mit abnehmender Konzentration zunehmende Messungenauigkeiten zu erwarten, die dem Trend in der Abweichung in Abb. 67a entsprechen.
- Ein weiterer Trend könnte auch durch den Gang der Limitierung verursacht sein, insofern als die Bedeutung der Beträge der Transportkoeffizienten ($\Delta_R^* = 94\%$, kein Einfluss) mit Abnahme des Reaktionswiderstandes zunehmen ($\Delta_R^* = 34\%$, starker Einfluss). Dieser Gesichtspunkt betrifft die Einstellzeiten an planarer Phasengrenze, für die in der Rechnung Transportkoeffizienten für die Drehzahl 800 U/min vorgegeben sind (Abb. 9b). Fehler in der Abschätzung dieser virtuellen Drehzahl führen zu Änderungen der Transportkoeffizienten, die wiederum mit abnehmenden Reaktionswiderständen zunehmend gewichtig die berechneten Einstellzeiten für planare Phasengrenze (Abb. 70) verschieben könnten.

Abschließend lässt sich sagen, dass die in sich kohärenten Befunde über den Zusammenhang von Reaktionswiderstand und Einstellzeit den Schluss zulassen, dass die für die Reextraktion bisher nur über die Modellrechnung bestimmte Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionswiderstände als durch die Dispersionsmessungen verifiziert aufzufassen ist.

Das wesentliche Resultat ist darin zu sehen, dass die aus dem Vergleich der Einstellzeiten begründbaren hohen Reaktionswiderstände erstmals für eine Reextraktion eine Limitierung durch Grenzflächenreaktion belegen.

13 Kinetische Analyse zur Europiumextraktion mit D2EHPA

13.1 Aufgabenstellung

Zur Extraktion von Europium (Eu^{3+}) mit dem solventseitig angebotenen Komplexbildner D2EHPA (Bis-(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure) in iso-Dodekan liegen aus dem eigenen Arbeitskreis Messungen zur Konzentrationsabhängigkeit der Stoffübertragung vor [Lit. 55, 56], die in der Rührzelle punkto Strömungsabhängigkeit durchgeführt, sich deswegen dazu eignen hinsichtlich Stoffaustauschkinetik analysiert zu werden.

In der unterlegten Annahme, dass die den Stoffaustausch steuernde Europiumkomplexierung auf den Ort der Phasengrenze lokalisiert stattfindet, wird die Anwendung der Kopplung von Transport und Grenzflächenreaktion zur Auswertung der Messwerte hinsichtlich Limitierung sowie mit dem Ziel vorgenommen, über die Stoffaustauschkinetik die Konzentrationsbereiche zu identifizieren, in denen Grenzflächenwiderstände auftreten, die Aussagen zur Grenzflächenreaktion gestatten.

Abgesehen von chemischen Aspekten liegt ein spezielles Interesse am D2EHPA-System insofern vor, als der Phosphorsäureester ähnlich zu zahlreichen anderen Extraktionsmitteln, aber anders als Dithizon, durch ausgeprägte Grenzflächenaktivität gekennzeichnet ist, sodass sich ähnlich zu [Lit. 57] die Frage stellt, wie sich eine der Grenzflächenreaktion vorgelagerte Adsorption in der Kinetik auswirkt.

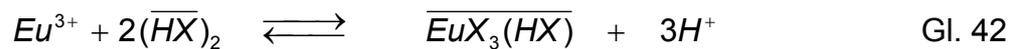
13.2 Ergebnisse

13.2.1 Gleichgewichtslage und Stöchiometrie

Vorliegende systematische Messungen der Europiumverteilung $D = \overline{[Eu]}/[Eu]_w$ [Lit. 56] bei Variation der D2EHPA- und der Protonenkonzentration als Parameter führen unter Vorgabe einer HX-Dimerisation ($HX = D2EHPA$) in der Solventphase zum Extraktionsgleichgewicht (Gl. 41)

$$K_{ggw} = \frac{\overline{[EuX_3(HX)]}_{ggw} \cdot [H]_{ggw}^3}{[Eu]_{ggw} \cdot [(HX)_2]_{ggw}^2} \quad \text{Gl. 41}$$

($K_{ggw} = 15$), aus dem sich die Stöchiometrie der mit dem Stoffaustausch ablaufenden Reaktion



ableitet.

13.2.2 Strömungsabhängigkeit der Stoffströme

An den in der Rührzelle gemessenen Drehzahlabhängigkeiten der Stoffströme

$$\dot{n}_{Eu} = \frac{d[\overline{EuX_3(HX)}] \cdot \overline{V}}{dt \cdot A} \quad \text{Gl. 43}$$

erkenntlich existieren zwei charakteristische Grenzfälle, die offensichtlich durch die vorgegebene D2EHPA-Konzentration bestimmt, nachfolgend besprochen sind.

13.2.2.1 Grenzfall $[(HX)_2] \geq 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

Relevant sind die Abb. 71a - d, die sich auf variable HX-Konzentrationen beziehen, wobei in Abb. 71a - c die Eu- und H-Konzentration konstant gehalten ist, während in Abb. 71d die Eu-Konzentration eine Größenordnung höher und die H-Konzentration eine Größenordnung niedriger gewählt ist.

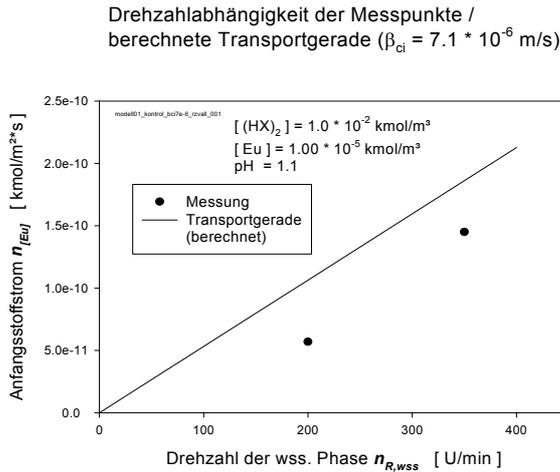


Abb. 71a: Drehzahlabhängigkeit pH = 1.1 und $[(HX)_2] = 1.0 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³

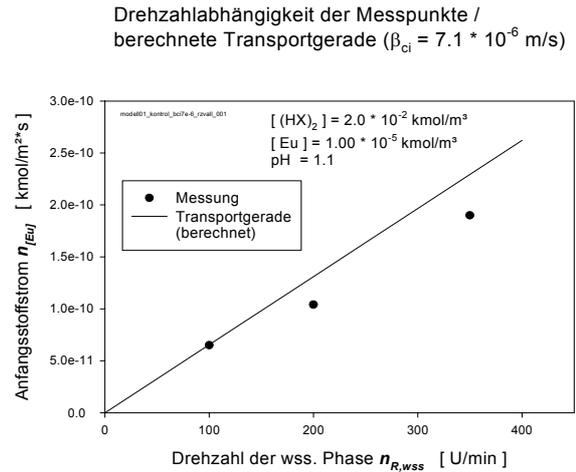


Abb. 71b: Drehzahlabhängigkeit pH = 1.1 und $[(HX)_2] = 2.0 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³

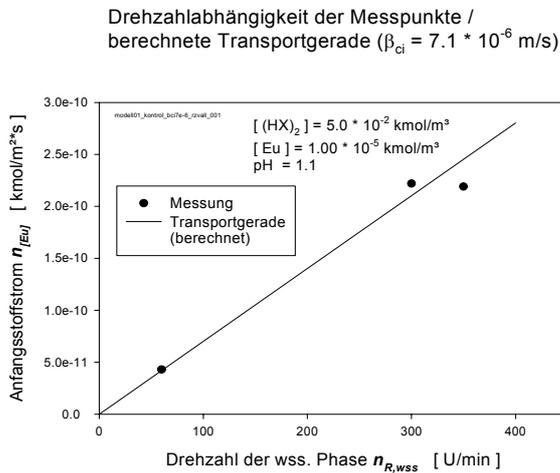


Abb. 71c: Drehzahlabhängigkeit pH = 1.1 und $[(HX)_2] = 5.0 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³

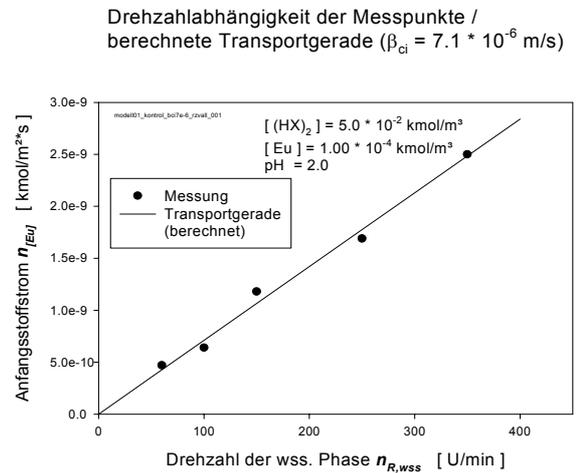


Abb. 71d: Drehzahlabhängigkeit pH = 2.0 und $[(HX)_2] = 5.0 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³

An der durchgängig auftretenden Proportionalität von Stoffstrom und Drehzahl ist eindeutig darauf zu schließen, dass der betrachtete Bereich hoher HX-Konzentrationen durch Transportlimitierung gekennzeichnet ist, entsprechend eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze. Mit der Annahme, dass die Transportkoeffizienten der beteiligten vier Komponenten bei gegebener Strömung von gleichem Betrag sind, lassen sich die mit der Gleichgewichtsbedingung (Gl. 42) und der stöchiometrischen Kopplung (Gl. 41) für die jeweils vorgegebenen Bulkkonzentrationen auftretenden vier Grenzflächenkonzentrationen c_{ggw}^* berechnen.

Tabelle 15: Bulk- und Gleichgewichtskonzentrationen der jeweiligen Komponenten für Bedingungen in Abb. 71d

Komponente	c_i -Bulk [kmol/m ³]	c_i -GGW [kmol/m ³]
Eu	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$2.94 \cdot 10^{-9}$
(HX) ₂	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$4.98 \cdot 10^{-2}$
EuX ₃ (HX)	0.0	$1.0 \cdot 10^{-4}$
H	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.03 \cdot 10^{-2}$

Für den Beispielfall in Abb. 71d zeigt der Vergleich der Bulk- mit der zugehörigen Grenzflächenkonzentration (Tabelle 15) die Situation eines einseitigen Widerstands ($[Eu]^* \ll [Eu]$), sodass mit $\dot{n} = \beta \cdot [Eu]$ aus dem gemessenen Stoffstrom der individuelle Transportkoeffizient β_{Eu} und dessen Drehzahlabhängigkeit gemäß Gl. 19 zugänglich ist. Für die Standarddrehzahl 100 U/min resultiert mit $\beta_{Eu} = 7.1 \cdot 10^{-6}$ m/s ein Zahlenwert, der für gleiche Drehzahl sich nahe dem für Dithizon gemessenen ($\beta_{HX} = 6.8 \cdot 10^{-6}$ m/s) liegt. Dieser Befund ist eine Stütze für die durchgehend getroffene Annahme gleicher Zahlenwerte der Koeffizienten bei gleicher Drehzahl.

In den Abb. 71a - d sind die mit diesen Zahlenwerten der Transportkoeffizienten berechneten Drehzahlabhängigkeiten der Stoffströme gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Messwerte mit den unter Zugrundelegung der Transportkoeffizienten berechneten Transportgeraden ist bis auf Abb. 71a sehr zufriedenstellend.

Festgehalten ist daher, dass der Europiumtransfer bei hoher HX-Konzentration stets transportlimitiert ist, sodass sich aus den vorliegenden Experimenten keine Aussagen zu einem Reaktionswiderstand treffen lassen.

13.2.2.2 Grenzfall $[(HX)_2] \leq 10^{-4}$ kmol/m³

Verglichen mit den bei hohen HX-Konzentrationen stets der Drehzahl proportionalen Stoffströmen zeigen die Messungen bei ca. hundertfach niedriger D2EHPA-Konzentration ein deutlich differenziertes Verhalten in der Strömungsabhängigkeit der Stoffströme.

In den Abb. 72a - d sind Beispiele für die Drehzahlabhängigkeit der Stoffströme aufgetragen, die in der Abflachung des Stoffstromanstieges mit der Drehzahl ein Verhalten zeigen, das für das Auftreten von Reaktionswiderständen charakteristisch ist.

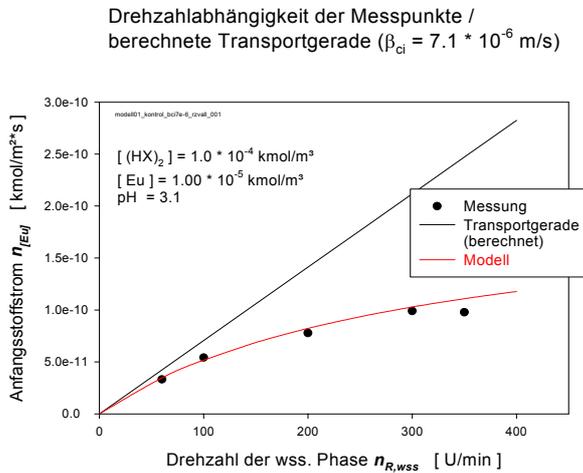


Abb. 72a: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.1 und $[(HX)_2] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³

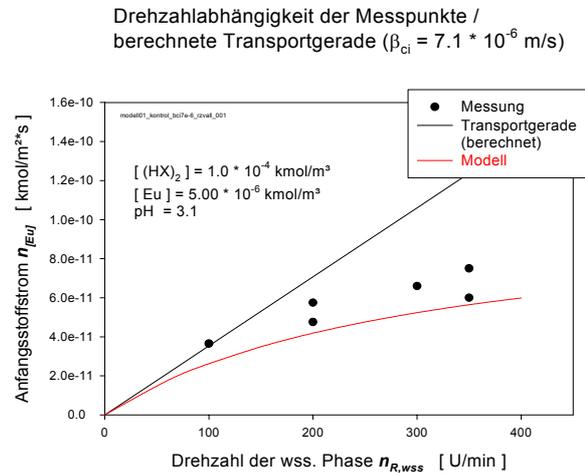


Abb. 72b: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.1 und $[(HX)_2] = 1.0 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³

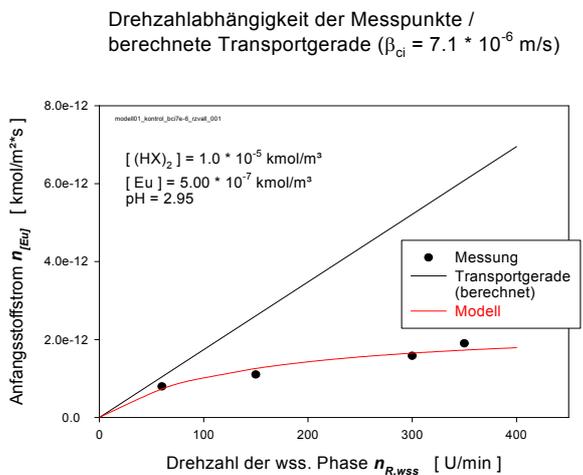


Abb. 72c: Drehzahlabhängigkeit pH = 2.95 und $[(HX)_2] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³

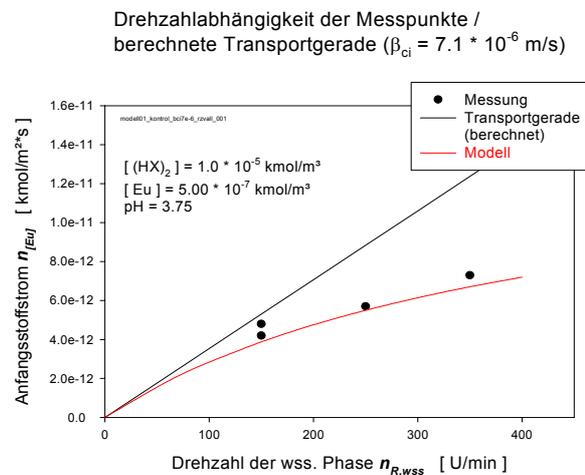


Abb. 72d: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.75 und $[(HX)_2] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³

Zusätzlich zu den Messpunkten aufgetragen sind in den Abbildungen die für die jeweilige Konzentration berechneten Vergleichsgeraden für den Fall einer Transportlimitierung mit entsprechender Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze sowie die Ergebnisse der berechneten Modellierung in roter Farbe.

13.3 Kinetik der Grenzflächenreaktion

Potentiell aussagekräftige Auswertungen beschränken sich auf den Bereich niedriger HX-Konzentrationen, bei denen eine hinreichend deutliche parabolische Drehzahlabhängigkeit der Stoffströme (virtuelle Plateaurate) zu erkennen ist, mit einer Ausrichtung auf die Erfassung der Reaktionsordnungen der Reaktionspartner.

Die dafür gewählte Vorgehensweise zielt stets darauf, die aus der Lage der Messpunkte bei $n_{R,wss} = 300$ U/min vorliegenden Stoffströme für die Auswertung hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeiten der Ordnung heranzuziehen.

13.3.1 Reaktionsordnung Europium

Dafür liegen Variationen der Eu-Konzentration zwischen 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-7}$ kmol/m³ vor für $[(HX)_2] = 1 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³ und pH = 3.1 (Abb. 73a - d). Die aus diesen Auftragungen abgegriffenen Stoffströme für $n_{R,wss} = 300$ U/min sind in Tabelle 16 und in Abb. 74 zusammengefasst.

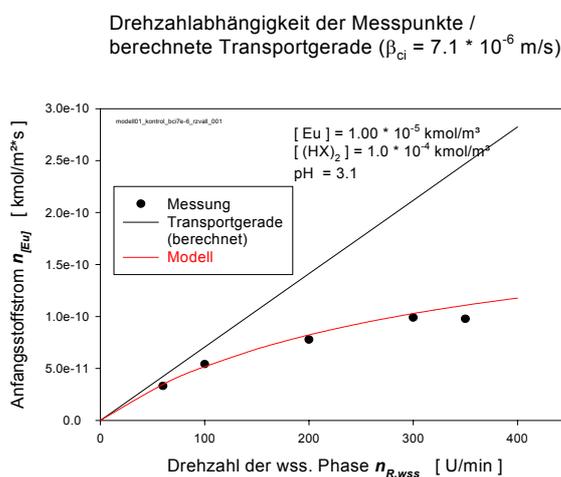


Abb. 73a: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.1 und $[Eu] = 1.0 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³

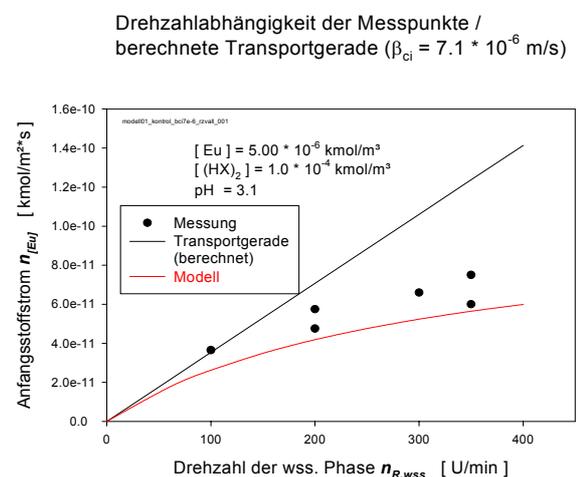
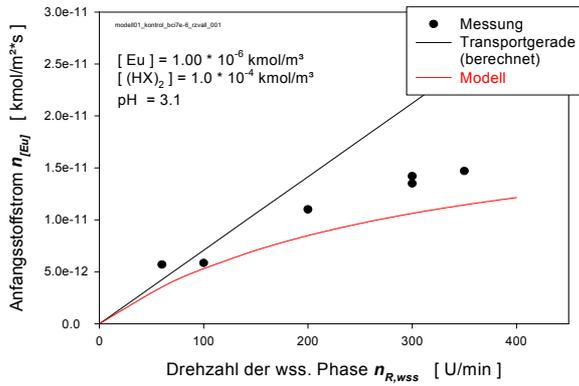


Abb. 73b: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.1 und $[Eu] = 5.0 \cdot 10^{-6}$ kmol/m³

Drehzahlabhängigkeit der Messpunkte /
berechnete Transportgerade ($\beta_{ci} = 7.1 \cdot 10^{-6}$ m/s)



Drehzahlabhängigkeit der Messpunkte /
berechnete Transportgerade ($\beta_{ci} = 7.1 \cdot 10^{-6}$ m/s)

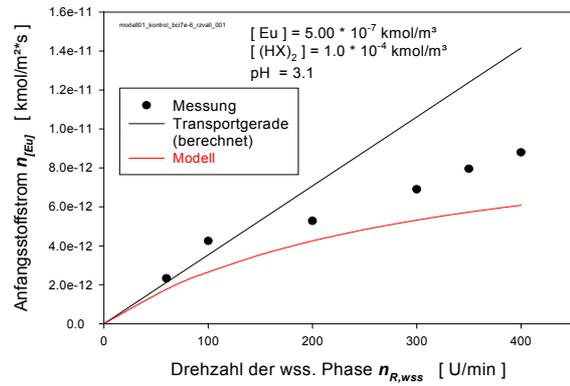


Abb. 73c: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.1 und
 $[Eu] = 1.0 \cdot 10^{-6}$ kmol/m³

Abb. 73d: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.1 und
 $[Eu] = 5.0 \cdot 10^{-7}$ kmol/m³

Tabelle 16: Experimentell ermittelte Werte der Anfangsstoffströme bei $n_{R,wss} = 300$ U/min zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Europium (vgl. Abb. 74)

[Eu] [kmol/m ³]	$n_{[Eu]} (300 \text{ U/min})$ [kmol/m ² *s]	Abbildungs-Nr.
$1.00 \cdot 10^{-5}$	$9.90 \cdot 10^{-11}$	Abb. 73a
$5.00 \cdot 10^{-6}$	$6.60 \cdot 10^{-11}$	Abb. 73b
$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.39 \cdot 10^{-11}$	Abb. 73c
$5.00 \cdot 10^{-7}$	$6.90 \cdot 10^{-12}$	Abb. 73d

Europium: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des Metalls aus den Anfangsstoffströmen (300 U/min)

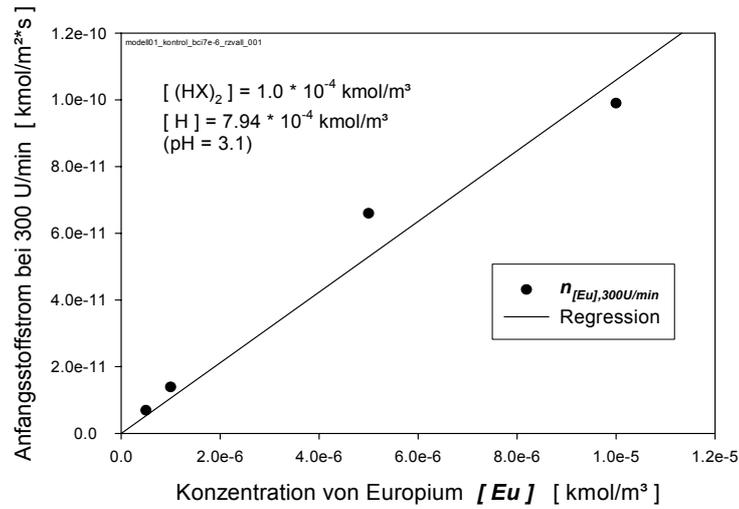


Abb. 74: Auftrag der Stoffströme bei $n_{R,wss} = 300 \text{ U/min}$ zur Bestimmung der Eu-Reaktionsordnung

Im Rahmen der durchgeführten Messungen resultiert $\dot{n}_{Eu} \approx [Eu]$ entsprechend einer ersten Ordnung.

13.3.2 Reaktionsordnung Protonenkonzentration

Hierzu liegen Messungen für $[Eu] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ kmol/m}^3$ und $[(HX)_2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ für pH = 2.95 und 3.75 (Abb. 75a + b) vor.

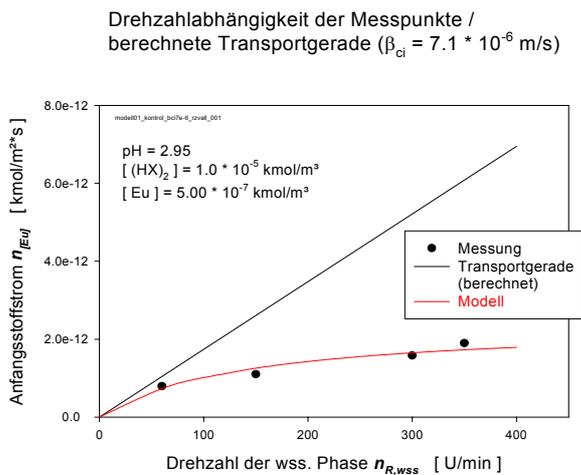


Abb. 75a: Drehzahlabhängigkeit pH = 2.95

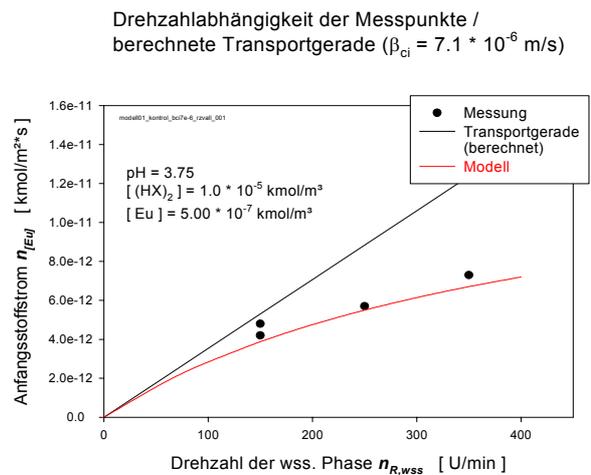


Abb. 75b: Drehzahlabhängigkeit pH = 3.75

Die in Tabelle 17 aufgelisteten und in Abb. 76 aufgetragenen Messdaten zeigen eine Proportionalität der Stoffströme mit der reziproken Protonenkonzentration entsprechend einer Reaktionsordnung H^{-1} .

Tabelle 17: Experimentell ermittelte Werte der Anfangsstoffströme bei $n_{R,wss} = 300$ U/min zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der Protonen (vgl. Abb. 76)

$[H^+]$ [kmol/m ³]	$1 / [H^+]$ [m ³ /kmol]	$n_{[Eu]} (300 \text{ U/min})$ [kmol/m ² *s]	Abb.-Nr.
$1.12 \cdot 10^{-3}$	891.27	$1.58 \cdot 10^{-12}$	Abb. 75a
$1.78 \cdot 10^{-4}$	5623.35	$6.50 \cdot 10^{-12}$	Abb. 75b

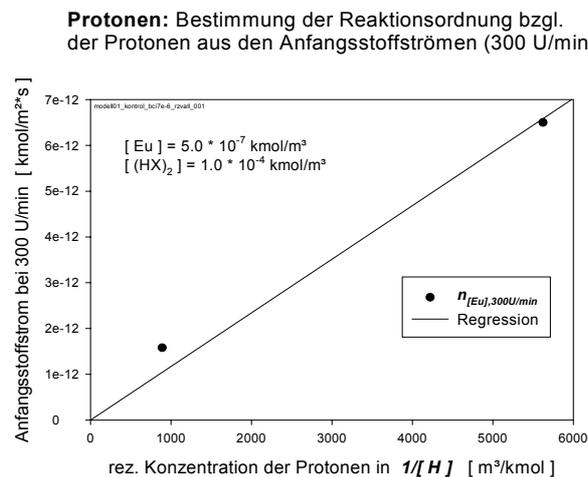


Abb. 76: Auftrag der Stoffströme bei $n_{R,wss} = 300$ U/min zur Bestimmung der H-Reaktionsordnung

13.3.3 Reaktionsordnung D2EHPA-Konzentration

Hierzu liegen für $[Eu] = 5 \cdot 10^{-7}$ kmol/m³ bei pH = 3.1 und 2.95 zwei Messreihen zur Drehzahlabhängigkeit vor, die bei $[(HX)_2] = 10^{-4}$ kmol/m³ (Abb. 73d) und $[(HX)_2] = 10^{-5}$ kmol/m³ (Abb. 75a) zur HX-Ordnung aussagekräftig sein sollten trotz einer kleinen "Unschärfe" im pH-Wert.

Tabelle 18: Experimentell ermittelte Werte der Anfangsstoffströme bei $n_{R,wss} = 300$ U/min zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der $[D2EHPA]$ (vgl. Abb. 77)

$[(HX)_2]$ [kmol/m ³]	$[(HX)_2]^{0.5}$ [(m ³ /kmol) ^{0.5}]	$n_{[Eu]} (300 \text{ U/min})$ [kmol/m ² *s]	pH-Wert	Abb.-Nr.
$1.00 \cdot 10^{-4}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$6.90 \cdot 10^{-12}$	3.1	Abb. 73d
$1.00 \cdot 10^{-5}$	$3.16 \cdot 10^{-3}$	$1.58 \cdot 10^{-12}$	2.95	Abb. 75a

D2EHPA: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. $(D2EHPA)_2$ aus den Anfangsstoffströmen (300 U/min)

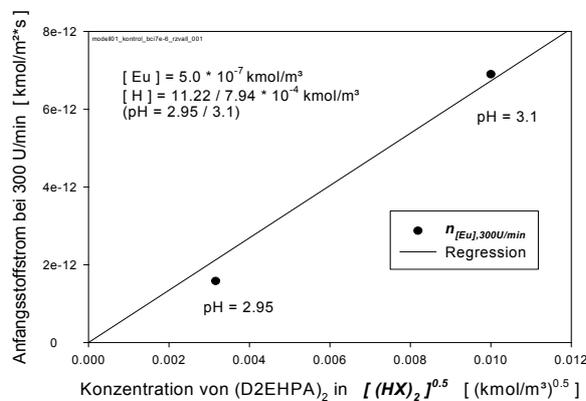


Abb. 77: Auftrag der Stoffströme bei $n_{R,wss} = 300$ U/min zur Bestimmung der HX-Reaktionsordnung

Die in Tabelle 18 zugeordneten Stoffströme, in Abb. 77 hinsichtlich $[(HX)_2]^{0.5}$ aufgetragen, liefern die Proportionalität von Stoffstrom mit der Wurzel aus der Dimerenkonzentration.

13.4 Reaktionsfolge und kinetische Gleichung

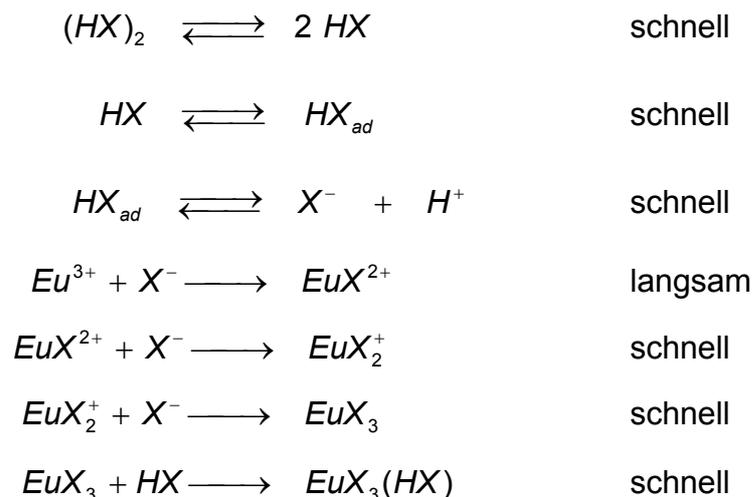
Die Auswertung hinsichtlich der Reaktionsordnungen im Bereich $[(HX)_2] \leq 10^{-4}$ kmol/m³ führen zur Konzentrationsabhängigkeit der reaktionslimitierenden Anfangsstoffströme gemäß

$$\dot{n}_R = \frac{d[EuX_3(HX)] \cdot \bar{V}}{dt \cdot A} = \bar{k} \cdot \frac{[Eu^{3+}]^* \cdot [(HX)_2]^{*0.5}}{[H^+]^*} \quad \text{Gl. 44}$$

mit $\bar{k} = 1.7 \cdot 10^{-6} (kmol/m \cdot s^2)^{0.5}$ gemittelt aus allen Anfangsstoffströmen bei Drehzahl $n_{R,wss} = 300$ U/min (z.B. Abb. 75a).

Zur Herleitung einer vollständigen Geschwindigkeitsgleichung ist die Formulierung einer mit den experimentell ermittelten Konzentrationsabhängigkeiten in Einklang stehenden Reaktionsfolge erforderlich. Getroffen werden dabei folgende Annahmen:

- 1) Die den Stofftransport steuernde chemische Reaktion ist lokalisiert auf den Ort der Phasengrenze.
- 2) An der Phasengrenze zu Wasser wird ausschließlich der monomere Anteil der in der Solventphase überwiegend dimer vorliegenden Komplexbildnermoleküle adsorbiert.
- 3) Für die monomere HX-Adsorption wird eine Isotherme nach Langmuir angenommen.
- 4) Für die experimentell festgestellte Konzentrationsabhängigkeit (Gl. 44) wird von der einfachsten Reaktionsfolge



ausgegangen, wobei lediglich die vor dem langsamsten Schritt ablaufenden Reaktionen zu berücksichtigen sind.

Auf Basis dieser angenommenen Reaktionsfolgen resultieren folgende quantitative Zusammenhänge:

eingestelltes Gleichgewicht Monomer / Dimer in der Solventphase:

$$K_{Dim} = \frac{[HX]^2}{[(HX)_2]} \quad \text{Gl. 45}$$

daraus Monomerkonzentration in der Grenzflächenumgebung:

$$[HX]^* = \sqrt{K_{Dim} \cdot [(HX)_2]} \quad \text{Gl. 46}$$

mit eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht der Monomeren HX:

$$[HX]_{ad}^* = \frac{k_1 \cdot [HX]^*}{k_2 + [HX]^*} \quad \text{Gl. 47}$$

und eingestelltem Dissoziationsgleichgewicht der adsorbierten D2EHPA-Moleküle:

$$K'_{Diss} = \frac{[H^+]^* \cdot [X^-]^*}{[HX]_{ad}^*} \quad \text{Gl. 48}$$

Gl. 47 eingesetzt in Gl. 48:

$$[X^-]^* = \frac{K'_{Diss} \cdot k_1 \cdot [HX]^*}{[H^+]^* \cdot (k_2 + [HX]^*)} \quad \text{Gl. 49}$$

Gl. 46 eingesetzt in Gl. 49:

$$[X^-]^* = \frac{K'_{Diss} \cdot k_1 \cdot K_{Dim}^{0.5} \cdot [(\overline{HX})_2]^{0.5}}{[H^+]^* \cdot (k_2 + K_{Dim}^{0.5} \cdot [(\overline{HX})_2]^{0.5})} \quad \text{Gl. 50}$$

liefert für den limitierenden Schritt, gemäß

$$\frac{d[EuX^{2+}] \cdot V}{dt \cdot A} = \dot{n}_R = k_{hin} \cdot [Eu]^* \cdot [X^-]^* \quad \text{Gl. 51}$$

mit Gl. 50:

$$\dot{n}_R = \frac{k_{hin} \cdot K'_{Diss} \cdot K_{Dim}^{0.5} \cdot k_1 \cdot [(\overline{HX})_2]^{0.5} \cdot [Eu]^*}{[H^+]^* \cdot (k_2 + K_{Dim}^{0.5} \cdot [(\overline{HX})_2]^{0.5})} \quad \text{Gl. 52}$$

Aus der formalen Diskussion der abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung (Gl. 52) ergeben sich bezüglich der $(HX)_2$ -Konzentration analog zu den experimentellen Ergebnissen zwei Grenzfälle:

Der für niedrige HX-Konzentrationen relevante Fall $k_2 \gg K_{Dim}^{0.5} \cdot \sqrt{[(HX)_2]}$ liefert die Gleichung (Gl. 53)

$$\dot{n}_R = \frac{k_{hin} \cdot K'_{Diss} \cdot K_{Dim}^{0.5} \cdot k_1 \cdot [(\overline{HX})_2]^{0.5} \cdot [Eu]^*}{k_2 \cdot [H^+]^*} \quad \text{Gl. 53}$$

die hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeiten dem experimentell festgestellten Zusammenhang (Gl. 44) entspricht.

Der andere Grenzfall für $k_2 \ll K_{Dim}^{0.5} \cdot \sqrt{[(HX)_2]}$, der für den Bereich hoher HX-Konzentrationen zu erwarten ist, liefert für die entsprechende Grenzflächenreaktion die Beziehung

$$\dot{n}_R = k_{hin} \cdot K_{Diss} \cdot k_1 \cdot \frac{[Eu]^+}{[H^+]^+} \tag{Gl. 54}$$

die sich einer experimentellen Überprüfung entzieht, weil bei hoher HX-Konzentration ($[(HX)_2] \geq 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$) stets Transportlimitierung vorliegt (s. Abb. 71a - d).

13.5 Grenzflächenkinetik und HX-Adsorption

Anders als Dithizon ist der Komplexbildner D2EHPA ähnlich zu anderen in der Metallextraktion gebräuchlichen Extraktionsmitteln gekennzeichnet durch Grenzflächenaktivität. Abb. 78a zeigt hierzu den durch D2EHPA-Adsorption verursachten Abfall der Grenzflächenspannung im System H₂O / iso-Dodekan über der Dimerenkonzentration.

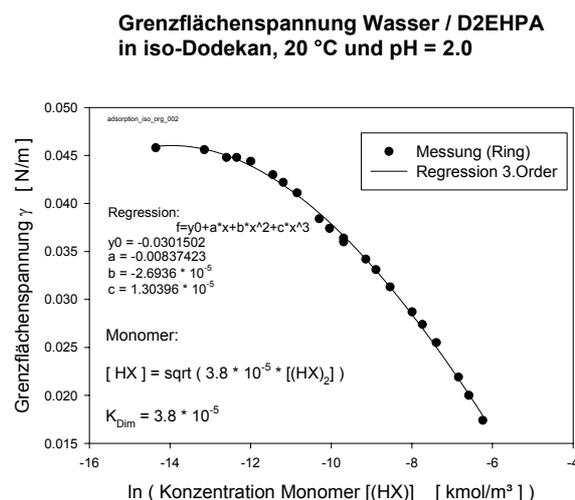
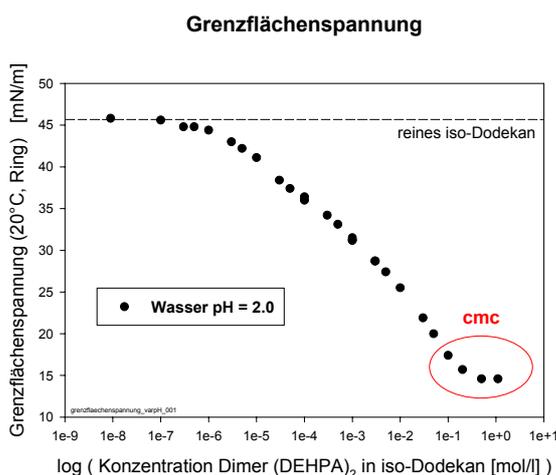


Abb. 78a: Grenzflächenspannung als f((HX)₂) von Wasser/iso-Dodekan bei pH = 2.0

Abb. 78b: Grenzflächenspannung als f(ln[HX]) von Wasser/iso-Dodekan bei pH = 2.0

Weil aus Gründen der Wechselwirkung an der Grenzfläche zu Wasser davon auszugehen ist, dass nur der in iso-Dodekan monomer vorliegende Anteil des

Komplexbildners adsorbiert, wird über Gl. 46 die der Dimerenkonzentration entsprechende Monomerkonzentration berechnet (Anhang Kap. 18.7). Aus dem Abfall der Grenzflächenspannung über der Monomerkonzentration (Abb. 78b) wird über die Gibb's-Gleichung

$$\Gamma = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \tag{Gl. 55}$$

die Grenzflächenkonzentration HX_{ad} (Γ) berechnet und in Abb. 79a als Adsorptionsisotherme aufgetragen.

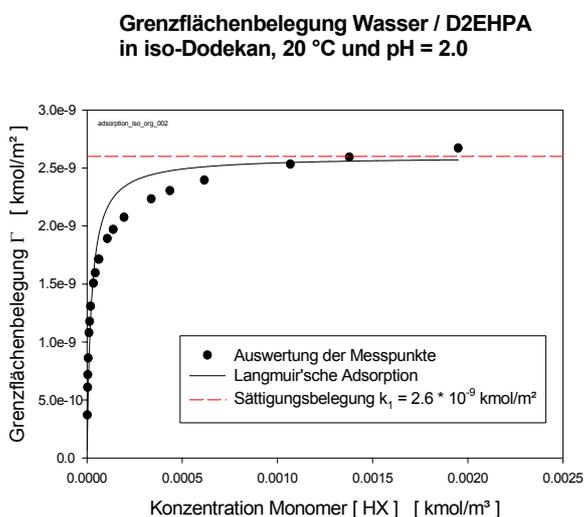


Abb. 79a: Grenzflächenbelegung als f(HX)

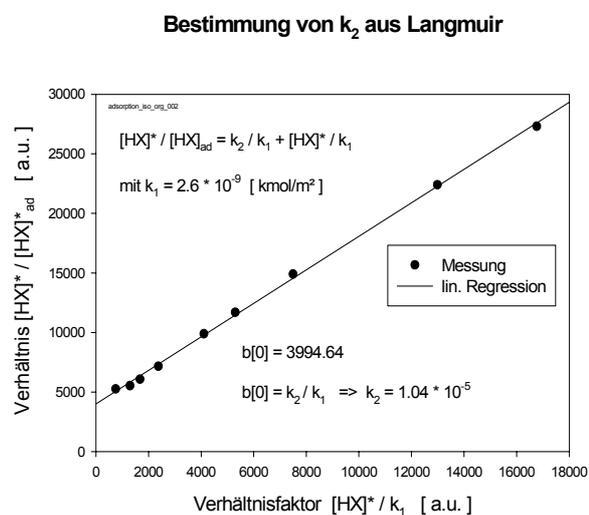


Abb. 79b: Bestimmung von k_2 aus Regression

Mit der unterlegten Adsorption nach Langmuir (Gl. 47) ergibt sich der Betrag von k_1 , der als Sättigungsbelegung (Abb. 79a) direkt abgegriffen werden kann ($k_1 = 2.6 \cdot 10^{-9}$ kmol/m²). Zu k_2 ergibt sich ein Zugang über die umgeformte Isothermengleichung gemäß

$$\frac{[HX]^*}{[HX]^*_{ad}} = \frac{[HX]^*}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \tag{Gl. 56}$$

über die in der entsprechenden Auftragung (Abb. 79b) aus dem Ordinatenabschnitt k_2 / k_1 zugänglich ist. In Abb. 79b ist hierzu beispielhaft eine Auswertung gemäß Gl. 56 aufgetragen, aus der sich der Konstantenbetrag $k_2 = 1.04 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³ errechnet. Zwei weitere Auswertebereiche (Anhang 18.8) zeigen, dass eine gewisse Tendenz in dem Ordinatenabschnitt und damit in den k_2 -Beträgen

besteht, die aus Tabelle 20 ablesbar ist. Mit dieser Vorgehensweise soll dem Sachverhalt der nicht sehr genauen Messwerte der Grenzflächenspannung (Abb. 78a) Rechnung getragen werden, die bei der Auswertung nach der Gibb's-Gleichung (Gl. 55) zu Fehlerbreiten in der berechneten adsorptiven Belegung führen können.

Der Betrag von k_2 ist bedeutsam, weil damit der Konzentrationsbereich abgeschätzt werden kann, in dem $k_2 \gg K_{Dim}^{0.5} \cdot \sqrt{[(HX)_2]}$ vorliegt als Voraussetzung für den mit Gl. 53 aus dem vorgelagerten Mechanismus abgeleiteten Grenzfall einer Reaktionslimitierung, die für $[(HX)_2] \leq 10^{-4}$ kmol/m³ experimentell verifiziert ist.

In Tabelle 19 sind die unter Zugrundelegung der Dimerisierungskonstante K_{Dim} [Lit. 47] berechneten Beträge von $\sqrt{K_{Dim} \cdot [(HX)_2]}$ für unterschiedliche HX_2 -Konzentrationen aufgelistet.

Tabelle 19: Dimer – Monomerverteilung im System H₂O / iso-Dodekan, berechnet mit

$$K_{Dim} = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3 \text{ (Vorgehensweise Anhang 18.7)}$$

[(HX)₂] - Konzentration Einwaage [kmol/m³] (bezogen auf Dimer)	[(HX)₂] - Konzentration [kmol/m³] DIMER	[HX] - Konzentration [kmol/m³] MONOMER
1.00 * 10 ⁻⁸	1.05 * 10 ⁻¹¹	2.00 * 10 ⁻⁸
1.00 * 10 ⁻⁷	1.03 * 10 ⁻⁹	1.98 * 10 ⁻⁷
1.00 * 10 ⁻⁶	8.76 * 10 ⁻⁸	1.83 * 10 ⁻⁶
1.00 * 10 ⁻⁵	3.91 * 10 ⁻⁶	1.22 * 10 ⁻⁵
1.00 * 10 ⁻⁴	7.36 * 10 ⁻⁵	5.29 * 10 ⁻⁵
1.00 * 10 ⁻³	9.07 * 10 ⁻⁴	1.86 * 10 ⁻⁴
1.00 * 10 ⁻²	9.70 * 10 ⁻³	6.07 * 10 ⁻⁴

Vergleicht man diese Zahlenwerte mit den Beträgen von k_2 (Tabelle 20), so resultiert verglichen mit den experimentellen Ergebnissen tendenziell ein plausibles Ergebnis:

Tabelle 20: k_2 - Beträge für verschiedene Auswertebereiche der Adsorptionsisotherme (Abb. 79a) zum Vergleich mit Monomer- und Einwaagekonzentration in Tabelle 19

Messbereich $[(HX)_2]$ [kmol/m ³]	k_2 -Betrag [kmol/m ³]
$9.0 \cdot 10^{-9} - 2.85 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$
$9.0 \cdot 10^{-9} - 8.81 \cdot 10^{-6}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$
$9.0 \cdot 10^{-9} - 2.66 \cdot 10^{-5}$	$3.18 \cdot 10^{-5}$

Für $[(HX)_2] \leq 10^{-6}$ kmol/m³ kann die Bedingung $k_2 \gg K_{Dim}^{0.5} \cdot \sqrt{[(HX)_2]}$ (Tabelle 19) als erfüllt angesehen werden, für $[(HX)_2] \geq 10^{-2}$ kmol/m³ ist dagegen $k_2 \ll K_{Dim}^{0.5} \cdot \sqrt{[(HX)_2]}$. Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit den Experimenten insofern als für hohe ($[(HX)_2] \geq 10^{-2}$ kmol/m³) und niedrige ($[(HX)_2] \leq 10^{-4}$ kmol/m³) Komplexbildnerkonzentrationen experimentell festgestellt, ein kinetisch markant verschiedenes Verhalten auftritt (vgl. Gl. 53 und Gl. 54), das offensichtlich mit den Zahlenwerten von k_2 , K_{Dim} und $[(HX)_2]$ in Zusammenhang steht.

Diese Einbeziehung der Adsorptionsdaten stützt durchaus den in Vorschlag gebrachten Mechanismus; etwas unbefriedigend ist lediglich, dass der Bereich der limitierenden Grenzflächenreaktion gemäß Experiment bei $[(HX)_2] \leq 10^{-4}$ kmol/m³ vorliegt, während orientiert an der Adsorptionskonstanten k_2 Komplexbildnerkonzentrationen $[(HX)_2] \leq 10^{-6}$ kmol/m³ sich als erforderlich darstellen.

Eine mögliche Ursache dieser Diskrepanz liegt bei dem angewandten Zahlenwert von K_{Dim} , der aus Messungen der D2EHPA-Verteilung (Wasser / Kerosin) ermittelt wurde bei einer Elektrolytbeladung der wässrigen Phase mit 0.5 Mol Natriumsulfat [Lit. 58].

Für eine weitere Sicherstellung der vorgeschlagenen Grenzflächenkinetik sollte deswegen mit Priorität eine zielgerichtete Bestimmung von K_{Dim} aufgegriffen werden.

13.6 Modellierung Europium-System

Unter der Voraussetzung, dass die im Bereich $[(HX)_2] \leq 10^{-4}$ kmol/m³ aus den Drehzahlabhängigkeiten bei $n_{R,WSS} = 300$ U/min erreichten Stoffströme als angenähert drehzahlunabhängig angesehen durch die Geschwindigkeit der Grenzflächenreaktion bestimmt sind, kann auf Basis der experimentell bestimmten Gleichung (Gl. 57)

$$\bar{n}_R = \bar{k} \cdot \frac{[Eu] \cdot \sqrt{[HX]}}{[H]} \quad \text{Gl. 57}$$

der Betrag der globalen Geschwindigkeitskonstante der mikroskopischen Hinreaktion zu $\bar{k} = 1.7 \cdot 10^{-6}$ (kmol/m · s²)^{0.5} berechnet werden.

Unter Anwendung der kinetischen Gleichgewichtsbedingung $K_{ggw} = \bar{k}/\bar{k}$ ergibt sich der Zahlenwert zu $\bar{k} = 1.13 \cdot 10^{-7}$ (m⁵/kmol · s²)^{0.5} und mit der Gleichgewichtsbeziehung (Gl. 58)

$$K_{ggw} = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[EuX_3(HX)]_{ggw} \cdot [H]_{ggw}^3}{[Eu]_{ggw} \cdot [(HX)_2]_{ggw}^2} \quad \text{Gl. 58}$$

resultiert für die Rückreaktion die kinetische Gleichung (Gl. 59)

$$\bar{n}_R = \bar{k} \cdot \frac{[EuX_3(HX)] \cdot [H]^2}{[(HX)_2]^{1.5}} \quad \text{Gl. 59}$$

sodass unter Einbeziehung der auf den wasserseitigen Europiumtransport bezogenen Transportgleichung

$$\dot{n}_{Eu} = \beta_{Eu} \cdot ([Eu] - [Eu]^*) \quad \text{Gl. 60}$$

die für quasistationäre Bedingungen resultierende Kopplung Transport / Grenzflächenreaktion mit der Modellgleichung (Gl. 61)

$$\dot{n}_{Eu} = \beta_{Eu} \cdot ([Eu] - [Eu]^*) = \bar{k} \frac{[Eu] \cdot \sqrt{[(HX)_2]}}{[H]} - \bar{k} \frac{[EuX_3(HX)] \cdot [H]^2}{[(HX)_2]^{1.5}} \quad \text{Gl. 61}$$

erfasst ist.

Geht man wie beim Dithizonsystem davon aus, dass für die vier eingehenden Transportkoeffizienten deren Drehzahlabhängigkeit $\beta = \text{const} \cdot n_{R,WSS}$ durch den gleichen Konstantenbetrag (hier: $\text{const} = 7.1 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$) gekennzeichnet ist, so müssen zur Anwendung der Modellgleichung zusätzlich nur die aus den stöchiometrischen Koeffizienten (Gl. 62) resultierenden Kopplungsbedingungen der vier Stoffströme gemäß

$$\dot{n}_{Eu} = \frac{1}{2} \dot{n}_{(HX)_2} = \dot{n}_{EuX_3(HX)} = \frac{1}{3} \dot{n}_{H^+} \quad \text{Gl. 62}$$

berücksichtigt werden.

Derart berechnete Drehzahlabhängigkeiten (rot markiert) der Anfangsstoffströme sind für verschiedene Eu-Konzentrationen in Abb. 73a - c ($[HX_2] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$, $\text{pH} = 3.1$) und verschiedene pH-Werte in Abb. 75a + b ($[HX_2] = 10^{-5}$, $[Eu] = 5 \cdot 10^{-7} \text{ kmol/m}^3$) den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt.

Die Übereinstimmung der Messpunkte mit den aus der Modellgleichung berechneten Verläufen ist zufriedenstellend. Die unterschiedliche Ausprägung angenäherter Plateauraten (vergleiche z.B. Abb. 75a + b) ist Ausdruck der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionswiderstände, die sich auch im Vergleich der Modellverläufe mit den in allen Abbildungen eingetragenen "Transportgeraden" (virtuelle Transportlimitierung) ausdrückt. Auch hier könnte, wie in Kap. 11.1 behandelt, aus der Differenz der Ströme für jeweils gleiche Drehzahl der Reaktionswiderstand berechnet werden.

Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass sich durch die hergeleiteten kinetischen Gleichungen das chemische Stoffaustauschverhalten eines grenzflächenaktiven Komplexbildners durch die Einbeziehung der Adsorption plausibel interpretieren lässt. Die beiden Grenzfälle hoher und niedriger HX-Konzentration entsprechen dem Sättigungszustand bzw. dem Linearanstieg der Adsorptionsisotherme.

14 Zusammenfassung

Mit der generellen Zielrichtung, ausgerichtet auf die Kinetik von Grenzflächenreaktionen an flüssig/flüssig-Phasengrenzen (Nicht-Gleichgewichtszustände), befasst sich diese Arbeit mit der Konzentrationsabhängigkeit der Limitierung chemischer Extraktionssysteme mit dem Ziel, die Bereiche einer Reaktionskontrolle zu identifizieren.

Ausgehend von der Feststellung, dass ein solches Vorhaben des der zahlreichen Einflussgrößen wegen gewaltigen Aufwandes auf experimentellem Wege de facto nicht machbar ist, wurde eine Modellierung der Kopplung Stofftransport/Grenzflächenreaktion angewandt mit dem Ziel, erstmals das kinetische Systemverhalten auf dem Wege der Modellrechnung hinsichtlich Konzentrationsvariation zu erfassen.

Das einer modellhaften Behandlung zugrunde gelegte Beispielsystem betrifft die Extraktion von Zinkionen mit Dithizon als solventseitigen Komplexbildner, als ein System, für das in einem sehr begrenzten Konzentrationsbereich bereits in früheren Jahren der Übergang von einer Transportkinetik in eine Grenzflächenkinetik experimentell sichergestellt war.

Weil die beiden limitierenden Grenzfälle durch eine markant unterschiedliche Strömungsabhängigkeit charakterisiert sind, die transportbestimmenden Strömungen aber stark geometrieabhängig sind, muss die Modellrechnung sich auf den im Experiment angewandten Stoffaustauschapparat "Rührzelle" beziehen, dessen Charakteristik methodisch begünstigt ist durch eine Proportionalität der Transportkoeffizienten mit der Reynoldszahl als Maß der Strömung.

Die kinetischen Daten der das Modellsystem kennzeichnenden Grenzflächenreaktion (Geschwindigkeitskonstanten und Reaktionsordnungen) beziehen sich auf einen Konzentrationsbereich, der durch Strömungsunabhängigkeit der gemessenen Stoffströme als Merkmal einer Reaktionslimitierung gekennzeichnet ist.

Auf Basis dieser aus Experimenten ableitbaren Vorgaben führt die Kopplung von quasi stationärer Grenzflächenreaktion und Stofftransport zur Modellgleichung Gl. 23

$$\bar{k}_{Zn} \cdot \frac{[Zn]^* \cdot [\overline{HX}]^*}{[H]^*} - \bar{k}_{Zn} \cdot \frac{[\overline{ZnX_2}]^* \cdot [H]^*}{[\overline{HX}]^*} = \beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \quad \text{Gl. 23}$$

mit der die anderweitig methodisch unzugänglichen, für vorgegebene Bulkkonzentrationen sich einstellenden Grenzflächenkonzentrationen c_i^* iterativ berechenbar sind.

Durch die auf die Konzentrationsabhängigkeit der Limitierung ausgerichtete Aufgabenstellung ergibt sich mit den berechenbaren Grenzflächenkonzentrationen c_i^* die Möglichkeit, einen die Gleichgewichtsstörung an der Phasengrenze beschreibenden prozentuellen Reaktionswiderstand gemäß

$$\Delta_R^* = \frac{[Zn]^* - [Zn]_{ggw}^*}{[Zn] - [Zn]_{ggw}^*} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 24}$$

zu definieren und zu berechnen, der alle kinetischen Zustände zwischen den Grenzfällen der Reaktionslimitierung ($c_i^* \approx c_i$) und der Transportlimitierung ($c_i^* \approx c_{i,ggw}$) physikalisch korrekt zu beschreiben gestattet.

Nachdem die Ergebnisse dieser Modellrechnung bemessen an den vorliegenden kinetischen Daten sich als tragfähig erwiesen, wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionswiderstände für die Richtung Extraktion über die Berechnung $\Delta_R^* = f(Zn)_{HX,H}$, $\Delta_R^* = f(HX)_{Zn,H}$ und $\Delta_R^* = f(H)_{Zn,HX}$ für jeweils stark variierte Parameterwerte ermittelt.

Das wichtigste Ergebnis dieser Modellrechnungen liegt in der Feststellung, dass die jeweilige Limitierung sehr charakteristisch variiert mit dem Bukett der vorgelegten vier Bulkkonzentrationen und dass hohe Reaktionswiderstände, die Erfassbarkeit der Grenzflächenreaktion bedeuten, sehr verbreitet sein müssen.

Eine entsprechende, im Prinzip analoge modellhafte Behandlung der Reextraktion (Komplexzerfall) wird für das Dithizonsystem möglich durch das Postulat der kinetischen Gleichgewichtsbedingung, durch das auf Basis der Extraktionskinetik und des Extraktionsgleichgewichtes die Reextraktionskinetik hinsichtlich der Geschwindigkeitskonstante und der Reaktionsordnung ableitbar ist.

Auf Basis dieser dadurch zugänglichen kinetischen Daten wird die Modellgleichung der Reextraktion formuliert, aus der die Grenzflächenkonzentrationen zu bestimmen sind, von denen ausgehend über die Widerstandsberechnung die Konzentrationsabhängigkeit der Limitierung zugänglich ist.

Die entsprechenden Berechnungen zeigen, dass hinsichtlich Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionswiderstände und damit der Limitierung strenge Ähnlichkeit zur Extraktion auftritt, sofern die Bedeutung der Einflussgrößen abstrakt nach Maßgabe von Edukten und Produkten verglichen wird.

Die Plausibilität dieser über die Reaktionswiderstände dargestellten Resultate lässt sich anhand der Modellgleichung (Gl. 23) nachweisen, die unter anderem dadurch gekennzeichnet ist, dass die Protonen- und die Komplexbildnerkonzentration HX in den beiden Reaktionstermen reziprok auftreten. Aus diesem Sachverhalt resultiert, dass der Einfluss dieser beiden Konzentrationen bei Äquimolarität vollständig in den Hintergrund tritt und zwar stets verbunden mit sehr hohen Reaktionswiderständen. Weil dieser Befund unabhängig von den absoluten Konzentrationen sowie gleichermaßen bei Extraktion und Reextraktion auftritt, wird darin ein Prinzip gesehen, das wegweisend sein kann für die kinetische Erschließung von Grenzflächenreaktionen.

Durch Zugrundelegung des kinetisch bekannten Modellsystems konnte auch das Problem der experimentellen Erkennung von Grenzflächenwiderständen ziel führend aufgegriffen werden, das sich stets stellt, wenn kinetisch unbekannte Systeme aufgegriffen werden.

Experimenteller Zugang zur Grenzflächenkinetik ist methodisch nur möglich für Konzentrationen, die im engen Fenster der Rührzellenströmung zu strömungsunabhängigen Stoffströmen führen. Durch die modellhaft mögliche, hinsichtlich Konzentrationseinfluss systematische Berechnung der Strömungsabhängigkeit der Stoffströme zeigt sich, dass Strömungsunabhängigkeit bei äquimolaren Parameterkonzentrationen optimal realisierbar ist.

Als im Prinzip einfachster Weg zur qualitativen Aufdeckung von Grenzflächenwiderständen wird die Messung von Einstellzeiten eines vorgegebenen Umsatzgrades in Vorschlag gebracht. Es wird durch Modellrechnung gezeigt, dass die Einstellzeiten im Falle vorliegender Reaktionswiderstände stark konzentrationsabhängig sind, während im Kontrast der transportlimitierte Prozess punkto Einstellzeit konzentrationsunabhängig ist.

In Anwendung dieses Sachverhaltes konnte für Beispiele der Reextraktion aus Messungen in Emulsionen eine Konzentrationsabhängigkeit der Einstellzeiten festgestellt werden, die sehr zufriedenstellend mit den Modellprognosen übereinstimmt. Auf diesem neuen Weg wurde derart erstmals das Auftreten von Nichtgleichgewichtszuständen bei einer Reextraktion experimentell verifiziert.

Eine weitere Anwendung der Modellrechnung wurde am Beispielfall der Europiumextraktion mit dem industriell verbreitet angewandten Komplexbildner D2EHPA (Bis-(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure) aufgegriffen. Für dieses System lagen systematisch angelegte Messungen der Konzentrations- und Strömungsabhängigkeit der Stoffströme vor; durchgeführt im Standardtyp "Rührzelle", wodurch die dem Dithizonssystem analogen Voraussetzungen für die Modellierung realisiert sind.

Als wesentliches Resultat ist die ohne Fitting zufriedenstellende Übereinstimmung von Messung und Modellrechnung hervorzuheben, wodurch auch die der Rechnung zugrunde gelegte Kinetik sichergestellt ist.

Ein besonderes Merkmal des Systems ist durch die Grenzflächenaktivität des Komplexbildners gegeben, deren Berücksichtigung durch eine als zutreffend nachgewiesene Langmuirisotherme zu einer kinetischen Gleichung führt, die mit der Prognose zweier Grenzfälle der Komplexbildnerkonzentrationen die Systemeigenschaften der Grenzflächenreaktion zutreffend wiedergibt. Diese Grenzfälle korrelieren mit dem Anfangs- und dem Sättigungsbereich der Langmuirisotherme, wodurch punkto Grenzflächenkinetik erstmals eine Einbeziehung der sehr verbreiteten Grenzflächenaktivität von Komplexbildnern vorgestellt ist.

15 Ausblick "Kolonne"

Ausgehend von den Ergebnissen in Kap. 11.2, dass auftretende Reaktionswiderstände an der Grenzfläche eine Verlängerung der prozentualen Einstellzeit des Gleichgewichts mit sich bringen und zu signifikant längeren Umsatzzeiten in einem Reaktor führen, gilt es für einen technisch effizienten Prozess Konzentrationsbereiche, in denen Grenzflächenkinetik limitierend ist, zu meiden.

Orientiert an Arbeiten aus dem Arbeitskreis, die Messung und Modellierung eines Extraktionssystems an pulsierenden Siebbodenkolonnen [Lit. 59] betreffend, gilt es mit dem vorhandenen Modell den Einfluss von Reaktionswiderständen auf die Anzahl der erforderlichen "Böden" und damit der Kolonnenhöhe abzuschätzen.

Entsprechend dem verifizierten Modell von Ihle [Lit. 59] bezogen auf eine flüssigkeitspulsierende Siebbodenkolonne, schematisch dargestellt in Abb. 80, wird die Berechnung mit Berücksichtigung der bekannten Grenzflächenkinetik (Zink / Dithizon-System) dem Fall der Transportlimitierung mit eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze gegenüber gestellt.

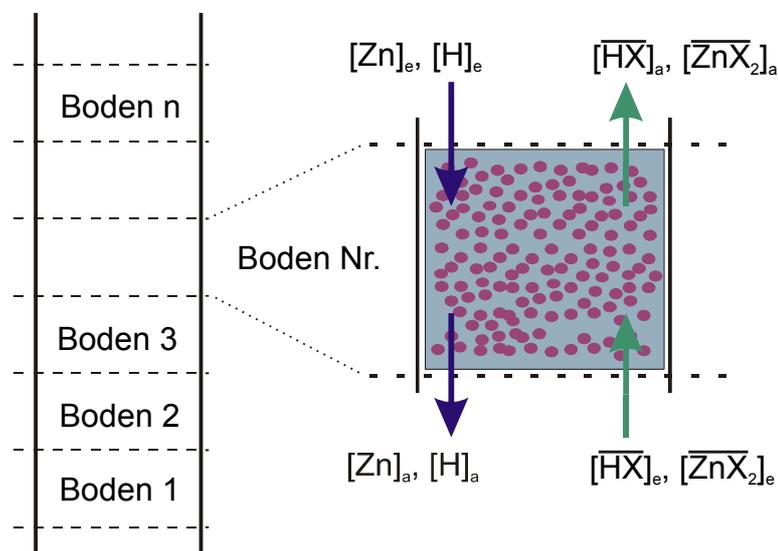


Abb. 80: Schema der pulsierenden Kolonne (links) mit Bilanzierung der Stoffströme eines Bodens (rechts); (Index e: Eingang, a: Ausgang)

Hierzu wird die "Kolonne" in eine Anzahl von n Einzelböden unterteilt (Abb. 80), an denen der Umsatz anhand der Stoffströme bestimmt und bilanziert wird. Die Summe aller Einzelböden führt, angefangen von Boden 1 am Fuß der Kolonne, zu den gewählten Einlaufkonzentrationen der wässrigen Phase bzw. zur

Auslaufkonzentration der organischen Phase am Kolonnenkopf. Für die Berechnung der virtuellen Kolonne gilt:

Das Volumen der Einzelböden ist gleich und entspricht einer Rührzelle.

Das Phasenverhältnis der Volumenströme (wässrig/organisch) beträgt 1.

Die Kontaktzeit in einem Einzelboden ist 1 Sekunde.

Die sich einstellende Dispersion im Einzelboden entspricht der Dispersion in der Rührzelle (Kap. 12.2), womit die spezifische Austauschfläche bekannt ist.

Der Transportkoeffizient wird wie in Kap. 12.3 zu $\beta_{(Tropfen)} = 2 * \beta_{max,Rührzelle}$ angenommen.

Mit diesen Annahmen lassen sich modellhaft für jeden Einzelboden die Grenzflächenkonzentrationen, der Reaktionswiderstand und der Stoffstrom bestimmen und über Summation die erforderliche Anzahl der Böden bis zum Umsatzkriterium (80% HX-Umsatz) berechnen. In Abb. 81 sind für $[Zn] = 10^{-2}$ kmol/m³ und äquimolare Bedingungen $[HX] = [H] = 10^{-4}$ kmol/m³ die so berechneten Konzentrationsverläufe unter Berücksichtigung der Grenzflächenkinetik (Abb. 81a) denen bei eingestelltem Gleichgewicht (Abb. 81b) gegenübergestellt.

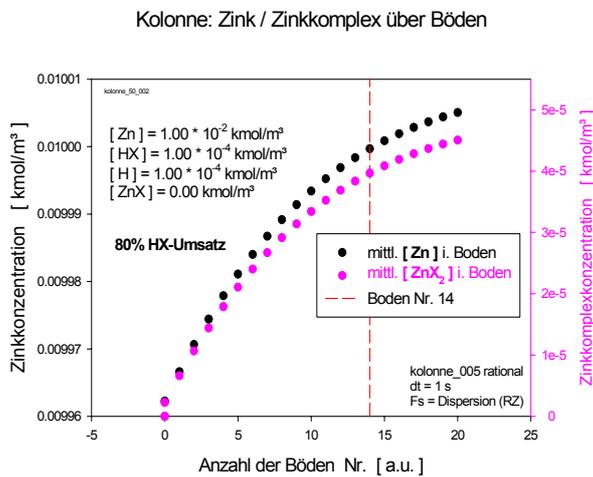


Abb. 81a: Konzentrationsverläufe von [Zn] und [ZnX₂] bis 80% HX-Umsatz mit Grenzflächenkinetik

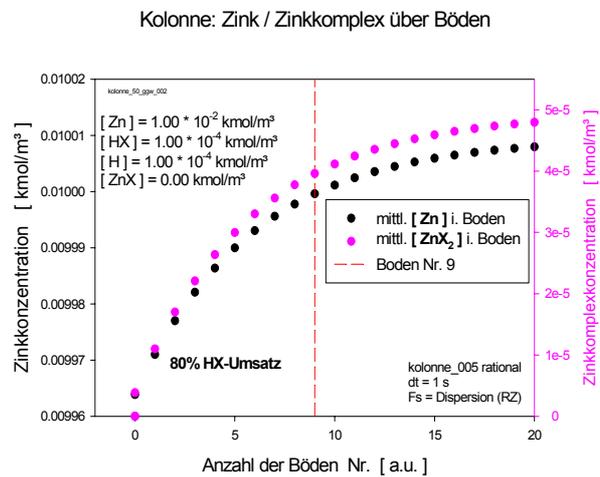


Abb. 81b: Konzentrationsverläufe von [Zn] und [ZnX₂] bis 80% HX-Umsatz mit Transportkinetik

Entsprechend den Bedingungen in Abb. 81 zeigt sich der Verlauf des Reaktionswiderstandes in Abb. 82.

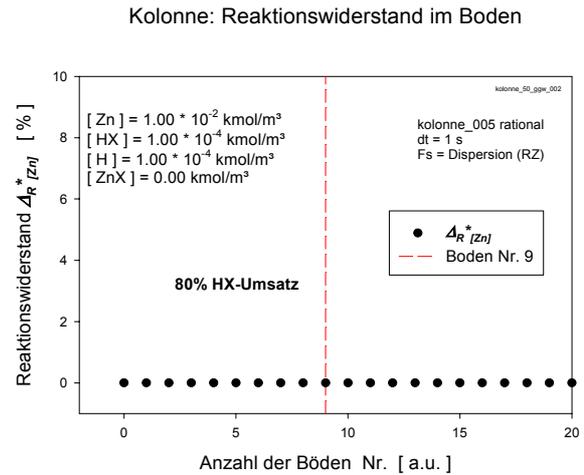
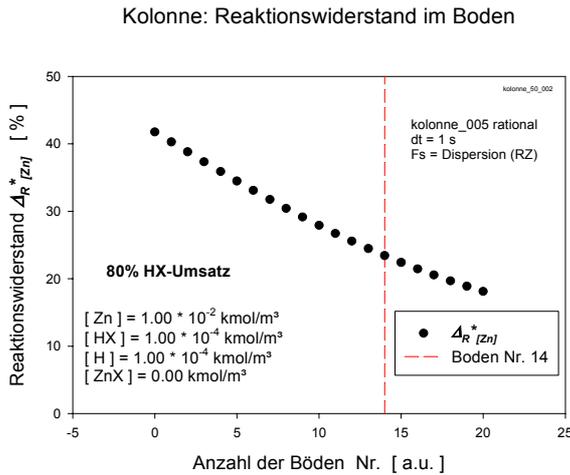


Abb. 82a: Verlauf von Δ_R^* über die Einzelböden Bedingungen wie Abb. 81a

Abb. 82b: Verlauf von Δ_R^* über die Einzelböden Bedingungen wie Abb. 81b

Bei einem Reaktionswiderstandsanteil von ca. 43% im ersten Boden (Abb. 82a) zeigt sich ein Anstieg der Anzahl der Böden um ca. 50% (9 Böden bei Gleichgewicht, gegenüber 14 Böden Kinetik). Bei höheren Reaktionswiderständen von ca. 80% (Abb. 84a) sind die Effekte, ausgedrückt durch die erforderliche Bodenzahl, deutlich stärker (Abb. 83).

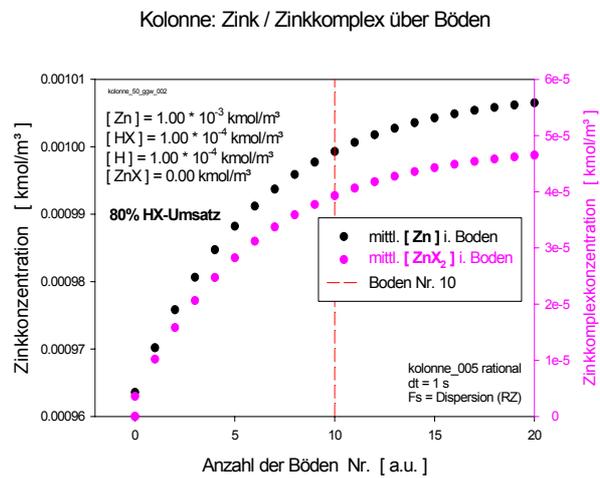
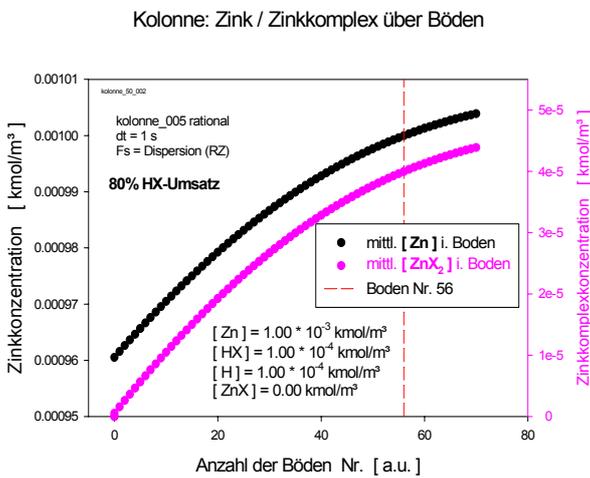


Abb. 83a: Konzentrationsverläufe von [Zn] und [ZnX₂] bis 80% HX-Umsatz mit Grenzflächenkinetik

Abb. 83b: Konzentrationsverläufe von [Zn] und [ZnX₂] bis 80% HX-Umsatz mit eingestelltem Gleichgewicht

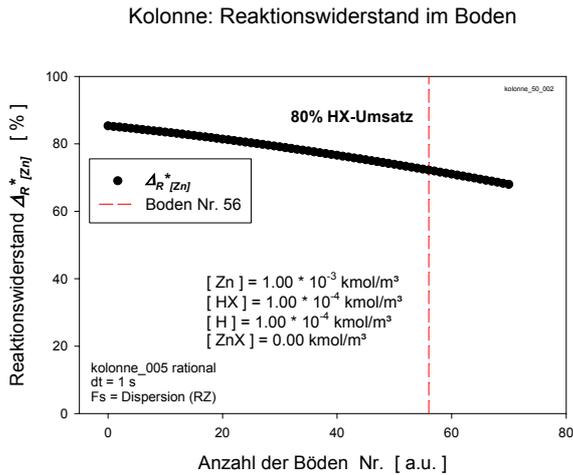


Abb. 84a: Verlauf von Δ_R^* im Einzelboden
Bedingungen wie Abb. 83a

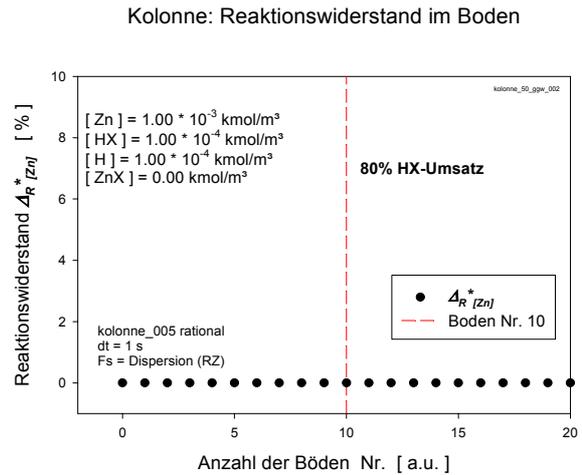


Abb. 84b: Verlauf von Δ_R^* im Einzelboden
Bedingungen wie Abb. 83b

Noch drastischer zeigt sich der Einfluss des Reaktionswiderstandes ($\Delta_R^* = 97\%$) bei Zinkkonzentrationen von $[Zn] = 10^{-4}$ kmol/m³ (Abb. 85), die in puncto Konzentrationswahl technischen Bedingungen nahe kommt.

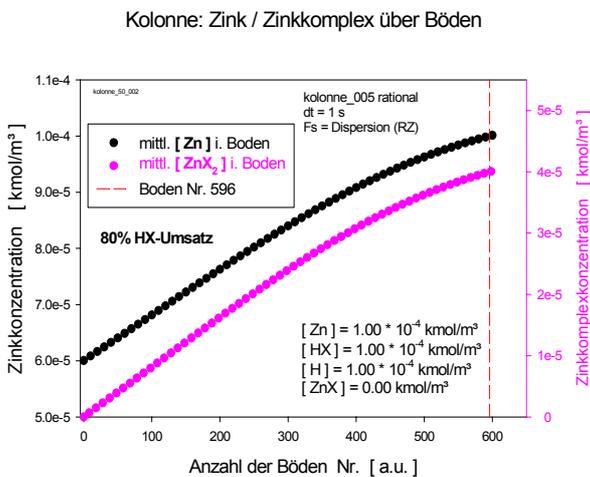


Abb. 85a: Konzentrationsverläufe von $[Zn]$ und $[ZnX_2]$ bis 80% HX-Umsatz mit Grenzflächenkinetik

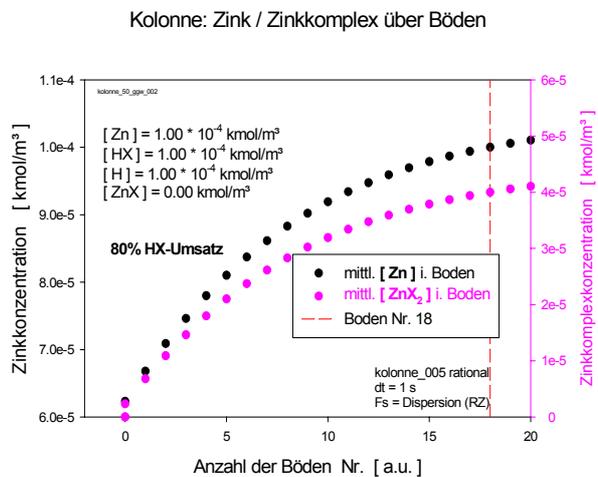


Abb. 85b: Konzentrationsverläufe von $[Zn]$ und $[ZnX_2]$ bis 80% HX-Umsatz mit eingestelltem Gleichgewicht

16 Zeichenerklärung

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit	m ² /s
A	Fläche	m ²
A _T	Fläche des Einzeltropfens	m ²
c	Konzentration	kmol/m ³ , mol/l
c*	Grenzflächenkonzentration	kmol/m ³ , mol/l
Co	Kobalt	-
Cd	Cadmium	-
CdDz ₂	Cadmiumdithizonat	-
d	Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
D _{Disp}	Dispersionsgrad	-
dt	Zeitintervall	s
Eu	Europium	-
EuX ₃ (HX)	Europiumkomplex	-
F _S	spezifische Austauschfläche	m ⁻¹
F _{S,dispers}	spez. Austauschfläche der Dispersion	m ⁻¹
F _{S,planar}	spez. Austauschfläche in der Rührzelle	m ⁻¹
H	Proton	-
HDz	Komplexbildner Dithizon	-
h _J	Grenzflächendicke	m
HX	Komplexbildner	-
i	Komponente i	-
j	Stoffstrom	kmol/m ² *s
k	Geschwindigkeitskonstante	(nach Stöchiometrie)
\bar{k}	Geschwindigkeitskonstante Hinreaktion	(nach Stöchiometrie)
\bar{k}	Geschwindigkeitskonstante Rückreaktion	(nach Stöchiometrie)
k ₁	Langmuir-Konstante	kmol/m ²
k ₂	Langmuir-Konstante	kmol/m ³ , mol/l
K _{ex} , K _{GGW}	Gleichgewichtskonstante	(nach Stöchiometrie)

K_{Dim}	Dimerisationskonstante	$\text{kmol/m}^3, \text{mol/l}$
K'_{Diss}	Dissoziationskonstante	$\text{kmol/m}^3, \text{mol/l}$
k_{ho}	Geschw.konst. homogener Reaktionen	(nach Stöchiometrie)
k_{R}	Reaktionskonstante	(nach Stöchiometrie)
m	Messpunkte	-
\dot{n}	Stoffstrom	$\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$
N	Anzahl	-
\dot{n}_{R}	Reaktionsstrom	$\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$
$\vec{\dot{n}}_{\text{R}}$	"Hin"-Reaktionsstrom	$\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$
$\overleftarrow{\dot{n}}_{\text{R}}$	"Rück"-Reaktionsstrom	$\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$
\dot{n}_{T}	Transportstrom	$\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$
$n_{\text{R,org}}, n_{\text{O}}$	Drehzahl der organischen Phase	min^{-1}
$n_{\text{R,wss}}, n_{\text{W}}$	Drehzahl der wässrigen Phase	min^{-1}
Me	Metall	-
MeX	Metallkomplex	-
p	Parameteranzahl	-
PG	Phasengrenze	-
Re	Reynoldszahl; Verhältnis von Trägheitskraft zu innerer Reibungskraft	-
Re_1, Re_2	Reynoldszahl der Phase 1 bzw. 2	-
Re_{sol}	Reynoldszahl der Solventphase	-
Re_{wss}	Reynoldszahl der wässrigen Phase	-
RW	Reaktionswiderstand	[%]
Sh	Sherwoodzahl; Verhältnis von Stofftransport zu Diffusion	-
t	Zeit	s
t_{E}	Equilibrierungszeit	min
TBP	Tributylphosphat	
V	Volumen	m^3
V_{T}	Volumen des Einzeltropfens	m^3
Zn	Zink	-
ZnX_2	Zinkkomplex, Zinkdithizonat	-

α	Wärmeübergangszahl	$\text{J/m}^2\cdot\text{K}$
β	Stofftransportkoeffizient	m/s
β_i	Stofftransportkoeffizient der Komponente i	m/s
δ	Grenzschichtdicke	m
τ	Kontaktzeit	s

Δ_R^*	Reaktionswiderstand	[%]
Δ_T^*	Transportwiderstand	[%]
—	in der Solventphase	
[]	Konzentration	$\text{kmol/m}^3, \text{mol/l}$

Superscript:

* Grenzfläche

Indices:

ad	adsorbiert
eq	Equilibrium
ggw	Gleichgewicht
i	individuell
tot	total

17 Literaturverzeichnis

- [1] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 2nd edn, **1963**.
- [2] P.C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*, Marcel Dekker, New York und Basel, **1977**.
- [3] P.V. Danckwerts, *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York, **1970**.
- [4] G. Roberts, *Langmuir Blodgett Films*, Plenum Press, New York und London, **1990**.
- [5] G. Giebisch, D.C. Tosteson, H.H. Ussing, *Membrane Transport in Biology*, Springer Verlag, Berlin, **1978**.
- [6] Y. Osada, T. Nakagawa, *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, New York und Basel, **1992**.
- [7] H. Brauer, *Stoffaustausch einschließlich chemischer Reaktion*, Sauerländer, Aarau und Frankfurt, **1971**.
- [8] W.K. Lewis, W.G. Withman, *Ind. Eng. Chem.*, **1924**, 16, 1215.
- [9] R. Higbie, *Trans. Amer. Inst. Chem. Engr.*, **1935**, 31, 365.
- [10] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New York, **1962**.
- [11] H. Linde, E. Schwarz, *Z. physik. Chem.*, **1963**, 224, 331.
- [12] R. Ollenik, W. Nitsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 900.
- [13] C.V. Sterling, L.E. Scriven, *A.I.Ch.E. Journal*, **1959**, 5, 514.
- [14] T. Sekine, Y. Hasegawa, *Solvent Extraction Chemistry, Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York und Basel, **1977**.
- [15] H. Watarai et. al., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 419, 107.
- [16] W. Nitsch, O. Sillah, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 1105.
- [17] H.J. Bart, H.P. Rousselle, *Hydrometallurgy*, **1999**, 51, 285.
- [18] J.K. McCulloch et. al., *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, 184, 406.
- [19] S.H. Chiang, H.L. Toor, *A.I.Ch.E. Journal*, **1959**, 5, 165.
- [20] H. Fürst, W. Nitsch, *Chem. Ing. Tech.*, **1970**, 42, 1229.
- [21] Y. Marcus, A.S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley, London, **1969**.
- [22] H.A.C. McKay, R.W. Webster, *Chemistry and Industry*, **1977**, 17, 731.

- [23] U.A. Daiminger et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 184.
- [24] R.E. Treybal, *Liquid Extraction*, McGraw Hill, New York, 2nd edn, **1963**.
- [25] W. Nitsch, E. Ihle, *Chem. Ind. Tech.*, **1985**, 57, 141.
- [26] B. Kruis, W. Nitsch, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, 40, 857.
- [27] W. Nitsch, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **1984**, 77, 85.
- [28] W. Nitsch, M. Raab, R. Wiedholz, *Chem. Ing. Tech.*, **1973**, 45, 1026.
- [29] W. Nitsch, J.G. Kähni, *Ger. Chem. Eng.*, **1980**, 3, 96.
- [30] B.E. McClellan, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 2262.
- [31] M. Waubke, W. Nitsch, *Chem. Ing. Tech.*, **1986**, 58(3), 216.
- [32] C.B. Honaker, H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **1962**, 66, 127.
- [33] M.A. Hughes, P.K. Kulpa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 1976.
- [34] W. Nitsch, *Transportprozesse und chemische Reaktionen an fluiden Phasengrenzflächen*, DECHEMA Monograph 114, VCH, Weinheim, **1989**.
- [35] W. Nitsch, A. van Schoor, *Chem. Eng. Sci.*, **1983**, 38(12), 1947.
- [36] W. Nitsch, K. Roth, *Colloid Polym. Sci.*, **1978**, 256, 1182.
- [37] W. Nitsch, M. Weigl, *Langmuir*, **1998**, 14(23), 6709.
- [38] B. Kruis, *Dissertation*, TU-München, **1975**.
- [39] G. Astarita, *Mass Transfer with Chemical Reactions*, Elsevier, Amsterdam, **1967**.
- [40] D.N. Hague, *Fast Reactions*, Wiley-Interscience, London, New York, **1971**.
- [41] D.S. Flett, D.N. Okuhara, D.R. Spink, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35, 2471.
- [42] J.S. Preston, Z.B. Lukliska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 431.
- [43] P.R. Danesi, R. Chiarizia, A. Saltelli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1977**, 38, 1687.
- [44] W.J. McDowell, C.F. Coleman, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, 29, 1325.
- [45] A. Ohashi, S. Tsukahara, H. Watarai, *Anal. Chim. Acta*, **1998**, 364, 53.
- [46] C. Tondre, D. Canet, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 93, 846.
- [47] M.A. Hughes, V.A. Rod, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, 77, 75.
- [48] B.A.A. van Woezik, K.R. Westerterp, *Chem. Eng. Proc.*, **2000**, 39, 299.
- [49] K. Joeris, T. Scheper, *Chem. Ing. Tech.*, **2002**, 74, 56.
- [50] P. Grassmann, *Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik*, Salle+ Sauerländer, Aarau und Frankfurt, **1983**.

-
- [51] K. Hartmann, *Prozessverfahrenstechnik*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1971**.
- [52] W. Nitsch, Publikation in Vorbereitung.
- [53] M. Eigen, R.G. Wilkins, *Mechanism of Inorganic Reactions, Adv. in Chem. Ser.*, Vol 49, Am. Chem. Soc., Washington, **1965**.
- [54] D.J. Hewkin, R.H. Prince, *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, 5, 45.
- [55] F. Kneißl, W. Nitsch, unveröffentlichte Arbeiten.
- [56] F. Kneißl, A. Geist, W. Nitsch, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1999**, 17(3), 475.
- [57] H.J. Bart, *Chem. Eng. Sci.*, **2002**, 57, 1633.
- [58] T.C. Huang, R.S. Juang, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1986**, 25, 752.
- [59] E. Ihle, *Dissertation*, TU-München, **1985**.

18 Anhang

Inhaltsverzeichnis

18 Anhang	120
18.1 Berechnung der Grenzflächenkonzentrationen im System Zink/Dithizon	121
18.1.1 Gleichungssystem <i>GS-GGW</i> und <i>GS-Stern</i>	121
18.1.2 Lösung des Gleichungssystems <i>GS-GGW</i>	122
18.1.3 Lösung des Gleichungssystems <i>GS-Stern</i>	123
18.1.4 Mathematischer Beweis für eine Lösung im Gleichungssystem <i>GS-GGW</i>	124
18.1.5 Algorithmus zur Modellierung	128
18.1.6 Aproximierte Lösungen zu <i>GS-GGW</i> und <i>GS-Stern</i>	129
18.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Extraktion) ..	132
18.2.1 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$	133
18.2.2 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{HX})$	136
18.2.3 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{H})$	139
18.2.4 3D-Betrachtung des Reaktionswiderstandes $\Delta_R^* = f(\text{Zn}, \text{HX})$	142
18.3 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Reextraktion)	143
18.3.1 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$	143
18.3.2 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{H})$	146
18.3.3 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{HX})$	149
18.4 Mikroskopische Stoffströme zu $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$	152
18.5 Numerische Sensitivitätsanalyse	153
18.6 Variation der Transportkoeffizienten	156
18.6.1 Transportlimitierung bei der Zinkkonzentration $[\text{Zn}] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$.	156
18.6.2 Mischkinetik bei der Zinkkonzentration $[\text{Zn}] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$	158
18.6.3 Reaktionslimitierung bei der Zinkkonzentration $[\text{Zn}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$.	160
18.7 Monomer / Dimer-Verteilung von D2EHPA in iso-Dodekan	162
18.8 Bestimmung der Langmuir-Konstante k_2	164

18.1 Berechnung der Grenzflächenkonzentrationen im System Zink/Dithizon

18.1.1 Gleichungssystem GS-GGW und GS-Stern

Zur Berechnung des Anfangsstoffstromes nach Gl. 12 und des Reaktionswiderstands definiert nach Gl. 24

$$\Delta_{R,Zn}^* = \frac{[Zn]^* - [Zn]_{ggw}^*}{[Zn] - [Zn]_{ggw}^*} \quad \text{Gl. 24}$$

sind die experimentell nicht zugänglichen Konzentrationen der Zinkkomponente an der Grenzfläche, die Grenzflächenkonzentration $[Zn]^*$ und die Grenzflächenkonzentration bei eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze $[Zn]_{ggw}^*$ zu bestimmen.

Bei eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze gilt

$$\vec{\dot{n}}_R = \vec{\dot{n}}_R \quad \text{Gl. A 1}$$

und nach Gl. 8 und Gl. 9 das Gleichungssystem "Gleichgewicht" (GS-GGW)

$$\text{GS-GGW} \quad \bar{k} \cdot \frac{[Zn]_{ggw}^* \cdot [\overline{HX}]_{ggw}^*}{[H]_{ggw}^*} = \bar{k} \cdot \frac{[\overline{ZnX}_2]_{ggw}^* \cdot [H]_{ggw}^*}{[\overline{HX}]_{ggw}^*} \quad \text{Gl. A 2}$$

und die Stationarität an der Phasengrenze, bedingt durch den Antransport und die chemische Reaktion, führt nach

$$\dot{n}_T = \vec{\dot{n}}_R - \vec{\dot{n}}_R \quad \text{Gl. A 3}$$

entsprechend Gl. 8 und Gl. 9 für die Zinkkomponente

$$\text{GS-Stern} \quad \beta_{Zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) = \bar{k} \cdot \frac{[Zn]^* \cdot [\overline{HX}]^*}{[H]^*} - \bar{k} \cdot \frac{[\overline{ZnX}_2]^* \cdot [H]^*}{[\overline{HX}]^*} \quad \text{Gl. A 4}$$

zum Gleichungssystem "Stern" (GS-Stern).

Die Grenzflächenkonzentrationen $[\overline{HX}]^*$, $[H]^*$ und $[\overline{ZnX}_2]^*$ lassen sich über den stöchiometrischen Zusammenhang in Gl. 17 und den allgemeinen Transportgleichungen Gl. 18a - d durch die Zinkkomponente beschreiben.

$$[\overline{HX}]^* = [\overline{HX}] - \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_{\overline{HX}}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \quad \text{Gl. A 5}$$

$$[H]^* = [H] + \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \quad \text{Gl. A 6}$$

$$[\overline{ZnX}_2]^* = [\overline{ZnX}_2] + \frac{\beta_{Zn}}{\beta_{\overline{ZnX}_2}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \quad \text{Gl. A 7}$$

Die Zusammenhänge in Gl. A 5 - 7 werden für die Grenzflächenkonzentrationen in die Gleichungssysteme *GS-GGW* und *GS-Stern* eingesetzt und die resultierenden Polynome 3. Grades gelöst.

18.1.2 Lösung des Gleichungssystems *GS-GGW*

Gl. A 5 - 7 in Gl. A 2 führt zu

$$f([Zn]_{ggw}^*) = \bar{k} \cdot \frac{[Zn]_{ggw}^* \cdot \left([\overline{HX}] - \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_{\overline{HX}}} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*) \right)}{\left[H \right] + \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*)} \quad \text{Gl. A 8}$$

$$- \bar{k} \cdot \frac{\left([\overline{ZnX}_2] - \frac{\beta_{Zn}}{\beta_{\overline{ZnX}_2}} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*) \right) \cdot \left([H] + \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*) \right)}{\left[\overline{HX} \right] - \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_{\overline{HX}}} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*)}$$

mit der Nebenbedingung, dass $[H]_{ggw}^* \neq 0$ und $[HX]_{ggw}^* \neq 0$ gilt auch die nennerfreie Variante.

$$f([Zn]_{ggw}^*) = K_{ex} \cdot [Zn]_{ggw}^* \cdot \left([\overline{HX}] - \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_{\overline{HX}}} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*) \right)^2 \quad \text{Gl. A 9}$$

$$- \left([\overline{ZnX}_2] - \frac{\beta_{Zn}}{\beta_{\overline{ZnX}_2}} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*) \right) \cdot \left([H] + \frac{2 \cdot \beta_{Zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]_{ggw}^*) \right)^2$$

Die gesuchte Zinkkonzentration $[Zn]_{ggw}^*$ erfüllt die Bedingung: $f([Zn]_{ggw}^*) = 0$.

18.1.3 Lösung des Gleichungssystems *GS-Stern*

Analog der Lösung für *GS-GGW* gilt für *GS-Stern*:

$$f([Zn]^*) = \beta_{zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) - \bar{k} \cdot \frac{[Zn]^* \cdot ([HX] - \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_{HX}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*))}{[H] + \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]^*)}$$

Gl. A 10

$$+ \bar{k} \cdot \frac{([\overline{ZnX}_2] - \frac{\beta_{zn}}{\beta_{\overline{ZnX}_2}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*)) \cdot ([H] + \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]^*))}{[HX] - \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_{HX}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*)}$$

mit der Nebenbedingung, dass $[H]^* \neq 0$ und $[HX]^* \neq 0$ gilt auch die nennerfreie Variante.

$$f([Zn]^*) = \bar{k} \cdot [Zn]^* \cdot ([HX] - \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_{HX}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*))^2$$

$$- \bar{k} \cdot ([\overline{ZnX}_2] - \frac{\beta_{zn}}{\beta_{\overline{ZnX}_2}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*)) \cdot ([H] + \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]^*))^2$$

Gl. A 11

$$- \beta_{zn} \cdot ([Zn] - [Zn]^*) \cdot ([H] + \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_H} \cdot ([Zn] - [Zn]^*)) \cdot ([HX] - \frac{2 \cdot \beta_{zn}}{\beta_{HX}} \cdot ([Zn] - [Zn]^*))$$

Die gesuchte Zinkkonzentration $[Zn]^*$ erfüllt die Bedingung: $f([Zn]^*) = 0$.

D.h. es werden in den Gleichungssystemen *GS-GGW* und *GS-Stern* die Nullstellen gesucht (z.B. Newton'sches Näherungsverfahren) mit der Lösungseinschränkung, dass die aus Gl. A 14 - 16 resultierenden Grenzflächenkonzentrationen der anderen Spezies, $[\overline{HX}]^*$, $[H]^*$ und $[\overline{ZnX}_2]^*$ positive Lösungen haben.

18.1.4 Mathematischer Beweis für eine Lösung im Gleichungssystem GS-GGW

Es gilt zu beweisen, da ein Polynom n-ten Grades über n Nullstellen verfügen kann, dass in dem durch die Nebenbedingungen (Konzentrationen > 0) eingeschränkten Lösungsbereich exakt nur eine Nullstelle des Gleichungssystems GS-GGW vorliegt.

Nebenbedingungen:

1. Nebenbedingung bei der Extraktion:

$$\frac{[\overline{\text{ZnX}_2}] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{Zn}] \cdot [\text{HX}]^2} < K_{\text{ggw}}$$

ist gleichbedeutend mit

$$\bar{k} \cdot [\text{Zn}] \cdot [\text{HX}]^2 - \bar{k} \cdot [\text{ZnX}_2] \cdot [\text{H}]^2 \geq 0$$

2. Nebenbedingung: Stöchiometrie

$$[\text{Zn}] > [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^* > 0$$

$$[\text{HX}]_{\text{ggw}}^* > 0 \quad [\text{HX}]_{\text{ggw}}^* = [\text{HX}] - \frac{2\beta_{\text{zn}}}{\beta_{\text{HX}}} \cdot ([\text{Zn}] - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*)$$

$$[\text{H}]_{\text{ggw}}^* > 0 \quad [\text{H}]_{\text{ggw}}^* = [\text{H}] + \frac{2\beta_{\text{zn}}}{\beta_{\text{H}}} \cdot ([\text{Zn}] - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*)$$

$$[\text{ZnX}_2]_{\text{ggw}}^* > 0 \quad [\text{ZnX}_2]_{\text{ggw}}^* = [\text{ZnX}_2] + \frac{\beta_{\text{zn}}}{\beta_{\text{ZnX}_2}} \cdot ([\text{Zn}] - [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*)$$

Lösungsintervall für $[\text{Zn}]_{\text{ggw}}^*$, je nach der limitierenden Komponente:

$$\text{Fall 1: } [\text{Zn}] > [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^* > 0 \quad \text{für } [\text{HX}] \geq \frac{2\beta_{\text{zn}}}{\beta_{\text{HX}}} \cdot [\text{Zn}]$$

$$\text{Fall 2: } [\text{Zn}] > [\text{Zn}]_{\text{ggw}}^* \quad [\text{Zn}] - \frac{\beta_{\text{HX}}}{2\beta_{\text{zn}}} \cdot [\text{HX}] \quad \text{für } [\text{HX}] \leq \frac{2\beta_{\text{zn}}}{\beta_{\text{HX}}} \cdot [\text{Zn}]$$

Die GS-GGW-Funktion lautet:

$$f([Zn]_{ggw}^*) = \bar{k} \cdot [Zn]_{ggw}^* \cdot [HX]_{ggw}^{*2} - \bar{k} \cdot [ZnX_2]_{ggw}^* \cdot [H]_{ggw}^{*2}$$

mit der Steigung

$$f'([Zn]_{ggw}^*) =$$

$$\bar{k} \cdot [HX]_{ggw}^{*2} + \bar{k} \frac{4\beta_{Zn}}{\beta_{HX}} \cdot [Zn]_{ggw}^* \cdot [HX]_{ggw}^* + \bar{k} \frac{\beta_{Zn}}{\beta_{ZnX_2}} \cdot [H]_{ggw}^{*2} + \bar{k} \frac{4\beta_{Zn}}{\beta_H} \cdot [ZnX_2]_{ggw}^* \cdot [H]_{ggw}^*$$

mit der Nebenbedingung 2 : $[HX]_{ggw}^*$, $[H]_{ggw}^*$ und $[ZnX_2]_{ggw}^* > 0$,

ist auch $f'([Zn]_{ggw}^*) > 0$ (Summe aus positiven Werten!)

und damit die Funktion GS-GGW im Definitionsbereich streng monoton steigend.

Obere Grenze des Definitionsbereichs ist in den Fällen 1 und 2 :

$$[Zn]_{ggw}^* = [Zn]$$

eingesetzt mit den Nebenbedingungen aus 2 in GS-GGW

$$f([Zn]_{ggw}^* = [Zn]) = \bar{k} \cdot [Zn] \cdot [HX]^2 - \bar{k} \cdot [ZnX_2] \cdot [H]^2$$

gilt nach Bedingung 1: $f([Zn]_{ggw}^* = [Zn]) > 0$

Untere Grenze des Definitionsbereichs für den Fall 1:

$$[Zn]_{ggw}^* = 0$$

eingesetzt in GS-GGW

$$f([Zn]_{ggw}^* = 0) = -\bar{k} \cdot ([ZnX_2] + \frac{\beta_{Zn}}{\beta_{ZnX_2}} \cdot [Zn]) \cdot ([H] + \frac{2\beta_{Zn}}{\beta_H} \cdot [Zn])^2 < 0$$

d.h. der Funktionswert der unteren Grenze des Definitionsbereichs für den Fall 1 im GS-GGW ist negativ.

Untere Grenze des Definitionsbereichs für den Fall 2 :

$$[Zn]_{ggw}^* = [Zn] - \frac{\beta_{HX}}{2\beta_{Zn}} \cdot [HX]$$

eingesetzt in GS-GGW

$$f([Zn]_{ggw}^* = [Zn] - \frac{\beta_{HX}}{2\beta_{Zn}}[HX]) = -\bar{k} \cdot ([ZnX_2] + \frac{\beta_{HX}}{\beta_{ZnX_2}} \cdot [HX]) \cdot ([H] + \frac{\beta_{HX}}{\beta_H} \cdot [HX])^2$$

$$f([Zn]_{ggw}^* = [Zn] - \frac{\beta_{HX}}{2\beta_{Zn}}[HX]) < 0$$

d.h. der Funktionswert der unteren Grenze des Definitionsbereichs für den Fall 2 im GS-GGW ist wie im Fall 1 auch negativ.

Somit gilt für die Funktion GS-GGW im Definitionsbereich im Fall 1 und Fall 2 folgende Bedingungen:

- $f([Zn]_{ggw}^*)$ ist stetig
- $f([Zn]_{ggw}^*)$ ist streng monoton steigend, da $f'([Zn]_{ggw}^*) > 0$
- der Funktionswert der oberen Grenze des Definitionsbereichs $f([Zn]_{ggw}^* = [Zn]) > 0$ (positiv)
- der Funktionswert der unteren Grenze $f([Zn]_{ggw}^* = 0) < 0$ für den Fall 1
und $f([Zn]_{ggw}^* = [Zn] - \frac{\beta_{HX}}{2\beta_{Zn}}[HX]) < 0$ für den Fall 2 (negativ).

Eine Funktion, die o.g. Bedingungen erfüllt, kann in dem betrachteten Bereich, hier der Definitionsbereich, nur eine einzige Nullstelle besitzen.

Somit ist bewiesen, dass das GS-GGW unter den angegebenen Nebenbedingungen ausschließlich nur eine einzige Lösung (in diesem Fall für die Grenzflächenkonzentration bei eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze) hat.

Ein analoger jedoch sehr viel komplexerer Beweis lässt sich für GS-Stern durchführen.

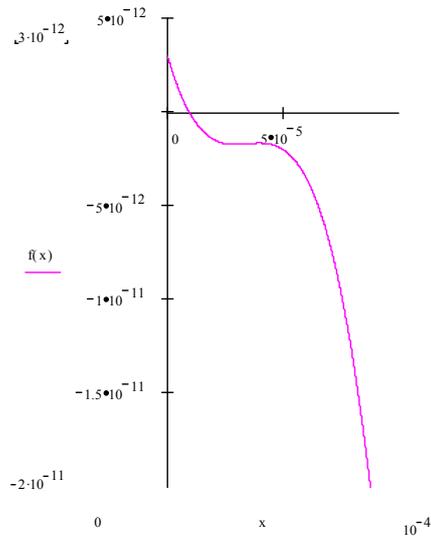


Abb. A 1a: GS-GGW-Lösung

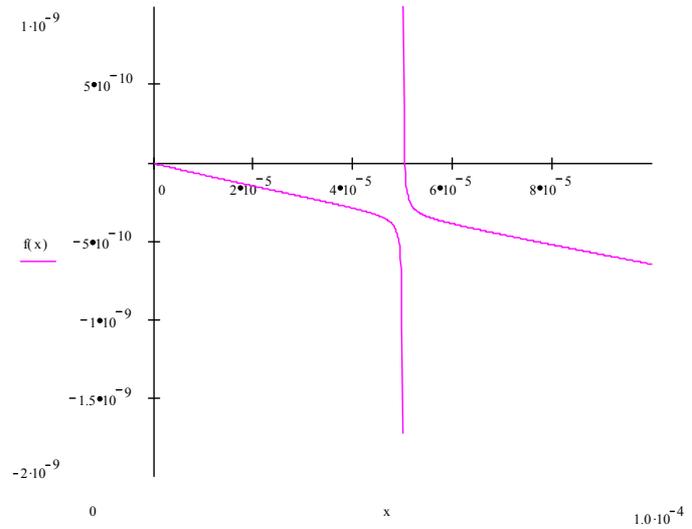


Abb. A 1b: GS-Stern-Lösung

Abb. A 1a+ b: Graphische Darstellung zur Lösung der Gleichungssysteme GS-GGW und GS-Stern
 x-Achse: Variable ist die $[Zn]_{ggw}^*$ - bzw. $[Zn]^*$ -Konzentration, y-Achse: Funktion
 Konzentrationsbedingungen: $[Zn] = 10^{-6}$ und $[HX] = [H] = 10^{-4}$ kmol/m³ (äquimolar)

18.1.5 Algorithmus zur Modellierung

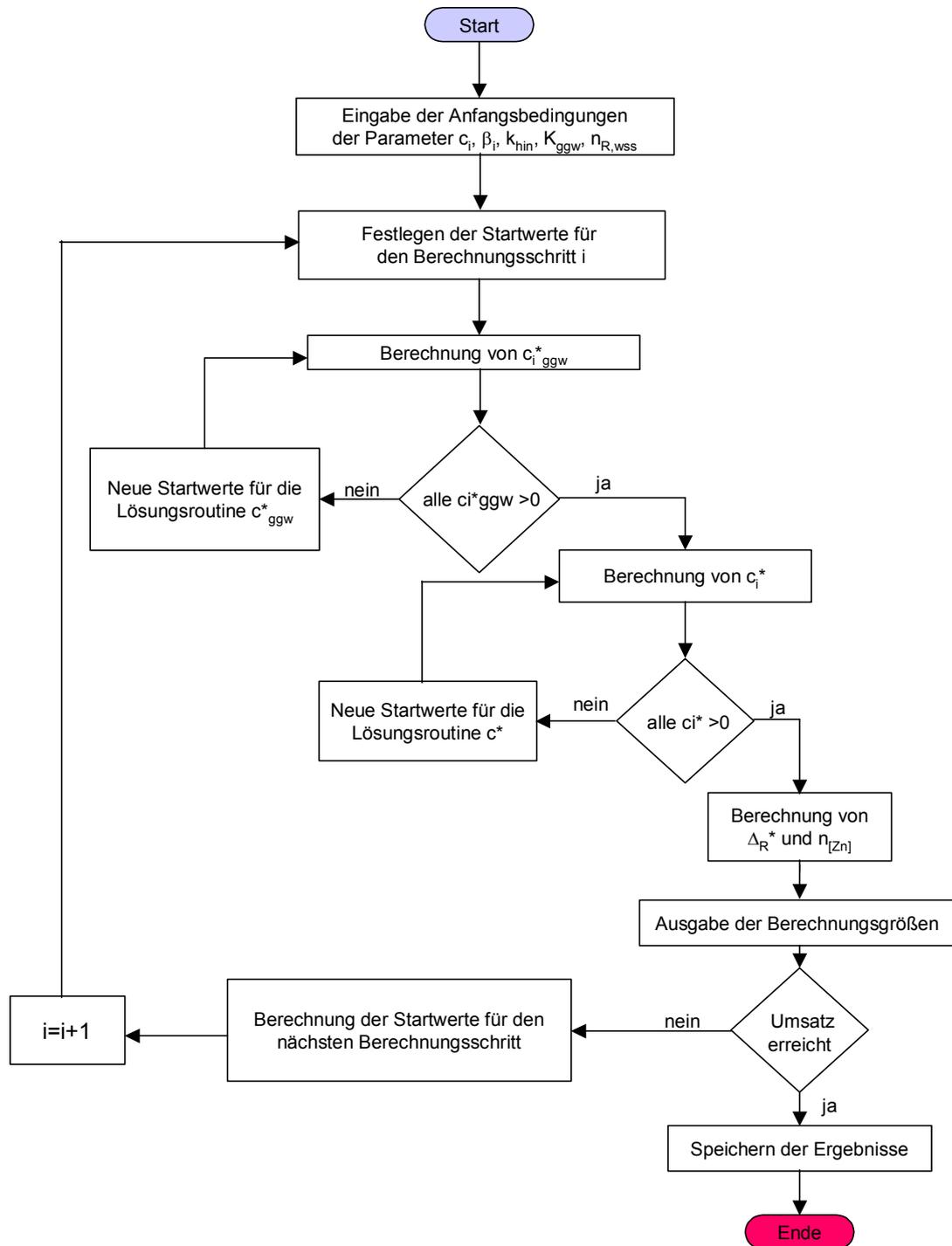


Abb. A 2: Flussdiagramm zur Modellierung

18.1.6 Aproximierte Lösungen zu GS-GGW und GS-Stern

Bestimmung des Reaktionswiderstandes nach Kruis

Entsprechend Gl. 13 und Abb. 19 (Kap. 5) lässt sich nach Kruis [Lit. 26, 28] der Reaktionswiderstand aus der Stoffstromgleichung (Gl. A 12) wie folgt bestimmen:

$$\dot{n}_{Zn} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\overline{[HX]} - 2 \cdot G_1 \overline{[ZnX_2]}}{\frac{1}{\beta_H} - \frac{G_1}{\beta_{ZnX_2}} + \frac{[H]}{2\bar{k}[Zn]^*}} \quad \text{Gl. A 12}$$

Mit der Definition von G_1 :

$$G_1 = \frac{\bar{k}[H]^2}{2\bar{k}[Zn]^* \overline{[HX]}^*} \quad \text{Gl. A 13}$$

Mit folgenden Annahmen:

- 1) Es gelten Anfangsbedingungen: $[HX] = [HX]_a$, $[Zn] = [Zn]_a$, $[ZnX_2] = 0$
- 2) $G_1 \ll 1$ berechnet, nachdem aus $\dot{n} = \beta_i(c_i - c_i^*)$ und bekanntem Stoffstrom die jeweiligen Grenzflächenkonzentrationen bestimmt wurden [Lit. 38]
- 3) Die Transportkoeffizienten der Komponenten sind gleich: $\beta_{HX} = \beta_{Zn} = \beta_{ZnX}$
- 4) Einführen eines auf den Komplexbildner HX bezogenen "Overall"-Transportkoeffizienten nach

$$\dot{n} = \frac{1}{2} \cdot \beta_{tot} (\overline{[HX]} - \overline{[HX]}_{tot}^*) \quad \text{Gl. A 14}$$

mit $\overline{[HX]}_{tot}^* \approx 0$, folgt aus Gl. A 12-14:

$$\frac{1}{\beta_{tot}} = \frac{1}{const \cdot n_{R,wss}} + \frac{[H]}{\bar{k} \cdot [Zn]^*} \quad \text{Gl. A 15}$$

Entgegen der in Kap. 7.1 und 18.1.4 beschriebenen exakten Berechnung der Grenzflächenkonzentrationen und Reaktionswiderstände lassen sich diese mit gewissen Annahmen aus der reziproken Auftragung $\frac{1}{\dot{n}}$ über $\frac{1}{const \cdot n_{R,wss}}$

ermitteln.

1) Grenzflächenkonzentration $[Zn]^*$

Die Grenzflächenkonzentration von Zink ist Lösung von

$$\bar{k} \cdot \frac{[Zn]^* \cdot [\overline{HX}]^*}{[H]^*} - \bar{k} \cdot \frac{[\overline{ZnX_2}]^* \cdot [H]^*}{[\overline{HX}]^*} - \beta \cdot ([Zn] - [Zn]^*) = 0 \quad \text{Gl. 23}$$

Mit folgenden Annahmen:

1) es gelten Anfangsbedingungen, d.h. $[ZnX_2] = 0$

2) und $[Zn] \ll [HX]$, $[H]$: $[\overline{HX}]^* = [\overline{HX}]$, $[H]^* = [H]$

lässt sich aus Gl. 23 $[Zn]^*$ bestimmen zu

$$[Zn]^* = \frac{[Zn] \cdot \beta \cdot [H]}{\beta[H] + \bar{k}[\overline{HX}]} \quad \text{Gl. A 16}$$

Eingesetzt in die Transportgleichung $\dot{n}_{Zn} = \beta \cdot ([Zn] - [Zn]^*)$ folgt:

$$\dot{n}_{Zn} = \beta \cdot [Zn] \cdot \frac{\bar{k} \cdot [\overline{HX}]}{\beta \cdot [H] + \bar{k} \cdot [\overline{HX}]} \quad \text{Gl. A 17}$$

In der reziproken Form:

$$\frac{1}{\dot{n}_{Zn}} = \frac{[H]}{\bar{k} \cdot [\overline{HX}] \cdot [Zn]} + \frac{1}{\beta \cdot [Zn]} \quad \text{Gl. A 18}$$

Mit $\beta = \text{const.}$ * $n_{R,WSS}$ erkennt man in der reziproken Auftragung den drehzahlunabhängigen Anteil des Reaktionswiderstandes.

2) Gleichgewichtskonzentration $[Zn]_{ggw}$

Entsprechendes Vorgehen aus der Gleichgewichtsbedingung

$$K_{ex} = \frac{\bar{k} \cdot [\overline{ZnX_2}]_{ggw} \cdot [H]_{ggw}^2}{\bar{k} \cdot [Zn]_{ggw} \cdot [\overline{HX}]_{ggw}^2} \quad \text{Gl. 21}$$

führt mit den Annahmen

$$[H]_{ggw} = [H], [\overline{HX}]_{ggw} = [\overline{HX}]$$

und der Anfangsbedingung $[ZnX_2]_a = 0$

$$[\overline{ZnX_2}]_{ggw} = [Zn] - [Zn]_{ggw} \quad \text{zu:}$$

$$[Zn]_{ggw} = \frac{[Zn] \cdot [H]^2}{[H]^2 + K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2} \quad \text{Gl. A 19}$$

Eingesetzt in die Transportgleichung (bei Transportlimitierung herrscht an der Grenzfläche Gleichgewicht) resultiert

$$\dot{n}_{Zn} = \beta \cdot [Zn] \cdot \frac{K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2}{[H]^2 + K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2} \quad \text{Gl. A 20}$$

und in der reziproken Form:

$$\frac{1}{\dot{n}_{Zn}} = \frac{1}{\beta} \cdot \left(\frac{1}{[Zn]} + \frac{[H]^2}{K_{ex} \cdot [Zn] \cdot [\overline{HX}]^2} \right) \quad \text{Gl. A 21}$$

Mit $\beta = \text{const.}$ * $n_{R,WSS}$ ist im Gegensatz zu Gl. A 18 kein drehzahlunabhängiger Ordinatenabschnitt in der reziproken Auftragung ersichtlich.

3) Reaktionswiderstand

Aus der Definition des Reaktionswiderstandes nach Gl. 24

$$\Delta_R^* = \frac{[Zn]^* - [Zn]_{ggw}^*}{[Zn] - [Zn]_{ggw}^*} \quad \text{Gl. 24}$$

resultiert für $[Zn]^*$ Gl. A 16 und $[Zn]_{ggw}^*$ Gl. A. 19 eingesetzt in Gl. 24:

$$\Delta_R^* = \frac{\frac{\beta \cdot [H]}{\beta \cdot [H] + \bar{k} \cdot [\overline{HX}]^2} - \frac{[H]^2}{[H]^2 + K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2}}{1 - \frac{[H]^2}{[H]^2 + K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2}} \quad \text{Gl. A 22}$$

Umgeformt:

$$\Delta_R^* = \frac{\beta \cdot [H]}{\beta \cdot [H] + \bar{k} \cdot [\overline{HX}]^2} \cdot \frac{[H]^2 + K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2}{K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2} - \frac{[H]^2}{K_{ex} \cdot [\overline{HX}]^2} \quad \text{Gl. A 23}$$

So erkennt man in Gl. A 23 einen relativ einfachen Ausdruck zur Berechnung des Reaktionswiderstandes, gegliedert in einen strömungsabhängigen (Terme, die β enthalten) und in einen strömungsunabhängigen Anteil, der stark vom Verhältnis $[HX]/[H]$ (Äquimolarität) geprägt ist.

Nach Gl. A 23 berechnete Reaktionswiderstände für äquimolare Bedingungen und kleine Zinkkonzentrationen zeigen, verglichen mit den exakten Lösungswerten, sehr gute Übereinstimmung. Somit kann Gl. A 23 in erster Näherung anzeigen, ob mit Konzentrationserniedrigung der Zinkionen Reaktionslimitierung und damit die Grenzflächenkinetik erfasst werden kann.

18.2 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Extraktion)

Die Diagrammblätter zum Verlauf des Reaktionswiderstandes in Extraktionsrichtung sind folgendermaßen systematisch angeordnet:

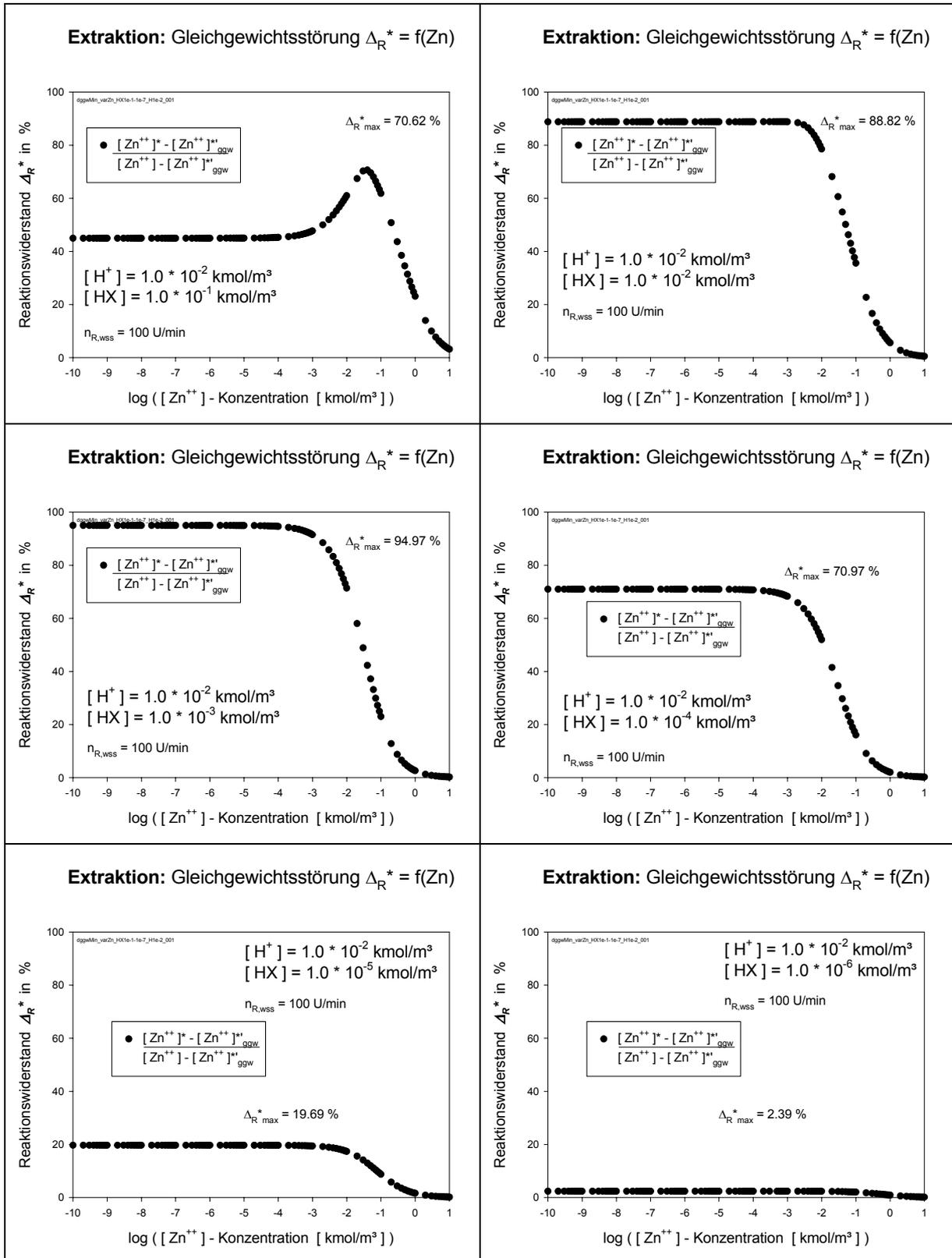
		[kmol/m ³]	[kmol/m ³]
18.2.1	$\Delta_R^* = f(\text{Zn})$	[HX] = 10 ⁻⁶ , ... ,10 ⁻¹	[H] = 10 ⁻² , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁶
18.2.2	$\Delta_R^* = f(\text{HX})$	[Zn] = 10 ⁻⁶ , ... ,10 ⁻¹	[H] = 10 ⁻² , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁶
18.2.3	$\Delta_R^* = f(\text{H})$	[Zn] = 10 ⁻⁶ , ... ,10 ⁻¹	[HX] = 10 ⁻² , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁶
18.2.4	$\Delta_R^* = f(\text{Zn}, \text{HX})$	3D-Betrachtung	[H] = 10 ⁻² , 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁶

Die Diagrammblätter zum Verlauf des Reaktionswiderstandes in Reextraktionsrichtung sind entsprechend angeordnet:

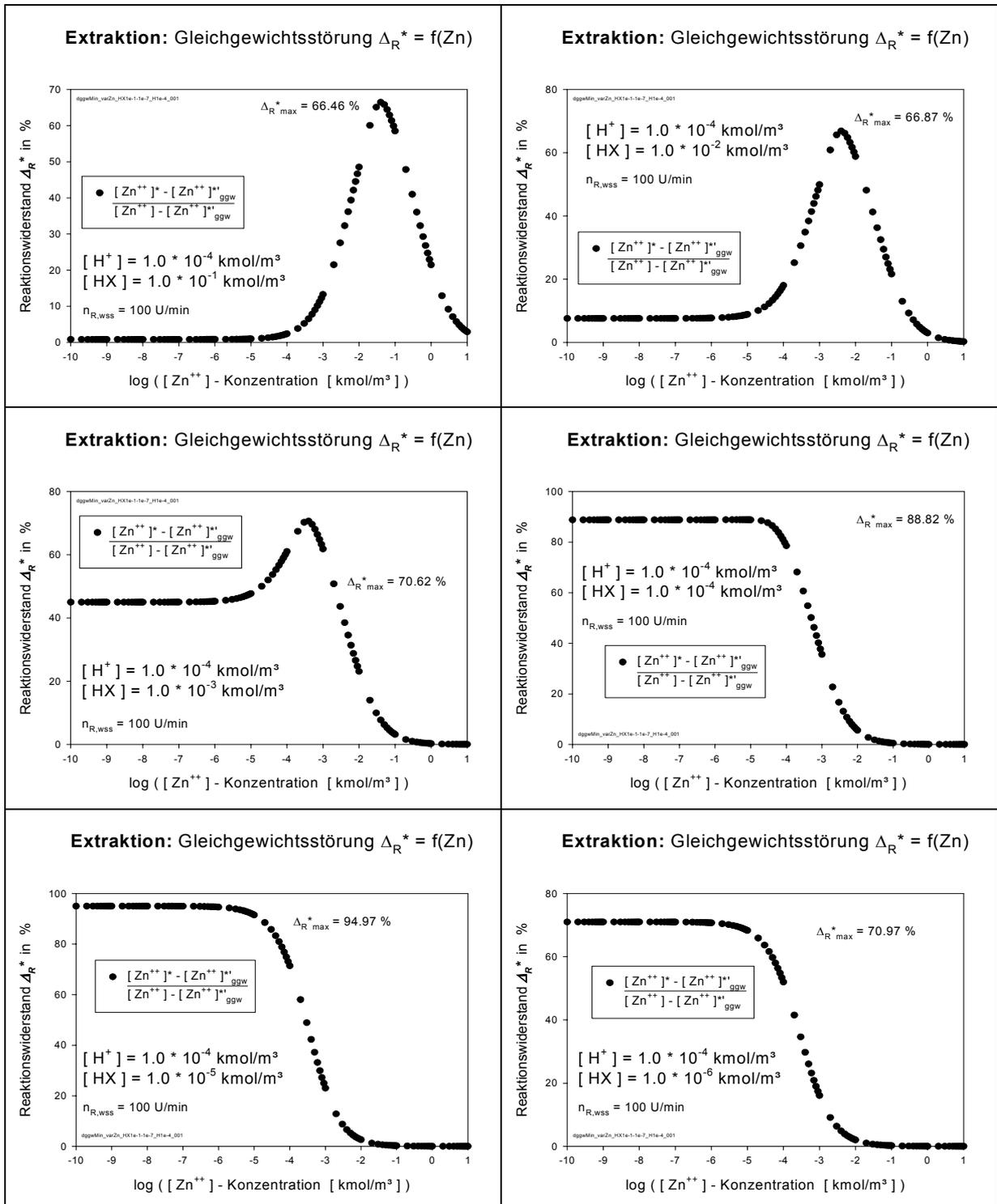
		[kmol/m ³]	[kmol/m ³]
18.3.1	$\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$	[H] = 10 ⁻⁶ , ... ,10 ⁻¹	[HX] = 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁸
18.3.2	$\Delta_R^* = f(\text{H})$	[ZnX ₂] = 10 ⁻⁶ , ... ,10 ⁻¹	[HX] = 10 ⁻⁴ , 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁸
18.3.3	$\Delta_R^* = f(\text{HX})$	[ZnX ₂] = 10 ⁻⁶ , ... ,10 ⁻¹	[H] = 10 ⁻¹ , 10 ⁻³ , 10 ⁻⁵

18.2.1 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$

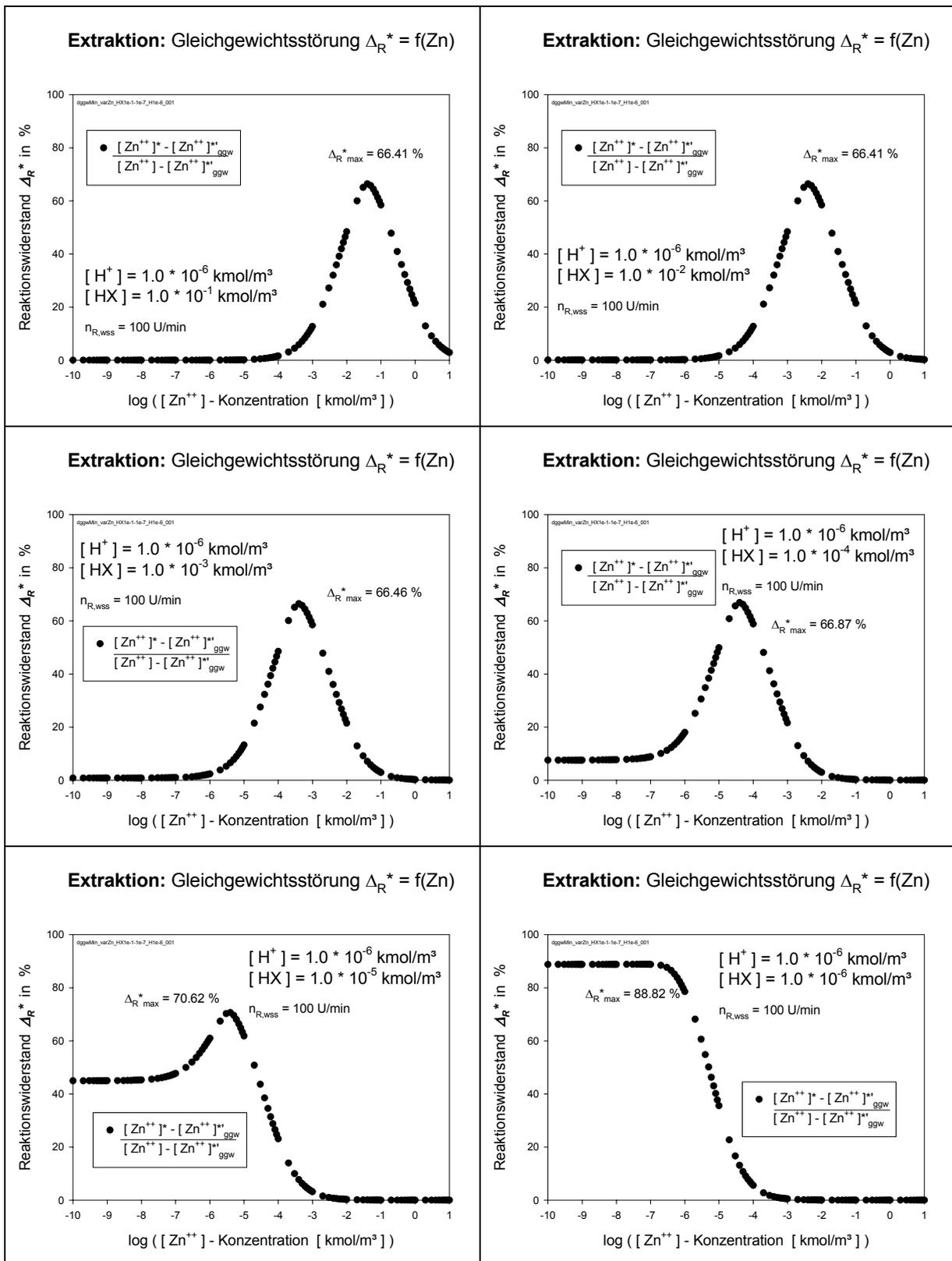
Diagrammblatt: Abb. D 1.1 $[\text{HX}] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[\text{H}] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$



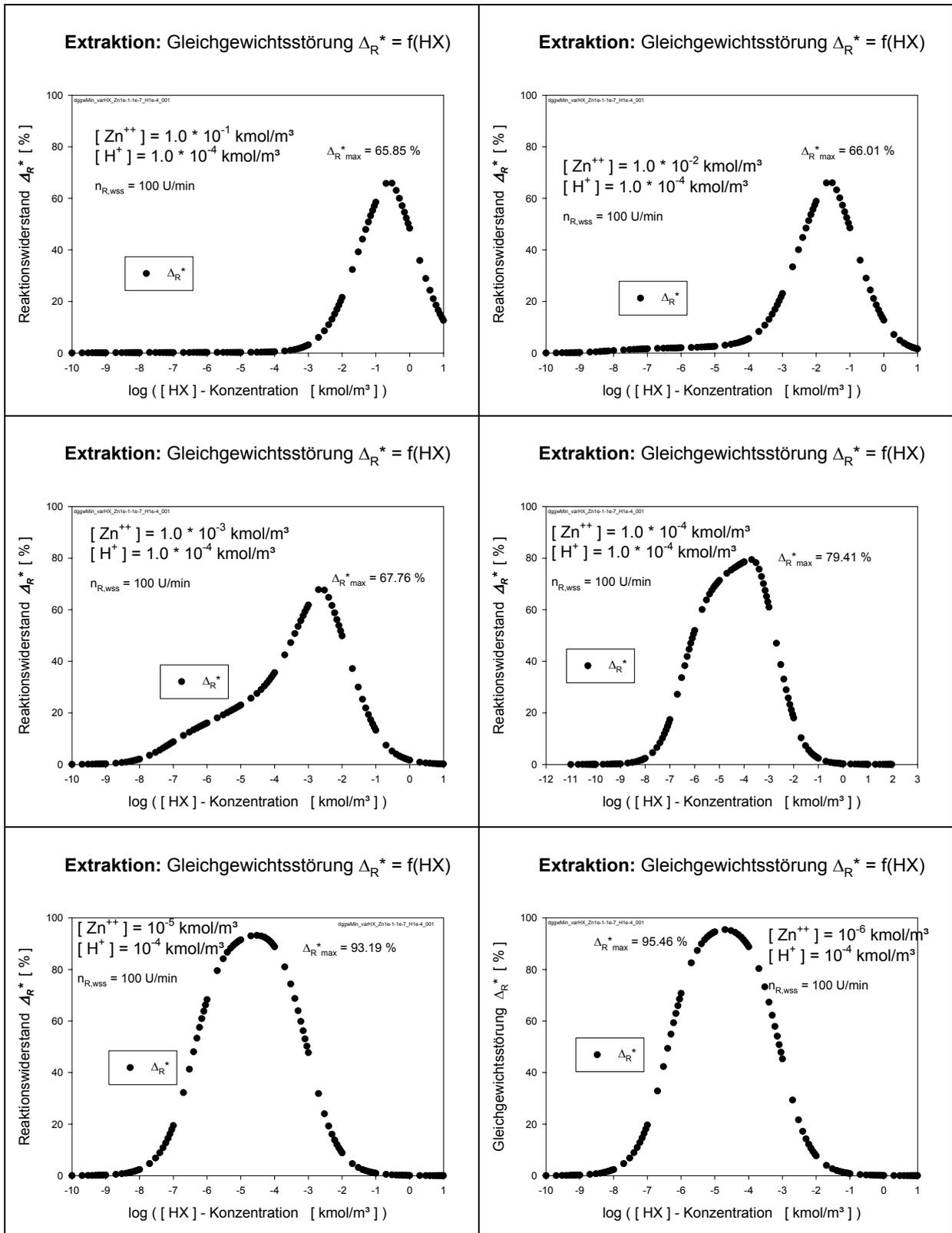
Diagrammblatt: Abb. D 1.2 $[HX] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$



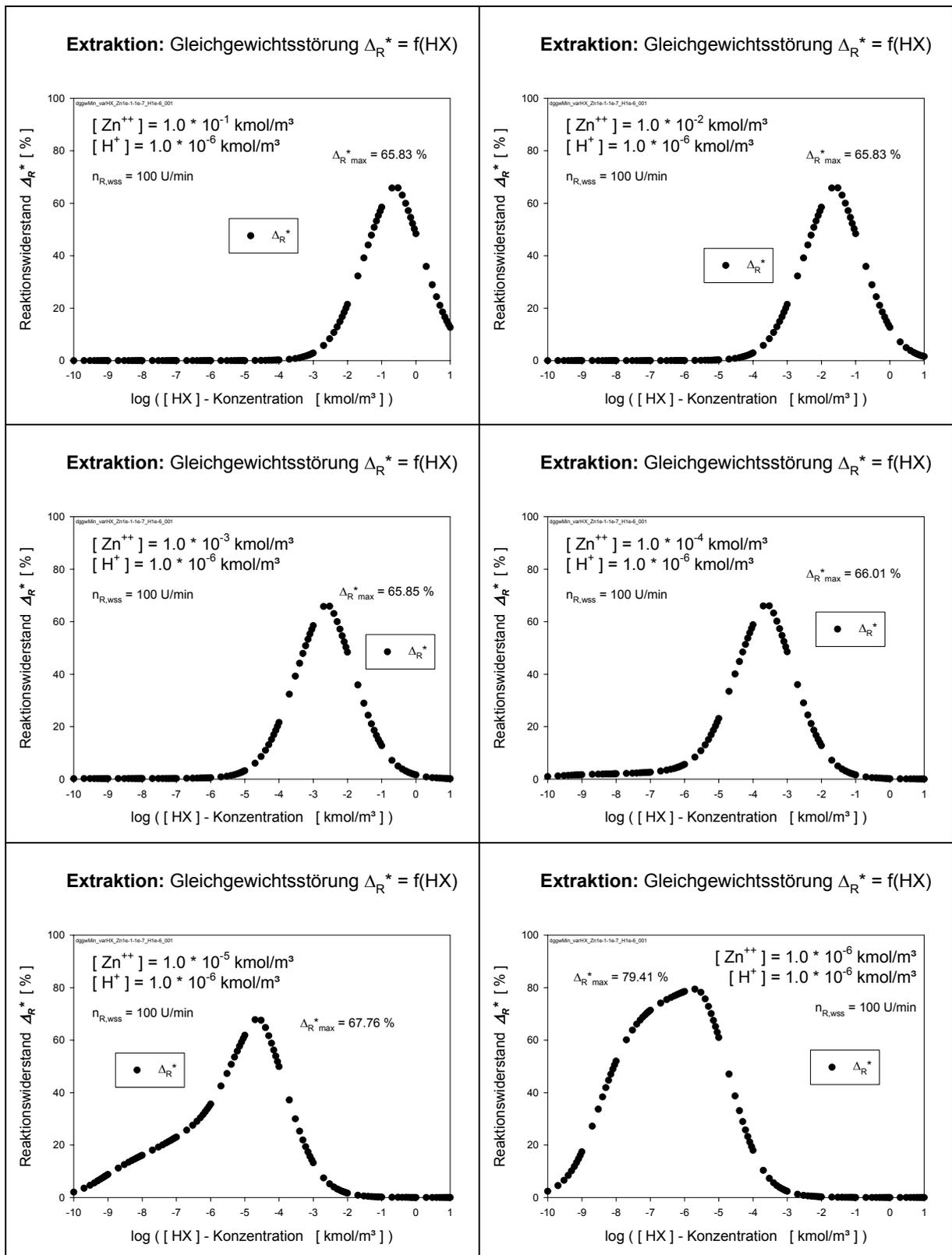
Diagrammblatt: Abb. D 1.3 $[HX] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$

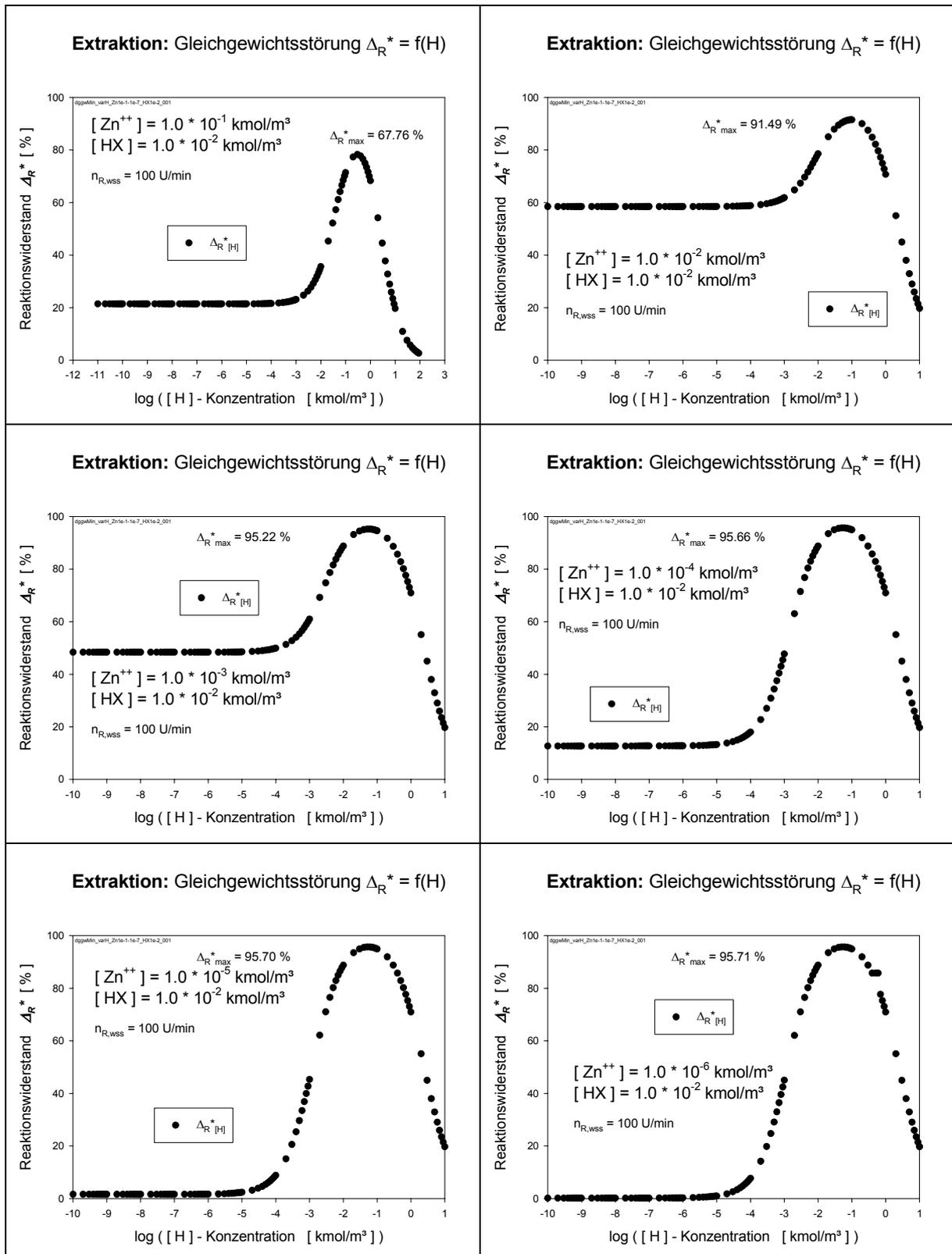


Diagrammblatt: Abb. D 2.2 $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[\text{H}^+] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

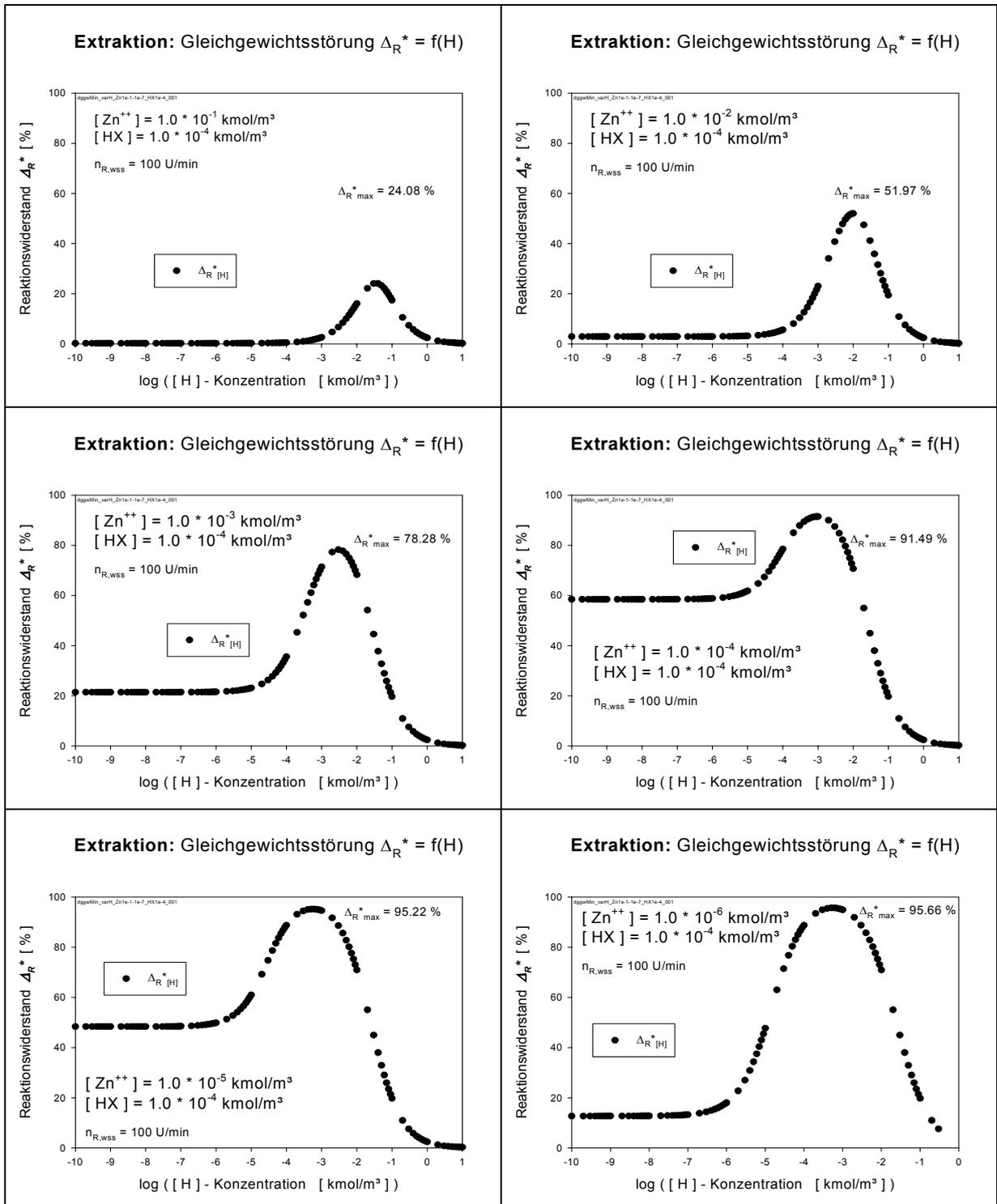


Diagrammblatt: Abb. D 2.3 $[Zn] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

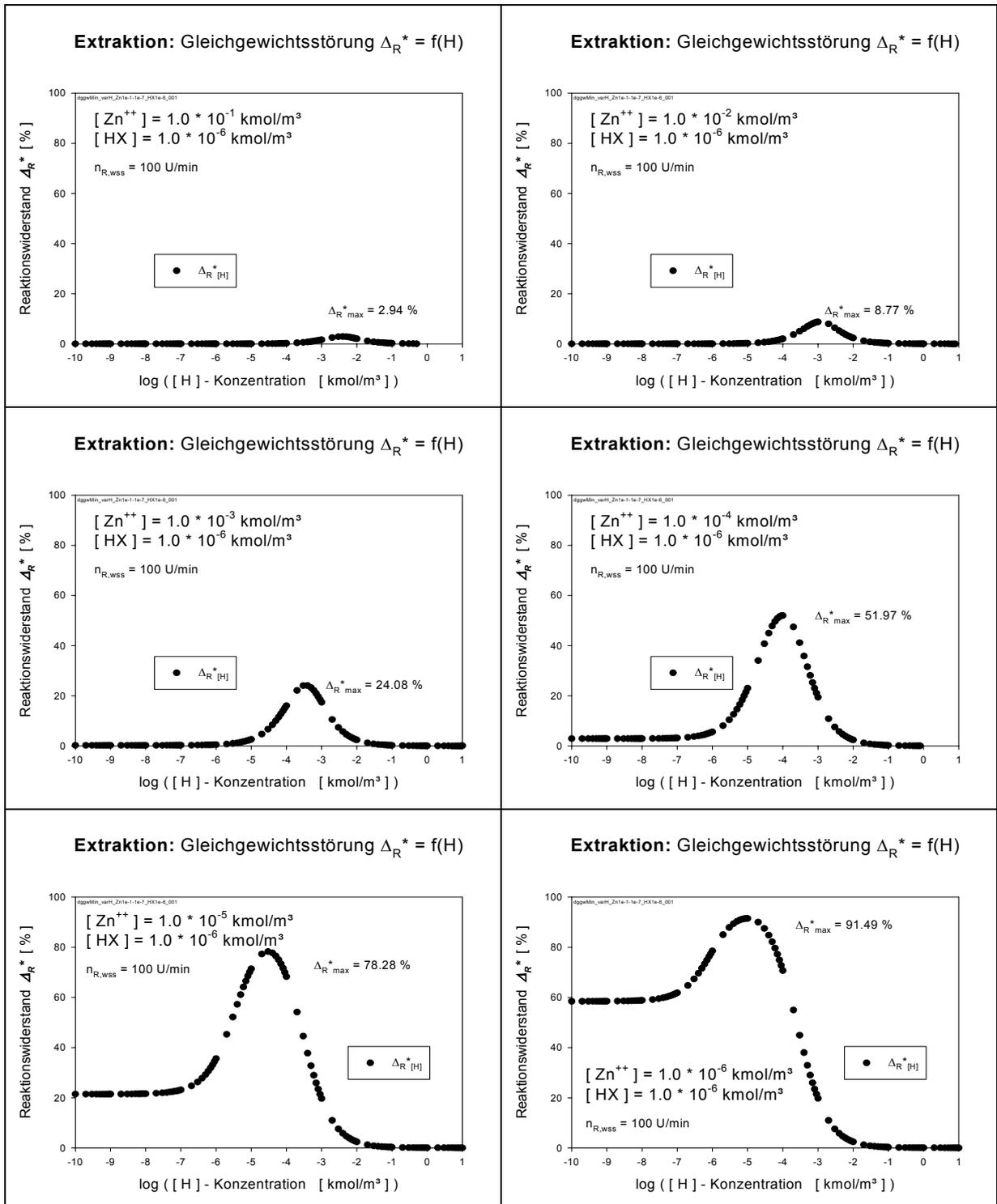


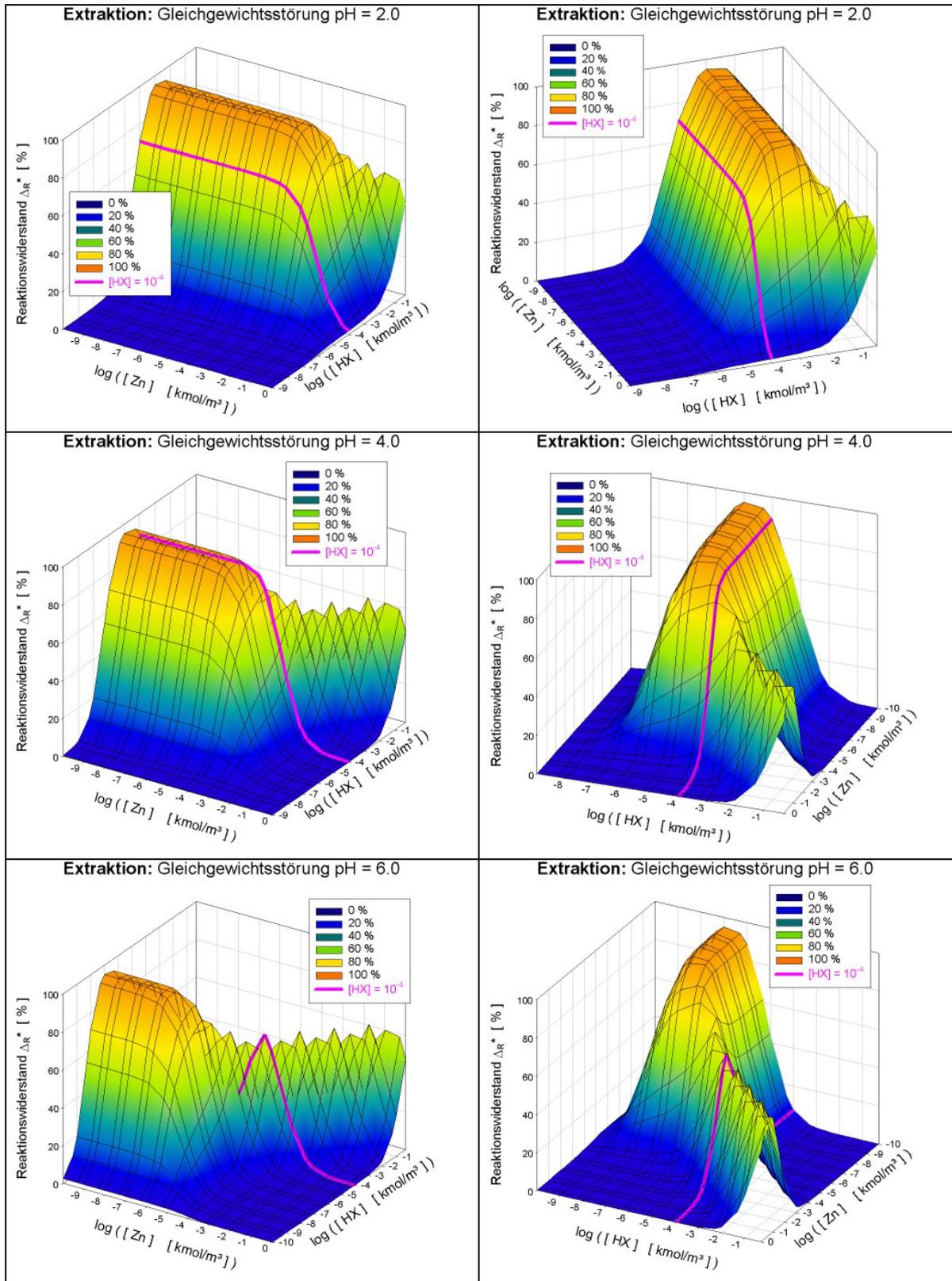
18.2.3 Diagrammblätter zur Extraktion: $\Delta_R^* = f(H)$ Diagrammblatt: Abb. D 3.1 $[Zn] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[HX] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ 

Diagrammblatt: Abb. D 3.2 $[Zn] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[HX] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$



Diagrammblatt: Abb. D 3.3 $[Zn] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[HX] = 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$



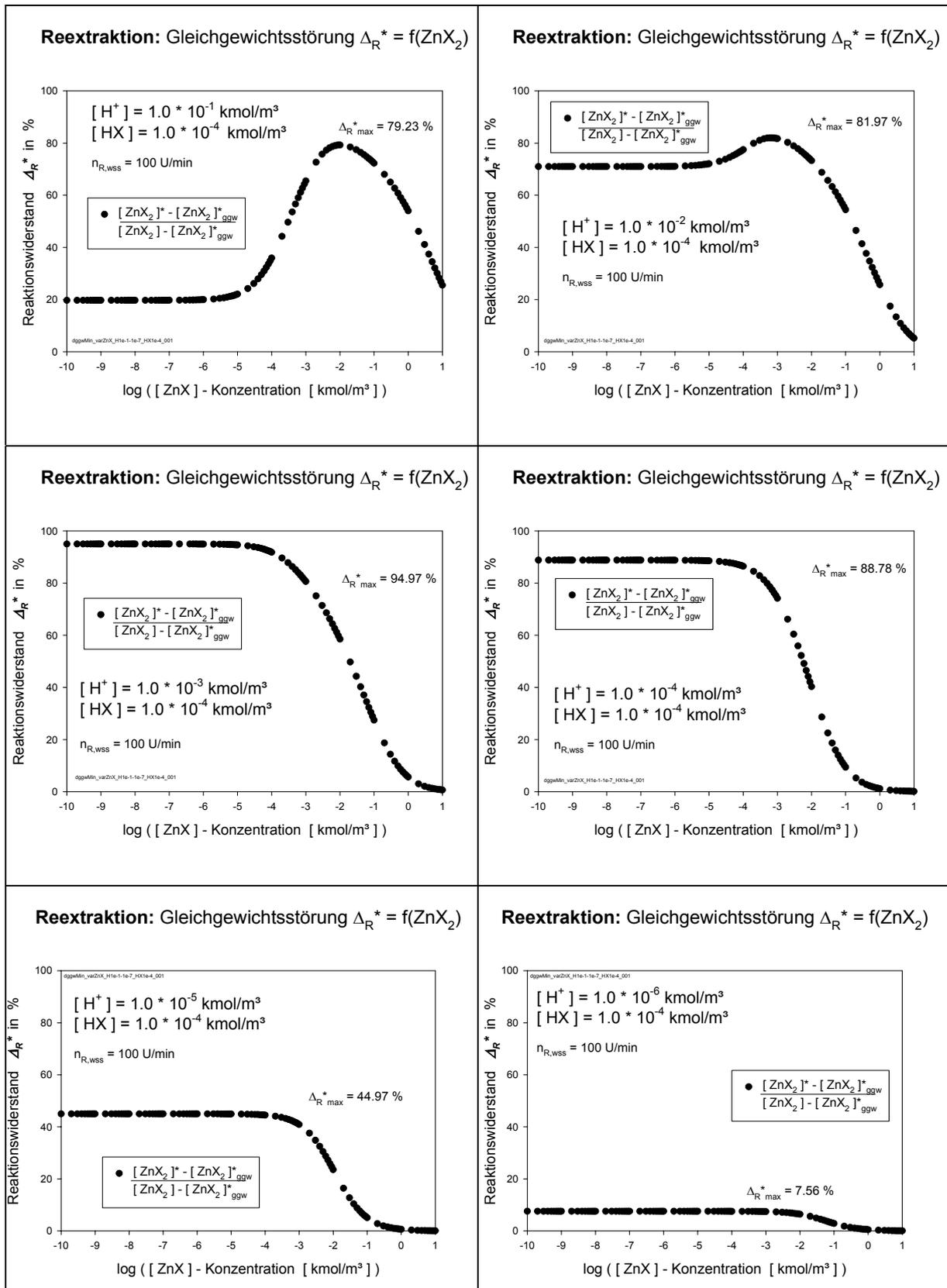
18.2.4 3D-Betrachtung des Reaktionswiderstandes $\Delta_R^* = f(\text{Zn}, \text{HX})$ 

$\Delta_R^* = f(\text{Zn}, \text{HX})$ bei pH = 2.0, 4.0 und 6.0. Deutlich erkennbar die Verschiebung der großen Bereiche hohen Reaktionswiderstandes mit dem pH-Wert, festzuhalten an der pinkfarbenen Referenzlinie ($[HX] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$)

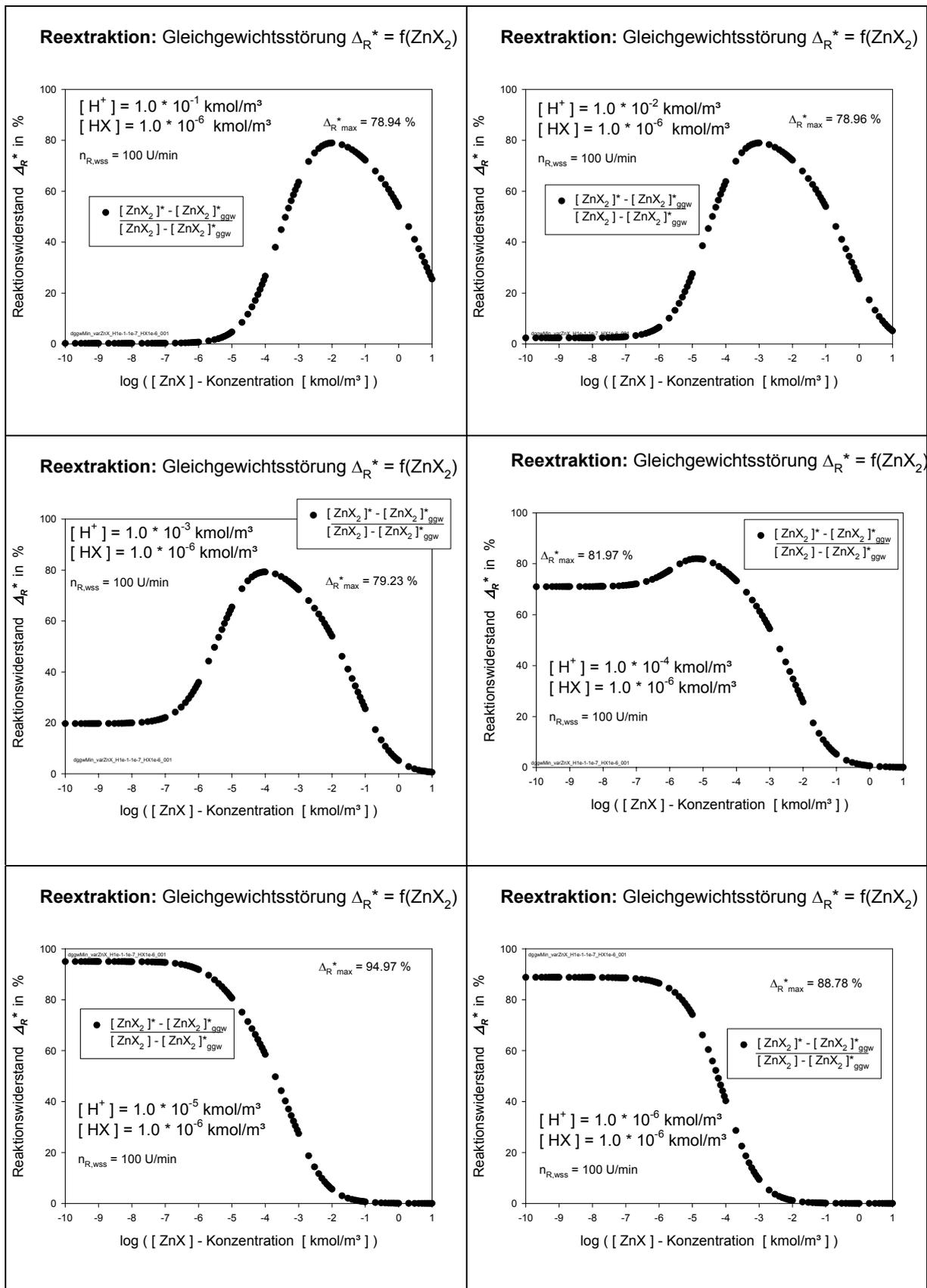
18.3 Konzentrationsabhängigkeiten der Reaktionswiderstände (Reextraktion)

18.3.1 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{ZnX}_2)$

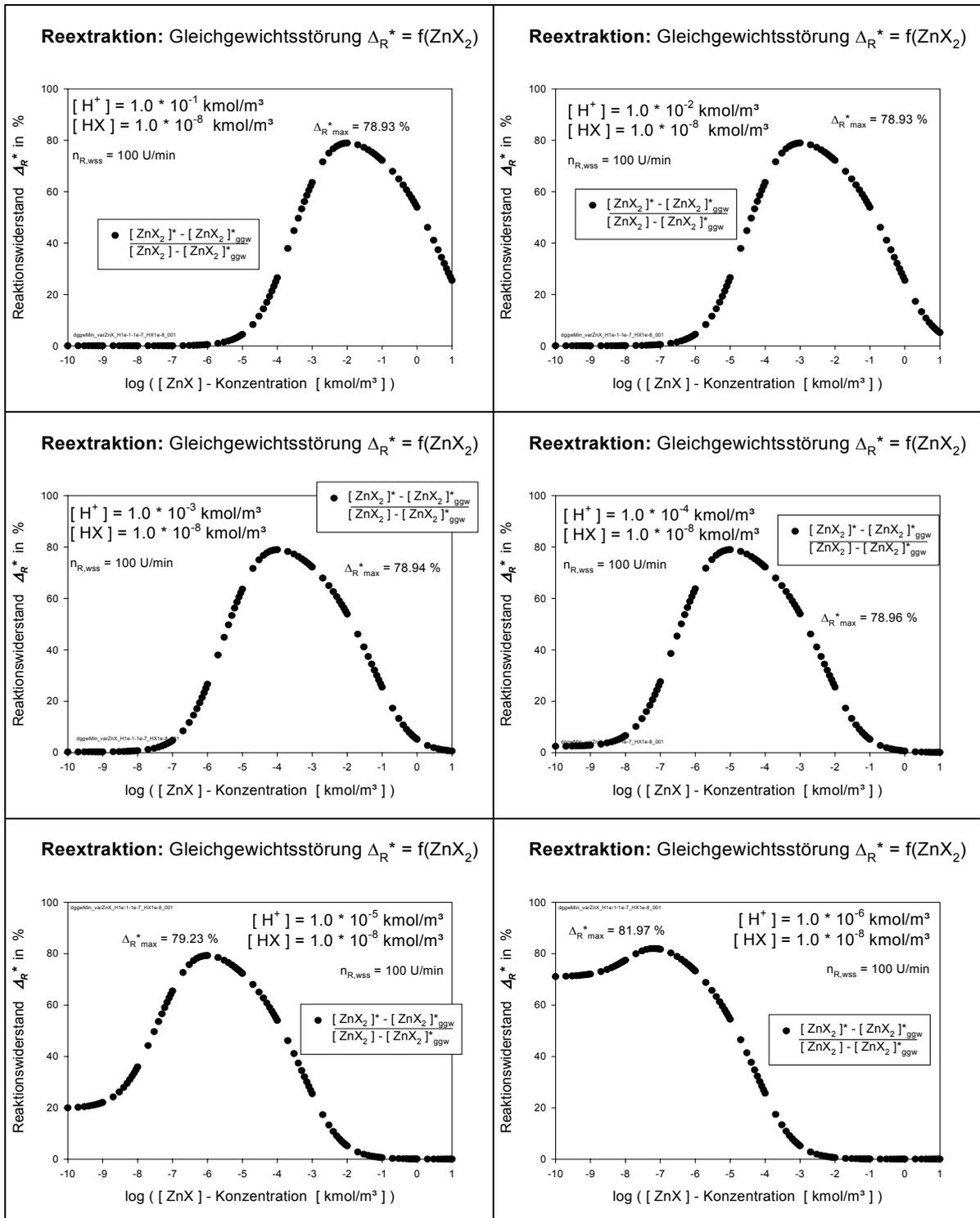
Diagrammblatt: Abb. D 4.1 $[\text{H}^+] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[\text{HX}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$



Diagrammblatt: Abb. D 4.2 $[H] = 10^{-1} - 10^{-6}$ kmol/m³ und $[HX] = 10^{-6}$ kmol/m³

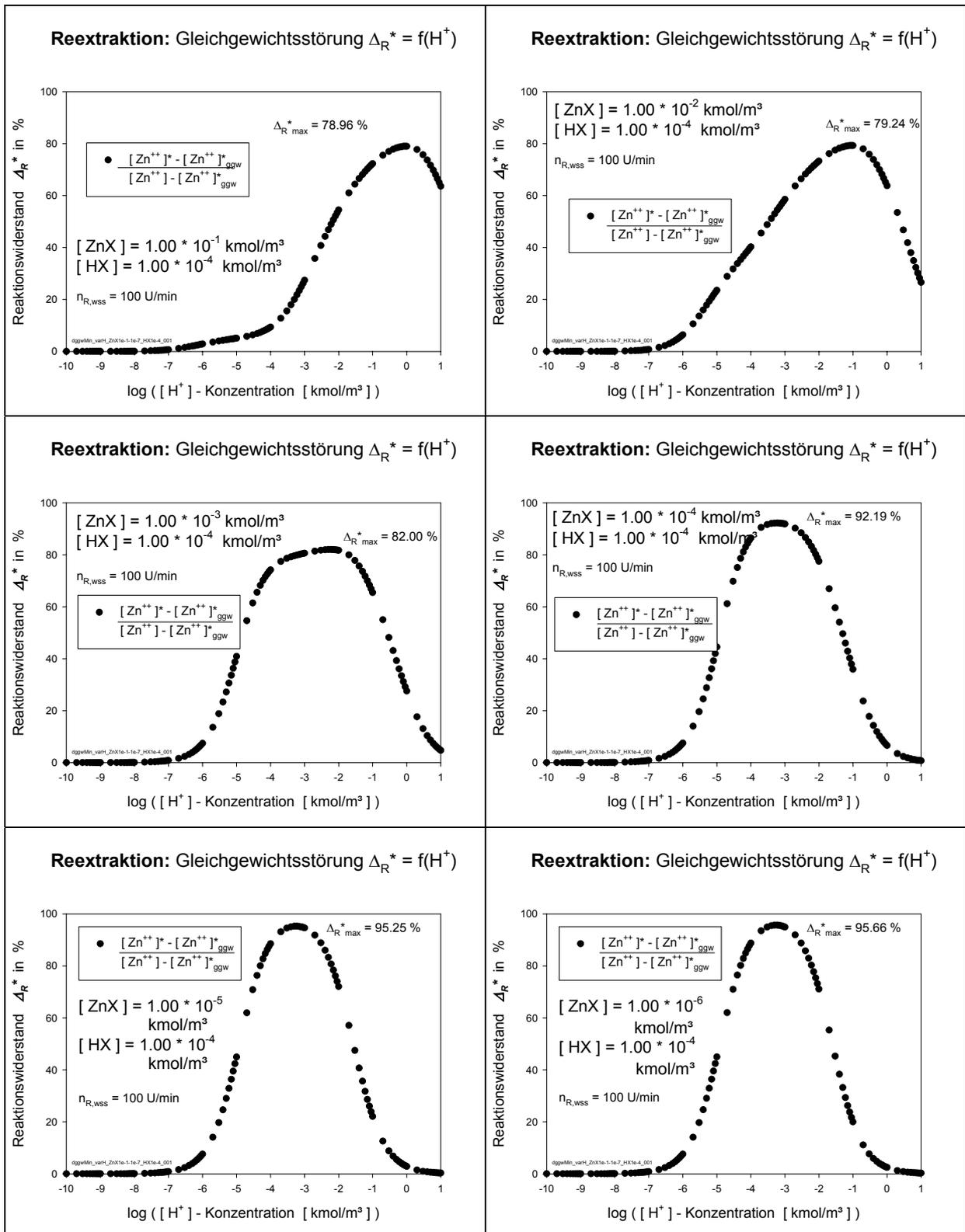


Diagrammblatt: Abb. D 4.3 $[H^+] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[HX] = 10^{-8} \text{ kmol/m}^3$

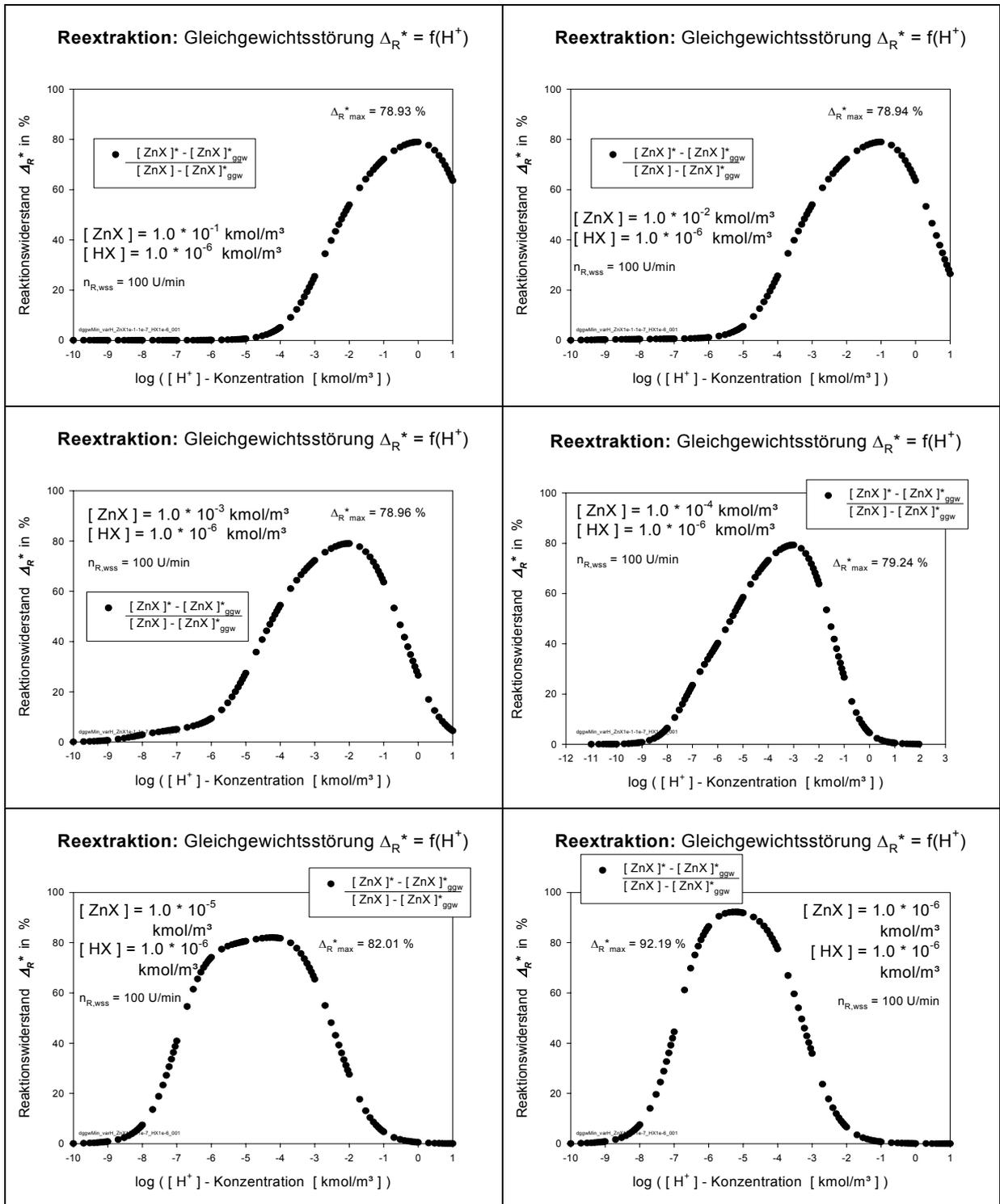


18.3.2 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(H^+)$

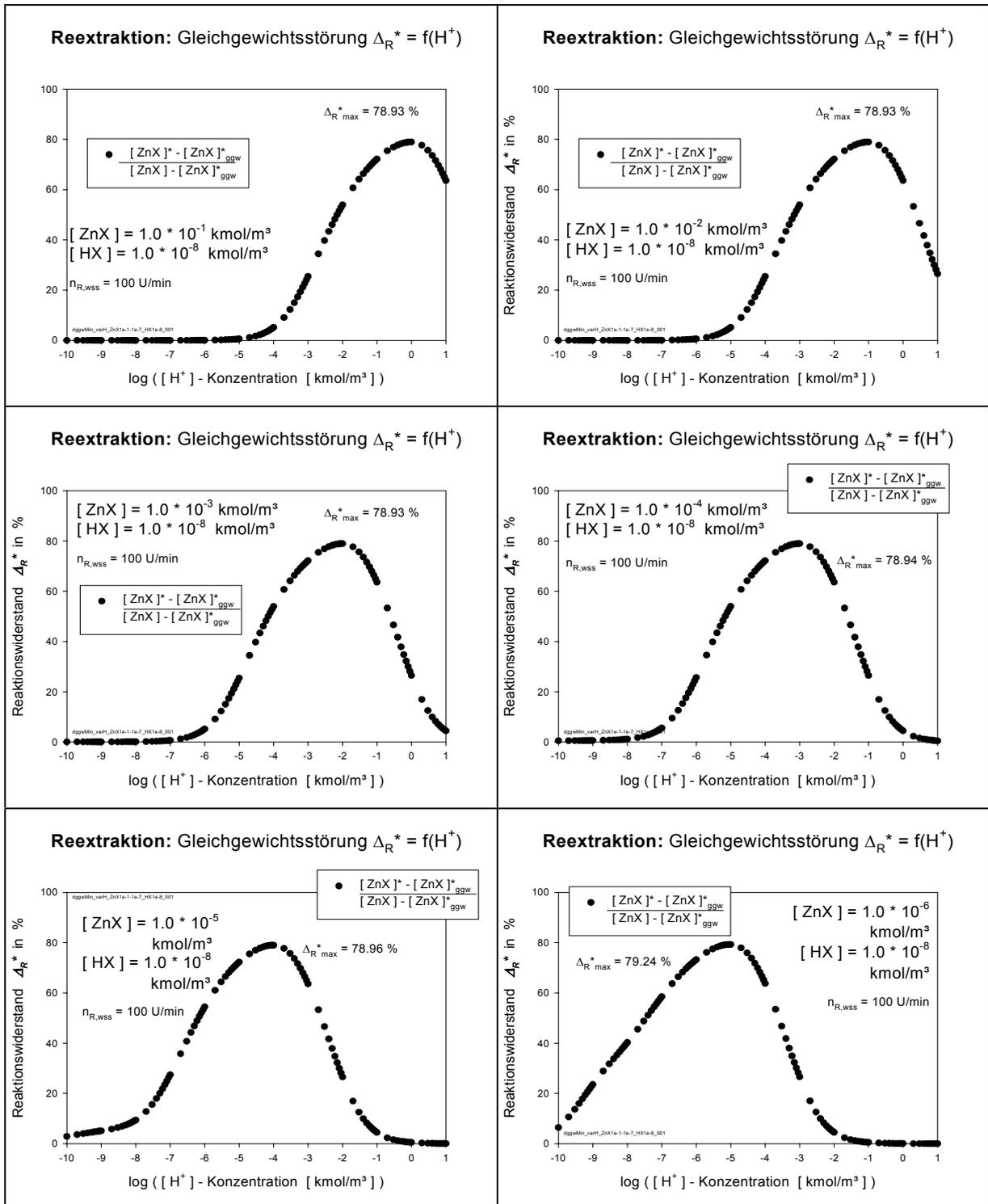
Diagrammblatt: Abb. D 5.1 $[ZnX_2] = 10^{-1} - 10^{-6}$ und $[HX] = 10^{-4}$ kmol/m³



Diagrammblatt: Abb. D 5.2 $[ZnX_2] = 10^{-1} - 10^{-6}$ und $[HX] = 10^{-6}$ kmol/m³

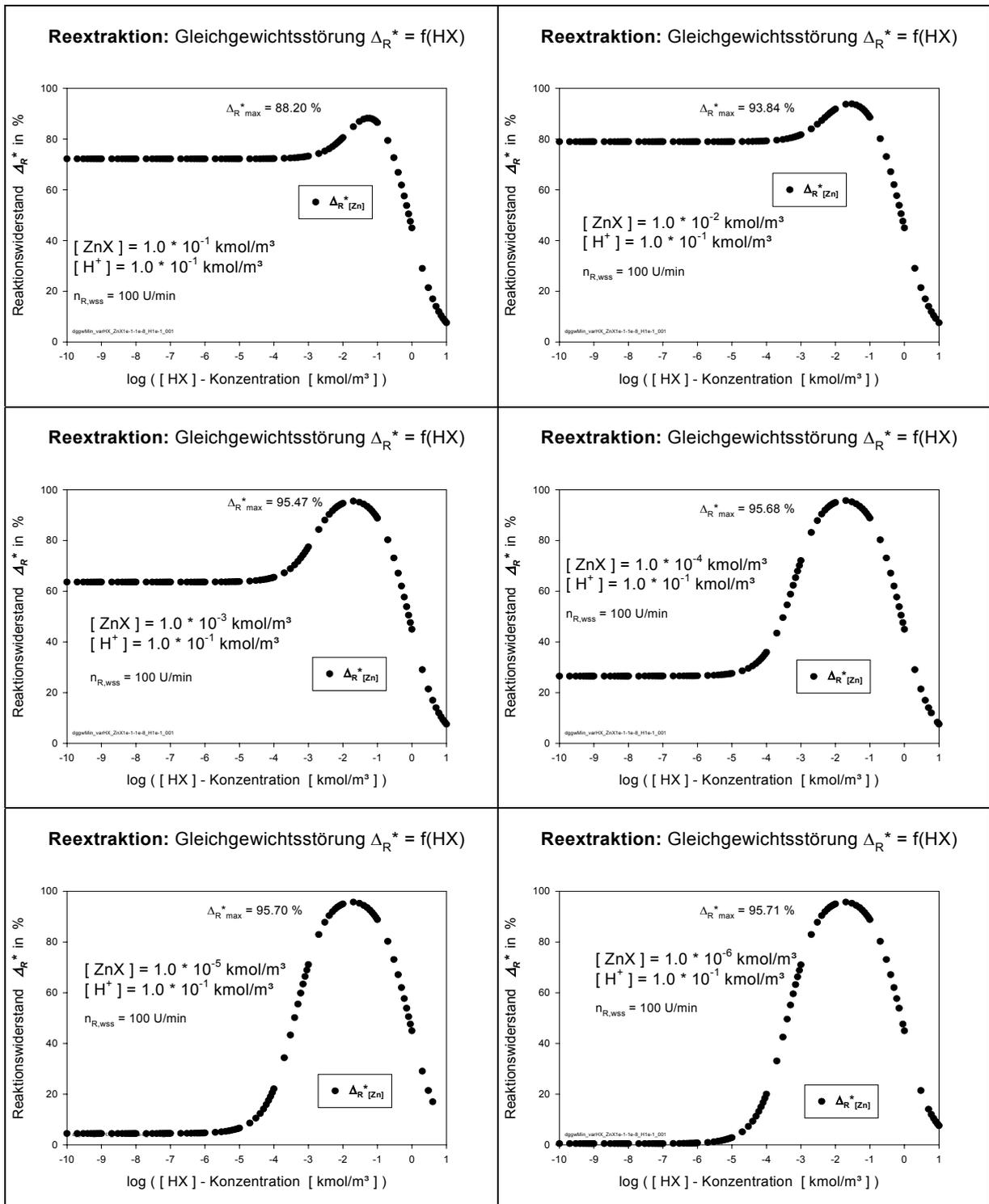


Diagrammblatt: Abb. D 5.3 $[ZnX_2] = 10^{-1} - 10^{-6}$ und $[HX] = 10^{-8}$ kmol/m³

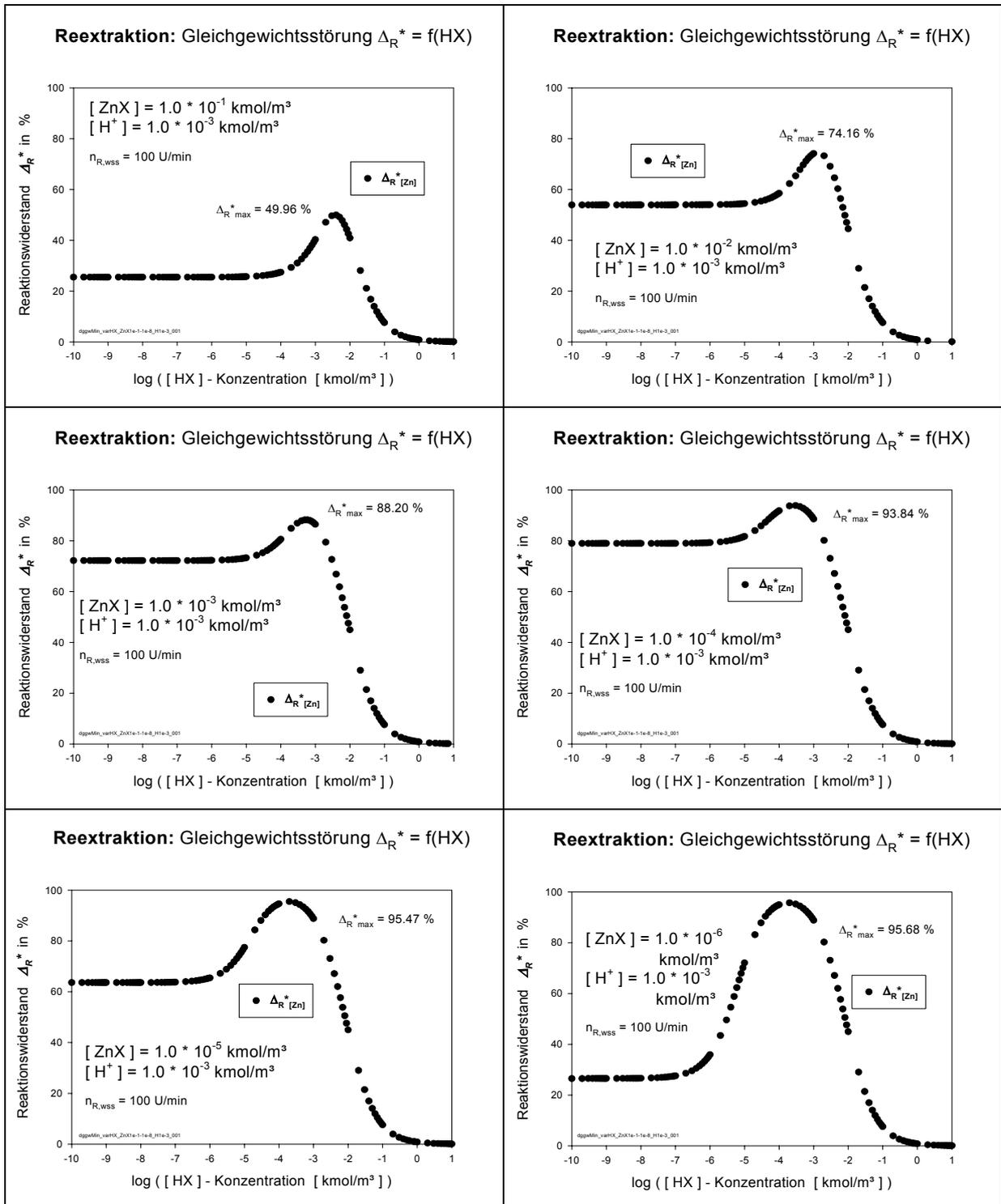


18.3.3 Diagrammblätter zur Reextraktion: $\Delta_R^* = f(\text{HX})$

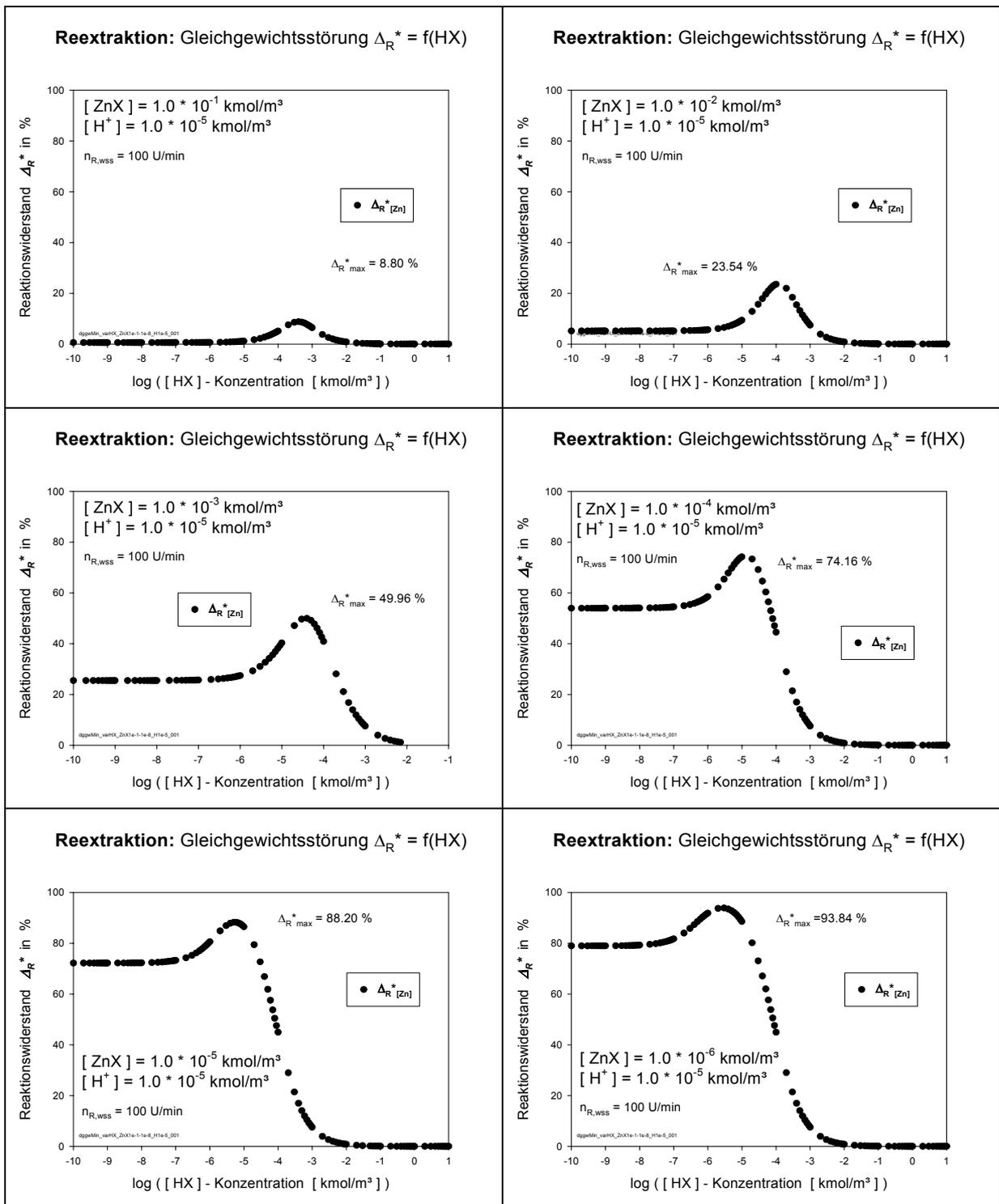
Diagrammblatt: Abb. D 6.1 $[\text{ZnX}_2] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ kmol/m}^3$



Diagrammblatt: Abb. D 6.2 $[ZnX_2] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$



Diagrammblatt: Abb. D 6.3 $[ZnX_2] = 10^{-1} - 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ und $[H] = 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$



18.4 Mikroskopische Stoffströme zu $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$

Entsprechend der in Kap. 9.3.1 erwähnten und in Abb. 32 gezeigten Abhängigkeit des Reaktionswiderstandes von der Zinkkonzentration bei äquimolaren Bedingungen (S-förmiger Verlauf) sind die Verläufe der mikroskopischen Anfangsstoffströme, separiert in Hin- ($n_{R,\text{hin}}$) und Rück-Reaktionsstrom ($n_{R,\text{rue}}$) und Transportstrom (n_T), gemäß den absoluten Werten in der Tabelle 4 aufgetragen in Abb. A 3.

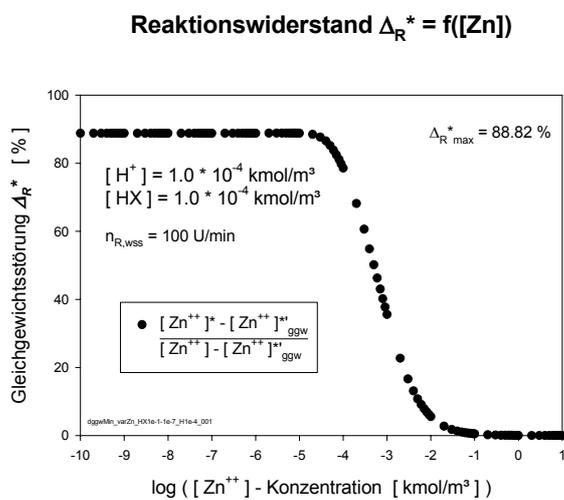


Abb. 32: $\Delta_R^* = f(\text{Zn})$ bei äquimolarer Bedingung

$$[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

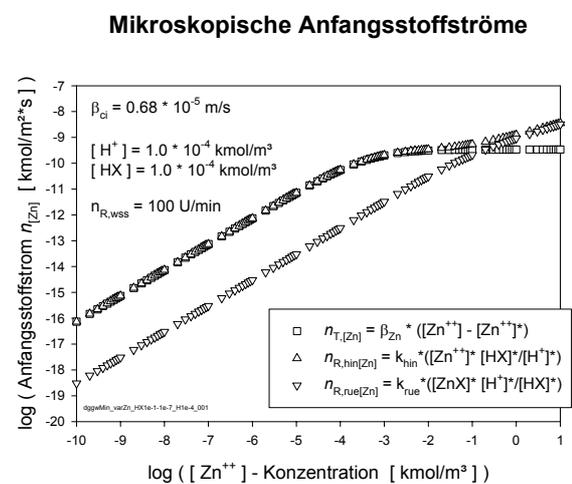


Abb. A 3: Mikroskopische Anfangsstoffströme

bei äquimolarer Bedingung

$$[\text{HX}] = [\text{H}] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

Deutlich ist in Abb. A 3 erkennbar für hohe Zinkkonzentrationen die Transportlimitierung, gleichbedeutend mit der Tatsache, dass Hin- und Rück-Reaktionsstrom sich einem gleichem Betrag nähern, entsprechend eingestelltem Gleichgewicht an der Phasengrenze. Für kleine Zinkkonzentrationen liegt eine Differenz der Reaktionsströme in mehreren Größenordnungen vor, gleichbedeutend mit Ungleichgewicht an der Phasengrenze (Reaktionslimitierung).

18.5 Numerische Sensitivitätsanalyse

Im allgemeinen geben die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse Aufschluss über die Empfindlichkeit der Messgröße gegen die jeweiligen Parameter, d.h. um welchen Betrag Δy sich die betrachtete Messgröße y bei einer Änderung von Δx der Parametergröße x ändert, während alle anderen Einflussgrößen konstant gehalten werden. Im Falle einfacher funktioneller Zusammenhänge $y = f(x)$ lässt sich die Änderung $df(x)/dx = f'(x) = y'$ über die Ableitung der Funktion explizit berechnen, jedoch in komplexeren (physikalisch / chemischen) Systemen mit mehreren Einflussgrößen ist man auf numerische Sensitivitätsanalysen angewiesen.

Die Modellrechnung ermöglicht es, einen einzelnen Parameter p um den Betrag Δp unter Konstanthaltung aller anderen Einflussgrößen zu variieren.

Hierzu werden die relativen Änderungen der Berechnungsgrößen Stoffstrom \dot{n}_{zn} und Reaktionswiderstand $\Delta_{R,Zn}^*$ in Abhängigkeit von den Konzentrationen, den fluiddynamischen und den kinetischen Parametern p betrachtet.

Somit gilt für den Sensitivitätskoeffizienten der Berechnungsgröße folgende Definition:

$$SK_{\dot{n}_i,p} = \left(\frac{d\dot{n}_i}{\dot{n}_i} \right) / \left(\frac{dp}{p} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Stoffstrom}$$

$$SK_{\Delta_{R,i}^*,p} = \left(\frac{d\Delta_{R,i}^*}{\Delta_{R,i}^*} \right) / \left(\frac{dp}{p} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{Reaktionswiderstand}$$

mit

$$\begin{aligned} \dot{n}_i &= f(p) \quad \text{und} \quad d\dot{n}_i = |f(p + \Delta p) - f(p)| \\ \Delta_{R,i}^* &= f(p) \quad \text{und} \quad d\Delta_{R,i}^* = |f(p + \Delta p) - f(p)| \end{aligned}$$

Der Sensitivitätskoeffizient der Berechnungsgröße bezüglich eines Parameters $SK_{i,p}$ ist der Quotient aus der relativen Änderung der Berechnungsgröße zu der relativen Änderung der Parametergröße; ein Maß der Empfindlichkeit des Parameters auf die Berechnungsgröße ($0 < SK_{i,p} < 1$). Beträgt der Sensitivitätskoeffizient 1, so bewirkt eine Änderung des Parameters um 100 % eine Änderung der Berechnungsgröße um 100 %.

Da beide Berechnungsgrößen \dot{n}_i und $\Delta_R^* \cdot i$ von folgenden Einflussgrößen abhängen

$$\dot{n}_i \text{ und } \Delta_R^* = f(c_i, \beta_{ci}, k_{hin}, K_{ggw})$$

gelten hierfür die Parameter

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1) die Transportkoeffizienten | $\rho = \beta_{Zn}, \beta_{HX}, \beta_{H^+}, \beta_{ZnX_2}$ |
| 2) die kinetischen Daten | $\rho = K_{ggw}, \bar{k}_{hin}, \bar{k}_{rue}$ |
| 3) die Konzentrationen | $\rho = [Zn], [HX], [H], [ZnX_2]$ |

Die Sensitivität gegenüber den jeweiligen Konzentrationen lässt sich aus den Konzentrationsabhängigkeiten der Berechnungsgröße ablesen.

Die absolute Änderung der Drehzahlabhängigkeit der Anfangsstoffströme bei Variation der Transportkoeffizienten β_{HX} und β_H um den Faktor 2 bzw. 0.5 mit den Konzentrationsbedingungen nach Abb. 21 für ausgewählte Zinkkonzentrationen (Transportlimitierung: $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$; Mischkinetik: $[Zn] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ und Reaktionslimitierung: $[Zn] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$) ist in Abb. A 4a, der direkte Einfluss auf den Reaktionswiderstand in Abb. A 4b gezeigt.

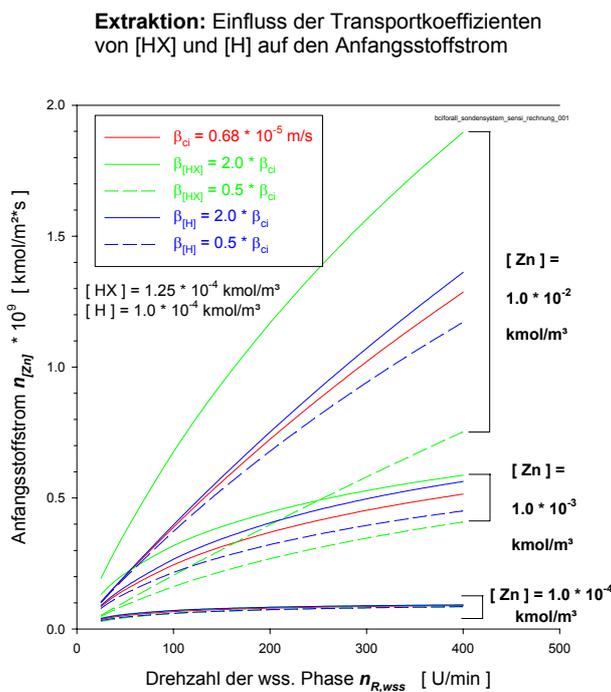


Abb. A 4a: Sensitivität bzgl. Anfangsstoffstrom

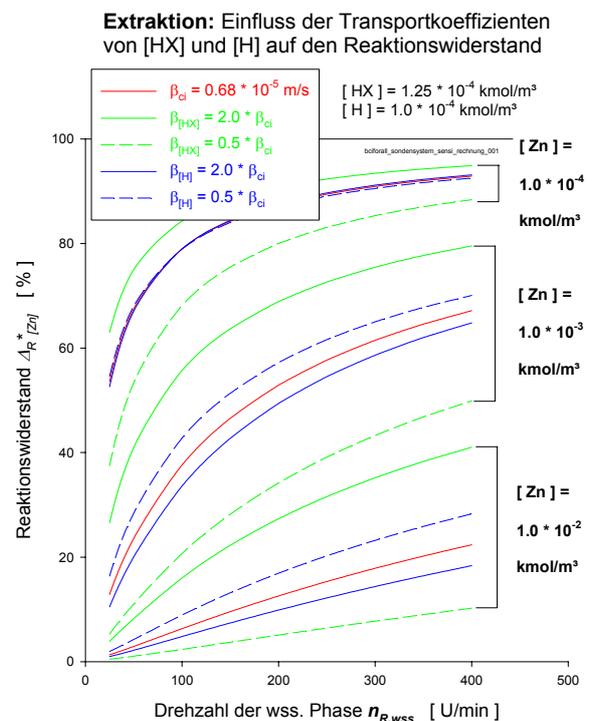


Abb. A 4b: Sensitivität bzgl. Reaktionswiderstand

Werden als Parameter des Sensitivitätskoeffizienten der Berechnungsgröße "Reaktionswiderstand" die kinetischen Größen einbezogen, so zeigen sich mit fallender Zinkkonzentration ausgeprägte Sensitivitätsänderungen der relevanten Einflussgrößen (Abb. A 5a - c).

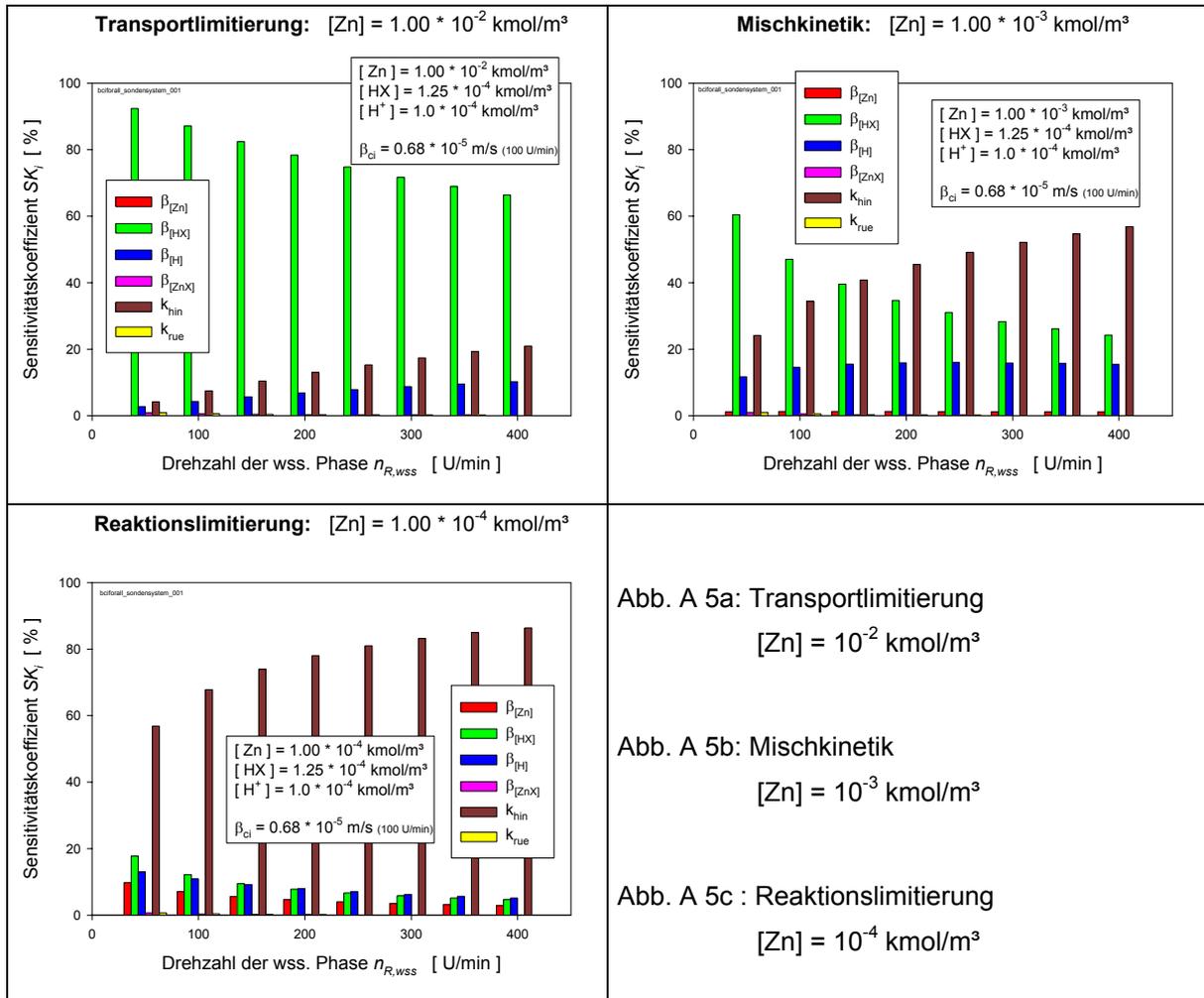


Abb. A 5a: Transportlimitierung
[Zn] = 10⁻² kmol/m³

Abb. A 5b: Mischkinetik
[Zn] = 10⁻³ kmol/m³

Abb. A 5c : Reaktionslimitierung
[Zn] = 10⁻⁴ kmol/m³

Es zeigt sich neben dem starken Einfluss des Transportkoeffizienten β_{HX} im transportlimitierten Bereich (Abb. A 5a) ein geringer Einfluss von β_H auf den Reaktionswiderstand, letztlich verursacht durch die spezifische Lage des Extraktionsgleichgewichts. Mit abnehmender Zinkkonzentration, gleichbedeutend mit höherem Reaktionswiderstand, werden die Sensitivitäten zunehmend vom Einfluss der Geschwindigkeitskonstanten dominiert.

18.6 Variation der Transportkoeffizienten

In den verschiedenen Bereichen der Limitierung – Transportlimitierung bis Reaktionslimitierung – soll bei äquimolaren Bedingungen ($[HX] / [H] = 1$) der Einfluss der verschiedenen Transportkoeffizienten auf den zu messenden Anfangsstoffstrom gezeigt werden.

18.6.1 Transportlimitierung bei der Zinkkonzentration $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

Variation von β_{Zn} bei $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

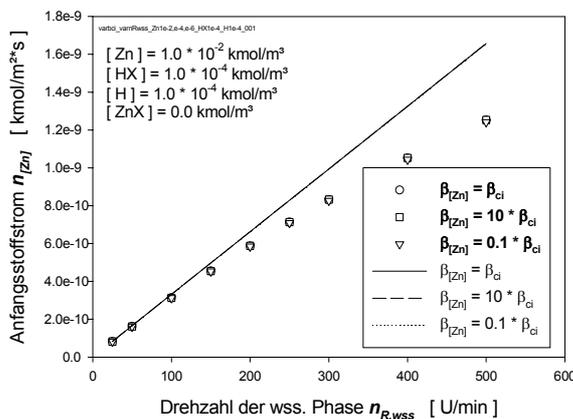


Abb. A 6a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{Zn}

Variation von β_{Zn} bei $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

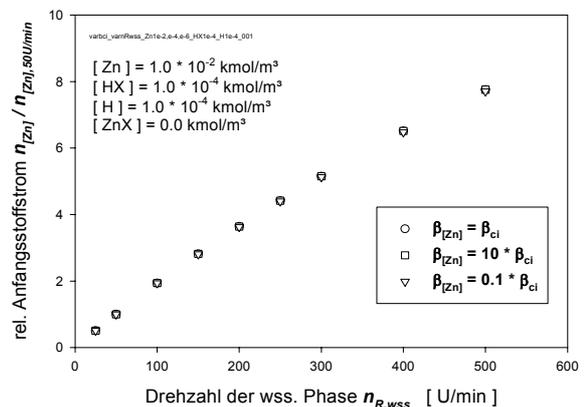


Abb. A 6b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{Zn}

Variation von β_{HX} bei $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

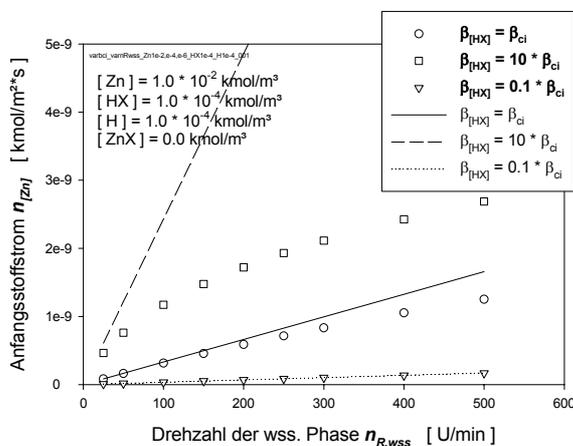


Abb. A 7a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{HX}

Variation von β_{HX} bei $[Zn] = 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

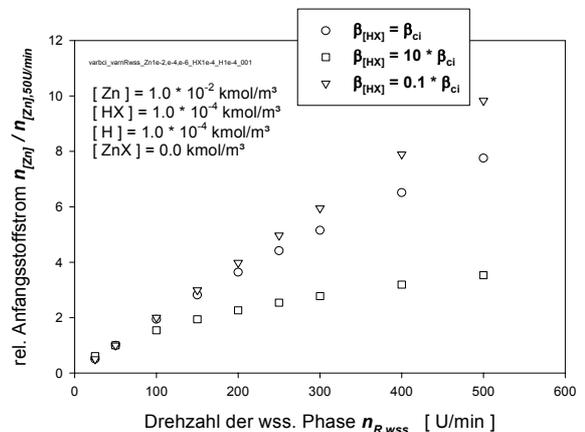


Abb. A 7b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{HX}

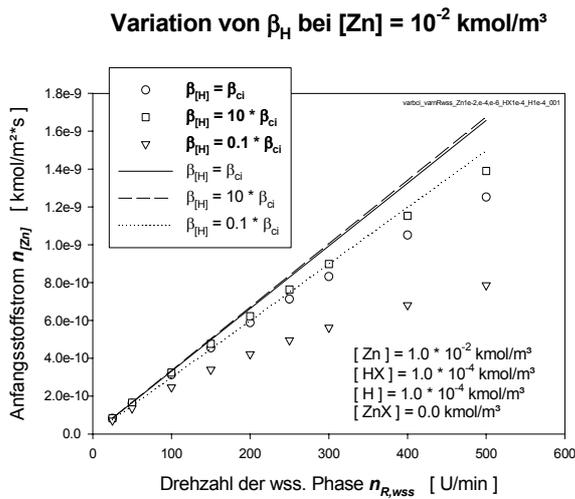


Abb. A 8a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_H

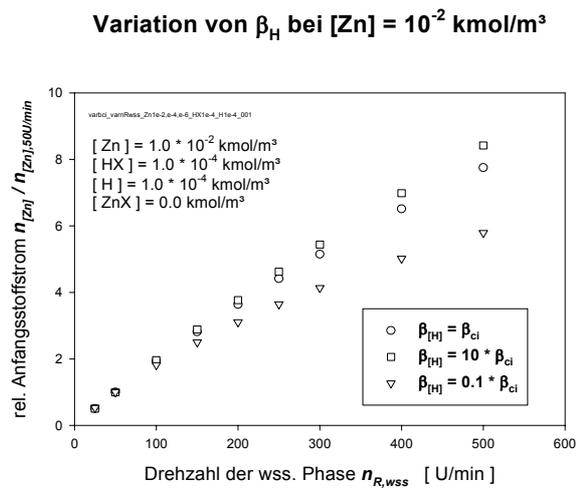


Abb. A 8b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_H

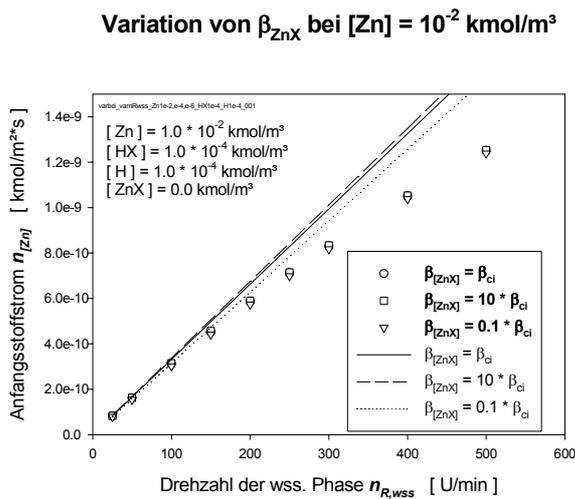


Abb. A 9a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{ZnX}

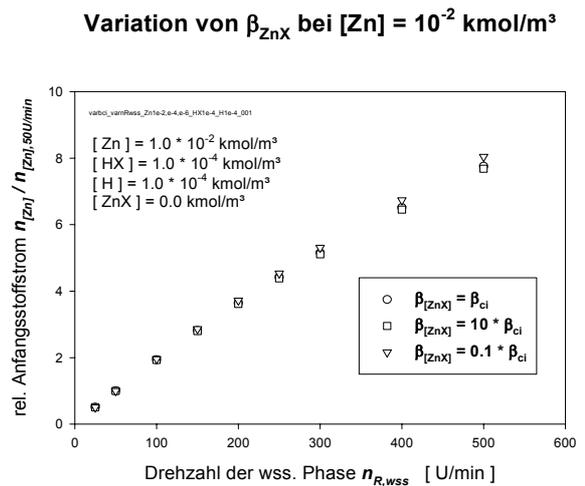


Abb. A 9b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{ZnX}

18.6.2 Mischkinetik bei der Zinkkonzentration $[Zn] = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

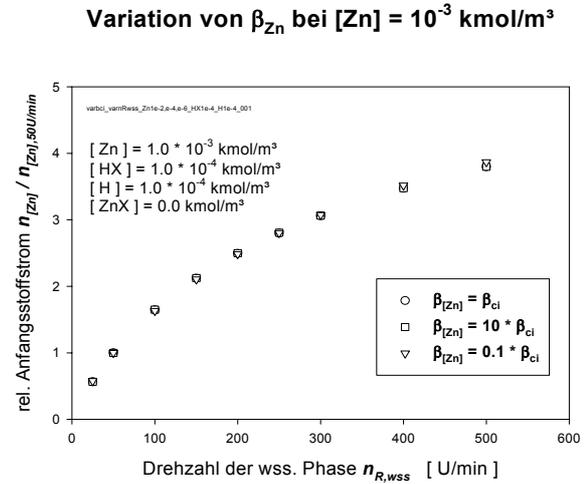
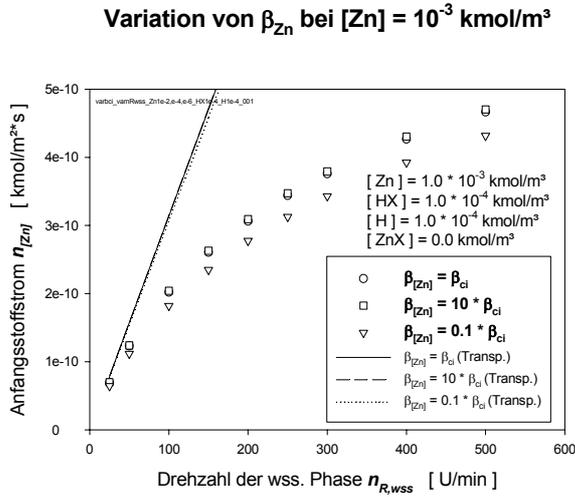


Abb. A 10a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{Zn}

Abb. A 10b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{Zn}

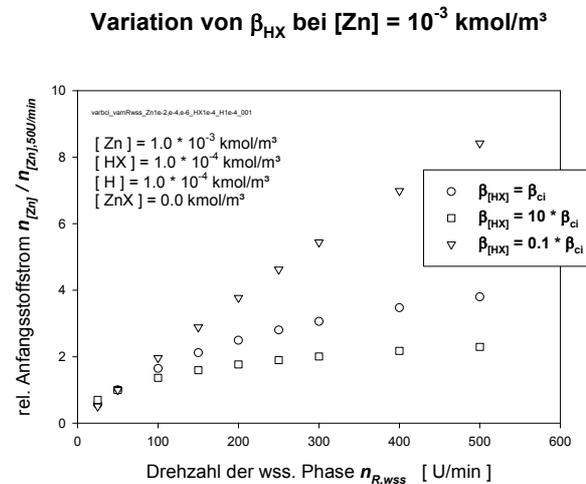
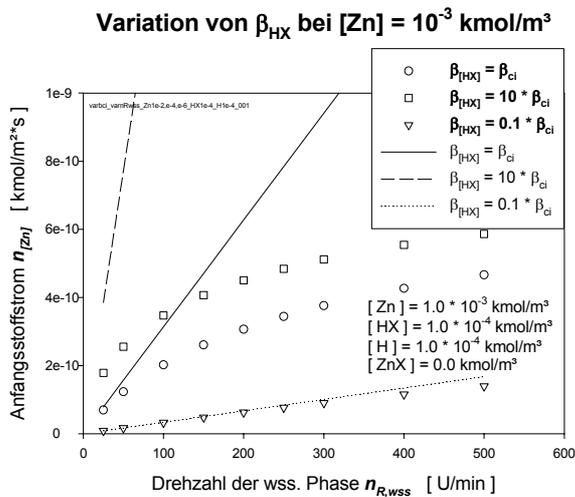


Abb. A 11a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{HX}

Abb. A 11b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{HX}

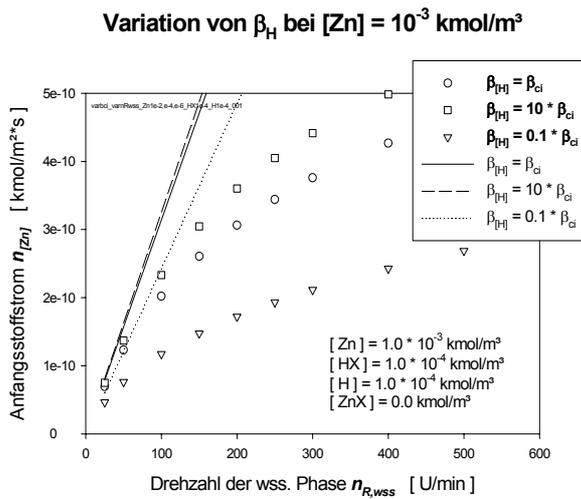


Abb. A 12a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_H

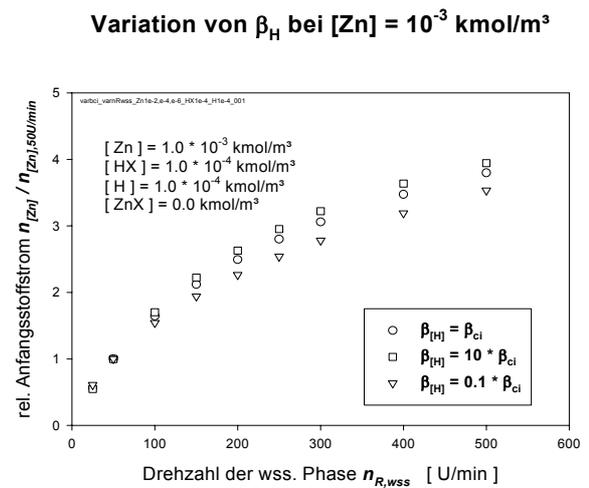


Abb. A 12b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_H

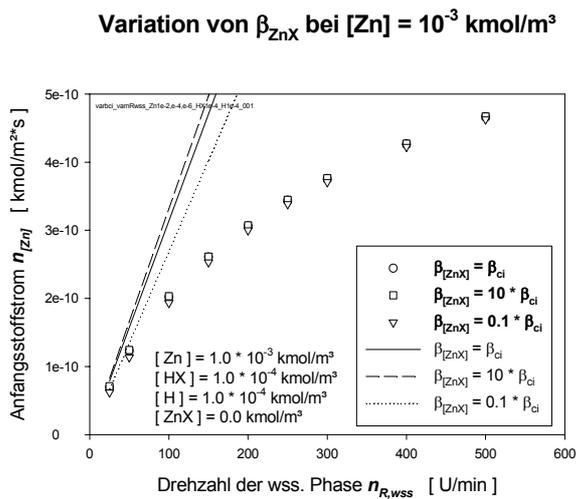


Abb. A 13a: abs. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[ZnX]}$

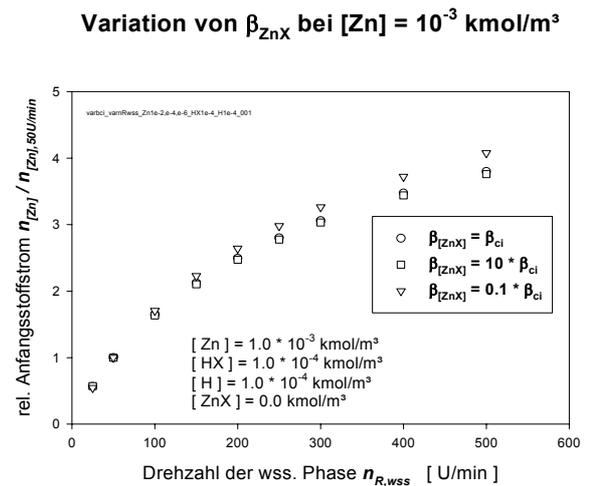


Abb. A 13b: rel. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[ZnX]}$

18.6.3 Reaktionslimitierung bei der Zinkkonzentration $[Zn] = 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$

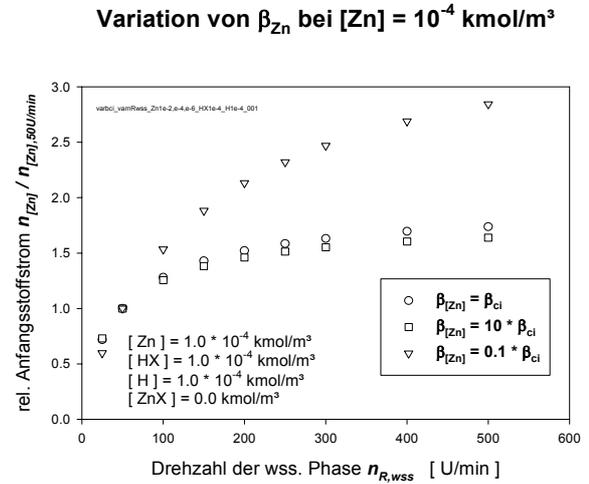
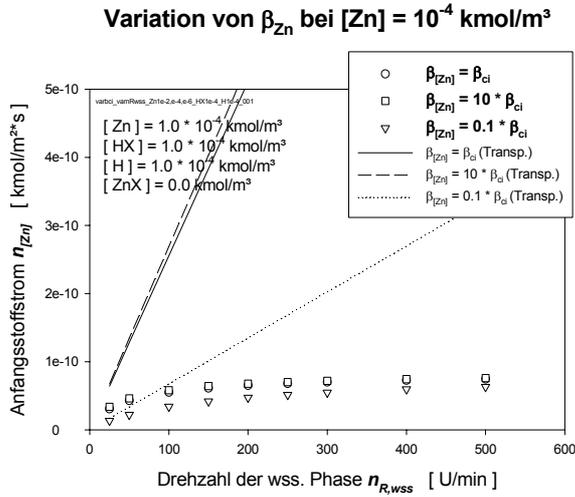


Abb. A 14a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{Zn}

Abb. A 14b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{Zn}

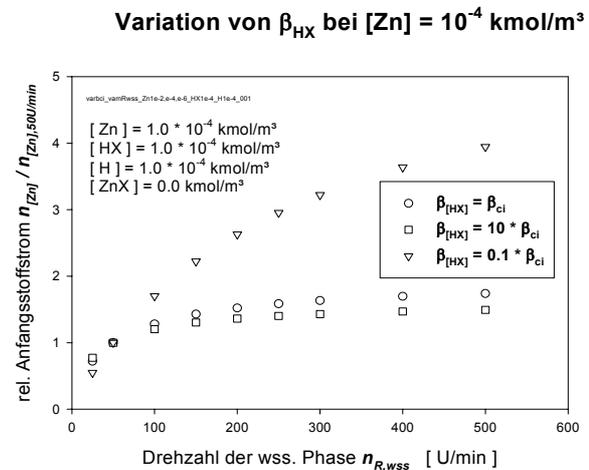
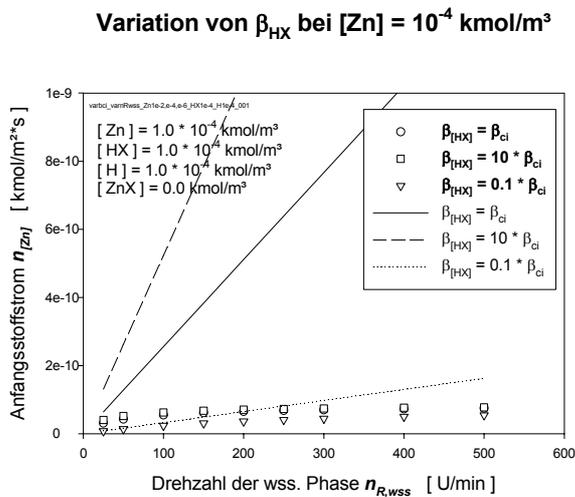


Abb. A 15a: abs. Stoffstrom bei Variation von β_{HX}

Abb. A 15b: rel. Stoffstrom bei Variation von β_{HX}

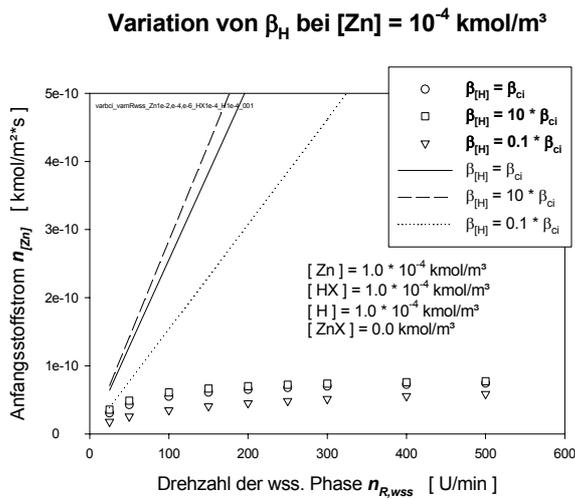


Abb. A 16a: abs. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[H]}$

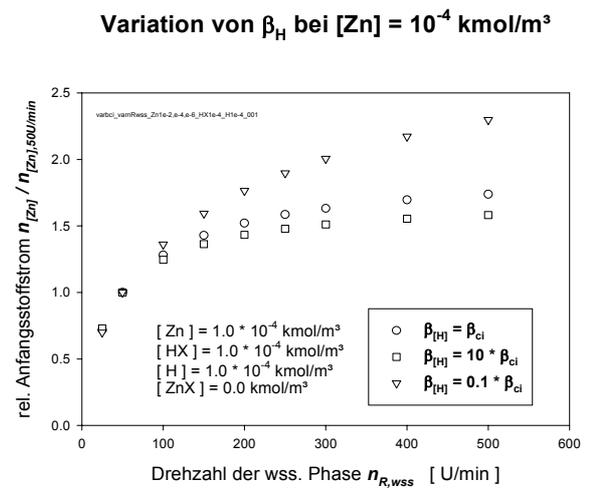


Abb. A 16b: rel. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[H]}$

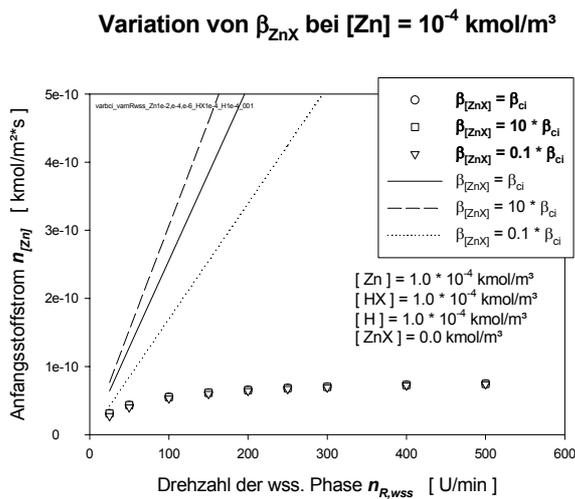


Abb. A 17a: abs. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[ZnX]}$

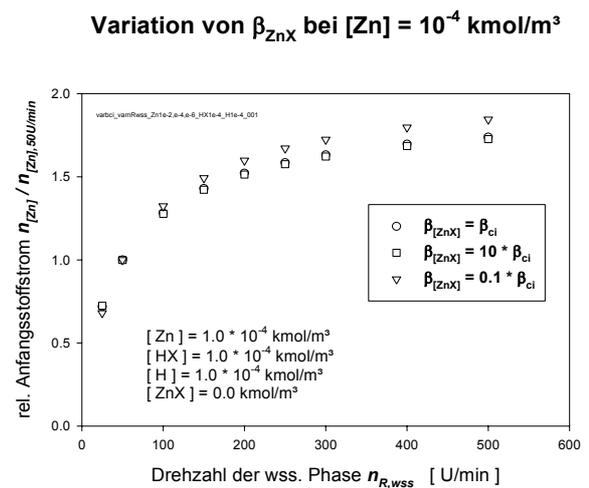


Abb. A 17b: rel. Stoffstrom bei Variation von $\beta_{[ZnX]}$

18.7 Monomer / Dimer-Verteilung von D2EHPA in iso-Dodekan

Die stöchiometrische Gleichung der Monomer / Dimer-Verteilung lautet



bei eingestelltem Gleichgewicht

$$K_{Dim} = \frac{[HX]^2}{[(HX)_2]} \quad \text{Gl. A 12}$$

mit dem Wert $K_{Dim} = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$ [Lit. 58].

Zu berücksichtigen ist die Massenbilanz bezogen auf die Gesamtmenge an Dimeren (Einwaage) $[(HX)_{2,ges}]$.

$$[(HX)_{2,ges}] = [(HX)_2] + \frac{1}{2}[HX] \quad \text{Gl. A 13}$$

Gl. A 12 eingesetzt in Gl. A 13 führt zu

$$[(HX)_{2,ges}] = \frac{[HX]^2}{K_{Dim}} + \frac{1}{2}[HX] \quad \text{Gl. A 14}$$

Somit lässt sich die Monomerkonzentration $[HX]$ berechnen

$$[HX] = \frac{-K_{Dim} \pm \sqrt{K_{Dim}^2 + 16 \cdot K_{Dim} \cdot [(HX)_{2,ges}]}}{4} \quad \text{Gl. A 15}$$

als die chemisch sinnvolle Lösung von Gl. A 15

$$[HX] = \frac{-K_{Dim} + \sqrt{K_{Dim}^2 + 16 \cdot K_{Dim} \cdot [(HX)_{2,ges}]}}{4} \quad \text{Gl. A 16}$$

Tabelle A 1: D2EHPA-Verteilung Monomer / Dimer in iso-Dodekan mit K_{Dim} nach [Lit. 47]

[(HX)_{2,ges.}] [kmol/m³] Einwaage DIMER	[(HX)₂] [kmol/m³] DIMER	[HX] [kmol/m³] MONOMER
$1.00 \cdot 10^{-8}$	$1.05 \cdot 10^{-11}$	$2.00 \cdot 10^{-8}$
$5.00 \cdot 10^{-8}$	$2.60 \cdot 10^{-10}$	$9.95 \cdot 10^{-8}$
$1.00 \cdot 10^{-7}$	$1.03 \cdot 10^{-9}$	$1.98 \cdot 10^{-7}$
$5.00 \cdot 10^{-7}$	$2.39 \cdot 10^{-8}$	$9.52 \cdot 10^{-7}$
$1.00 \cdot 10^{-6}$	$8.76 \cdot 10^{-8}$	$1.83 \cdot 10^{-6}$
$5.00 \cdot 10^{-6}$	$1.38 \cdot 10^{-6}$	$7.24 \cdot 10^{-6}$
$1.00 \cdot 10^{-5}$	$3.91 \cdot 10^{-6}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$
$5.00 \cdot 10^{-5}$	$3.24 \cdot 10^{-5}$	$3.51 \cdot 10^{-5}$
$1.00 \cdot 10^{-4}$	$7.36 \cdot 10^{-5}$	$5.29 \cdot 10^{-5}$
$5.00 \cdot 10^{-4}$	$4.36 \cdot 10^{-4}$	$1.29 \cdot 10^{-4}$
$1.00 \cdot 10^{-3}$	$9.07 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-4}$
$5.00 \cdot 10^{-3}$	$4.79 \cdot 10^{-3}$	$4.27 \cdot 10^{-4}$
$1.00 \cdot 10^{-2}$	$9.70 \cdot 10^{-3}$	$6.07 \cdot 10^{-4}$

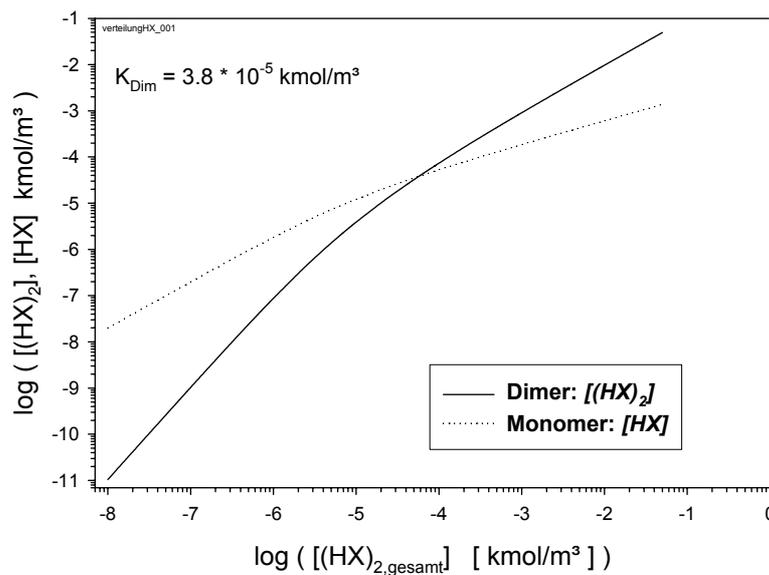
D2EHPA : Monomer / Dimer-Verteilung in iso-Dodekan

Abb. A 18: Verteilung von Monomer / Dimer von D2EHPA in iso-Dodekan bezogen auf Einwaage

18.8 Bestimmung der Langmuir-Konstante k_2

Verschiedene Konzentrationsbereiche zur Bestimmung von k_2 nach Abb. 79b:

Bestimmung von k_2 aus Langmuir

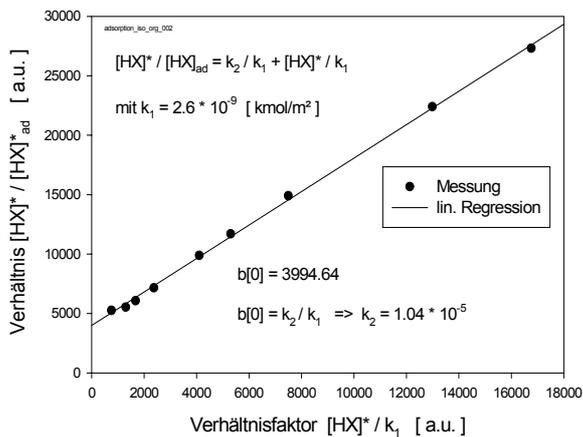


Abb. A 19a: $9.0 \cdot 10^{-9} < [(HX)_2] < 2.85 \cdot 10^{-6}$

Bestimmung von k_2 aus Langmuir

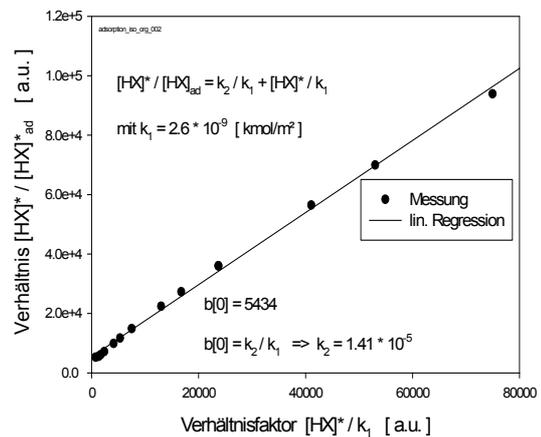


Abb. A 19b: $9.0 \cdot 10^{-9} < [(HX)_2] < 5.23 \cdot 10^{-6}$

Bestimmung von k_2 aus Langmuir

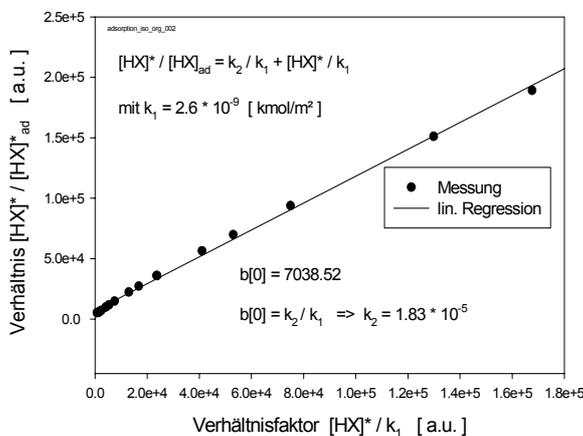


Abb. A 19c: $9.0 \cdot 10^{-9} < [(HX)_2] < 8.81 \cdot 10^{-6}$

Bestimmung von k_2 aus Langmuir

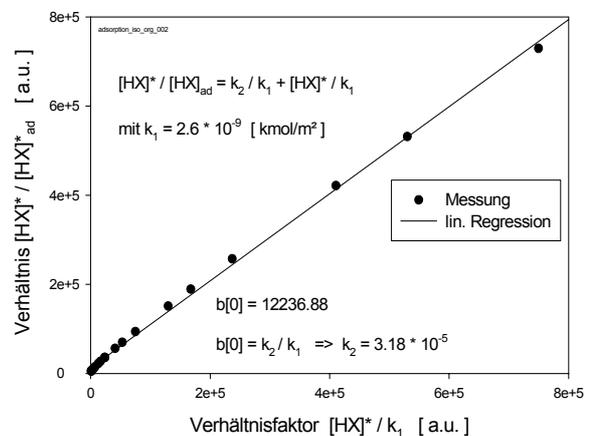


Abb. A 19d: $9.0 \cdot 10^{-9} < [(HX)_2] < 2.66 \cdot 10^{-5}$

$[(HX)_2]$ -Konzentrationsbereich [kmol/m ³]	k_2 -Wert [kmol/m ³]
$9.0 \cdot 10^{-9} - 2.85 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$
$9.0 \cdot 10^{-9} - 5.23 \cdot 10^{-6}$	$1.41 \cdot 10^{-5}$
$9.0 \cdot 10^{-9} - 8.81 \cdot 10^{-6}$	$1.83 \cdot 10^{-5}$
$9.0 \cdot 10^{-9} - 2.66 \cdot 10^{-5}$	$3.18 \cdot 10^{-5}$