

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

**Chemisch gesteuerte flüssig/flüssig Extraktion in Hohlfasermodulen:  
Modellierung und Verifizierung**

Peter Michael Schöner

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

Doktor - Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. Peukert

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. (komm.) Dr. phil. W. Nitsch, em.
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr.-Ing. habil. J. Stichlmair

Die Dissertation wurde am 02.08.2001 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 04.12.2001 angenommen.



## **Vorwort**

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. W. Nitsch für die interessante Aufgabenstellung und die Vermittlung seines Erfahrungsschatzes zur Lösung komplexer Probleme.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Peukert für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und Herrn Prof. Dr.-Ing J. Stichlmair für die Übernahme des Ko-referates.

Herrn Dr. habil. Pawel Plucinski und Herrn Prof. Alexander Fedorov danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und dem daraus entsprungenen Ideenreichtum.

Für die Unterstützung bei der Entwicklung, der Fertigung und dem Aufbau der zahlreichen Versuchsanlagen bzw. Varianten, insbesondere der Sonderwünsche bedanke ich mich recht herzlich bei den Herren Hans Alschinger, Robert Göhring, Michael Wanninger, Richard Schröter und Armin Stauber.

Für die Unterstützung beim Aufbau und Betrieb einer extrem komfortablen EDV Infrastruktur danke ich Herrn Dr. Thomas Michel und meinem Kollegen Herrn Roger Sacher.

Bei Frau Ursula Herrmann und Frau Margrit Eichberger bedanke ich mich für die Unterstützung bei einigen analytischen Methoden.

Herrn Dr. Rudolf Fick und meinem Kollegen Herrn Franz Thannberger danke ich für den „Zauberkurs“ Beschaffung und Buchung von Gütern jeglicher Art.

Bei den Mitarbeitern der Abteilung Elektronenmikroskopie, insbesondere bei Herrn Dr. Jens Tack, bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Bestimmung der Hohlfasernzahl der Module.

Dem ganzen Arbeitskreis TC I möchte ich herzlichst für das äußerst angenehme Arbeitsklima danken.

Dem Bayerischen Forschungsverbund Abfall und Reststoffverwertung (<http://www.abayfor.de/bayforrest>) danke ich für die Finanzierung des Projektes.

München, Dezember 2001

Peter Schöner

für meine Eltern

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Reaktive flüssig/flüssig Extraktion als Trenntechnik</b>	<b>11</b>
2.1 Grundlagen der flüssig/flüssig Reaktivextraktion	11
2.2 Stöchiometrie und Gleichgewichte	12
2.3 Stoffübergangskinetik der Reaktivextraktion	13
2.4 Apparate und Verfahren	16
2.4.1 Mixer-Settler	16
2.4.2 Kolonnen	18
2.4.3 Zentrifugalextraktoren	20
<b>3 Stand der Technik für die fl./fl. Extraktion in Hohlfasermodulen</b>	<b>22</b>
<b>4 Ziele des Projektes</b>	<b>31</b>
<b>5 Stoffaustausch im Kreuzstrom-Hohlfasermodul</b>	<b>33</b>
5.1 Apparat	33
5.2 Betrieb der Hohlfasermodule	37
5.2.1 Inbetriebnahme der Hohlfasermodule	38
5.2.2 „Herunterfahren“ der Hohlfasermodule	38
5.2.3 Durchbruchverhalten der Hohlfasermodule	39
5.2.4 Entgasung im Hohlfasermodul	42
5.2.5 Reinigung der Hohlfasermodule	43
5.3 Verwendetes Stoffsystem	47
5.4 Stoffübergangskinetik	50
5.4.1 Stofftransportgleichungen	50
5.4.2 Begriff der Widerstandslage	53
5.5 Bestimmung der Stofftransportkoeffizienten für die Hohlfasern	56

5.6	Mantelraumkorrelation	58
5.6.1	Definition der Kennzahlen	60
5.6.2	Stoffaustauschmessungen zur Ermittlung der individuellen Stofftransportkoeffizienten	62
5.6.2.1	Theorie	62
5.6.2.2	Versuchsaufbau	65
5.6.2.3	Ergebnisse	65
5.6.3	Korrelierung der Kenngrößen	69
5.7	Modellierung des Stoffaustausches in Kreuzstrom-Einzelmodulen	71
5.7.1	Komplexität durch Anzahl der Einflußgrößen	71
5.7.2	Modellannahmen	72
5.7.3	Numerische Behandlung über Bilanzzellen-Methodik	74
5.8	Modellüberprüfung durch Stoffaustauschmessungen an Einzelmodulen	84
5.8.1	Aufbau, Ausstattung und Betrieb des Meßstandes	84
5.8.2	Analytik und Meßgrößen	86
5.8.3	Vergleich Modellierung / Experiment	86
5.8.3.1	Extraktion	87
5.8.3.2	Reextraktion	93
5.8.4	Sensitivitätsanalyse - Einzelmodule	96
5.8.4.1	Numerische Parameter	97
5.8.4.2	Physikalische Parameter	101
5.8.4.3	Experimentelle Parameter	103
<b>6</b>	<b>Stoffaustausch bei Kopplung von Extraktion und Reextraktion</b>	<b>107</b>
6.1	Anlage	107
6.2	Betrieb	111
6.3	Modellierung	111
6.4	Vergleich Modell / Experiment	113
<b>7</b>	<b>Prozessauslegung und Optimierung</b>	<b>118</b>
<b>8</b>	<b>Einfluß der Modulbauweise und Modulgeometrie bei Einzelmodulen</b>	<b>127</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>133</b>





## 1 Einleitung

Die als Trennprozess zwischen koexistenten flüssigen Phasen ablaufende sogenannte chemische Extraktion oder Reaktivextraktion hat eine mit anderen thermischen Trennverfahren verglichen junge Geschichte: Erst im Rahmen des sogenannten Manhattan-Projektes ist die Idee aufgekommen flüssig/flüssig Extraktion durch chemische Komplexbildung spezifisch zu gestalten, mit der erfolgreichen Erfindung der Uran/Plutonium - Trennung, die heute weltweit im sogenannten PUREX-Prozess, als zentraler Schritt der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen auftritt.

Von dieser Erfahrung ausgehend hat sich in kurzer Zeit die chemische Extraktion als ein eigenständiges Gebiet entwickelt, zu dem seit fast 30 Jahren im 3-Jahresrythmus ein Weltkongress (ISEC) stattfindet.

Großtechnisch etabliert hat sich die Hydrometallurgie als ein Gewinnungsverfahren für verschiedenste Metalle, bei dem die chemische Extraktion als Trennschritt die zentrale Rolle spielt. Mit geringerer Tonnage, jedoch mit besonderer Wertschöpfung wird die Reaktivextraktion heute zunehmend auch in der Pharma-Industrie angewandt und absehbar ist ihr Einsatz bei der Aufarbeitung biotechnologischer Produkte (Aminosäuren, Enzyme etc.), bei der Mikroemulsionen (wäßrige Nanotröpfchen in apolaren Medien) als leistungsfähiges Trennmedium zum Einsatz kommen. Nicht zuletzt durch eine zunehmend strenge Gesetzgebung zur umweltschonenden Behandlung von Schwermetall beladenen Abwässern (Recycling-Verfahren) ist zu erwarten, daß auch auf diesem Gebiet das Potential der Reaktivextraktion erfolgreich umzusetzen sein wird.

Die für chemische Extraktion einzusetzenden Apparate, Mischer-Scheider, verschiedene Kolonnen oder Extraktionszentrifugen, entsprechen denen der klassischen Einsatzgebiete der physikalischen flüssig/flüssig Extraktion. Bemerkenswert ist dazu allerdings, daß insbesondere bei der Verfahrensführung in Kolonnen, die Auslegung und Optimierung sich als anspruchsvoll darstellt. Dies hat damit zu tun, daß für Berechnungen die Stoffaustauschkinetik essentiell ist und daß dabei u.a. wegen der zahlreichen chemischen Komponenten viele Einflußgrößen zu berücksichtigen sind. Dies hat zur Folge, daß tragfähige Modellierungen gefragt sind, um dadurch die alternativen hochaufwendigen empirischen Messungen verzichtbar zu machen.

Dieser Situation begegnet man auch bei der neu einzuführenden extraktiven Verfahrensführung in Hohlfasermodulen (Faser entspricht Kolonne) als dem Zentralthema dieser Arbeit. Dieser Apparat gestattet die Realisierung einer sehr großen volumenbezogenen Phasengrenze durch dichte Packung der porösen Hohlfasern, wodurch eine kompakte Bauweise der Apparate resultiert. Noch wichtiger ist jedoch der Umstand,

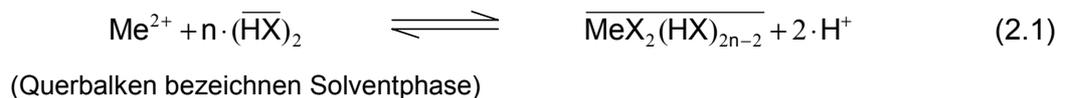
daß sich durch die stabile Lokalisierung der Phasengrenze in den Poren der Hohlfasermembran fast beliebige Volumenstromverhältnisse realisieren lassen, wie sich zeigen wird, ein wesentlicher Beitrag zur Konzentrierung von extrem verdünnten Lösungen (Kopplung Ex/Reex), deutlich überlegen dem klassischen Verfahren des Festionenaustausches.

## 2 Reaktive flüssig/flüssig Extraktion als Trenntechnik

### 2.1 Grundlagen der flüssig/flüssig Reaktivextraktion

Die extraktive Stofftrennung basiert auf der Verteilung einer oder mehrerer gelöster Komponenten zwischen zwei flüssigen Phasen (Wasserphase/Solventphase), welche eine breite Mischungslücke aufweisen müssen. Ziel des Verfahrens ist die vom Verteilungsgleichgewicht bestimmte Abtrennung einer oder mehrerer Komponenten. Sofern das maßgebende Verteilungsgleichgewicht nur durch die unterschiedliche Wechselwirkung der Komponenten mit den beiden Lösungsmitteln bestimmt ist, spricht man von einer physikalischen Extraktion. Als Beispiel sei hier die Extraktion von Essigsäure aus Wasser durch Kontakt mit Äthyläther genannt [Mersmann 1980]. Die nach der Extraktion von Essigsäure abgereicherte Wasserphase wird als Raffinat, die mit Essigsäure angereicherte Äthylätherphase als Extrakt bezeichnet.

Technisch wesentlich bedeutsamer (Metallgewinnung) ist die sogenannte chemische Extraktion, welche dadurch charakterisiert ist, daß der Phasenwechsel beispielsweise von Metallionen ( $\text{Me}^{2+}$ , wäßriges Medium) durch Kontakt mit einem wasserunlöslichen, solventseitig gelösten Komplexbildner ( $\overline{\text{HX}}$ ) bewirkt wird, der üblicherweise an der Phasengrenze (siehe Kapitel 2.3) mit den Metallionen gemäß



reagiert, mit der Folge einer mehr oder weniger spezifischen Anreicherung des Wertstoffes (Komplex) in der Solventphase.

Solche chemischen Zweiphasensysteme sind gekennzeichnet durch die Vielfalt der Chemie (Variabilität der Komplexbildner, respektive der Metallionen) und sie sind hinsichtlich der Gleichgewichtslage steuerbar, im obigen Beispiel durch die Protonenkonzentration, so daß die Möglichkeit besteht die mit dem Metallkomplex ( $\overline{\text{MeX}_2(\text{HX})_{2n-2}}$  oder abgekürzt  $\overline{\text{MeX}_2}$ ) beladene Solventphase durch Kontakt mit Mineralsäure zu regenerieren (Abb. 2.1).

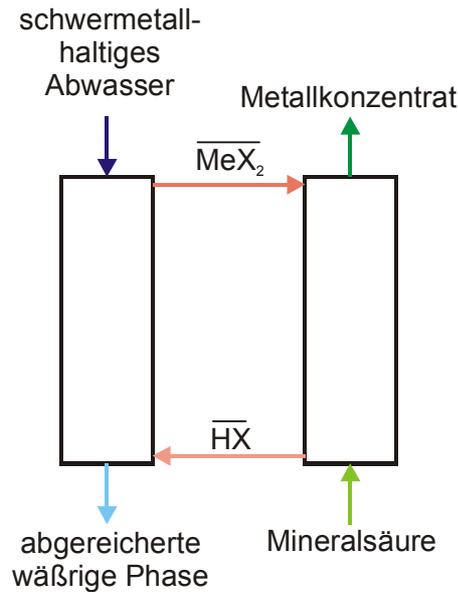


Abbildung 2.1: Verfahrensschema zur Schwermetallkonzentrierung

Die technische Durchführung solcher chemischer Extraktionen ist wegen der angekoppelten chemischen Reaktionen durch eine Vielzahl von Einflußgrößen gekennzeichnet, aber auch dadurch, daß trenntechnisch unterschiedliche Apparate zum Einsatz kommen (siehe Kapitel 2.4).

## 2.2 Stöchiometrie und Gleichgewichte

Eine der Grundvoraussetzungen zur Modellierung der chemischen Reaktivextraktion ist die Bestimmung der Stöchiometrie der betreffenden chemischen Reaktion, die in Verbindung mit der Reaktionsgleichung bei variablen, vom chemischen System abhängigen, stöchiometrischen Faktoren  $a$  und  $b$  ( $a = 1,5$  und  $b = 2$  für das  $\text{Zn}^{2+}$ /DEPA-System)



das Gleichgewicht und die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{GGW}}$

$$K_{\text{GGW}} = \frac{[\overline{\text{MeX}_2(\text{HX})_{2a-2}}] \cdot [\text{H}^+]^b}{[\text{Me}^{2+}] \cdot [(\overline{\text{HX}})_2]^a} \quad (2.3)$$

definiert.

Der Zahlenwert von  $K_{\text{GGW}}$  wird experimentell durch Kontaktierung einer metallhaltigen wäßrigen Phase und einer Komplexbildnerhaltigen organischen Phase mit anschließender Messung der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt.

Durch Logarithmieren der Gleichung 2.3 und Einsetzen der Definitionsgleichungen für den pH-Wert und das Verteilungsverhältnis  $D_V$

$$D_V = \frac{[\text{MeX}_2(\text{HX})_{2a-2}]}{[\text{Me}^{2+}]} \quad (2.4)$$

erhält man die Beziehung [Marcus 1969]

$$\log D_V = \log K_{\text{GGW}} + a \cdot \log([\text{HX}]_2) + b \cdot \text{pH} \quad (2.5)$$

Unter Verwendung einer doppelt-logarithmischen Auftragung des Verteilungsverhältnisses  $D_V$  über der Komplexbildner- bzw. der Protonenkonzentration läßt sich der stöchiometrische Koeffizient  $a$  bzw.  $b$  jeder Spezies aus der Steigung der Geraden ermitteln, wenn die Konzentrationen der übrigen Komponenten konstant gehalten werden. Dieses Vorgehen wurde zum Beispiel von Geist [Geist 1997b] für das Extraktionssystem  $\text{Me}^{2+}/\text{DEPA} + \text{Dodekan}$  ( $\text{Me}^{2+} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Al}$ ) angewandt.

### 2.3 Stoffübergangskinetik der Reaktivextraktion

Zur Modellierung von Apparaten für die fl./fl. Reaktivextraktion, bei denen sich die beiden kontaktierten Phasen im Ungleichgewicht befinden, wie zum Beispiel bei Kolonnen und Hohlfasermodule, benötigt man neben den thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen die relevanten kinetischen Gleichungen für die Transportprozesse (siehe Kapitel 5.4.1), gegebenenfalls auch für die ablaufende Grenzflächenreaktion.

Bei der flüssig/flüssig Reaktivextraktion ist der Stoffaustausch gemäß Abb. 2.2 durch die kinetische Folge von

- Transport der Edukte zum Reaktionsort,
- Grenzflächenreaktion und
- Abtransport der Reaktionsprodukte vom Reaktionsort

charakterisiert.

Dabei kommt der Bestimmung des Reaktionsortes und des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (Transportprozesse oder chemische Reaktion) eine entscheidende Bedeutung bei der Modellierung zu.

Sind die Reaktionskomponenten jeweils ausschließlich in einer Phase löslich, so muß man als Reaktionsort die Phasengrenze annehmen. Dieser kinetische Grenzfall ist bei technisch relevanten Systemen der Metallgewinnung durchwegs gegeben, da die Metallionen in der organischen Phasen unlöslich sind und als Komplexbildner nur wasserunlösliche Spezies eingesetzt werden, um Verluste durch Austrag in die Wasserphase zu vermeiden.

Schematisch ist deswegen in Abbildung 2.2 die zur Extraktion (oder Reextraktion) führende chemische Reaktion auf den Ort der Phasengrenze lokalisiert, dargestellt.

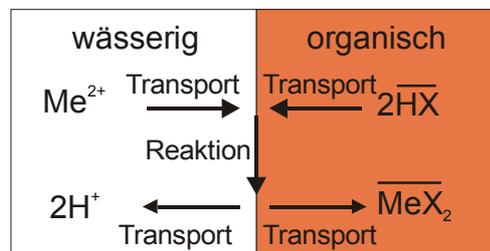


Abbildung 2.2: Transportvorgänge bei einer Grenzflächenreaktion

Hinsichtlich der Limitierung hat man zwischen den Grenzfällen eines transportlimitierten Prozesses, eines reaktionslimitierten Prozesses (Abb. 2.3) und einem Übergangsbereich zwischen den beiden Grenzfällen, der sogenannten Mischkinetik zu unterscheiden.

Bei einer Transportlimitierung läuft die Reaktion an der Phasengrenze im Vergleich zum An- oder Abtransport der Edukte bzw. Produkte sehr schnell ab. Damit stehen die Konzentrationen der einzelnen Spezies, gemäß der stöchiometrischen Gleichung, an der Phasengrenze nahezu im Gleichgewicht. Zwischen Bulkphase und Phasengrenze stellen sich entsprechende Konzentrationsgradienten ein (Abb. 2.3), wobei der Fall einer limitierenden Komponente beispielsweise durch die Bedingung  $c_i^* \ll c_i$  gekennzeichnet ist.

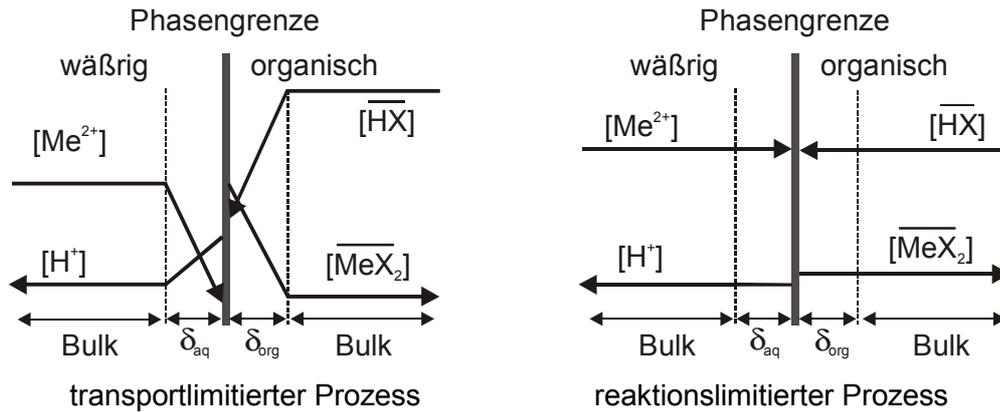


Abbildung 2.3: Konzentrationsprofile für unterschiedliche Limitierungen (Prinzipbild)

Ist die chemische Reaktion deutlich langsamer als die Transportvorgänge, so spricht man von einem reaktionslimitierten Prozess (Abb. 2.3). Als Folge sind die Konzentrationsprofile in der Grenzschicht (Grenzschichtdicke =  $\delta$ ) vernachlässigbar, die Konzentrationen an der Phasengrenze entsprechen nahezu denen im Bulk. Es gilt:  $c_i^* \approx c_i$ . Zur Modellierung benötigt man in diesem Fall die kinetische Gleichung der betreffenden Grenzflächenreaktion [Nitsch 1984].

Zur Bestimmung des limitierenden Schrittes sollte eine in der Arbeitsgruppe Nitsch [Nitsch 1973, Nitsch 1978] entwickelte Rührzelle (Abb. 2.4) verwendet werden.

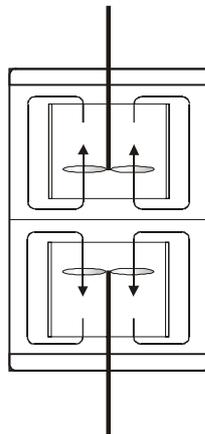


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Strömungsführung in der Rührzelle

Die beiden Phasen („Organik“ und wässrige Phase) des zu untersuchenden Stoffsystems werden in der Rührzelle überschichtet. Der Stoffstrom zwischen den Phasen wird in Abhängigkeit der mit der Drehzahl der Rührer variablen Strömung gemessen.

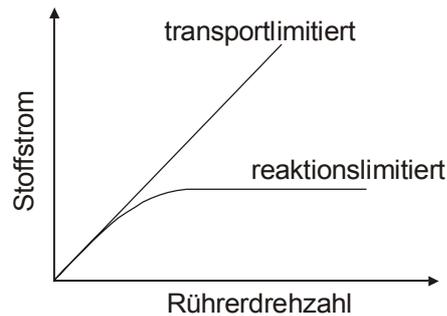


Abbildung 2.5: Drehzahlabhängigkeit des Stoffstroms in der Rührzelle für Transport- und Reaktionslimitierung

Durch eine Kalibrierung mit Hilfe von Messungen zum Wärmeübergang und physikalischem Stofftransport [Nitsch 1973, Nitsch 1978] wurde nachgewiesen, daß sich bei Transportlimitierung ein linearer Zusammenhang zwischen Drehzahl und Stoffstrom ergibt (Abb. 2.5), so daß sich die Reaktionslimitierung an strömungsunabhängigen „Plateauraten“ erkennbar eindeutig identifizieren läßt.

## 2.4 Apparate und Verfahren

In aller Kürze sollen nachfolgend die drei alternativen Verfahren der Extraktionsführung im Mixer/Settler, in der Extraktionskolonne und im Zentrifugalextraktor charakterisiert werden.

### 2.4.1 Mixer-Settler

Die klassische und technisch am häufigsten angewandte, kontinuierlich im Gegenstrom geführte Extraktion wird im Mixer/Settler durchgeführt (Abb. 2.6).

Im Mischer geschieht die für die Schaffung einer großen Austauschfläche nötige Erzeugung einer flüssig/flüssig – Dispersion, wobei durch entsprechende Verweilzeiten der beiden Phasen und deren Dispersionsgrad, die Einstellung des Gleichgewichtes sichergestellt wird. Weil die beiden aus dem Mischer austretenden Phasen im Gleichgewicht stehen, spricht man von einer Gleichgewichts-Stufe (allgemein einfach als Stufe bezeichnet). Als Mischer werden Rührwerke, Kreisel- oder Strahlpumpen, Venturi-Rohre und Ultraschallgeber eingesetzt. Abbildung 2.6 zeigt eine dreistufige Gegenstrom-Extraktionsbatterie, mit Kreiselpumpen als Mischer, wobei der Stoffaustausch zusätzlich in einem relativ langen, turbulent durchströmten Rohr stattfindet.

Der Setzler dient der unverzichtbar vollständigen Trennung der Dispersion und muß nach Maßgabe der Sedimentationsgeschwindigkeit der dispergierten Phase dimensioniert werden, die von den Stoffeigenschaften und Scherkräften im Mischer bestimmt ist. Üblicherweise werden als Setzler große flache rechteckige Tanks verwendet.

Für Systeme mit Emulsionsneigung ist der Mixer/Setzler nicht geeignet.

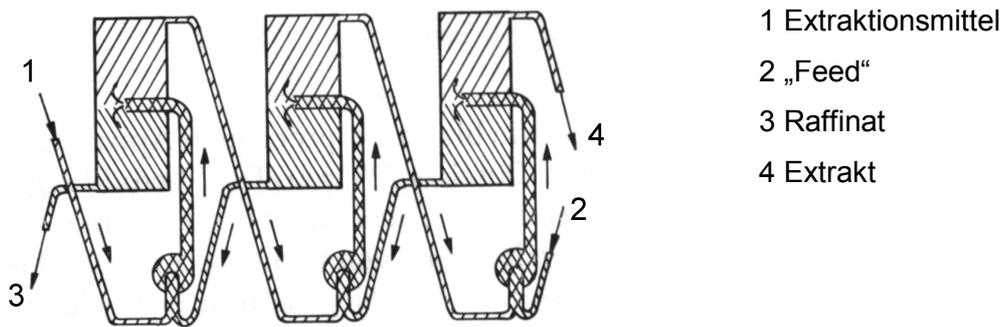


Abbildung 2.6: Dreistufige Mixer-Setzler Apparatur [Mersmann 1980]

Der technische Aufwand des Mixer/Setzler steigt mit der Anzahl der für die Separation erforderlichen Stufen, wobei die Stufenzahl wesentlich durch die Gleichgewichtslage des betreffenden chemischen Systems und durch den Anspruch an das Separationsergebnis bestimmt ist.

Als Vorteile von Mixer/Setzler-Apparaten sind die einfache Erweiterungsfähigkeit und die Unempfindlichkeit gegenüber Feststoffen aufzuführen, nachteilig ist der große Betriebsinhalt an Extraktionsmittel und der hohe Energieaufwand. Außerdem lassen sich im großtechnischen Betrieb allerhöchstens Phasenverhältnisse von 10:1 realisieren.

Da die chemische Extraktion ein mehrdimensionales Problem darstellt müssen im Gegensatz zur physikalischen Extraktion (Berechnung mit Hilfe des McCabe-Thiele Diagrammes [Treybal 1963]) zur Berechnung einer mehrstufigen Gegenstrom-Extraktionsbatterie numerische Methoden verwendet werden. Reicht die Kontaktzeit der beiden Phasen aus um eine Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten muß dabei die Stoffaustauschkinetik nicht berücksichtigt werden.

In der Praxis wird oft auf eine vollständige Einstellung des Gleichgewichts zu Gunsten kürzerer Kontaktzeiten verzichtet [Rydberg 1992]. Die geringere Effizienz muß dabei durch eine größere Stufenzahl ausgeglichen werden.

## 2.4.2 Kolonnen

Verglichen mit dem Mixer/Settler hinsichtlich technischem Aufwand wesentlich einfacher ist die Extraktionsführung in einer Gegenstromkolonne.

Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht zu den verschiedenen Bauformen.

mit ruhenden Einbauten	mit Pulsation	mit bewegten Einbauten
Sprühkolonne	Pulsationskolonne mit Füllkörpern	Rührkolonnen
Füllkörperkolonnen	Pulsationskolonne mit Siebböden	Drehscheibenkolonnen
Siebbodenkolonnen		Quirlkolonnen
Kaskadenbodenkolonnen		

Tabelle 2.1: Bauformen von Extraktionskolonnen [Vauk 1992]

Abbildung 2.7 zeigt hierzu eine pulsierte Siebbodenkolonne.

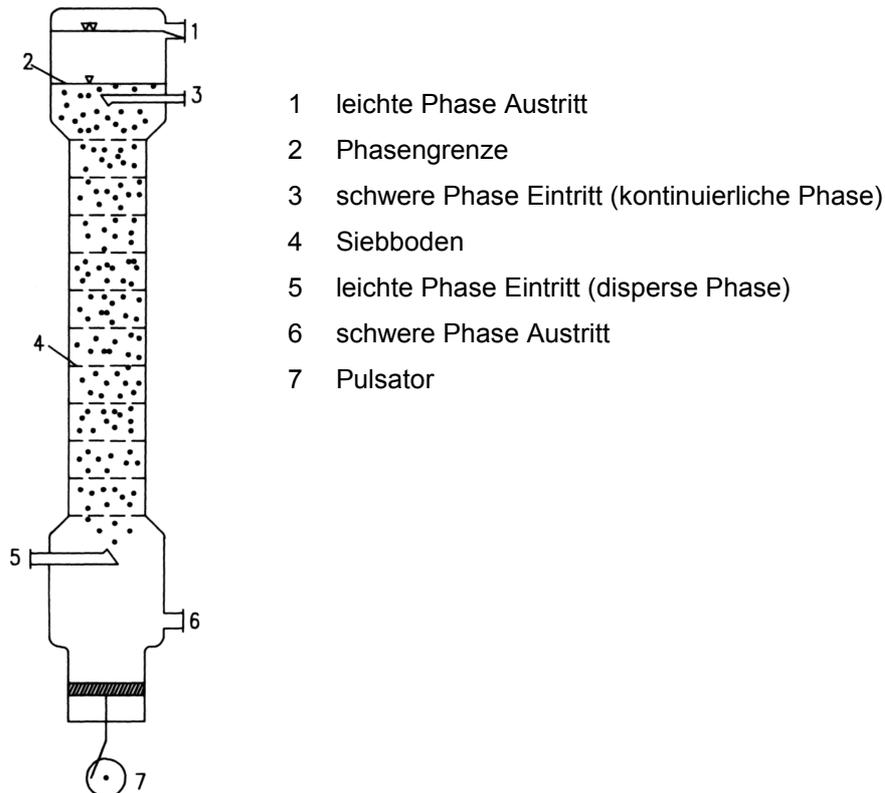


Abbildung 2.7: Pulsierte Siebbodenkolonne [Rydberg 1992]

Im Falle einer Pulsationskolonne wird beim Aufwärtshub die leichte Phase durch den Siebboden gedrückt, wodurch es zur Tropfenneubildung mit nachfolgender Koaleszenz an der Unterseite des darüber befindlichen Siebbodens (Kompensation von Tensidef-

fekten, die zu starren Tropfen führen) kommt. Beim Gegenhub (abwärts) wird die kontinuierliche Phase durch die Siebböden und Koaleszenzschichten gedrückt. Die Pulsationsfrequenz entspricht dabei der reziproken Steigzeit der Tropfen.

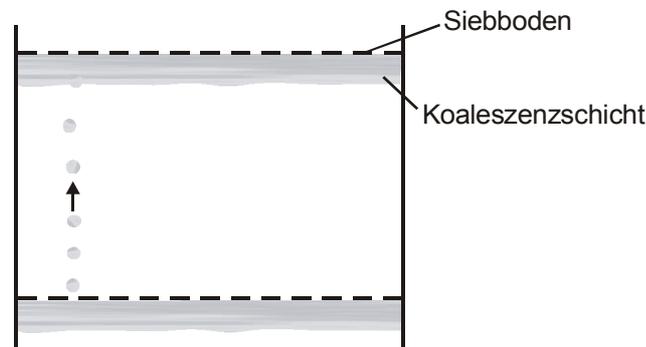


Abbildung 2.8: Tropfenneubildung und Koaleszenz in einer Siebbodenkolonne

Der Hauptvorteil von Extraktionskolonnen ist, daß sich mehrere Trennstufen in einem Apparat realisieren lassen, wobei die Phasentrennung nur einmalig am Kopf (leichte Phase dispergiert) oder am Fuß (schwere Phase dispergiert) erforderlich ist. Somit ist mit zunehmender Stufenzahl für eine gewünschte Separation der Gegenstromkolonne gegenüber dem Mixer-Settler der Vorzug zu geben. Nachteilig ist, daß das Phasenverhältnis nur bis höchstens 5:1 gesteigert werden kann, weil es durch das sogenannte Fluten der Kolonne begrenzt ist. Desweiteren besteht an jedem Kolonnenquerschnitt Nichtgleichgewicht zwischen den Phasen, so daß die Auslegung durch die anspruchsvolle Stoffübergangskinetik (Überlagerung von chemischen Reaktionen, Transportprozessen und Rückvermischung) insbesondere bei chemischer Extraktion äußerst komplex ist. Trotz dieser Komplexität konnte in der Arbeitsgruppe Nitsch ein Modell zur Beschreibung der Reaktivextraktion in einer pulsierten Siebbodenkolonne entwickelt werden [Ihle 1985, Hempe 1990, Walter 1994]. Im Regelfall erfolgt die Auslegung auf empirischem Wege. Über die gemessenen Konzentrationsprofile ist das Höhenäquivalent einer Stufe (HETS–Wert Height Equivalent of a Theoretical Stage) und damit die benötigte Kolonnenhöhe bestimmbar (Abb. 2.9).

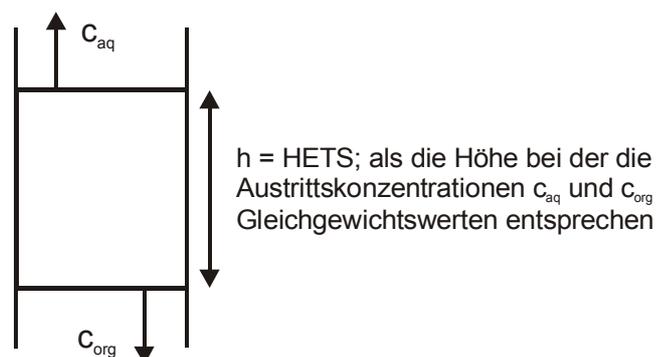
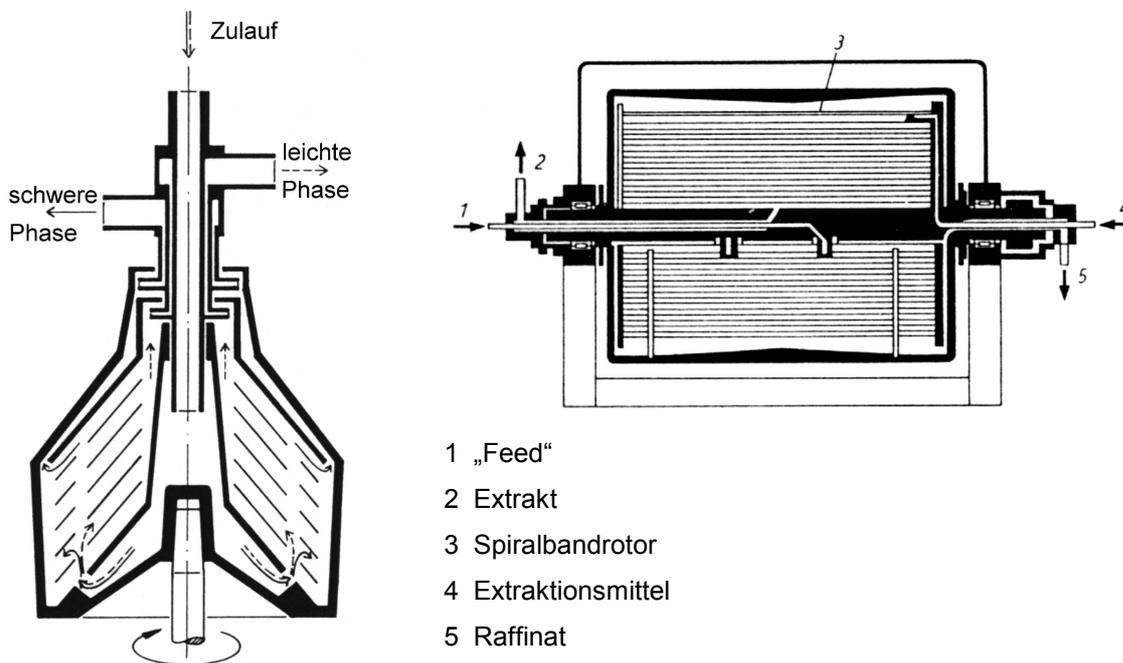


Abbildung 2.9: Schema der HETS-Wert Bestimmung

### 2.4.3 Zentrifugalextraktoren

In Zentrifugalextraktoren erfolgt das Vermischen und Trennen der beiden Phasen mit Hilfe der Zentrifugalkraft, dadurch können im Gegensatz zu Mixer/Settler und Kolonne auch Systeme bearbeitet werden, die zur Emulsionsbildung neigen oder nur einen geringen Dichteunterschied aufweisen [Ottlinger 1988]. Auch der Bereich in dem das Phasenverhältnis variiert werden kann ist wesentlich größer als bei Kolonnen.



Einstufen Zentrifugal Extraktor

Podbielniak Kontaktor

Abbildung 2.10: Zentrifugalextraktoren nach Westfalia (links) und Podbielniak (rechts)

[Vauk 1992]

Die Zentrifugalextraktoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen, solche mit festen Stufenzahlen (z.B. Bauart Westfalia Abb. 2.10) und Differentialextraktoren (z.B. Bauart Podbielniak Abb. 2.10), die je nach chemischem System im Schnitt 4-10 theoretische Trennstufen [Vauk 1992] aufweisen.

Von Nachteil sind der große Energiebedarf (je Bautyp ca. 3 - 30 kW [Vauk 1992]) und die hohen Investitionskosten, weshalb Zentrifugalextraktoren bisher vor allem in der Pharmaindustrie zum Einsatz kommen.

Die Modellierung der Reaktivextraktion in Zentrifugalextraktoren insbesondere für Bauformen mit variabler Stufenzahl ist sehr komplex, die Auslegung erfolgt deshalb meist empirisch. Als weiterführende Literatur sei hier die Dissertation von Otillinger [*Otillinger 1988*] genannt.

### 3 Stand der Technik für die fl./fl. Extraktion in Hohlfasermöduhlen

Neben den klassischen Apparaten zur fl./fl. Extraktion wurde Mitte der 80er Jahre [Kim 1984] eine neue Technik, die sogenannte membrangestützte Extraktion eingeföhrt. Dabei werden die beiden Phasen (wäßrige Raffinatphase und organisches Extraktionsmittel) in einer mikroporösen Membran kontaktiert (Abb. 3.1).

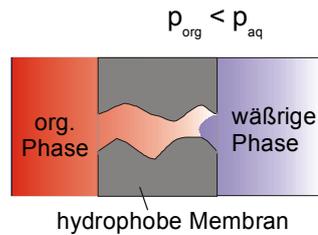


Abbildung 3.1: Phasenkontaktierung in einer mikroporösen hydrophoben Membran

Auf Grund der Benetzungseigenschaften – eine hydrophobe Membran wird von der organischen Phase benetzt, von der wäßrigen jedoch nicht – kann die Phasengrenze durch gezielte Druckkontrolle ( $p_{aq} > p_{org}$ : hydrophobe Membran) in den Mikroporen stabilisiert werden. Der am häufigsten eingesetzte Membrantyp sind mikroporöse Hohlfasern (vgl. Abb. 5.1 - 5.3), die zu unterschiedlichen Modultypen verarbeitet werden (Abb. 3.2).

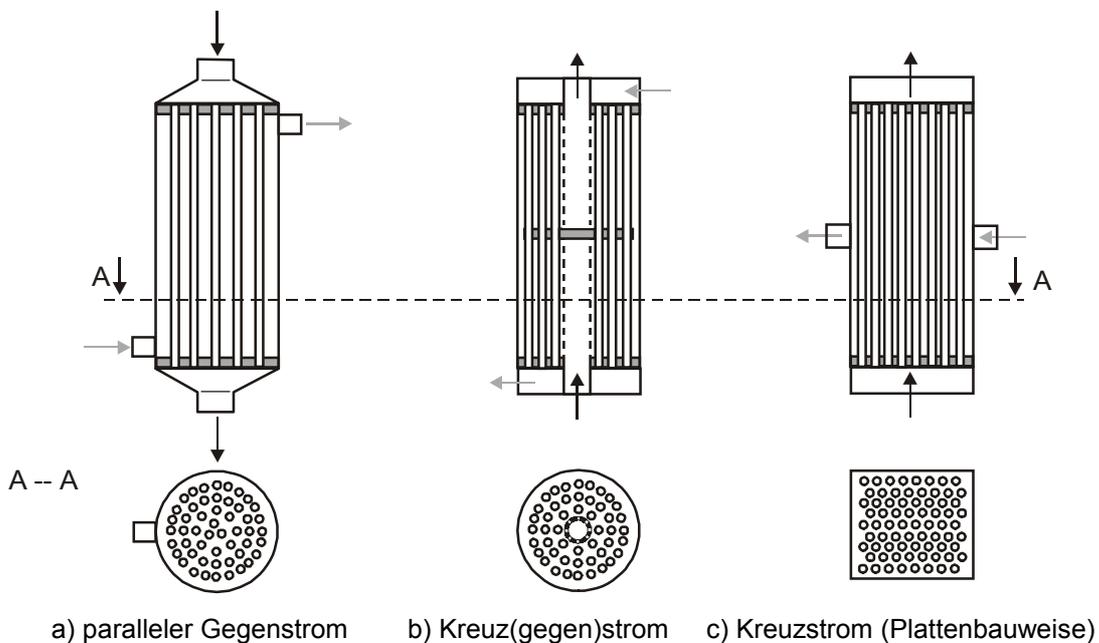


Abbildung 3.2: Bautypen von Hohlfasermöduhlen

Zunächst wurden in erster Linie Parallelstrommodule verwendet, insbesondere weil dieser Modultyp relativ leicht selbst hergestellt werden kann. Als Hohlfasern wurden überwiegend solche aus Polypropylen (Hoechst-Celanese jetzt Celgard<sup>®</sup>) oder PTFE (Gore<sup>®</sup>) eingesetzt [Daiminger 1996c]. Da bei zunehmender Modulgröße in Parallelstrommodulen keine gleichmäßige Strömungsverteilung im Mantelraum mehr möglich ist (channeling) entwickelte Celgard<sup>®</sup> Kreuzstromhohlfasermodule (siehe Kapitel 5.1), die auf Grund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit und der hohen realisierbaren Durchsätze (bis zu 40 m<sup>3</sup>/h) das größte Anwendungspotential besitzen.

Neben Hohlfasermembranen werden vereinzelt auch Flachmembranen (siehe Kapitel 12.1) eingesetzt, für großtechnische Anwendungen spielen diese aber keine Rolle.

Die durch Festlegung der Phasengrenze in den Poren mögliche makroskopische Trennung der beiden Phasen und die Verwendung von dicht gepackten Hohlfasern (ca. 500 - 750 Fasern/cm<sup>2</sup>) ist der Schlüssel zu den exklusiven Eigenschaften dieser Art der Phasenkontaktierung:

- beide Phasen werden durch den Apparat gepumpt, so daß sich nahezu beliebige Phasenverhältnisse einstellen lassen,
- durch die nicht dispersive Kontaktierung ist eine Emulsionsbildung (entrainment) ausgeschlossen,
- die gegenüber Kolonnen um eine Größenordnung höhere spezifische Grenzfläche führt zu verglichen mit Kolonnen wesentlich niedrigeren Stufenhöhen (Abb. 2.9, siehe auch [Daiminger 1995]),

Auf Grund dieser Vorteile von Membrankontaktoren – insbesondere der sogenannten Hohlfasermodule – wird seit ca. 15 Jahren ihr Einsatz für flüssig/flüssig- und gas/flüssig- Anwendungen untersucht. Die wichtigsten fl./fl. Anwendungsgebiete werden in der Abwasserbehandlung (z.B. Metallionenextraktion, Extraktion von organischen Schadstoffen [Gabelman 1999]), in der Metallurgie und in der Biotechnologie ([Sahoo 1999, Maaß 1999]) gesehen.

Die Reinstwasserherstellung (Entgasung) für die Halbleiterindustrie, die Be- und Entgasung für die Getränkeindustrie und die Entfernung von Schadstoffen (z.B. SO<sub>2</sub>) aus Abgasen stellen die wichtigsten Anwendungsbereiche für die gas/flüssig Kontaktierung dar.

Lopez und Matson [Lopez 1997] beschreiben den großtechnischen Einsatz der nicht-dispersiven fl./fl. Extraktion bei einer Enzymproduktion in Japan.

Die niederländische Firma TNO, welche Auftragsforschung für die Industrie durchführt, betreibt einige Pilotanlagen zur Membran-Gas-Absorption (SO<sub>2</sub> Abtrennung), sowie eine Pilotanlage und eine full-scale Anlage zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Abwässern mittels physikalischer fl./fl. Extraktion [Klaassen 2000].

Eine erste Übersicht zur Literatur über die membrangestützte Extraktion für den Zeitraum bis 1995 gibt Daiminger [Daiminger 1996c]. Gabelman [Gabelman 1999] beschreibt den Stand der Technik bis zum Jahr 1998.

In der Literatur (Übersicht im Anhang) findet man drei unterschiedliche Verfahren der flüssig/flüssig Extraktion im Hohlfasermembranmodul.

Bei der sogenannten Pertraktion (PEX, siehe Abb. 3.3) wird für den Extraktionsschritt als Solventphase eine Emulsion (wäßrige Stripp-Phase dispergiert in organischer Phase) eingesetzt [Hu 1998]. Dadurch wird die organische Phase ständig regeneriert und somit die Effizienz der Extraktion unter Einsparung des Reextraktionsmoduls erhöht. Allerdings muß die Stripp-Phase in einem zusätzlichen Verfahrensschritt von der organischen Phase getrennt werden und das für hohe Aufkonzentrierung entscheidende extreme Phasenverhältnis zwischen Stripp-Phase und organischer Phase ist nicht zu realisieren.

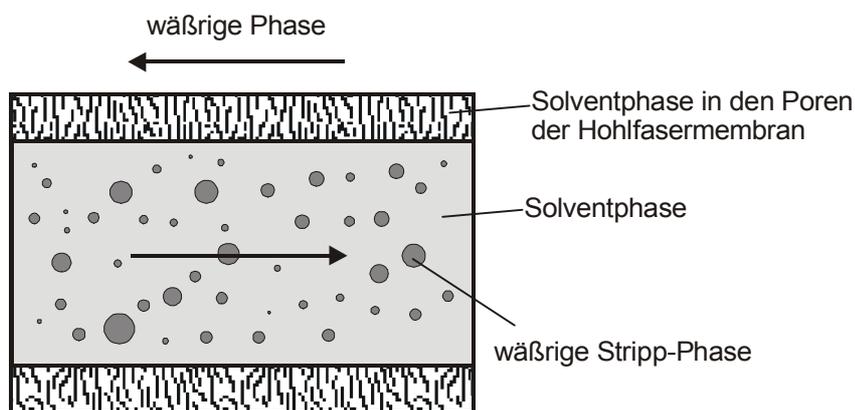


Abbildung 3.3: Prinzipbild der Pertraktion (PEX)

Auch eine Modellierung erweist sich bei dieser Art der Verfahrensführung als sehr schwierig, da der Stoffaustausch in der Emulsion (Stripp-Phase in org. Phase) auf Grund der unbekanntenen Phasengrenzfläche (Tropfengrößenverteilung), sowie der Stoffübergangskoeffizienten nicht sicher prognostiziert werden kann.

Beim HFSLM-Verfahren (Hollow-fiber supported liquid membrane Abb. 3.4) wird die poröse Hohlfasermembran mit der mit Extraktionsmittel beladenen organischen Phase imprägniert, die wässrige Phase strömt im Mantelraum (Abgeberphase, Extraktion) und in den Hohlfasern (Stripp-Phase, Reextraktion). Extraktion und Reextraktion finden damit simultan in einem Hohlfasermodul statt.

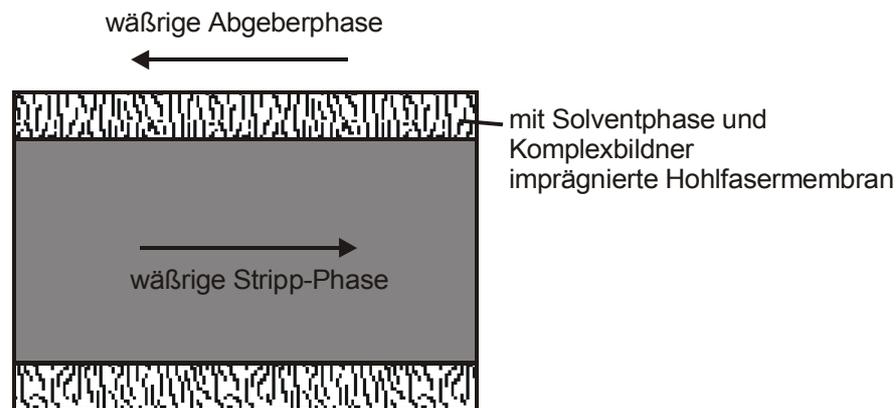


Abbildung 3.4: Prinzipbild des HFSLM-Verfahrens

Problematisch bei dieser Verfahrensführung ist das „Ausbluten“ der imprägnierten Membran durch die „Restlöslichkeit“ des Komplexbildners und des Lösemittels in der wässrigen Phase. Ferner ist die Variation des Phasenverhältnisses (wässrige Abgeberphase/„Organik“ für die Extraktion bzw. „Organik“/wässrige Stripp-Phase bei der Reextraktion) durch das fest vorgegebene Volumen der organische Phase eingeschränkt.

Das dritte Verfahren (Abb. 3.5) wird üblicherweise als nicht dispersive Solvent Extraktion (auch NDSX für Non Dispersive Solvent Extraction) bezeichnet. Die organische Phase wird hierbei entweder mit der wässrigen Abgeberphase (Extraktion) oder mit der wässrigen Stripp-Phase (Reextraktion) kontaktiert, d.h. für jeden Verfahrensschritt ist entweder ein eigenes Hohlfasermodul nötig oder man verwendet Hohlfasermodule mit mehreren separat anschließbaren Hohlfaserbündeln [Abdulmalik 2000].

Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den beiden oben genannten sind zum einen die nahezu beliebig einstellbaren Phasenverhältnisse und zum anderen die Möglichkeit Komplexbildnerverluste kontinuierlich ausgleichen zu können.

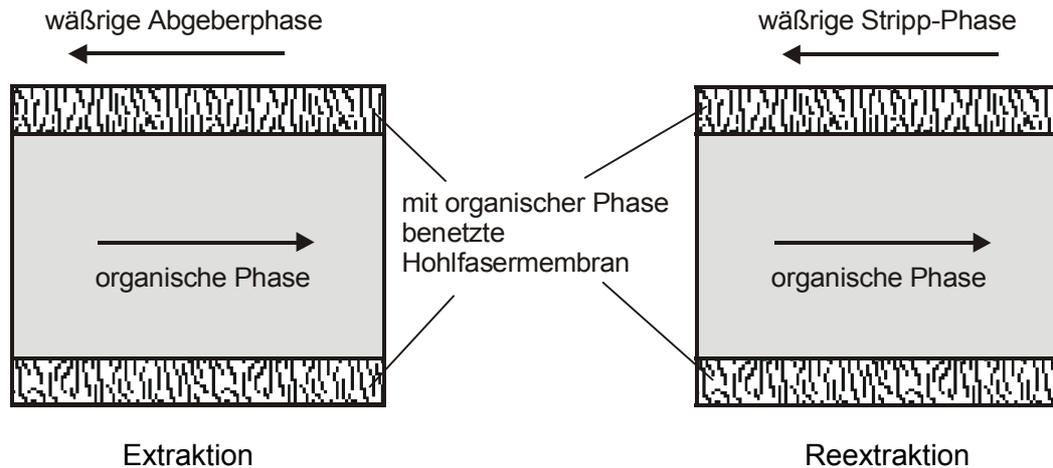


Abbildung 3.5: Prinzipbild des NDSX-Verfahrens

Nicht zuletzt wegen dieser Vorteile wird in unserer Arbeitsgruppe dieses Verfahren eingesetzt.

Die Übersicht im Anhang (Kapitel 12.1) zeigt, daß vor allem Anwendungen aus den Bereichen Umwelt- und Biotechnologie untersucht werden. Bei der Betriebsweise überwiegt das NDSX-Verfahren in „Batch-Fahrweise“, wobei nur relativ selten ([Urtiaga 1999], [Ortiz 1996], [Alonso 1999]) Extraktion und Reextraktion gekoppelt werden und auch das Konzentrierungspotential des Verfahrens nicht annähernd ausgereizt wird. Als Hohlfasermodule werden überwiegend Kreuzstrom und Parallelstrom Liqui-Cel<sup>®</sup> - Kontaktoren der Firma Celgard<sup>®</sup> eingesetzt.

Nachfolgend werden kurz die Arbeiten charakterisiert, in denen das NDSX Verfahren in Verbindung mit Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodule untersucht wurde, insbesondere um die Unterschiede bei der Modellierung im Vergleich zu dieser Arbeit (Kapitel 5.7) aufzuzeigen.

Urtiaga [Urtiaga 1999] untersucht die Extraktion von Cadmium aus phosphorsaurem Lösung mit dem Komplexbildner Aliquat 336 (30 v/v% Aliquat 336, 30 v/v% iso-Decanol, 40 v/v% Kerosin) in Liqui-Cel<sup>®</sup> Hohlfasermembranen (Modul 1, Tab. 5.2). Die Regenerierung des beladenen Extraktionsmittels im angekoppelten Reextraktionsschritt erfolgt mit Wasser. Die wässrige Feed- und Stripp-Phase wird wahlweise rezirkuliert (Batch-Betrieb) oder durchläuft das jeweilige Modul nur einmalig (kontinuierlicher Betrieb). Es wird festgestellt, daß die organische Phase in einem dritten Modul durch Kontaktierung mit 1 molarer Salzsäure von der Hydroxid- in die Chlorid-Form überführt werden muß („Regenerierungsschritt“). Bei der Extraktion wird die „Organik“

durch die Hohlfasern, bei der Reextraktion und dem „Regenerierungsschritt“ durch den Mantelraum gepumpt. Mit Hilfe der Massenbilanz für den stationären Zustand und unter den Annahmen, daß

- der Stofftransportwiderstand ausschließlich in der Membran liegt, sowie
- eingestelltes Gleichgewicht an der Phasengrenze vorliegt

wird der Stofftransportkoeffizient  $\beta_M = 1,76 \cdot 10^{-8}$  m/s berechnet, als Basis für eine zukünftige Modellierung.

Alonso [Alonso 1999] führt für den Prozess der Cr(VI) Rückgewinnung aus realen Galvanikabwässern mit Aliquat 336 als Extraktionsmittel sowohl eine experimentelle als auch theoretische Analyse durch. Für den gekoppelten (Ex/Reex) Prozess werden Liqui-Cel® Hohlfasermodule (Modul 3, Tab. 5.2) eingesetzt, wobei die organische Phase in beiden Verfahrensschritten (Ex/Reex) durch den Mantelraum strömt. Die Anlage wird sowohl batchweise (alle drei Phasen – wäßrige Abgeberphase, „Organik“ und 1 molare NaCl-Lösung als Stripp-Phase – werden im Kreislauf geführt) als auch halbkontinuierlich (nur „Organik“ und Stripp-Phase im Kreislauf) betrieben. Zur Modellierung des Stofftransportes werden die auch von Urtiaga [Urtiaga 1999] getroffenen Annahmen vorausgesetzt:

- Hauptwiderstand in der Membran
- Gleichgewichtseinstellung an der Phasengrenze

Durch simultanes Lösen der Differentialgleichungen, die den Stofftransport im Hohlfasermodule und den Tanks beschreiben, läßt sich das dynamische Verhalten des Prozesses berechnen. Mit den verwendeten Gleichgewichtskonstanten ([Alonso 1997], [Ortiz 1996]) und dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_M$  ([Ortiz 1996]) wird eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erreicht. Die Extrapolationsmöglichkeiten des Modells sind allerdings auf die Fälle beschränkt, für die der Haupttransportwiderstand in der Membran liegt.

Juang [Juang 2000a] untersucht die Extraktion von Cu(II) aus einer wäßrigen EDTA-Lösung mit Aliquat 336 als Komplexbildner. Die wäßrige Phase wird durch die Hohlfasern des Liqui-Cel® Moduls (Modul 1, Tab. 5.2) gepumpt.

Zur Modellierung werden die Stoffübergangsgleichungen (siehe Kapitel 5)

$$\dot{n}_i = \beta_i \cdot \Delta c_i \quad (3.1)$$

mit  $\dot{n}_i$ : spezifischer Stoffstrom der Komponente  $i$ ,  $\beta_i$ : Stoffübergangskoeffizient der Komponente  $i$ ,  $\Delta c$ : Konzentrationsdifferenz der Komponente  $i$

für die Diffusion in der wässrigen Phase, in der Membran und in der organischen Phase aufgestellt. Mit der Kopplung der Stoffströme über die Stöchiometrie der chemischen Reaktion läßt sich das Gleichungssystem numerisch lösen. Zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten in den Hohlfasern verwendet Juang eine Korrelation nach Smith [Smith 1981], für den Stoffübergang im Mantelraum eine Korrelation nach Hu [Hu 1998]. Da beide Korrelationen nicht mit den Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrom Modulen entwickelt wurden sind sie allerdings zur Berechnung der Stofftransportkoeffizienten nicht geeignet. Dies gilt insbesondere für die Mantelraumkorrelation, die mit Hilfe von Messungen für ein Parallelstrommodul (vgl. Abb. 3.2a) vom Typ Enka LM-2P06 erstellt wurde und damit auf Grund der völlig verschiedenen Strömungsführung im Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrom Kontaktor (Abb. 3.2b) zur Ermittlung des strömungsabhängigen Stofftransportkoeffizienten ungeeignet ist.

Abschließend werden noch kurz die in der Arbeitsgruppe von Nitsch durchgeführten Arbeiten zur Extraktion in Hohlfasermodule, insbesondere der angewandten Modellierungsstrategie dargestellt.

Daiminger [Daiminger 1995, 1996a-c] untersucht getrennt die beiden Verfahrensschritte Extraktion und Reextraktion im System  $Zn^{2+}$ , Wasser / DEPA, Solvent bzw. DEPA, Solvent / Schwefelsäure. Dabei werden sowohl Parallelstrom- als auch Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodule verwendet.

Zur Modellierung der Parallelstrommodule (Abb. 3.2a) wird das Modul axial in Bilanz-elemente unterteilt (Abb. 3.6), für die bei jedem Zeitschritt jeweils iterativ die Konzentrationsänderungen berechnet werden. Das Gleichungssystem zur Berechnung des Stofftransportes entspricht dem in Kapitel 5.

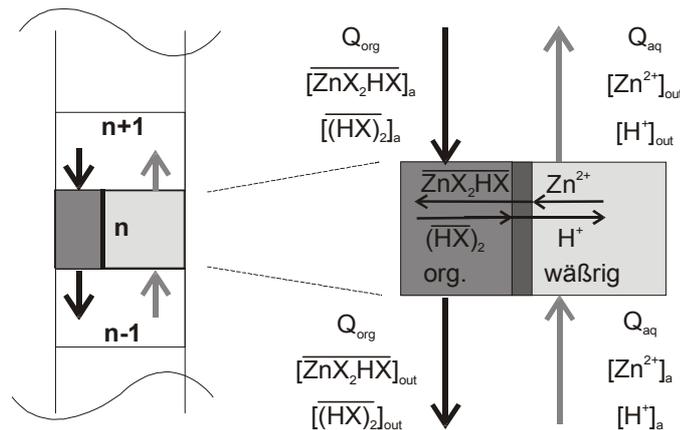


Abbildung 3.6: Bilanzelemente zur Modellierung von Parallelstrommodulen [Daiminger 1996c]

Die Stofftransportkoeffizienten für die Strömung in den Hohlfasern werden mit einer analytischen Lösung nach Skelland [Skelland 1974] berechnet. Die Strömungsabhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten im Mantelraum wird nach einer Korrelation von Costello [Costello 1993]

$$Sh = (0,53 - 0,58\phi) \cdot Re^{0,53} \cdot Sc^{0,33} \quad (3.2)$$

$\phi$ : Packungsdichte

ermittelt.

Zur Modellierung des Stofftransportes in den Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodulen (Modul 2 und 3, siehe Tab. 5.2) wird vereinfachend die Bilanzzellenmethodik der Parallelstrommodule (Abb. 3.6) angewandt. Zur Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten im Mantelraum wird die Korrelation

$$Sh = 362 \cdot \left( \frac{l}{d_{eq}} \right) \cdot Re^{0,63} \cdot Sc^{0,33} \quad (3.3)$$

mit 
$$Re = \frac{Q \cdot d_{eq}}{A \cdot v} \quad (3.4)$$

und 
$$d_{eq} = \frac{4 \cdot A}{\pi \cdot d_{hf} \cdot NHF} \quad (3.5)$$

mit Q: Volumenstrom, A: freie axiale Querschnittsfläche,  $d_{hf}$ : Außendurchmesser Hohlfasern, NHF: Zahl der Hohlfasern

verwendet, die mit eigenen Versuchen in Modul 2 und 3 ermittelt wurde. Da sowohl bei der Bilanzierung (Bilanzelemente nur in axialer Richtung) als auch bei der Korrelation

die spezielle Strömungsführung der Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodule (vgl. Kapitel 5) nicht berücksichtigt wird erzielt man mit der „Pseudo-Kreuzstrommodellierung“ nur bei einseitiger Widerstandslage in den Hohlfasern eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten.

Geist [*Geist 1997b*] erweiterte die von Daiminger [*Daiminger 1996a*] entwickelte Modellierung der Extraktion im Parallelstrommodul (siehe oben) auf Multikationensysteme und verifizierte sie an ausgewählten Experimenten.

## 4 Ziele des Projektes

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Extraktion und Reextraktion im HFM, welche sich auf rein empirischem Wege aufgrund der Vielzahl von unabhängigen Einflußgrößen (Tabelle 5.10) als äußerst aufwendig erweisen würde (siehe Kapitel 5), ist eine belastbare Modellierung der ablaufenden Stoffaustauschprozesse unbedingt erforderlich.

Die in der vorangegangenen Arbeit [Daiminger 1996c] formulierte konzeptionelle Linie für eine prädiktive Modellierung des Stoffaustausches in Hohlfasermodule ist hinsichtlich ihres Merkmales alle individuellen Stoffströme zu berücksichtigen, beizubehalten, begründet durch die experimentell nachgewiesene prinzipielle Leistungsfähigkeit.

Die Genauigkeitsansprüche wurden jedoch für die Kreuzstromführung nicht befriedigend erfüllt wegen einer offensichtlich zu „groben“ Behandlung der Umströmung der Faserpackung. Dieser Aspekt ist besonders bedeutsam dadurch, daß der höheren Leistungsfähigkeit wegen, der Hauptanbieter Celgard<sup>®</sup>, mittlerweile ausschließlich, auch der günstigen Fertigungsprozedur wegen, Kreuzstrommodule produziert.

Aus diesen Gründen und in Ermangelung entsprechender Literaturdaten, mußte die Stoffaustauschmodellierung für Kreuzstromführung neu aufgegriffen werden.

Der zweite generelle Aspekt betrifft eine auf Technologie ausgerichtete Erweiterung der Modellierung auf die Kopplung zweier Module in der Betriebsweise Extraktion – Reextraktion für kontinuierlichen Betrieb. Mit einem solchen Konzept soll die Berechenbarkeit einer kompletten Trennanlage für chemische Extraktion aufgegriffen und realisiert werden. Dieser Schritt ist aus anwendungstechnischer Sicht von besonderer Bedeutung für die Aufarbeitung niedrig beladener (Schwermetallionen) wäßriger Prozess- und Spülwässer, weil dabei die durch den gekoppelten Prozess (Ex – Reex) mögliche Konzentrierung einer Beurteilung zuzuführen ist.

Dabei sollte der Blick auf den inhärenten Vorteil der HFM-Apparate gerichtet sein, nahezu beliebige Phasenverhältnisse zu gestatten, die die Konzentrierung wesentlich begünstigen können.

Die aus dieser Problemstellung resultierenden Aufgaben sind wie folgt zusammenzufassen:

- 1) die Entwicklung einer Korrelation zur Bestimmung der strömungsabhängigen Stofftransportkoeffizienten im Mantelraum der neuen leistungsfähigen Kreuzstrommodule
- 2) die Entwicklung einer Modellierung mit experimenteller Überprüfung anhand von Stoffaustauschmessungen im Kreuzstrommodul

- 3) Modellierung eines durch die Kopplung zweier Module kontinuierlich geführten Extraktions-/Reextraktionsprozesses
- 4) Planung, Bau und Betrieb einer gekoppelten Extraktions- / Reextraktionsanlage zur experimentellen Überprüfung der Modellierung
- 5) Anwendung der Modellrechnungen zur Beurteilung von Modulschaltungen, Phasenführung und Modulgeometrie
- 6) Modellerweiterung zur Erfassung der instationären Einstellung des kontinuierlichen Betriebes („dynamisches Modell“)

Durchzuführen ist dieses Programm mit dem im Arbeitskreis hinsichtlich Gleichgewicht und Kinetik bekannten Extraktionssystem von Zinkionen mit dem Komplexbildner DEPA, ein System das bei der technischen Herstellung von Rayonfasern (Aufarbeitung hoher Volumenströme von Spülwasser, Beladung 100 ppm  $\text{Zn}^{2+}$ ) ein hohes Anwendungspotential beinhaltet.

## 5 Stoffaustausch im Kreuzstrom-Hohlfasermodule

Da die Strömungsführung im Mantelraum der Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodule von der in Parallelstrommodulen (Abb. 3.2a) grundverschieden ist und mit den vorhandenen Modellen nicht beschrieben werden kann, wird im folgenden Kapitel – nach einer kurzen Beschreibung der Kreuzstrommodule und ihres Betriebs – die Entwicklung der Modellierung für „Einzel-Kreuzstrommodule“ und die anschließende Überprüfung des Modells an ausgewählten Stoffaustauschexperimenten dargestellt.

### 5.1 Apparat

Die Phasenführung der flüssig/flüssig – Kontaktierung im Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstromhohlfasermodule (HFM) ist in Abb. 5.1a dargestellt. Die Phase 1 (rot) strömt durch ein dicht gepacktes Bündel poröser Hohlfasern (etwa 500 - 750 Fasern pro cm<sup>2</sup>). Die Phase 2 (blau) strömt ausgehend von einem zentralen Beschickungsrohr („Zentralrohr-Eingang“) quer zur Hohlfaserpackung (Kreuzstrom) in den äußeren „Mischungsraum“, um nach der Barriere (baffle) wiederum quer zur Hohlfaserpackung dem „Zentralrohr-Ausgang“ zuzuströmen.

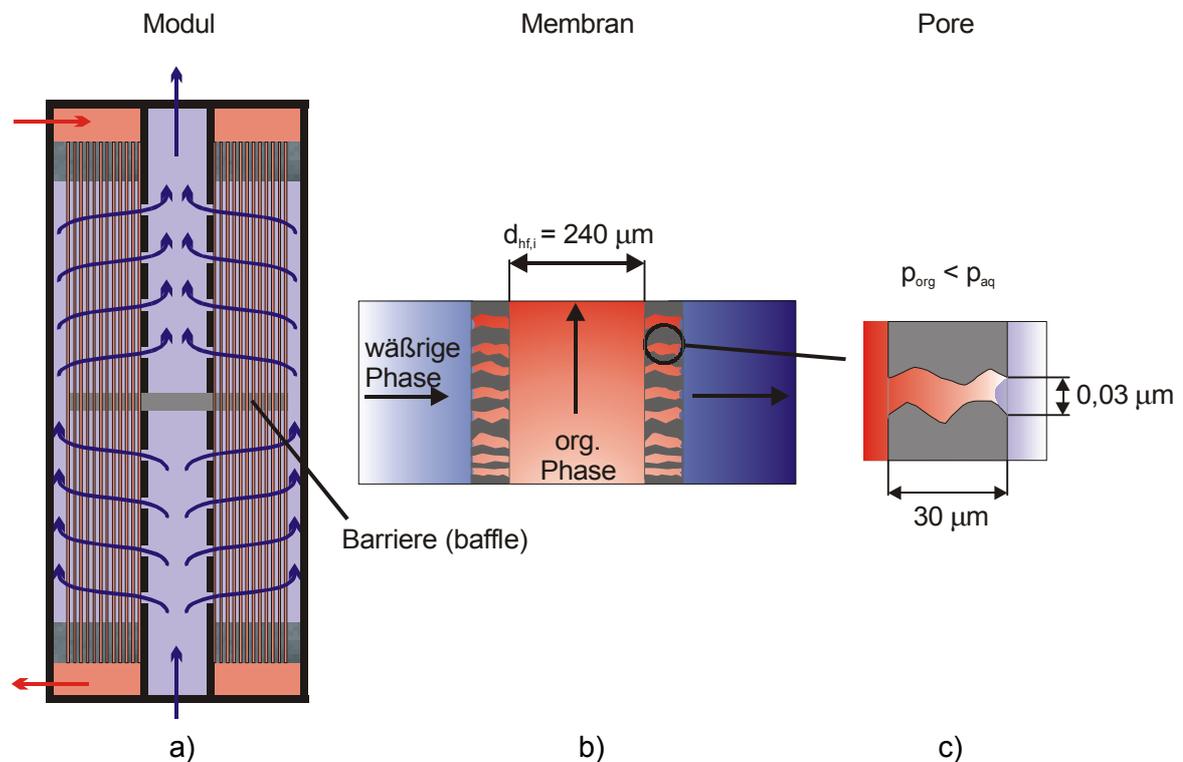


Abbildung 5.1: Geometrie, Phasenführung und Grenzflächenpositionierung der Liqui-Cel<sup>®</sup> Hohlfasermodule

Das mittig angeordnete „baffle“ bewirkt dabei eine zweite „Stufe“ im Modul, so daß es sich eigentlich um kein „reines“ Kreuzstrommodul (cross-flow without baffle) sondern um ein „Kreuzgegenstrommodul“ (cross-flow with baffle) handelt. In dieser Arbeit wird es aber der Einfachheit halber nur als Kreuzstrommodul bezeichnet.

Bei den Hohlfasern handelt es sich um eine poröse hydrophobe Polypropylenmembran. Abbildung 5.2 zeigt die REM-Aufnahme (Rasterelektronenmikroskop) einer einzelnen Hohlfaser.

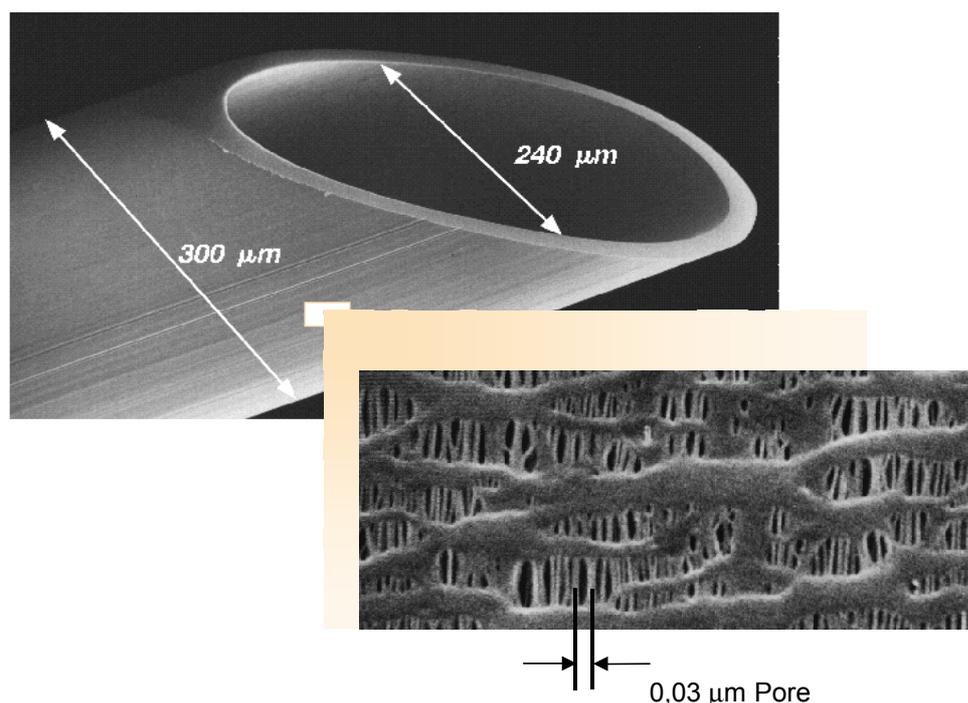


Abbildung 5.2: REM Aufnahme einer Hohlfaser vom Typ X30 [Celgard 1998]

Je nach Anwendungsfall werden dabei die Module mit unterschiedlichen Hohlfasern konfektioniert (Tab. 5.1).

Membran	$d_{hf,i}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{hf}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Porosität [ - ]	Labyrinth- faktor LF [ - ]	Porendurch- messer [ $\mu\text{m}$ ]	Bemerkung
X10	240	300	0,3	2,6	0,05	Produktion eingestellt
X20	240	290	0,4	2,6 [Prasad 1988]	0,03	Produktion eingestellt
X30	240	300	0,4	2,6	0,03	
X40	200	300	0,25	> 2,6	0,02	

Tabelle 5.1: Celgard® Hohlfasertypen

Auf den Labyrinthfaktor LF, der zur Beschreibung der Diffusion in porösen Medien dient wird in Kapitel 5.4.1 näher eingegangen.

Die einzelnen Fasern werden zunächst als Gewebe konfektioniert (siehe Abb. 5.3) welches durch Wickeln um das Zentralrohr zu einem Hohlfasermodule verarbeitet wird. Die Verklebungen (potting) an den Enden erfolgen entweder durch Epoxidharz oder Polyethylen. Auch bei dem baffle (Barriere, Abb. 5.1) handelt es sich um eine Epoxidharz- oder Polyethylenverklebung.

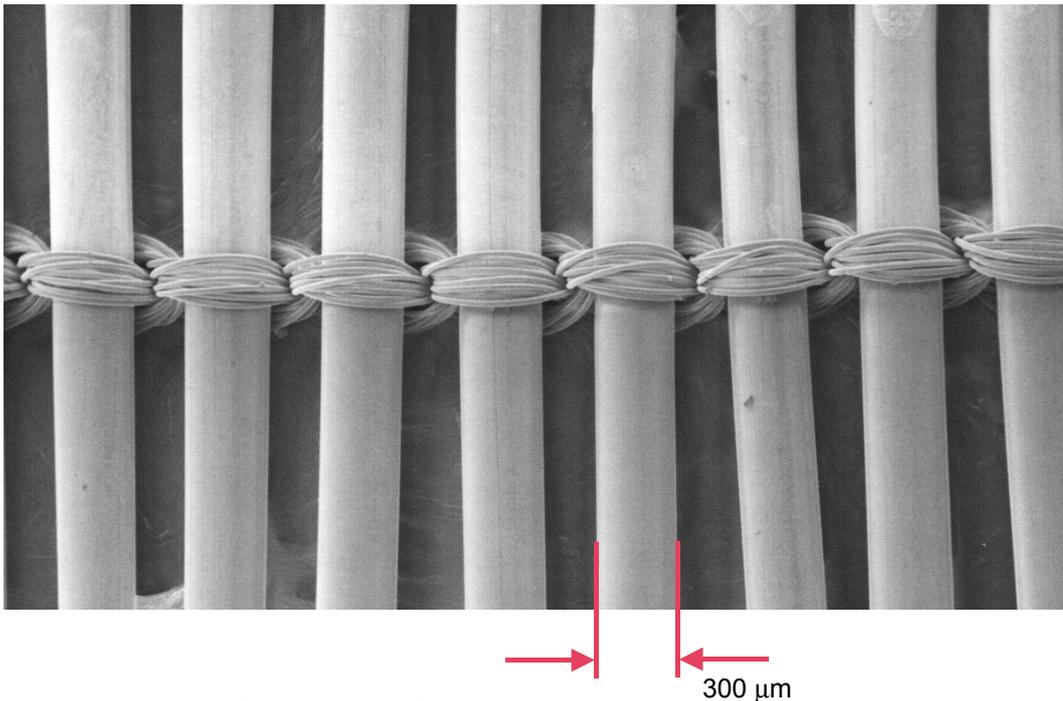


Abbildung 5.3: Hohlfasergewebe [Celgard 1998]

Bei den Dichtungen (Hohlfaserpackung/Gehäuse, Zentralrohr/Endkappe und Gehäuse/Endkappe) handelt es sich standardmäßig um Viton<sup>®</sup> O-Ringe, als Option werden diese auch aus Kalrez<sup>®</sup> angeboten.

Die Beständigkeit von Polypropylen und Polyethylen ist für die meisten chemischen Systeme sehr gut (siehe Anhang), dennoch können zum Beispiel Aromaten zu einer Quellung der Hohlfasern führen und so eine Anwendung der Module verhindern. Für solche kritischen Anwendungen sind sowohl von der Firma Celgard<sup>®</sup> als auch von Gore<sup>®</sup> Hohlfasermodule aus PTFE in Entwicklung. Kalrez<sup>®</sup> Dichtungen werden zum Beispiel beim Einsatz von MIBK (Methyl-iso-butylketon) und TBP (Tributylphosphat) als Extraktionsmittel benötigt.

Tabelle 5.2 zeigt die Modellpalette der Liqui-Cel<sup>®</sup> Cross-Flow Module. Die jeweiligen Module sind sowohl mit der X30 als auch mit der X40 Membran lieferbar (siehe Tabelle

5.1). Die in unserer Arbeitsgruppe eingesetzten Module 2 und 3 sind mit einer X10 Membran ausgestattet.

Die Anzahl der Hohlfasern bei den verwendeten Modulen wird mit Hilfe einer Bildverarbeitungsmethode, wie sie bei Bachmann [Bachmann 1989] beschrieben ist, ermittelt, da sie für die Modellierung einen sensitiven Parameter darstellt. Geeignete Photos der Hohlfaserpackung werden mit einer Auflösung von 2048\*2048 oder 1024\*1024 Bildpunkten digitalisiert. Als Bildbearbeitungssoftware wird SEMPER (installiert auf einer IRIS-4D Workstation, Silicon Graphics Inc.) verwendet. Die Bestimmung der Hohlfaserzahl erfolgt mit der Kreuz-Korrelationsmethode.

Für die Module 1 und 2 stimmt die ermittelte Zahl gut mit den Herstellerangaben (Modul 1: 10000, Modul 2: 31000) überein. Für das Modul 3 weicht die ermittelte Zahl um 9% von der Herstellerangabe ab. Bei Modul 4, das in dieser Arbeit nicht für Experimente verwendet wurde, werden die Herstellerangaben verwendet.

Modul Nr.	Name	Zahl der Hohlfasern NHF	Zahl der Hohlfasern pro cm <sup>2</sup>	Durchmesser der Hohlfaserpackung (siehe Abb. 5.15)		Effektive Länge l <sup>eff</sup> (Abb. 5.15)	Effektive Stoffaustauschfläche A
				d <sub>a</sub> [ mm ]	d <sub>i</sub> [ mm ]		
		[ - ]	[ 1/cm <sup>2</sup> ]	[ mm ]	[ mm ]	[ m ]	[ m <sup>2</sup> ]
1	2.5".8"	9 950	734	46,7	22,0	0,15	0,56 (X30)
2	4".13"	31 600	692	82,5	31,6	0,25	2,23 (X10)
3	4".28"	33 800	691	85,0	31,6	0,63	6,02 (X10)
4	10".28"	230 000	622	245	114	0,625	54,19 (X30)

Tabelle 5.2: Liqui-Cel<sup>®</sup> Cross-Flow Module der Firma Celgard<sup>®</sup>

## 5.2 Betrieb der Hohlfasermodule

Der für den Stoffaustausch zwischen den beiden im HFM geführten Phasen entscheidende Aspekt, liegt bei der Lokalisierung der Phasengrenze in den Poren der hydrophoben Polypropylenfasern. Diese Positionierung der Phasengrenze in den Poren wird durch den einstellbaren Überdruck ( $p_{aq} > p_{org}$ ) der nichtbenetzenden Wasserphase erzwungen und stabilisiert (siehe Abb. 5.1c).

Ist die Druckdifferenz

$$\Delta p = p_{aq} - p_{org} \quad (5.1)$$

kleiner als die gemäß der *Young-Laplace* [Stokes 1997] Gleichung definierte Kapillardruckdifferenz

$$\Delta p_{kap} = \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r_{pore}} \quad (5.2)$$

$\gamma$  = Grenzflächenspannung

$\theta$  = Benetzungswinkel

$r_{pore}$  = Porenradius (zylindrische Pore)

so befindet sich die Phasengrenze am Rand der Membran (Abb. 5.1c). Erhöht man die Druckdifferenz, so ändert sich zunächst nur der Meniskus der Phasengrenze, erst wenn die Druckdifferenz größer als  $\Delta p_{kap}$  ist, wandert die wäßrige Phase durch die Membran („breakthrough“) und es kommt zum Durchbruch der wäßrigen Phase in die organische Phase (siehe auch Kapitel 5.2.3).

Geht  $\Delta p$  gegen Null, so wird die organische Phase in der Wasserphase dispergiert.

Für das verwendete Stoffsystem (Kapitel 5.3) beträgt die maximal zulässige Druckdifferenz  $\Delta p_{max}$  ca. 4 bar [Daiminger 1995]. Aufgrund der meist komplexen Zusammensetzung der zu behandelnden Prozessabwässer und der Tatsache, daß die Membran keine zylindrischen Poren aufweist, muß  $\Delta p_{max}$  experimentell bestimmt werden. Die minimal nötige Druckdifferenz  $\Delta p_{min}$  beträgt gemäß eigener Experimente ca. 0,1 bar, aus Sicherheitsgründen (Messungenauigkeit) werden die Hohlfasermodule in der Praxis aber mit  $\Delta p_{min} \approx 0,3$  bar betrieben. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß die Druckdifferenz infolge des dynamischen und statischen Druckverlustes im Hohlfasermodule bzw. in der Anlage ortsabhängig ist.

Aufgrund des oben beschriebenen Benetzungsverhaltens ist die Befüllung der Module bei der Inbetriebnahme, das Entleeren beim Herunterfahren der Anlage und das Reinigungsverfahren zur Regenerierung für einen störungsfreien Betrieb entscheidend. Zusätzlich wird in diesem Kapitel auf mögliche Störungen beim Betrieb eingegangen.

### 5.2.1 Inbetriebnahme der Hohlfasermodule

Die Inbetriebnahme eines Moduls (Befüllung) startet stets von unten mit der nicht benetzenden Wasserphase, unabhängig davon, ob diese im Mantelraum oder in den Hohlfasern geführt wird. Das betreffende Stellventil nach dem Modul sollte dabei zunächst ganz offen sein. Ist derart der Großteil an Luft aus dem wassergefüllten Teil des Moduls verdrängt, werden über dieses Stellventil und die Pumpe die Sollwerte für Druck und Volumenstrom eingestellt. Das Ansteigen des Drucks in der wässrigen Phase bis auf den Betriebsdruck von ca. 0,4 bar hat zur Folge, daß die restliche Luft durch die Membran gedrückt wird.

Im nächsten Schritt werden die Hohlfasern (oder der Mantelraum, je nach Phasenführung) von unten mit der organischen Phase befüllt. Nachdem die Luft verdrängt ist – dies kann mehrere Minuten dauern – wird der Sollwert für den Volumenstrom eingestellt und anschließend die Durchflußrichtung der organischen Phase umgekehrt, so daß beide Phasen im Gegenstrom bzw. Kreuzgegenstrom geführt werden. Ein kritischer Punkt dabei ist die Verdrängung der Luft aus der porösen Hohlfaserwand, alternativ könnte man deshalb zunächst das gesamte Modul mit der benetzenden organischen Phase befüllen und erst im zweiten Schritt die wässrige Phase durch das Modul pumpen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß diese Vorgehensweise nicht erforderlich ist.

### 5.2.2 „Herunterfahren“ der Hohlfasermodule

Ist ein Versuch beendet so wird die Anlage in folgenden Schritten heruntergefahren:

- 1) Organische Pumpe abstellen
- 2) Organische Phase mit Hilfe einer Pumpe oder Druckluft nach unten entleeren
- 3) Wässrige Phase (Abwasser) auf VE-Wasser umschalten (z.B. Dreiwegehahn) und spülen (Leitfähigkeitsmessung zur Bestimmung der Spüldauer)
- 4) Wässrige Phase nach unten entleeren

Soll die Anlage nach der Entleerung längere Zeit (Monate) außer Betrieb bleiben, so empfiehlt sich die unten beschriebene Reinigungsprozedur.

Will man den Versuch nur für eine kurze Zeit unterbrechen, so muß man lediglich die organische Phase entleeren und die wäßrige Phase ohne Überdruck im Modul belassen. In diesem Zustand verdampft allerdings das Wasser „durch“ die Membran und kann unter bestimmten Umgebungsbedingungen an den Wänden des organischen Phasenraumes kondensieren. Beim erneuten Anfahren tritt dann zu Beginn an einer Trübung erkennbar ein „durchbruch-ähnlicher“ Betriebszustand (siehe Abb. 5.6b) auf.

Will man das Modul längere Zeit außer Betrieb nehmen, ohne es jedoch aus der Anlage auszubauen, so muß die organische Phase im Modul belassen und der Überdruck der wäßrigen Phase aufrechterhalten werden.

### 5.2.3 Durchbruchverhalten der Hohlfasermodule

Spricht man beim Hohlfasermodule von Durchbruch oder „breakthrough“, so bedeutet dies, daß die wäßrige Phase durch die Membran gedrückt wird. Abbildung 5.4 zeigt ein charakteristisches Durchbruchbild für wassergefüllte Einzelfasern gegenüber Luft.

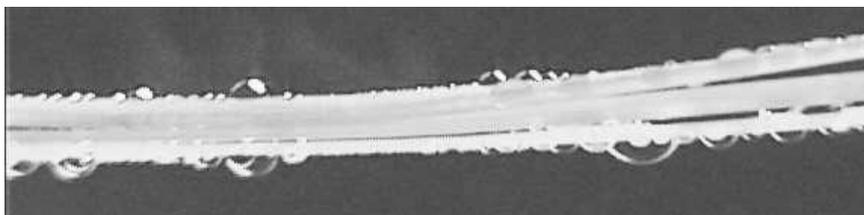


Abbildung 5.4: Durchbruch Einzelfaser (Wasser / Luft)

Der Versuchsaufbau für Einzelfaserversuche zur Bestimmung des maximalen Durchbruchdruckes, ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Enden der Hohlfasern werden mit Epoxidharz in einen PTFE-Schlauch geklebt und können so mit Standard-Anschlüssen versehen werden. Die Hohlfasern selbst können bei dieser Anordnung nur in die organische Phase getaucht werden, aus diesem Grund ist geplant komplette Einzelfasermodule zu bauen um den Einfluß der „Organik“ und der Phasenführung auf den Durchbruchdruck möglichst einfach und schnell untersuchen zu können.

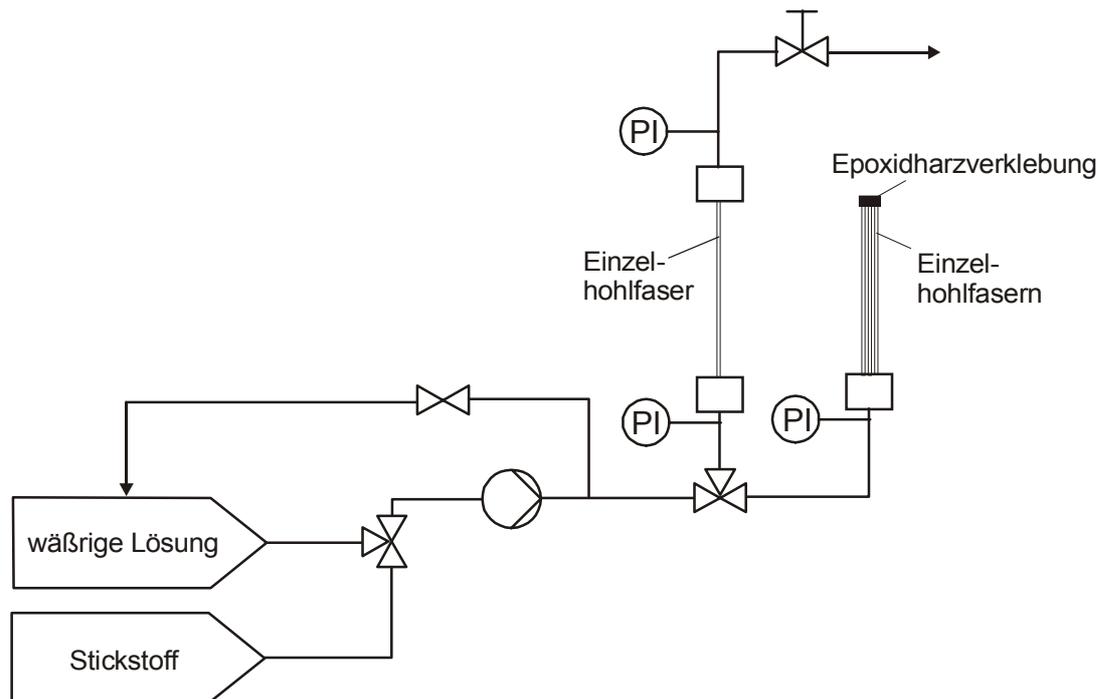


Abbildung 5.5: Versuchsaufbau für Durchbruchversuche an Einzelfasern (PI: Drucksensor)

Für den Membrandurchtritt sind verschiedene Ursachen möglich:

- Höherer Differenzdruck als nach Laplace zulässig (Gl. 5.2)
- Reduzierung von  $\Delta p_{\max}$  durch Anwesenheit von Tensiden oder durch grenzflächenaktive Komplexbildner (hohe Konzentrationen)
- Hydrophilisierung der Membran durch Ablagerungen
- Defekte Hohlfasern

Abbildung 5.6a zeigt den Fall, daß nur einige Hohlfasern des Moduls z.B. durch defekte Membranen oder unvollständige Regenerierung während des Extraktionsbetriebs Durchbruch aufweisen. Mit der Zeit (hier z.B. nach etwa 2 Betriebstagen) bilden sich am Austritt der organischen Phase (untere Endkappe des Moduls) an einigen Stellen kleine Wassertropfen. Bei Verwendung der Standard-Endkappen oder umgekehrter Phasenführung (organische Phase im Mantelraum) bleibt diese Art des Durchbruchs bei kurzer Versuchsdauer bzw. geringer „Durchbruchsmenge“ unbemerkt. Zur Prüfung sind in diesem Fall Langzeitversuche mit einem Wasserabscheider am „Organikaustritt“ nötig.

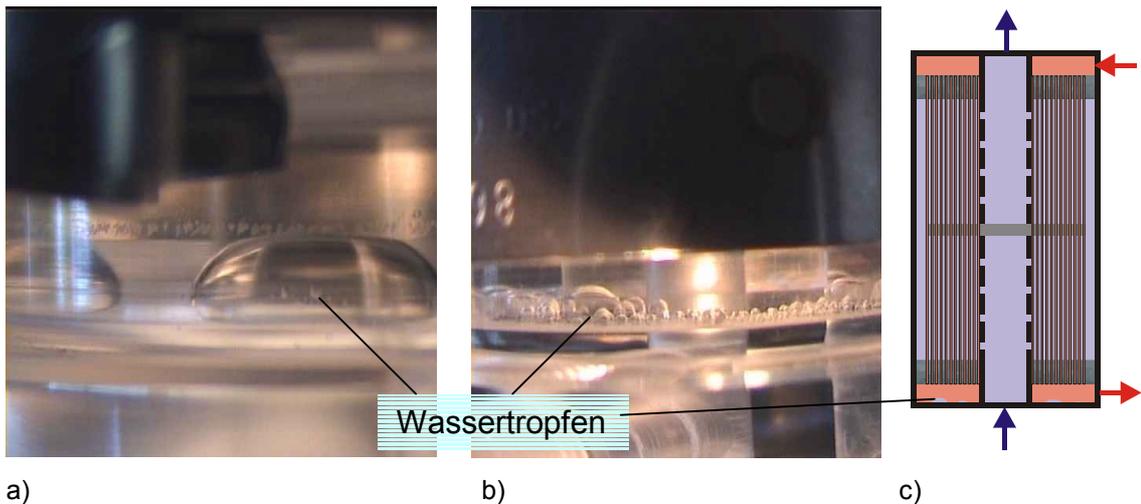


Abbildung 5.6: Durchbruch der wässrigen Phase im Hohlfasermodule

Abbildung 5.6b zeigt einen Zustand, der entstehen kann, wenn sich nach unvollständiger Trocknung nach dem Reinigungsvorgang (siehe unten) bei der Inbetriebnahme noch Wasser in den Hohlfasern befindet. In diesem Fall werden durch das Befüllen mit „Organik“ die Wasserreste aus dem Module verdrängt. Als Folge lagern sich am Boden der Endkappe in der organischen Phase viele kleine Wassertropfen ab. Nach vollständiger Verdrängung der Wasserreste kommt der „Tropfenschauer“ zum Erliegen.

Bei einem klassischen Durchbruch (zu hohe Druckdifferenz  $\Delta p$ ) hält dieser „Tropfenschauer“ an, so daß die Hohlfasermembran regeneriert werden muß.

In einigen Fällen kann es auch vorkommen, daß die Dichtungen des Hohlfasermodule defekt sind (Beständigkeit gegen org. Phase !). Dies führt wie beim „breakthrough“ zu einer mehr oder weniger großen Menge an wässriger Phase, die sich zunächst je nach Phasenführung im Mantelraum oder den Endkappen sammelt, bevor sie das Module über die „Organik“-Leitungen verläßt. Die beiden Fälle („breakthrough“, defekte Dichtungen) sind bei Führung der wässrigen Phase in den Hohlfasern nur schwer zu unterscheiden, da der Mantelraum nicht einsehbar ist. Wird die wässrige Phase im Mantelraum geführt, läßt sich bei Verwendung von transparenten Endkappen gut feststellen, ob der Durchbruch an den Dichtungsflächen stattfindet. In jedem Fall müssen die Dichtungen auf ihre Beständigkeit gegen die organische Phase in separaten „Reagenzglasversuchen“ geprüft werden.

#### 5.2.4 Entgasung im Hohlfasermodule

Hauptanwendungsgebiet der Hohlfasermodule ist zur Zeit das Entgasen von Flüssigkeiten (siehe Kapitel 3). Durch Anlegen eines hohlfaserseitigen Vakuums und/oder Stickstoffstroms wird das durch den Mantelraum strömende Wasser (Phasenführung umkehrbar) in Folge der Partialdruckerniedrigung entgast.

Auch bei der fl./fl. Extraktion tritt dieser Effekt, wenn auch in viel geringerem Maße, als Folge des zur Stabilisierung der Phasengrenze in der Membran nötigen Druckunterschieds  $\Delta p$  zwischen wäßriger und organischer Phase (siehe oben), auf. Die aus der wäßrigen Phase entweichende Luft sammelt sich dabei im Phasenraum der organischen Phase an. Je nach Volumenstrom und Gasgehalt der wäßrigen Phase, sowie der Druckdifferenz kann sich eine ursprünglich mit „Organik“ gefüllte Endkappe ( $V = 20$  ml) innerhalb einer Stunde mit Luft füllen.

Abbildung 5.7 zeigt Luftblasen, die sich in der unten liegende Endkappe am Austritt der organischen Phase aus den Hohlfasern bilden.

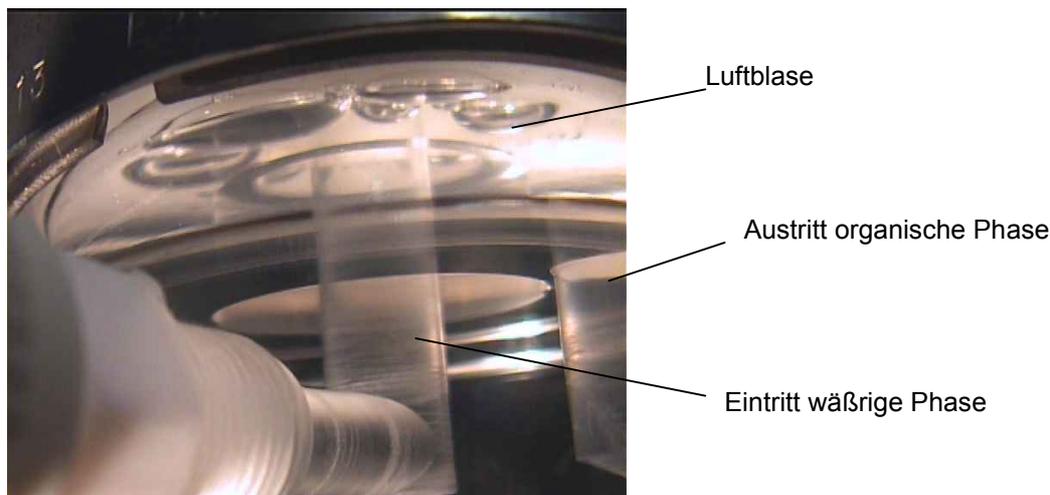


Abbildung 5.7: Luft im Hohlfasermodule (wäßrige Phase im Mantelraum, Strömung der organischen Phase von oben nach unten bei senkrecht eingebautem Hohlfasermodule)

Betrachtet man die „Langzeitversuche“, so scheint die Entgasung aus der Wasserphase praktisch keinen Einfluß auf den Stofftransport zu haben. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß die Luft in „gelöster Form“ von der wäßrigen in die organische Phase übergeht und sich erst außerhalb der Membran bzw. der Hohlfasern Blasen bilden.

### 5.2.5 Reinigung der Hohlfasermodule

Von dem Hohlfasermodule-Hersteller Celgard® gibt es eine ausführliche Betriebsanweisung zur Reinigung der Module [Liquicel 2000], die sich allerdings überwiegend auf Module bezieht, die für die Gas-Flüssig Kontaktierung eingesetzt wurden. Im Folgenden wird diese Vorschrift für Module, die in der fl./fl. Extraktion eingesetzt wurden, modifiziert.

Unter folgenden Umständen ist es nötig bzw. sinnvoll ein Hohlfasermodule zu reinigen:

- Verminderte Extraktionsleistung durch Verschmutzung der Membran
- Langzeitlagerung der Module
- Durchbruch der wässrigen Phase

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Reinigung der Hohlfasermodule eine separate Anlage (Abb. 5.8) eingesetzt. Als Pumpe wird eine Schwinherr Zahnradpumpe Multifix MC1000 PEC verwendet. Nach der Pumpe ist ein 15 µm Filter eingebaut, für den Stickstoff wird ein 0,2 µm Filter eingesetzt.

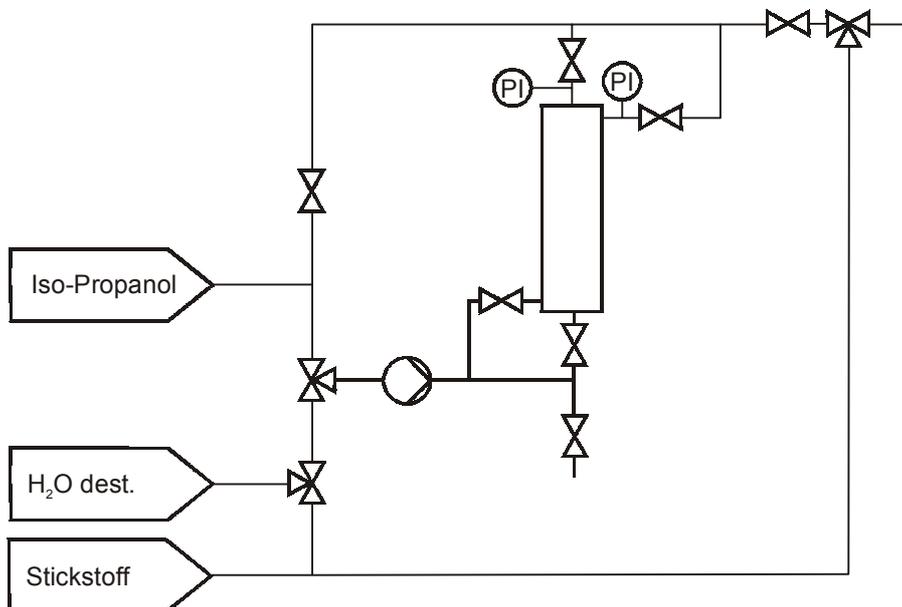


Abb. 5.8: Anlage zur Reinigung der Hohlfasermodule

Die Reinigung erfolgt nach folgender Vorschrift:

1. Abpumpen bzw. Entleeren der organischen Phase
2. Verdrängen der wäßrigen Phase (Abwasser, Säure) mit dest. H<sub>2</sub>O, anschließendes Entleeren des Moduls
3. Gleichzeitiges Spülen von Hohlfasern und Mantelraum mit Iso-Propanol zuerst kurz bei einmaligem Durchlauf, dann ca. 20 min. im Kreislauf (Kreislaufvolumen ca. 1l)
4. Spülen mit Iso-Propanol durch die Membran (Ventile am Eintritt Mantelraum und Austritt Hohlfasern schließen)
5. Gleichzeitiges Spülen von Hohlfasern und Mantelraum mit Iso-Propanol (einmaliger Durchlauf), dabei auch durch die Membran spülen
6. Trocknen mit Stickstoff, trockener Luft oder CO<sub>2</sub>

zu 1) Eine möglichst vollständige Entfernung der organischen Phase ist anzustreben.  
 zu 2), 3), 4), 5) Um sicherzustellen, daß das gesamte Modul benetzt wird ist ein gewisser Mindestvolumenstrom und Gegendruck (Druck im Hohlfasermodule) erforderlich. Für das Modul 1 (2,5"x8") wurde ein Volumenstrom von ca. 50 l/h bei einem Gegendruck von 0,5 bar verwendet. Die vom Hersteller empfohlenen Werte sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Hohlfasermodule (Tab. 5.2)	1	3	4
Volumenstrom (Mantelraum)	0.23 - 0.45 m <sup>3</sup> /h	2.3 - 4.5 m <sup>3</sup> /h	4.5 - 9.0 m <sup>3</sup> /h
Druck (Mantelraum)	0,7 bar		
Volumenstrom (Hohlfaser)	0.11 m <sup>3</sup> /h	0.68 - 1.60 m <sup>3</sup> /h	2.3 - 4.5 m <sup>3</sup> /h
Druck (Hohlfaser)	0,7 bar		

Tabelle 5.3: Mindestvolumenströme und Gegendrücke bei der Reinigung von Hohlfasermodule [Liquicel 2000]

zu 6) Eine vollständige Trocknung der Membran ist wichtig, da andernfalls bei der Inbetriebnahme die organische Phase mit Wasser „verunreinigt“ wird (siehe oben). Die vom Hersteller empfohlenen Gasdurchflüsse und Trocknungszeiten sind in den Tabellen 5.4 und 5.5 angegeben. Dabei wird der Trocknungsvorgang in zwei Schritte, nämlich das Entfernen der Bulkflüssigkeiten (Abb. 5.9) und das „Finale“ Trocknen (Abb. 5.10) aufgeteilt.

Hohlfasermodul (Tab. 5.2)	* Volumenstrom m <sup>3</sup> /h
1	1.7 m <sup>3</sup> /h
3	17 m <sup>3</sup> /h
4	120 m <sup>3</sup> /h

\* Maximum gas pressure = 0.7 bar

Tabelle 5.4: Gasvolumenströme zur Entfernung der Bulkflüssigkeiten  
[Liquicel 2000]

Abbildung 5.9 zeigt die Schaltung zur Entfernung der Bulkflüssigkeit (Iso-Propanol). Das Hohlfasermodul wird dabei von oben sowohl hohlfaserseitig als auch mantelraumseitig solange (ca. 1 min) mit Stickstoff ( $\vartheta = 60^{\circ}\text{C}$ ) beaufschlagt, bis der Großteil an Iso-Propanol entfernt ist.

F = Durchflußmesser

P = Drucksensor

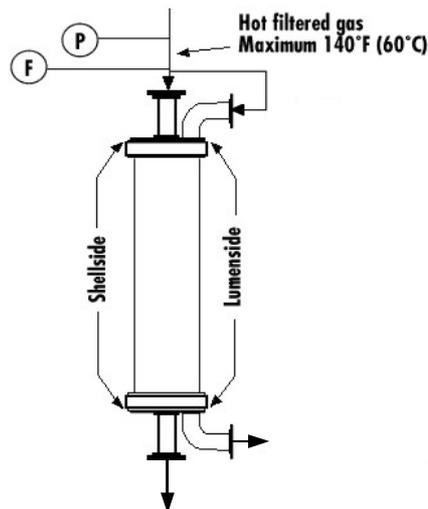


Abbildung 5.9: Entfernung der Bulkflüssigkeit (Iso-Propanol) [Liquicel 2000]

Bei der „finalen“ Trocknung wird der Stickstoffstrom durch die Membran geführt (Abb. 5.10), optional kann hohlfaserseitig ein Vakuum angelegt werden.

F = Flow Indicator  
 P = Pressure Gauge  
 ☒ = Valve

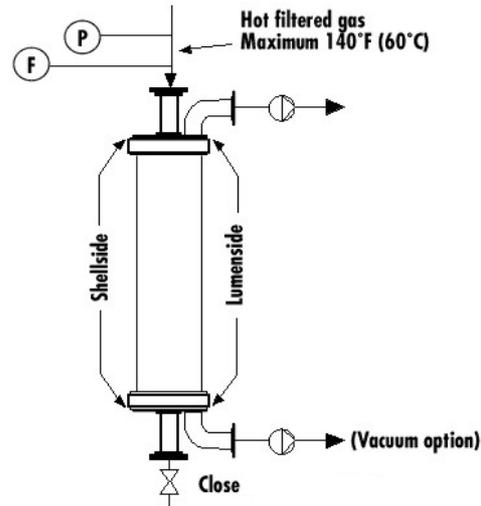


Abbildung 5.10: Schaltung zur „finalen“ Trocknung [Liquicel 2000]

Die geschätzte Trocknungsdauer (Tab. 5.5) ergibt sich für den Fall, daß das Modul nach der Reinigung mit Iso-Propanol abschließend mit dest. Wasser gespült wird.

Verzichtet man auf diesen letzten Schritt – nur bei Verwendung von Iso-Propanol in p.a. Qualität empfehlenswert – so kann die benötigte Trocknungsdauer bzw. Stickstofftemperatur reduziert werden. Für das Modul 1 wurde in diesem Fall eine Trocknungsdauer von ca. 1h ( $\vartheta_{\text{Stickstoff}} = 20^\circ\text{C}$ ) ermittelt.

Modul	* Gasvolumenstrom [m <sup>3</sup> /h]	Trocknungsdauer
1	1,7 m <sup>3</sup> /h	1 h bei 60°C
3	17 m <sup>3</sup> /h	4 h bei 60°C
4	120 m <sup>3</sup> /h	16 h bei 60°C

\* Maximum gas pressure = 10 psig (0.7 kg/cm<sup>2</sup>)

Tabelle 5.5: Gasvolumenströme und Zeitdauer für die Trocknung [Liquicel 2000]

### 5.3 Verwendetes Stoffsystem

Als Testsystem wurde das  $\text{Zn}^{2+}/(\text{DEPA})_2$ , Dodekan/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -System mit einer wässrigen Zinkeintrittskonzentration von 100 mg/l (100 ppm-Konzept) verwendet,

- als technisch relevantes System für die Entfernung von Zink aus Spülwässern der Viskosefaserindustrie,
- wegen bekannter Stöchiometrie und Gleichgewichtskonstante [Walter 1993] und
- weil DEPA und Dodekan kommerziell verfügbar sind, sowie eine geringe Toxizität und keine Explosionsgefahr aufweisen.

In Tabelle 5.6 sind die eingesetzten Chemikalien und ihre Spezifikation dargestellt.

Chemikalie	Hersteller und Spezifikation
Zinksulfat-Heptahydrat	Merck, zur Analyse, M = 287.54 g/mol
DEPA bzw. HDEHP	Bayer, Baysorex <sup>®</sup>
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Merck, zur Analyse, 95% - 97% entsprechend verdünnt, M = 98,08 g/mol
Techn. iso-Dodekan	Biesterfeld, WBC 15

Tabelle 5.6: Eingesetzte Chemikalien

Der Komplexbildner Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäureester (Abb. 5.11), im Folgenden mit DEPA bzw. HX abgekürzt, wird mit technischem iso-Dodekan verdünnt. Da der Komplexbildner in organischen Lösungsmitteln als Dimer  $(\text{HX})_2$  vorliegt [Ferraro 1963] sind auch die Konzentrationen im Folgenden immer auf das Dimer bezogen.

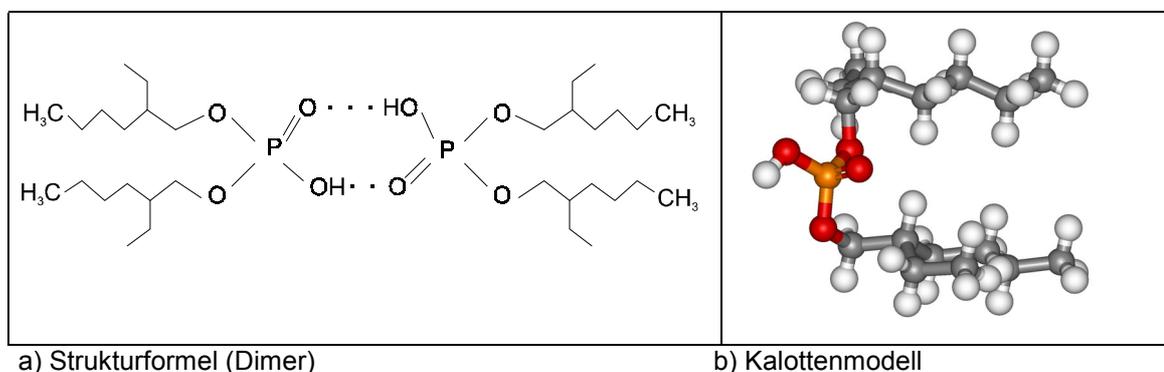
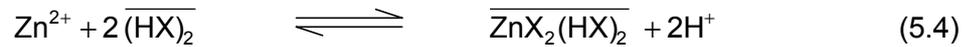
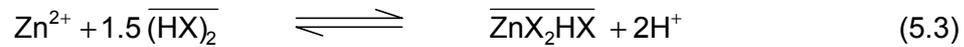


Abbildung 5.11: Bis(2-ethylhexyl)phosphorsäureester

Bei der Bestimmung der Stöchiometrie zeigt sich, daß zwar prinzipiell zwei Komplexvarianten vorliegen können [Kolarik 1989], nämlich  $\overline{\text{ZnX}_2\text{HX}}$  und  $\overline{\text{ZnX}_2(\text{HX})_2}$  mit den entsprechenden Reaktionsgleichungen:



Anhand von Gleichgewichtsmessungen war jedoch zu zeigen, daß der Komplex  $\overline{\text{ZnX}_2(\text{HX})_2}$  eine hinsichtlich Konzentrationsanteil vernachlässigbare Rolle spielt [Walter 1993, Geist 1997b]. Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktivextraktion wurde ein Wert von

$$K_{\text{ggw}} = \frac{[\overline{\text{ZnX}_2\text{HX}}] \cdot [(\text{H}^+)]^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [(\text{HX})_2]^{1.5}} = 0.111 \frac{\text{kmol}^{0.5}}{\text{m}^{1.5}} \quad (5.5)$$

ermittelt.

In Tabelle 5.7 sind die verwendeten physikalischen Konstanten angegeben, dabei wird für den Zink-DEPA Komplex die Abkürzung  $\text{ZnX}_2$  verwendet.

Stoffgröße	wäßrige Phase	Organische Phase	
	Bei 20 °C	$[(\text{HX})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$	$[(\text{HX})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$
$v \text{ [m}^2/\text{s]}$	$1,004 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$ [Daiminger 1996c]	$3,8 \cdot 10^{-6}$ [Daiminger 1996c]
$D_{\text{H}^+} \text{ [m}^2/\text{s]}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$ [Tyrrel 1984]	-	-
$D_{\text{Zn}^{2+}} \text{ [m}^2/\text{s]}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$ [Patil 1993]	-	-
$D_{\text{HX}} \text{ [m}^2/\text{s]}$	-	$1,0 \cdot 10^{-9}$ [Yoshizuka 1992]	$5 \cdot 10^{-10}$
$D_{\text{ZnX}_2} \text{ [m}^2/\text{s]}$	-	$1,33 \cdot 10^{-10}$ [Fernandez 1986]	$6,65 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 5.7: Verwendete physikalische Konstanten (HX entspricht DEPA)

Die Werte der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{HX}}$  und  $D_{\text{ZnX}_2}$  für die hohe Komplexbildnerkonzentration ( $[(\text{HX})_2]=0,5 \text{ mol/l}$ ) wurden nach einer Korrelation von Wilke-Chang [Wilke 1956] entsprechend der höheren Viskosität um einen Faktor von 0,5 korrigiert.

Die Grenzflächenspannung  $\gamma$  des Systems Wasser/i-Dodekan + DEPA beträgt für die geringe Komplexbildnerkonzentration  $\gamma_{0,05} = 22 \text{ mN/m}$  und für die hohe  $\gamma_{0,5} = 17 \text{ mN/m}$  [Daiminger 1996c]. Die Reduzierung der Grenzflächenspannung gegenüber dem System Wasser/i-Dodekan ( $\gamma = 45 \text{ mN/m}$ ) verdeutlicht den grenzflächenaktiven Charakter des Komplexbildners.

#### 5.4 Stoffübergangskinetik

Zur Modellierung des Stoffaustausches im Hohlfasermodule (siehe Kapitel 5.7) müssen die Stoffströme aller beteiligten Spezies zugänglich sein, wobei als allgemeiner Fall der Transport in der wässrigen Phase, der Transport durch die Membran und der Transport in der organischen Phase (Abbildung 5.12) zu berücksichtigen sind.

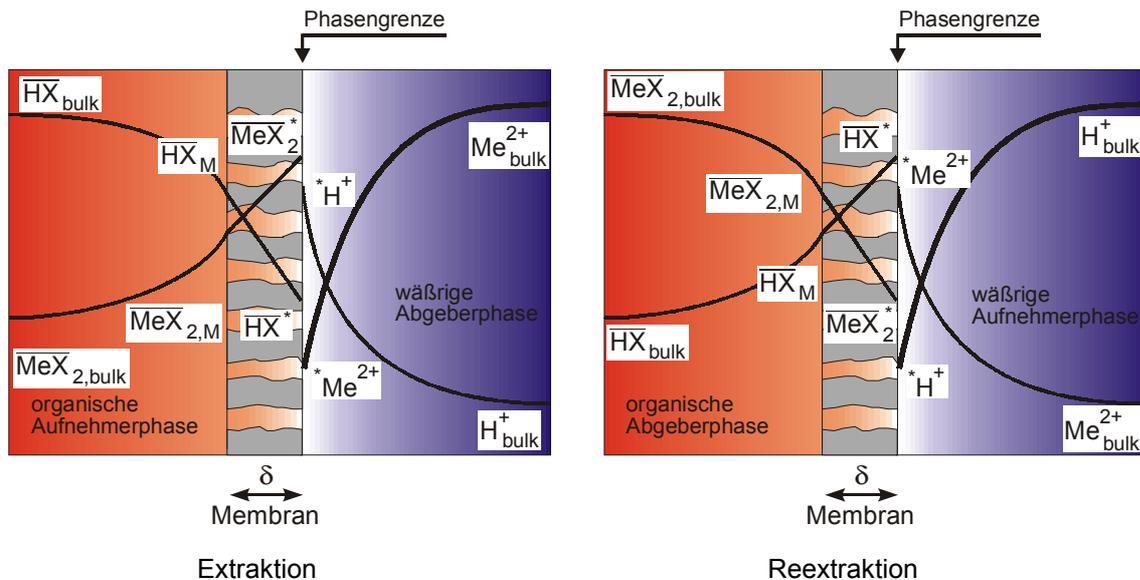


Abbildung 5.12: Konzentrationsprofile für den Stoffübergang im Hohlfasermodule (wässrige Phase in den Hohlfasern oder im Mantelraum)

##### 5.4.1 Stofftransportgleichungen

Für jeden der Teilschritte (siehe oben) werden unter den Annahmen, daß die chemische Reaktion auf die Phasengrenze lokalisiert ist und Transportlimitierung vorliegt, die Transportgleichungen (5.6 – 5.11) aufgestellt, das **Pluszeichen** entspricht dabei der Extraktion, das **Minuszeichen** der Reextraktion.

Aus den nahezu exklusiven Löslichkeiten von Zinkionen (Wasser) und Komplexbildner (Solvent), sowie aus den Beträgen der gemessenen Transportkoeffizienten (Rührzelle, [Geist 1997b]) ist zu schließen, daß die Komplexierungsreaktion auf den Ort der Phasengrenze lokalisiert, verglichen mit den Transportprozessen schnell ist, so daß davon auszugehen ist, daß die „Sternkonzentrationen“ (Gl. 5.8 – 5.11) an der Phasengrenze im Gleichgewicht vorliegen (Gl. 5.5) [Walter 1993].

Die speziesbezogenen sogenannten individuellen Stofftransportgleichungen sind für die organische Phase durch:

$$j_{\overline{\text{ZnX}_2}} = \pm \beta_{\overline{\text{ZnX}_2}} \cdot A_2 \cdot (\overline{[\text{ZnX}_2]}_M - [\overline{\text{ZnX}_2}]) \quad (5.6)$$

$$j_{\overline{(\text{HX})_2}} = \pm \beta_{\overline{(\text{HX})_2}} \cdot A_2 \cdot (\overline{[(\text{HX})_2]}_M - [(\overline{\text{HX})_2}]) \quad (5.7)$$

für die wässrige Phase durch:

$$j_{\text{Zn}^{2+}} = \pm \beta_{\text{Zn}^{2+}} \cdot A_1 \cdot ([\text{Zn}^{2+}] - [\text{Zn}^{2+}]^*) \quad (5.8)$$

$$j_{\text{H}^+} = \pm \beta_{\text{H}^+} \cdot A_1 \cdot ([\text{H}^+] - [\text{H}^+]^*) \quad (5.9)$$

und für die poröse Hohlfaserwand durch:

$$j_{\overline{\text{ZnX}_2}} = \pm \frac{D_{\overline{\text{ZnX}_2}} \cdot A_M}{\delta \cdot \text{LF}} (\overline{[\text{ZnX}_2]}^* - [\overline{\text{ZnX}_2}]_M) \quad (5.10)$$

$$j_{\overline{(\text{HX})_2}} = \pm \frac{D_{\overline{(\text{HX})_2}} \cdot A_M}{\delta \cdot \text{LF}} (\overline{[(\text{HX})_2]}_M - [(\overline{\text{HX})_2}]^*) \quad (5.11)$$

gegeben. Für die poröse Hohlfaserwand (Gl. 5.10 u. 5.11) sind nur „organische“ Stoffströme relevant, da sie unter Betriebsbedingungen (siehe Kapitel 5.2) nur von organischer Phase benetzt wird. Zur Beschreibung des Stofftransportes durch die poröse Hohlfaserwand (Gl. 5.10 u. 5.11) wird zusätzlich zur Membrandicke  $\delta$ , ein sogenannter Labyrinthfaktor LF verwendet. Für die Celgard<sup>®</sup> X20 Membran wurde dieser von Prasad [Prasad 1988] zu 2,6 bestimmt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Membranen (Tab. 5.1, Tab. 5.2) liegen keine Literaturdaten vor. Nach Cussler [Cussler 1997] führen bei gleichbleibender „Membranstruktur“ eine zunehmende Porosität  $\varepsilon$  und größere Porendurchmesser  $d_{\text{pore}}$  zu einer Verringerung des Labyrinthfaktors gemäß:

$$\text{LF} \sim \frac{1}{\varepsilon \cdot d_{\text{pore}}} \quad (5.12)$$

Für die X30 Membran (Werte für Porosität und Porendurchmesser entsprechen denen der X20 Membran) wird ebenfalls ein Labyrinthfaktor von 2,6 angenommen. Da die Porosität der X10 Membran im Vergleich zur X20 Membran um 25% geringer ist, der

Porendurchmesser jedoch ca. 66% höher liegt, wird in dieser Arbeit auch für die X10 Membran näherungsweise ein Labyrinthfaktor von 2,6 verwendet.

Die „Unsicherheit“ beim Labyrinthfaktor ist für die Extraktion über einen weiten Betriebsbereich relativ unkritisch, da der Stofftransportwiderstand hier nicht in der Membran liegt (vgl. Sensitivitätsanalyse Kapitel 5.8.4). Bei der Reextraktion hingegen kann durch eine präzise Bestimmung von LF die Übereinstimmung von Modell und Experiment verbessert werden.

Die Flächen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_M$  sind bei Führung der wäßrigen Phase im Mantelraum definiert (vgl. auch Abb. 5.26) durch:

$$A_1 = \pi \cdot d_{HF,a} \cdot l^{eff} \cdot NHF \cdot \varepsilon \quad (5.13)$$

$$A_2 = \pi \cdot d_{HF,i} \cdot l^{eff} \cdot NHF \cdot \varepsilon \quad (5.14)$$

$$A_M = \pi \cdot \frac{d_{HF,a} + d_{HF,i}}{2} \cdot l^{eff} \cdot NHF \cdot \varepsilon \quad (5.15)$$

mit  $l^{eff}$  = aktive Hohlfaserlänge

Bei umgekehrter Phasenführung werden  $A_1$  und  $A_2$  vertauscht. Bei der Bilanzierung (Kapitel 5.7.3) sind die entsprechenden Flächen einer Bilanzzelle ( $l^{eff} = l_{cell}$ ,  $NHF = NHF_{cell}$ ) zu verwenden.

Die Stoffströme  $j$  der einzelnen Spezies sind über die stöchiometrischen Verhältniszahlen der chemischen Reaktion gekoppelt:

$$\begin{aligned} |j_{H^+}| &= |2 \cdot j_{Zn^{2+}}| \\ |j_{(HX)_2}| &= |1,5 \cdot j_{Zn^{2+}}| \\ |j_{ZnX_2}| &= |j_{Zn^{2+}}| \end{aligned} \quad (5.16)$$

Durch Umformen (Eliminierung der Membrankonzentrationen  $[(HX)_2]_M$ ,  $[ZnX_2]_M$  und auflösen nach den „Sternkonzentrationen“) der Gleichungen 5.6 - 5.11 (Extraktion) und 5.16 (Eliminierung von  $j_{H^+}$ ,  $j_{(HX)_2}$ ,  $j_{ZnX_2}$ ) und Einsetzen in Gleichung 5.5 (Einstellung des Gleichgewichtes an der Phasengrenze, d.h. „Sternkonzentrationen“ entsprechen den GW-Konzentrationen) erhält man folgende nichtlineare Gleichung

$$\begin{aligned}
0 = & \left\{ \overline{[\text{ZnX}_2]} + j_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \left( \frac{\delta \cdot \text{LF}}{D_{\overline{\text{ZnX}_2}} \cdot A_M} + \frac{1}{\beta_{\overline{\text{ZnX}_2}} \cdot A_2} \right) \right\} \cdot \left\{ [\text{H}^+] + \frac{2 \cdot j_{\text{Zn}^{2+}}}{\beta_{\text{H}^+} \cdot A_1} \right\}^2 - \\
& - K_{\text{GGW}} \cdot \left\{ \overline{[(\text{HX})_2]} - 1,5 \cdot j_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \left( \frac{\delta \cdot \text{LF}}{D_{\overline{(\text{HX})_2}} \cdot A_M} + \frac{1}{\beta_{\overline{(\text{HX})_2}} \cdot A_2} \right) \right\}^{1,5} \cdot \left\{ [\text{Zn}^{2+}] - \frac{j_{\text{Zn}^{2+}}}{\beta_{\text{Zn}^{2+}} \cdot A_1} \right\}
\end{aligned} \quad (5.17)$$

aus der sich der Stoffstrom  $j_{\text{Zn}^{2+}}$  von Zink und damit auch der anderen Spezies gemäß den Stoffstromkopplungen (Gl. 5.16) berechnen läßt, sofern die strömungsabhängigen Stofftransportkoeffizienten bekannt sind. Zur Lösung der Gleichung wird in dieser Arbeit die IMSL<sup>®</sup> - Bibliothek DNEQNF von Visual Numerics<sup>™</sup> verwendet.

Gleichung 5.17 ist sowohl für die Extraktion als auch für die Reextraktion gültig, wobei sich unter Extraktionsbedingungen ein positiver Zinkstoffstrom und unter Reextraktionsbedingungen ein negativer Zinkstoffstrom ergibt.

#### 5.4.2 Begriff der Widerstandslage

Betrachtet man einen physikalischen Stoffübergangsprozess zwischen zwei flüssigen Phasen, der durch Transportprozesse limitiert ist (vgl. Kap. 2.3), so stellt sich die Frage, ob eine einseitige Widerstandslage vorliegt. Solche einseitigen Widerstandslagen sind generell bedeutsam für die Ermittlung individueller Transportkoeffizienten.

Die Beurteilung der Widerstandslage geschieht auf Basis des Additivitätsgesetzes der Widerstände, das den Zusammenhang eines Gesamtwiderstandes ( $1/\beta_{\text{total, aq}}$ ) mit den phasenbezogenen individuellen Widerständen beschreibt, beispielsweise mit

$$\frac{1}{\beta_{\text{total, aq}}} = \frac{1}{\beta_{\text{aq}}} + \frac{1}{\beta_{\text{org}} \cdot H} \quad (5.18)$$

sofern  $H$  über

$$H = \frac{c_{\text{org, GGW}}}{c_{\text{aq, GGW}}} \quad (5.19)$$

definiert ist. Direkt ablesbar ist daraus, daß einseitige Widerstände bei einseitigen Gleichgewichtslagen ( $H \ll 1$ ,  $H \gg 1$ ) auftreten und nur von diesen abhängig sind.

Bei transportlimitierten chemischen Extraktionssystemen dagegen sind einseitige Widerstandslagen durch entsprechende Konzentrationswahl und Stoffaustauschrichtung einstellbar.

Ein beispielhaftes Gradientenbild ist in Abbildung 5.13 dargestellt, für den Fall der Transportlimitierung durch den wasserseitigen Konzentrationsgradienten von Zinkionen, bei eingestelltem Gleichgewicht

$$K_{\text{ggw}} = \frac{[\overline{(\text{ZnX}_2\text{HX})}] \cdot [(\text{H}^+)]^2}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [(\text{HX})_2]^{1.5}} \quad (5.20)$$

für die „Sternkonzentrationen“ der Reaktionsteilnehmer an der Phasengrenze und erzeugt durch entsprechende Wahl der Bulkkonzentrationen.

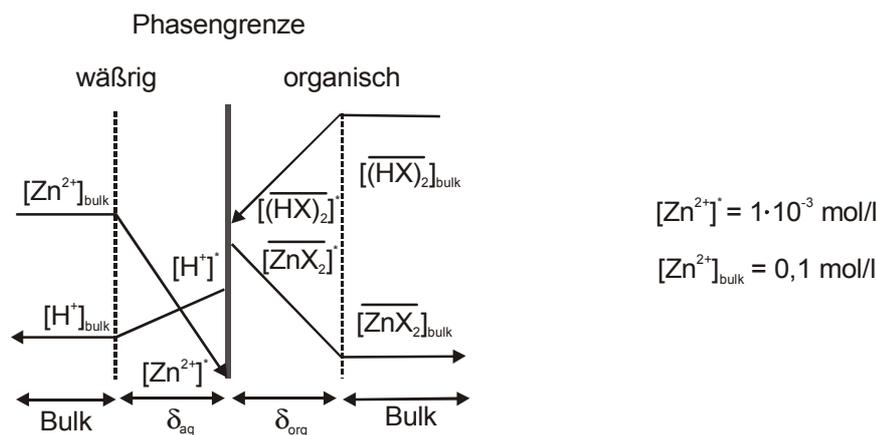


Abbildung 5.13: Konzentrationsprofile (Prinzipbild); Hauptwiderstand in der wässrigen Phase  $[\text{Zn}^{2+}]^* \ll [\text{Zn}^{2+}]_{\text{bulk}}$  (Eingestelltes Gleichgewicht an der Phasengrenze, Unterlegung des Filmmodells)

Bei solchen Stoffaustauschbedingungen ist der resultierende Stoffstrom allein durch

$$\dot{n}_{\text{Zn}} = \beta_{\text{Zn}} \cdot ([\text{Zn}^{2+}] - [\text{Zn}^{2+}]^*) \quad (5.21)$$

gegeben. Für  $[\text{Zn}^{2+}]^* \ll [\text{Zn}^{2+}]$  ist die „Sternkonzentration“ vernachlässigbar, so daß über eine experimentelle Messung der Stoffstromdichte  $\dot{n}_{\text{Zn}}$  das zugehörige  $\beta_{\text{Zn}}$  bestimmt werden kann. Dieser Beispielfall wird durch entsprechende Konzentrationswahl realisiert und angewandt zur empirischen Ermittlung von Sherwoodzahlen im wässrig durchströmten Mantelraum von Hohlfasermodule, so daß mit den Abhängigkeiten von Reynolds- und Schmidtzahl eine empirische Korrelation für die mantelraumseitigen

Transportkoeffizienten zugänglich ist, als Voraussetzung für eine Modellierung des Stoffaustausches im HFM (Kapitel 5.7).

In Tabelle 5.8 wurden mit Hilfe der Modellierung (Vorgriff auf Kapitel 5.7) die „Sternkonzentrationen“ und die Bulkkonzentration für ein bestimmtes Bilanzelement im Hohlfasermodule (siehe Abb. 5.27) berechnet, um beispielhaft die Widerstandslage für die jeweiligen Betriebsbedingungen zu untersuchen.

	<b>Extraktion</b> , Modul 1, $Q_{aq} = 10$ l/h, $= Q_{org}$ , $[Zn]_{0,aq,ex} = 100$ ppm, $[(HX)_2] = 0,5$ mol/l		<b>Reextraktion</b> , Modul 1, $Q_{acid} = 0,1$ l/h, $Q_{org} = 2$ l/h, $[(HX)_2]_{total} = 0,5$ mol/l, $[Zn]_{0,ree,org}$ $= 5000$ mg/l $= 7,65 \cdot 10^{-2}$ mol/l	
	B(1,1) [mol/l]	B(NBA,1) [mol/l]	B(1,1) [mol/l]	B(NBA,1) [mol/l]
$[Zn^{2+}]_{bulk}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$3,77 \cdot 10^{-5}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$5,24 \cdot 10^{-1}$
$[Zn^{2+}]^*$	$9,22 \cdot 10^{-6}$	$4,28 \cdot 10^{-7}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$5,67 \cdot 10^{-1}$
$[ZnX_2]^*$	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$
$[ZnX_2]_{bulk}$	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-2}$	$7,48 \cdot 10^{-2}$
$[(HX)_2]^*$	$4,74 \cdot 10^{-1}$	$4,99979 \cdot 10^{-1}$	$4,31 \cdot 10^{-1}$	$4,01 \cdot 10^{-1}$
$[(HX)_2]_{bulk}$	$4,94 \cdot 10^{-1}$	$4,9998 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-1}$
$[H^+]^*$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	1,95	$9,00 \cdot 10^{-1}$
$[H^+]_{bulk}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$	1,99	0,95

Tabelle 5.8: „Konzentrationsprofile“ für unterschiedliche Widerstandslagen bei der fl./fl. Reaktivextraktion im Hohlfasermodule

Bei der Extraktion zeigt sich, daß sowohl für das Bilanzelement B(1,1) (Eintritt wäßrige Phase, Austritt „Organik“ (Abb. 5.27)) als auch für B(NBA,1) (Eintritt „Organik“, Austritt wäßrige Phase) die „Sternkonzentration“  $[Zn^{2+}]^*$  gegenüber der Bulkkonzentration  $[Zn^{2+}]_{bulk}$  vernachlässigbar ist und damit der Widerstand ausschließlich in der wäßrigen Phase liegt.

Bei der Reextraktion ist die „Sternkonzentration“ des Zinkkomplexes  $[ZnX_2]^*$  deutlich geringer als die Bulkkonzentration  $[ZnX_2]_{bulk}$  (für B(1,1) ca. zwei Größenordnungen; für B(NBA,1) ca. eine Größenordnung), damit liegt der Hauptwiderstand in der organischen Phase.

### 5.5 Bestimmung der Stofftransportkoeffizienten für die Hohlfasern

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  in den laminar durchströmten Hohlfasern kann gemäß der analytischen Lösung für die Ortsabhängigkeit der Sherwoodzahl ( $Sh = \frac{\beta \cdot d_{\text{hf},i}}{D} = f(z)$ ,  $z = \text{Längenkoordinate}$ ) [Skelland 1974] berechnet werden:

$$Sh_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{B_i}{2} \left( \frac{d\Phi_i}{dr_+} \right)_{r_+=1} \exp \left( \frac{- \text{sum}_i^2 \left( \frac{z}{r_{\text{hf},i}} \right)}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} \right)}{2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{B_i}{2 \cdot \text{sum}_i^2} \left( \frac{d\Phi_i}{dr_+} \right)_{r_+=1} \exp \left( \frac{- \text{sum}_i^2 \left( \frac{z}{r_{\text{hf},i}} \right)}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} \right)} \quad (5.22)$$

mit  $\text{sum}_i = 4 \cdot (i-1) + \frac{8}{3}$  ;  $i = 1, 2, 3, \dots$  (5.23)

$$B_i = (-1)^{i-1} \cdot 2,84606 \cdot \text{sum}_i^{-2/3} \quad (5.24)$$

$$\frac{-B_i}{2} \left( \frac{d\Phi_i}{dr_+} \right)_{r_+=1} = 1,01276 \cdot \text{sum}_i^{-1/3} \quad (5.25)$$

Zur Berechnung der lokalen Sh-Zahl und damit der lokalen Stofftransportkoeffizienten benötigt man lediglich die Stoffdaten des chemischen Systems (Sc-Zahl), den Strömungszustand (Re-Zahl) und den Innenradius der Hohlfaser  $r_{\text{hf},i}$ .

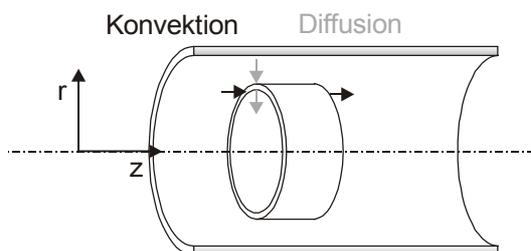


Abbildung 5.14: Stoffströme am differentiellen Bilanzenelement (laminare Rohrströmung)

Bei der Lösung (Gl. 5.22) des aus einer Massenbilanz am differentiellen Element (Hohlzylinder, Abb. 5.14) entwickelten Differentialgleichungssystems werden folgende Annahmen getroffen:

- 1) laminare Strömung
- 2) konstante Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität, Diffusionskoeffizienten) des Fluids
- 3) Stationarität für das differentielle Bilanzelement (Abb. 5.14)
- 4) Vollständig eingestelltes Geschwindigkeitsprofil

- zu 1) Aufgrund des geringen Hohlfaserdurchmessers liegt die Reynoldszahl selbst bei sehr hohen Durchsätzen weit unter der kritischen Reynoldszahl  $Re_{krit} = 2300$  (z.B. für Modul 1 bei einem Volumenstrom von  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  ca. 150 für die wäßrige Phase und ca. 40 für die organische Phase  $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ).
- zu 2) Diese Annahme bedeutet, daß die Lösung nur dann exakt ist, wenn die stoffaustauschbedingten Konzentrationsänderungen zu keiner Änderung der physikalischen Eigenschaften führen. Für die Modellierung von chemischen Extraktionen stellt dies eine übliche Vereinfachung dar [Walter 1994].
- zu 3) Übliche Annahme bei der Berechnung stationärer Betriebszustände [Cussler 1997]
- zu 4) Die Einstell-Länge  $L_{ein}$  zum Erreichen eines stationären Geschwindigkeitsprofils ergibt sich nach der von Prandtl [Prandtl 1931] angegebenen Beziehung:

$$L_{ein} = 0,05 \cdot Re \cdot d_{hf,i} \quad (5.26)$$

Im Hohlfasermodule ist  $L_{ein}$  aufgrund des geringen Hohlfaserdurchmessers ( $d_{hf,i} = 240 \text{ }\mu\text{m}$ ) im Verhältnis zur Hohlfaserlänge so gering ( $L_{ein} = 0,18 \text{ mm}$  für Modul 1 (Länge = 150 mm),  $Q_{aq} = 100 \text{ l/h}$ ), daß diese Annahme zutreffend ist.

## 5.6 Mantelraumkorrelation

Für die komplexe Strömung im Mantelraum von Celgard® Kreuzstrommodulen, als eine Durchströmung der Hohlfaserpackung, kommt eine physikalische Beschreibung der mantelseitigen, individuellen Transportprozesse nicht in Frage. Die einzige Beschreibungsmöglichkeit besteht in der empirischen Herleitung physikalisch sinnvoller Korrelationen, der allgemeinen Form

$$Sh = f(Re^{k_1} \cdot Sc^{k_2}) \quad (5.27)$$

Die Sherwoodzahl

$$Sh = \beta \cdot d_h / D \quad (5.28)$$

$d_h$ : siehe Gleichung 5.31

enthält als wesentliche Größe den für die Modellierung des Stoffaustausches (Stofftransport im Mantelraum) erforderlichen individuellen Stofftransportkoeffizienten  $\beta$ , die Schmidtzahl

$$Sc = \nu / D \quad (5.29)$$

ist relativ unproblematisch, nur durch Stoffgrößen definiert. Der essentielle Strömungseinfluß auf den Stofftransport (Sh-Zahl) wird jedoch nur durch eine physikalisch begründete d.h. wirklichkeitsnahe Definition der die Reynoldszahl

$$Re = w \cdot d_h / \nu \quad (5.30)$$

bestimmenden Einflußgrößen (Strömungsgeschwindigkeit  $w$ , hydraulischer Durchmesser  $d_h$ , siehe Gl. 5.31) richtig erfaßt.

In der Literatur (Tab. 5.9) gibt es eine Reihe von unterschiedlichen empirischen Korrelationen, die jeweils für bestimmte Packungsgeometrien entwickelt wurden [Yang 1986, Wickramasinghe 1992, Basu 1990, Costello 1993]. In allen Korrelationen beziehen sich die Re und Sh Zahlen auf den äußeren Hohlfaserdurchmesser.

Der Hauptgrund für die Entwicklung neuer Hohlfasergeometrien war damals die Verbesserung der Stoffaustauschleistung gegenüber den etablierten Parallelstrommodulen. Wickramasinghe [Wickramasinghe 1992, 1993] verglich die Leistungsfähigkeit von

verschiedenen Hohlfasermodule für das Strippen von Sauerstoff, wobei er die beiden folgenden Kriterien anwandte:

- Leistung bei gleichem Volumenstrom pro Membranfläche
- Leistung bei gleichem Volumenstrom pro Membranzvolumen

Für beide Kriterien war die Effizienz des Stoffaustausches in Kreuzstrommodulen im Vergleich zu Parallelstrommodulen höher, da sich in letzteren eine Kanalströmung ausbildet. Die Autoren stellten zudem einen höheren Stoffaustauschleistung fest, wenn die Hohlfasern in gleichmäßigen Abständen im Hohlfasermodule angeordnet waren.

Modul Typ	Zahl der Hohlfasern	Korrelation	Bauart	Literatur
Faserbett	72	$Sh=0.90 \cdot Re^{0.40} \cdot Sc^{0.33}$	HF-Bündel	[Yang 1986]
	750	$Sh=1.38 \cdot Re^{0.34} \cdot Sc^{0.33}$	HF-Bündel	
Helical gewickelt Zylindrisch rechtwinklig	2800 11000 32400	$Sh=0.15 \cdot Re^{0.8} \cdot Sc^{0.33}$ für $Re > 2.5$ $Sh=0.12 \cdot Re^{1.0} \cdot Sc^{0.33}$ für $Re < 2.5$	HF-Bündel	[Wickramasinghe 1992]
axial gewickelt	-	$Sh=0.49 \cdot Re^{0.53} \cdot Sc^{0.33}$	HF-Gewebe	[Wickramasinghe 1993]
Gewebe (mit Zwischenraum)	-	$Sh=0.82 \cdot Re^{0.49} \cdot Sc^{0.33}$	HF-Gewebe	
	-	$Sh=0.90 \cdot Re^{0.46} \cdot Sc^{0.33}$	HF-Gewebe	
modulare Kreuzstrom Membraneinheit	-	$Sh=0.90 \cdot Re^{0.50} \cdot Sc^{0.33}$	-	[Feron 1993]

Tabelle 5.9: Stofftransportkorrelationen für Hohlfasermodule unterschiedlicher Bauart

Da die entwickelten Korrelationen nur für die jeweils verwendeten Hohlfasern und Packungsgeometrie anzuwenden sind, mußte für den Stoffübergang im Mantelraum von Liqui-Cel® Kreuzstrommodulen eine eigene Korrelation etabliert werden. Die Korrelation sollte dabei auch unterschiedliche Modulparameter, wie zum Beispiel Anzahl der Hohlfasern, Länge und Durchmesser der Hohlfaserpackung (bei ähnlicher Geometrie) erfassen. Dazu werden im Folgenden die Kennzahlen ( $Re$ ,  $Sh$ ) und ihre charakteristischen auf den Kreuzstrom bezogenen Größen ( $w$ ,  $d_h$ ) definiert.

### 5.6.1 Definition der Kennzahlen

Bei der hier vorgenommenen Berechnungsweise wird von einer idealisierten Kreuzstromführung der beiden Phasen – dargestellt in Abbildung 5.15 – ausgegangen.

Die Phase, die den Mantelraum des HFM durchströmt tritt mit der Konzentration  $c_0$  in das Modul ein und strömt von den Löchern des Zentralrohres aus radial durch das gewickelte Hohlfasergewebe (Abb. 5.15).

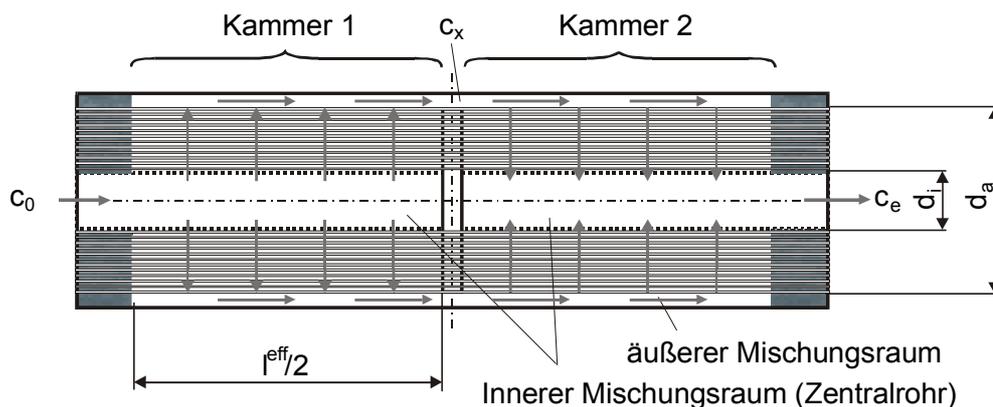


Abbildung 5.15: Idealisierte Strömungsrichtung im Kreuzstrom-Hohlfasermodule

Im äußeren Mischungsraum des Moduls wird eine ideale Vermischung der Phase mit der daraus resultierenden Konzentration  $c_x$  angenommen. Im zweiten Teil des HFM strömt die Phase wieder radial durch die Hohlfaserverpackung vermischt sich im Zentralrohr vollständig und verläßt schließlich das Modul mit der Konzentration  $c_e$ .

In der Literatur [Coulson 1977] existieren zwei verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Stoff- und/oder Wärmeübergangskoeffizienten in sogenannten „Shell and tube exchangers“, die jeweils auf folgenden hydrodynamischen Annahmen basieren:

- Strömung des Fluids durch ein Bett (Die **Reynolds** Zahl basiert auf dem hydraulischen Durchmesser des Bettes)
- Strömung des Fluids über einen einzelnen Zylinder (Die **Reynolds** Zahl basiert auf dem Zylinderdurchmesser)

Der erste Ansatz ist für die Strömung eines Fluids durch ein dicht gepacktes Hohlfasergewebe plausibler, da es nur schwer vorstellbar ist, daß sich bei einer Porosität der Hohlfaserverpackung von ca. 50% die typische Stromliniencharakteristik der Umströmung eines einzelnen Zylinders entwickeln kann. Deshalb wird zur Berechnung der  $Sh$  und  $Re$  Zahl der hydraulische Durchmesser  $d_h$  des Hohlfaserbettes verwendet. Die Grund-

definition über das Lückenvolumen und die überströmte Fläche (Gl. 5.31) wird dabei von Grassmann [Grassmann 1983] und Coulson [Coulson 1968] übernommen.

$$d_h = \frac{4 \cdot \text{Lückenvolumen}}{\text{überströmte Oberfläche}} \quad (5.31)$$

Für das Hohlfasermodule ergibt sich damit

$$d_h = \frac{4 \cdot V_m \cdot \varepsilon_{th}}{A} = \frac{d_a^2 - d_i^2 - \text{NHF} \cdot d_{hf}^2}{\text{NHF} \cdot d_{hf}} \quad (5.32)$$

wobei die Porosität  $\varepsilon_{th}$  der Hohlfasermodule mit Gl. 5.33 definiert ist:

$$\varepsilon_{th} = \frac{V_m - V_{hf}}{V_m} = \frac{\frac{\pi \cdot (d_a^2 - d_i^2)}{4} \cdot l^{eff} - \text{NHF} \cdot \frac{\pi \cdot d_{hf}^2}{4} \cdot l^{eff}}{\frac{\pi \cdot (d_a^2 - d_i^2)}{4} \cdot l^{eff}} = 1 - \frac{\text{NHF} \cdot d_{hf}^2}{d_a^2 - d_i^2} \quad (5.33)$$

Die Stömungsgeschwindigkeit in der Hohlfasermodule berechnet sich allgemein mit:

$$w_{eff}(d) = \frac{w(d)}{\varepsilon_{th}} \quad (5.34)$$

Durch Integration der vom Durchmesser abhängigen lokalen Geschwindigkeit  $w(d)$

$$w(d) = \frac{2 \cdot Q}{\pi \cdot d \cdot l^{eff}} \quad (5.35)$$

im Hohlfasermodule (Integrationsgrenzen:  $d_i$ ,  $d_a$ , Abb. 5.15) erhält man die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{w} = \frac{1}{d_a - d_i} \cdot \int_{d_i}^{d_a} \frac{2 \cdot Q}{\pi \cdot l^{eff}} \cdot \frac{1}{d} \partial d = \frac{2 \cdot Q}{\pi \cdot l^{eff}} \cdot \frac{\ln \frac{d_a}{d_i}}{d_a - d_i} \quad (5.36)$$

Mit den Gleichungen 5.28 und 5.30 können die mittlere Sherwood- und mittlere Reynoldszahl über

$$Sh = \frac{\bar{\beta} \cdot d_h}{D} = \frac{\bar{\beta} \cdot (d_a^2 - d_i^2 - NHF \cdot d_{hf}^2)}{D \cdot NHF \cdot d_{hf}} \quad (5.37)$$

bzw. über

$$Re = \frac{\bar{w}_{eff} \cdot d_h}{\nu} = \frac{2 \cdot Q}{\pi \cdot \nu} \cdot \frac{(d_a + d_i) \cdot \ln \frac{d_a}{d_i}}{|^{eff} \cdot NHF \cdot d_{hf}} \quad (5.38)$$

angegeben werden.

### 5.6.2 Stoffaustauschmessungen zur Ermittlung der individuellen Stofftransportkoeffizienten

Zur Bestimmung des Stofftransportkoeffizienten im Mantelraum eines Hohlfasermoduls müssen Bedingungen realisiert werden, bei denen der Stofftransportwiderstand exklusiv in der Phase liegt die im Mantelraum strömt. Für das System  $Zn^{2+}$  / bis-2-ethylhexylphosphat (  $[(DEPA)_2] = 0.5 \text{ kmol/m}^3$  ) in iso-Dodekan konnte mit Hilfe von Rührzellenmessungen nachgewiesen werden, daß der Stoffübergang transportlimitiert ist und der Widerstand im Falle einer geringen Metallionenkonzentration ( $1 \cdot 10^{-3} - 100 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ ) ausschließlich in der wäßrigen Phase liegt [Daiminger 1996c].

#### 5.6.2.1 Theorie

Der Stofftransportkoeffizient  $\beta$  im Mantelraum von Kreuzstrommodulen kann unter Benutzung einer Standard Methode ([Dahuron 1988], [Nitsch 1983]) mit Hilfe von „Kreislaufversuchen“ ermittelt werden. Die wäßrige Phase durchströmt dabei das Hohlfasermodule und wird anschließend in einen ideal durchmischten Kessel zurückgeführt.

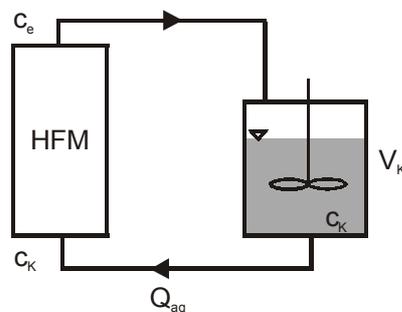


Abbildung 5.16: Schema der Kreislaufversuchsanlage

Die Konzentrationsänderung im HFM erhält man durch Integration der differentiellen lokalen Stoffströme (Gl. 5.39 - 5.41), wobei zwischen Kammer 1 (Index 1) und Kammer 2 (Index 2) des HFM (Abb. 5.15) unterschieden wird.

$$d\dot{N} = d\dot{N}_1 + d\dot{N}_2 \quad (5.39)$$

$$d\dot{N}_1 = -Q_{aq} \cdot dc_1 = \beta_1 \cdot dA_1 \cdot (c_1 - c_1^*) \quad (5.40)$$

$$d\dot{N}_2 = -Q_{aq} \cdot dc_2 = \beta_2 \cdot dA_2 \cdot (c_2 - c_2^*) \quad (5.41)$$

Index 1 = Kammer 1; Index 2 = Kammer 2 ; siehe Abb. 5.15

Die vom Durchmesser abhängige Stoffaustauschfläche  $A_{1/2}(d)$ , die zur Berechnung des mittleren Stofftransportkoeffizienten  $\bar{\beta}$  nötig ist, wird dabei unter der Annahme einer konstanten Packungsdichte  $\rho_{hf}$

$$\rho_{hf} = \frac{4 \cdot NHF}{(d_a^2 - d_i^2) \cdot \pi} \quad (5.42)$$

gemäß

$$A_1(d) = A_2(d) = \rho_{hf} \cdot \frac{\pi(d^2 - d_i^2)}{8} \cdot \pi \cdot d_{hf} \cdot l^{eff} \cdot \varepsilon \quad (5.43)$$

berechnet (siehe Abbildung 5.15;  $d_i \leq d \leq d_a$ ).

In dieser Gleichung wird angenommen, daß zur Berechnung des Stofftransportkoeffizienten nur die effektive Phasengrenzfläche in den Poren in Betracht gezogen wird, d.h.  $A = A_M \cdot \varepsilon$ .

Im Falle eines exklusiven Stoffübergangswiderstandes in der Mantelraumphase ( $c^* \ll c$ ) führt die Integration der Gleichungen 5.39 – 5.41 mit den Randbedingungen

Kammer 1:	$d = d_i$	$\Rightarrow$	$c = c_0$
	$d = d_a$	$\Rightarrow$	$c = c_x$
Kammer 2:	$d = d_a$	$\Rightarrow$	$c = c_x$
	$d = d_i$	$\Rightarrow$	$c = c_e$

zu Gleichung 5.44:

$$\ln \frac{c_K}{c_e} = \frac{A \cdot \bar{\beta}}{Q_{aq}} \quad (5.44)$$

mit  $A = A_1 + A_2$  ( $A_1 =$  Fläche Kammer 1,  $A_2 =$  Fläche Kammer 2).

Die Konzentrationsänderung im Mischkessel ergibt sich aus einer einfachen Massenbilanz:

$$\dot{N} = Q_{aq} \cdot (c_K - c_e) = -V_K \cdot \frac{dc_K}{dt} \quad (5.45)$$

Löst man Gleichung 5.45 nach  $c_e$  auf und setzt  $c_e$  anschließend in Gleichung 5.44 ein so erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{dc_K}{c_K} = \left( e^{-\bar{\beta} \frac{A}{Q_{aq}}} - 1 \right) \cdot \frac{Q_{aq}}{V_K} \cdot dt \quad (5.46)$$

Durch Integration

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc_K}{c_K} = \left( e^{-\bar{\beta} \frac{A}{Q_{aq}}} - 1 \right) \cdot \frac{Q_{aq}}{V_K} \cdot \int_0^t dt \quad (5.47)$$

ergibt sich

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = \frac{Q_{aq}}{V_K} \left( \exp \left( -\bar{\beta} \cdot \frac{A}{Q_{aq}} \right) - 1 \right) \cdot t \quad (5.48)$$

mit  $c_0 =$  Konzentration im Kessel zum Zeitpunkt 0,  $c_t =$  Konz. im Kessel zum Zeitpunkt  $t$

Auf diese Weise ist der mittlere Stofftransportkoeffizient  $\bar{\beta}$  durch Konzentrationsmessungen im Kessel zugänglich.

### 5.6.2.2 Versuchsaufbau

Das schematische Fließbild des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 5.17 dargestellt. In der wässrigen Phase wird unabhängig vom eingestellten Volumenstrom der Druck um 0,3 - 0,5 bar höher als in der organischen Phase eingestellt (gemessen am Ausgang der wässrigen und am Eingang der organischen Phase). Der Druckabfall wird in beiden Phasen gemessen.

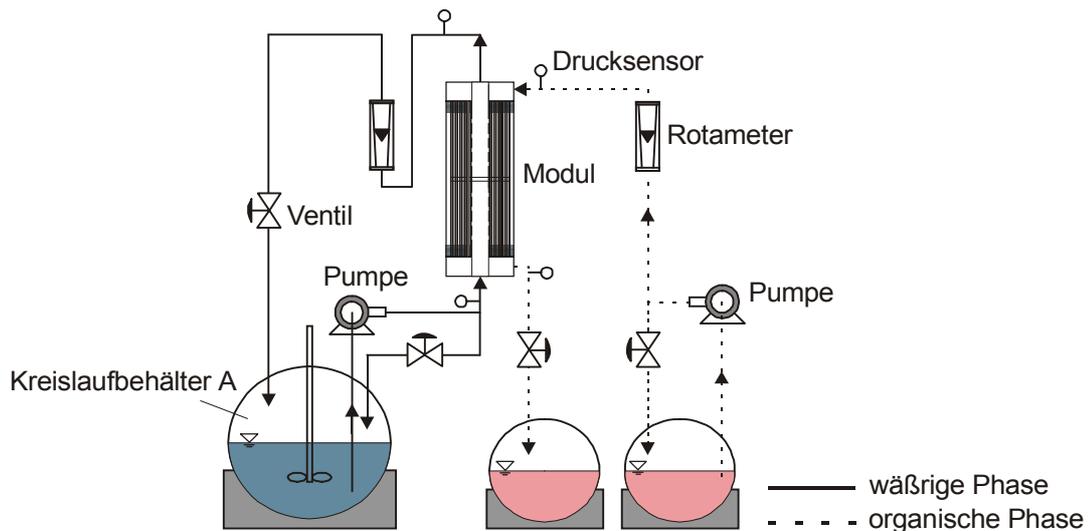


Abbildung 5.17: Aufbau der Kreislaufversuchsanlage

Die verwendeten Hohlfasermodule sind in Tabelle 5.2 spezifiziert. Die Extraktionsphase ist eine 1 molare Lösung von DEPA in einem technischen iso-Dodekan (WBC-15). Die wässrige Phase enthält die jeweilige Menge an Zinksulfat  $c_0$ . Der Anfangs pH-Wert wird durch Zugabe von Schwefelsäure eingestellt (Stoffdaten der verwendeten Chemikalien siehe Kapitel 5.3).

Die verwendeten Drucksensoren (WIKA, Deutschland) arbeiten bis zu 10 bar mit einer Genauigkeit von 0,5 %.

### 5.6.2.3 Ergebnisse

In den folgenden Abbildungen sind für die verwendeten Module die Zinkkonzentrationsverläufe während eines Kreislaufversuches in Behälter A (siehe Abb. 5.17) aufgetragen. Da das Volumen der wässrigen Phase, bzw. der Kessel selbst je nach Volumenstrom geändert wurden, sind die Experimente nicht direkt vergleichbar. Evident ist jedoch die stets entsprechend Gleichung 5.48 beobachtete lineare

Abhängigkeit. Die experimentellen Daten der Abbildungen 5.20, 5.22 und 5.23 stammen von Daiminger [Daiminger 1996c].

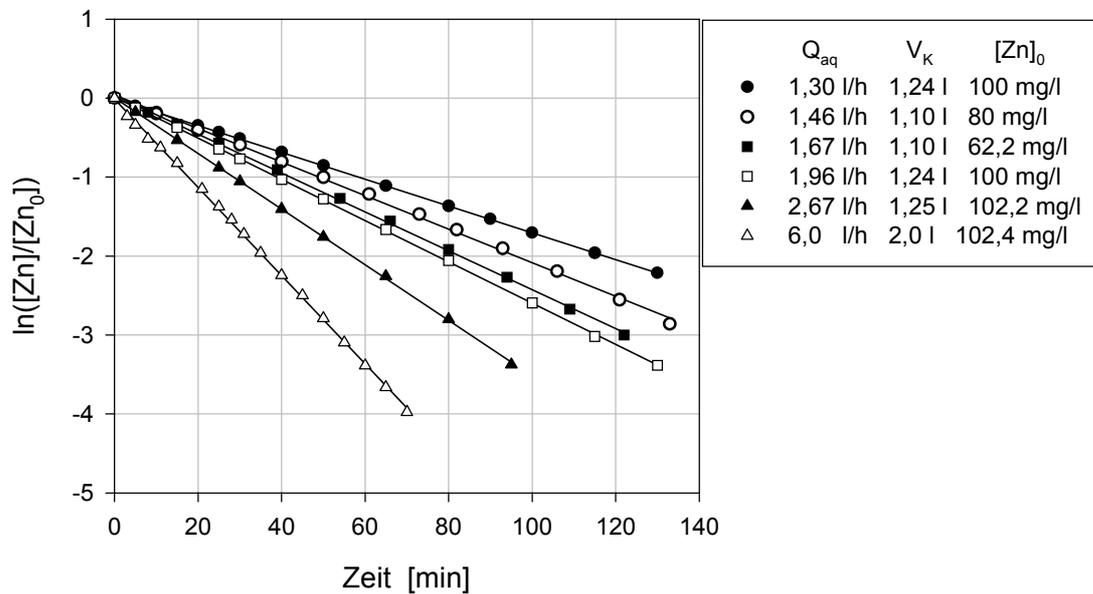


Abb. 5.18: Konzentrationsverläufe in Tank A für Modul 1,  $Q_{org} = 2$  l/h

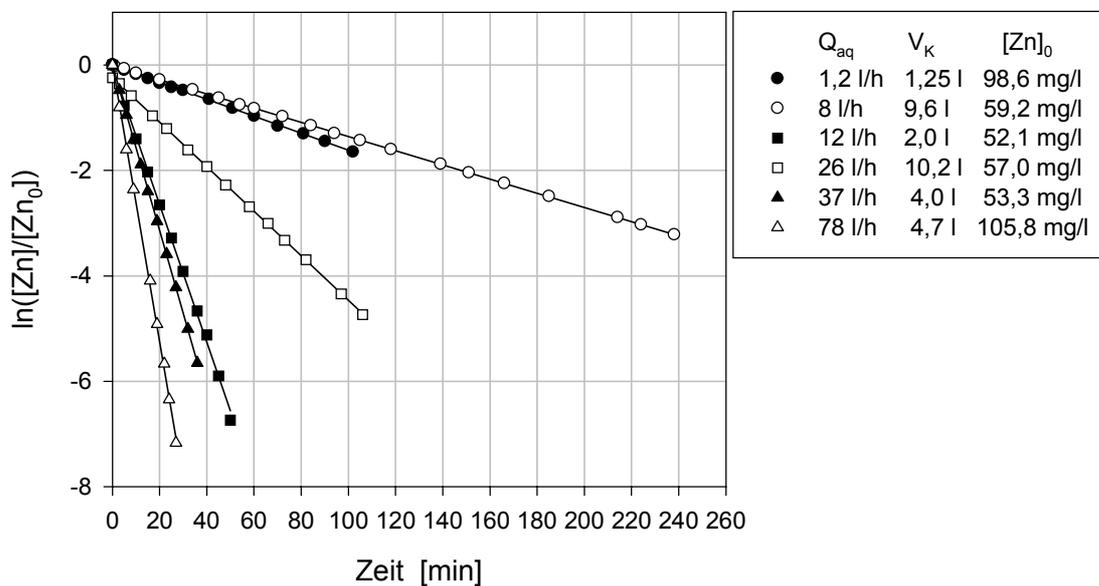


Abb. 5.19: Konzentrationsverläufe in Tank A für Modul 1,  $Q_{aq}/Q_{org} < 5$

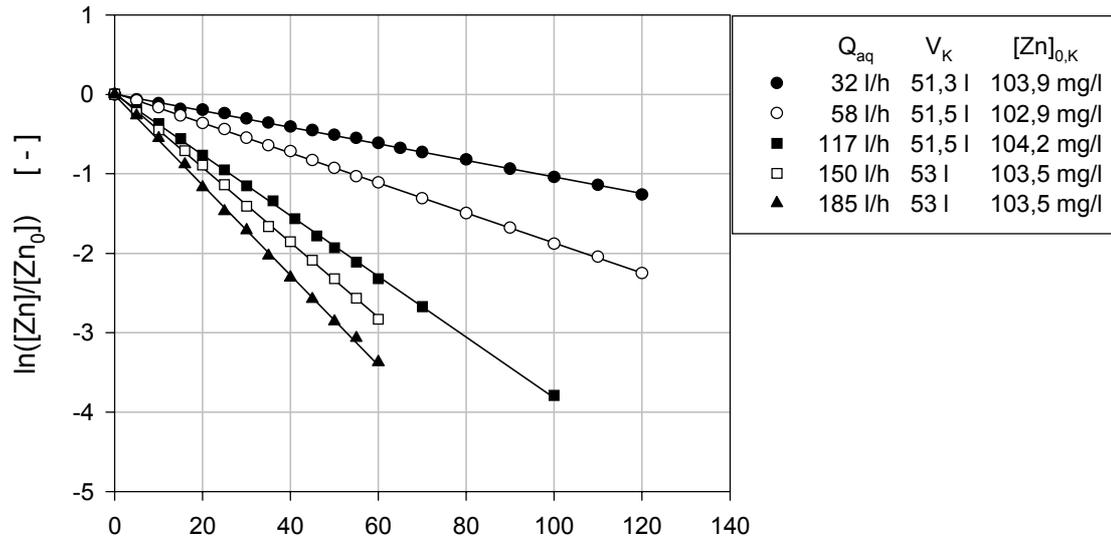


Abb. 5.20: Konzentrationsverläufe in Tank A für Modul 2,  $Q_{org} = 8$  l/h

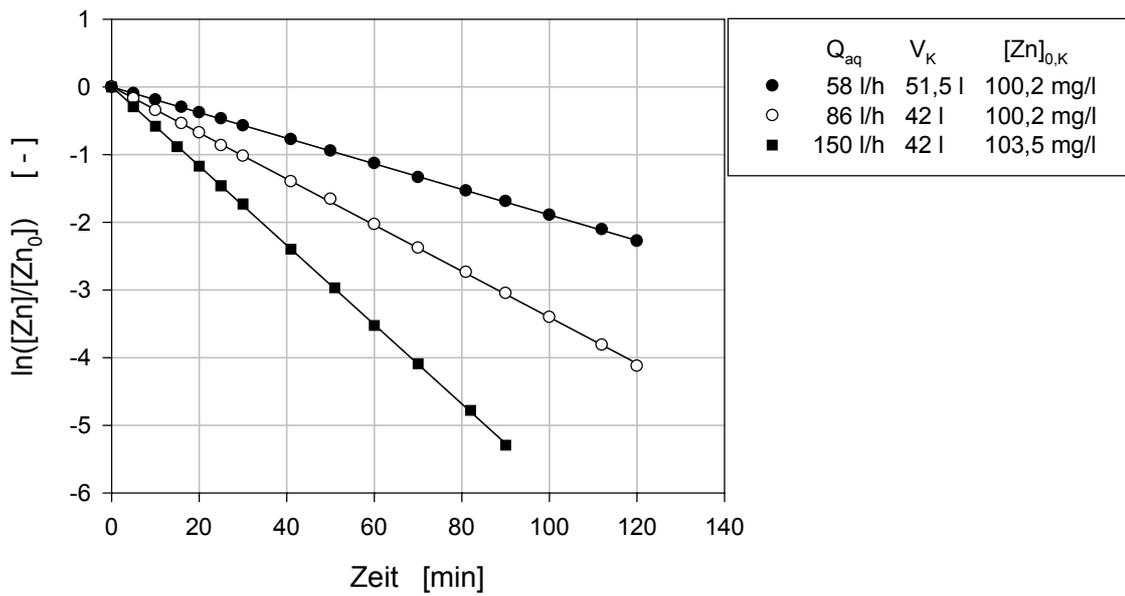


Abb. 5.21: Konzentrationsverläufe in Tank A für Modul 2,  $Q_{aq}/Q_{org} \approx 10$

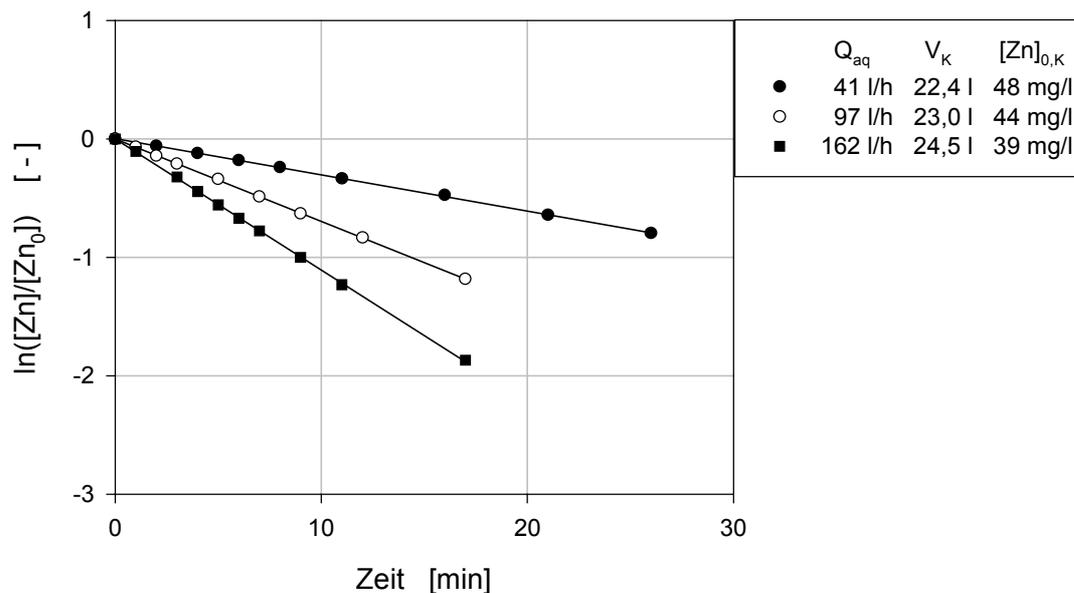


Abb. 5.22: Konzentrationsverläufe in Tank A für Modul 3,  $Q_{org} = 8$  l/h

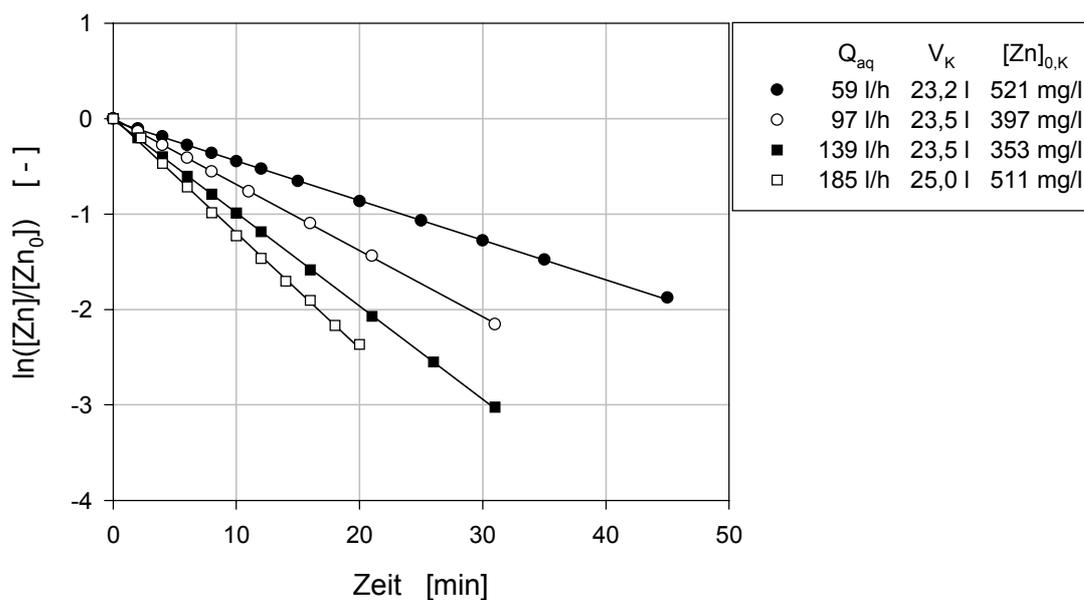


Abb. 5.23: Konzentrationsverläufe in Tank A für Modul 3,  $Q_{org} = 8$  l/h

Aus diesen sehr präzise faßbaren, zeitlichen Konzentrationsverläufen (Steigung der Geraden) lassen sich mit Hilfe der Gleichung 5.48 die mittleren Stoffübergangskoeffizienten für den Mantelraum von Hohlfasermodulen berechnen. Der Umstand, daß sich die Meßpunkte sehr gut durch eine Gerade beschreiben lassen bestätigt die getroffenen Annahmen und steht somit für die Genauigkeit der Korrelation.

### 5.6.3 Korrelierung der Kenngrößen

Gemäß Abbildung 5.24 können die Daten der Kreuzstrommodule unterschiedlicher Abmessungen (siehe Tabelle 5.2) mit Hilfe der oben beschriebenen Definitionsgleichungen der Re und Sh-Zahl (Gl. 5.37 u. 5.38) über

$$\text{Sh} = 1,76 \cdot \text{Re}^{0,82} \cdot \text{Sc}^{0,33} \quad (5.49)$$

korreliert werden.

Die unterschiedlichen Parameter der verwendeten Module (NHF,  $l^{\text{eff}}$ ,  $d_i$ ,  $d_a$ ) werden durch die Art der Berechnung des hydraulischen Durchmessers (Gleichung 5.31), die mittlere Geschwindigkeit im Mantelraum (Gleichung 5.36) und die Porosität der Hohlfaserpackung (Gleichung 5.33) berücksichtigt.

Für den Diffusionskoeffizienten, der zur Berechnung der Sh- and Sc-Zahl nötig ist, werden Literaturwerte [Mills 1989] verwendet (siehe Tabelle 5.7).

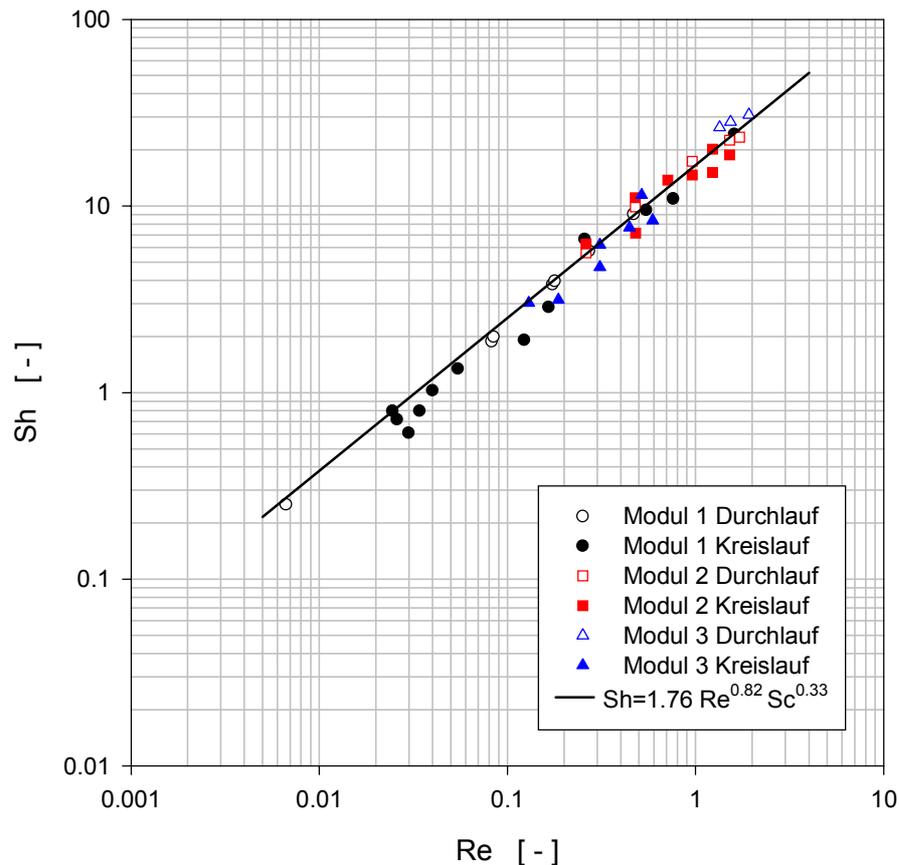


Abb. 5.24: Korrelation für den mantelseitigen Stoffübergang in Liqui-Cel® Kreuzstrommodulen

Zusätzlich zu den Kreislaufversuchen wurden einige Versuche mit nur einmaligem Durchlauf der beiden Phasen gemäß Gleichung 5.44 ausgewertet und die Ergebnisse in Abbildung 5.24 eingetragen.

Die geringen Abweichungen von gemessener und berechneter Sh-Zahl (Abb. 5.25) sind in Anbetracht der Verwendung dreier Module mit stark unterschiedlicher Geometrie (Länge, Durchmesser) und der in einem weiten Bereich variierten Re-Zahl als weiteres Indiz für die Qualität der Korrelation aufzufassen.

Zusätzlich muß betont werden, daß die Korrelation für Kreuzstrommodule mit streng ähnlicher Geometrie und einer Porosität der Hohlfaserpackung von ca. 50 % allgemein gültig, d.h. auch für andere chemische Systeme anwendbar ist. Für das größte Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodul (Modul 4, Tab. 5.2) konnte die Korrelation bisher nicht überprüft werden, da sich aber die Geometrie von Modul 4 nicht wesentlich von den anderen Modulen unterscheidet - das Verhältnis von Hohlfaserpackungsdicke ( $d_a-d_i$ , Tab. 5.2) zu Hohlfaserpackungslänge ist beispielsweise mit dem von Modul 2 nahezu identisch (0,2096 für Modul 4 und 0,2036 für Modul 2) – sollte auch der Stoffübergang in diesem Modul mit Hilfe der Korrelation berechenbar sein.

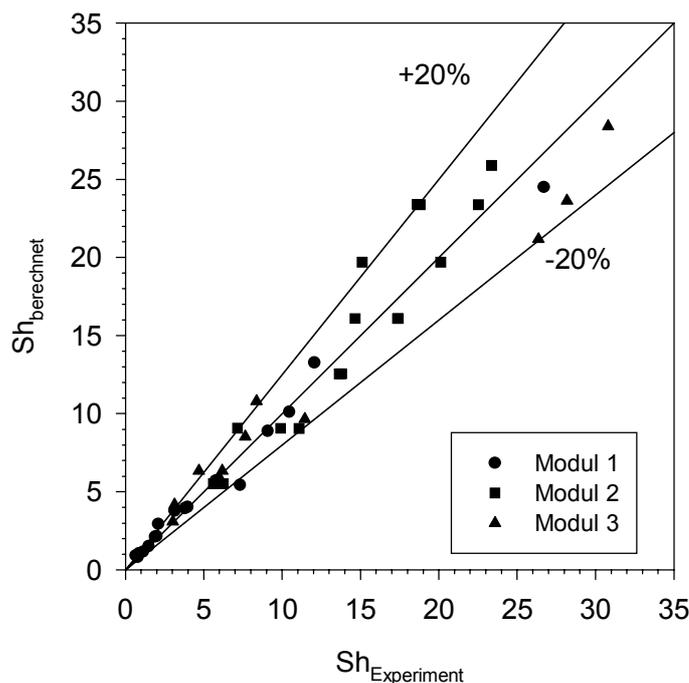


Abb. 5.25: Fehlerabweichung für die ermittelte Korrelation

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es mit der abgeleiteten Korrelation (Gleichung 5.49) möglich ist die Konzentrationsprofile in Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodulen mit unterschiedlichen Abmessungen und ähnlicher Packungsdichte zu berechnen.

## 5.7 Modellierung des Stoffaustausches in Kreuzstrom-Einzelmodulen

Um das Modell des Stoffaustausches in Kreuzstrom-Einzelmodulen auf Basis der in Kapitel 5.4 beschriebenen Stofftransportkinetik und der berechenbaren Transportkoeffizienten für Hohlfaser- und Mantelraumströmung auf verschiedene chemische Systeme anwenden zu können und eine möglichst gute Extrapolierbarkeit (predictive modeling) zu gewährleisten, wurden alle relevanten physikalischen und chemischen Vorgänge berücksichtigt. Dieses Vorgehen ermöglicht es auch den Einfluß der Modulgeometrie bzw. Bauart auf den Prozess zu untersuchen und somit zu optimieren. Grundprinzip des Modells ist dabei die Unterteilung des „Bilanzraums“ Hohlfasermodule in finite Bilanzelemente.

### 5.7.1 Komplexität durch Anzahl der Einflußgrößen

Komplexe Systeme zeichnen sich sehr oft durch verschiedenste Abhängigkeiten der einzelnen Parameter untereinander aus. Selbst bei einer geringen Anzahl von Parametern ist es bei nicht linearen Abhängigkeiten (Gl. 5.17) sehr schwierig das Verhalten eines Systems ohne Modell vorherzusagen. Aus diesem Grund ist für komplexe Systeme ein Modell zur Auslegung unverzichtbar oder nur durch

$$N = r^n \quad (5.50)$$

Versuche [Grassmann 1983] hinreichend zu beschreiben, wobei  $n$  die Zahl der Einflußgrößen und  $r$  die Anzahl der Meßpunkte bzw. Anzahl der möglichen Variationen pro Einflußgröße darstellt. Selbst eine ausgeklügelte statistische Versuchsplanung stößt hier schnell an ihre Grenzen. Legt man beispielsweise für jede gegenseitige Abhängigkeit zweier Variablen 4 Meßpunkte ( $r = 4$ ) fest, so ergibt sich aus Gleichung 5.50 für 8 Variablen (Tab. 5.10 ohne Modultyp, Phasenführung und Schaltungen) eine Anzahl von 65536 Versuchen. Abgesehen von diesem gewaltigen experimentellen Aufwand, hätte eine solche empirische Optimumsuche auch den großen Nachteil, daß die Ergebnisse ohne Aussagekraft für eine veränderte Extraktionschemie (andere oder mehrere Kationen, andere Komplexbildner) wäre.

Für eine gekoppelte Extraktions-/Reextraktionsanlage des  $Zn^{2+}/DEPA/H_2SO_4$ -Systems sind in Tabelle 5.10 die wichtigsten Variablen zusammengefaßt.

Für die Trennung von verschiedenen Schwermetallen – Separationsproblem – steigt die Anzahl der Einflußgrößen mit jedem zusätzlichen Metall.

Wäßrige Zinkeintrittskonzentration Extraktion	$[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex}}$
Wäßrige Zinkeintrittskonzentration Reextraktion	$[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{reex}}$
Eingangs pH-Wert Extraktion	$[\text{H}^+]_{0,\text{ex}}$
Säurekonzentration am Eingang der Reextraktion	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{0,\text{reex}}$
Komplexbildnerkonzentration der org. Phase	$[(\text{DEPA})_2]$
Volumenstrom der wäßrigen Phase	$Q_{\text{aq}}$
Volumenstrom der organischen Phase	$Q_{\text{org}}$
Volumenstrom der Säure	$Q_{\text{acid}}$
Modultyp (Länge, Durchmesser, Kreuzgegenstrom, Parallelgegenstrom)	
Phasenführung	

Tabelle 5.10: Einflußgrößen für einen kontinuierlichen Ex-/ Reextraktionsprozess

### 5.7.2 Modellannahmen

Mit den Gleichungen zur Berechnung der Stoffströme (Kapitel 5.4), sowie der Stoffübergangskoeffizienten in den Hohlfasern (Kapitel 5.5) und im Mantelraum (Kapitel 5.6) werden bei der Bilanzierung der finiten Elemente folgende Annahmen getroffen:

- 1) Idealer Kreuzstrom im Mantelraum ohne Rückvermischung
- 2) Ideale Vermischung im äußeren Mischungsraum
- 3) keine Änderung der physiko-chemischen Stoffeigenschaften (Tab. 5.7)
- 4) „Idealisierung“ der Stoffaustauschfläche A

zu 1) Aufgrund der sehr gleichmäßigen Hohlfaserpackung kann man davon ausgehen, daß sich die Strömung gleichmäßig über die Packung verteilt und diese auf dem kürzest möglichen Weg (Kreuzstrom) passiert (Abb. 5.15).

zu 2) Die ideale Vermischung im äußeren Mischungsraum (Abb. 5.15) – d.h. einheitliche Konzentration im äußeren Mischungsraum nach dem baffle – ist eigentlich nur bei turbulenter Strömung gegeben. Die dazu benötigten Volumenströme werden im Falle der fl./fl. Extraktion nur selten erreicht. Die für den Mantelraum berechneten Konzentrationsprofile zeigen jedoch für die meisten

Fälle einen relativ geringen Konzentrationsgradienten in axialer Richtung, so daß die ideale Vermischung hier nur eine geringe Rolle spielt.

- zu 3) Daiminger [Daiminger 1996c] konnte durch Messungen zeigen, daß sich die dynamische Viskosität der organischen Phase selbst bei vollständiger Beladung ( $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ) gegenüber dem unbeladenen Zustand nur um ca. 15 % erhöht. Auch die hohen Metallkonzentrationen im sauren Reextrakt und die damit verbundene Änderung der Diffusionskoeffizienten spielen eine geringe Rolle, da der Haupttransportwiderstand im Falle der Reextraktion in der organischen Phase liegt.
- zu 4) Zur Berechnung der Stoffaustauschfläche (Phasengrenzfläche) wird je nach Phasenführung entweder der äußere ( $d_{\text{hf}}$ , wäßrige Phase im Mantelraum) oder der innere ( $d_{\text{hf,i}}$ , wäßrige Phase in den Hohlfasern) Hohlfaserdurchmesser herangezogen, entsprechend dem Umstand, daß im stabilen Betriebszustand die Membran stets ausschließlich durch die organische Phase benetzt wird.

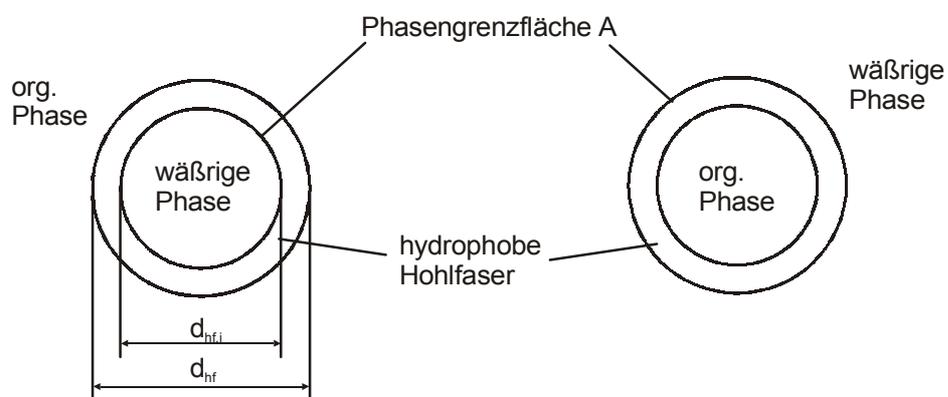


Abbildung 5.26: Lage der Phasengrenze (Schema)

Für die Stoffaustauschfläche  $A$  zwischen der Membranoberfläche und den laminar strömenden Bulkphasen wird stets die  $\varepsilon$ -korrigierte Fläche  $\varepsilon \cdot A$  verwendet, da die Porenverteilung der eingesetzten Membran sehr ungleichmäßig ist (Abb. 5.2) und deshalb nach Prager [Prager 1975] mit der Porenfläche gerechnet werden muß.

### 5.7.3 Numerische Behandlung über Bilanzzellen-Methodik

Die Berechnung der Konzentrationsprofile und damit der Austrittskonzentrationen für bestimmte Betriebsbedingungen (Tab. 5.10) erfolgt mit einem in Fortran<sup>®</sup> geschriebenen Programm, dessen Prinzip im Folgenden beschrieben wird.

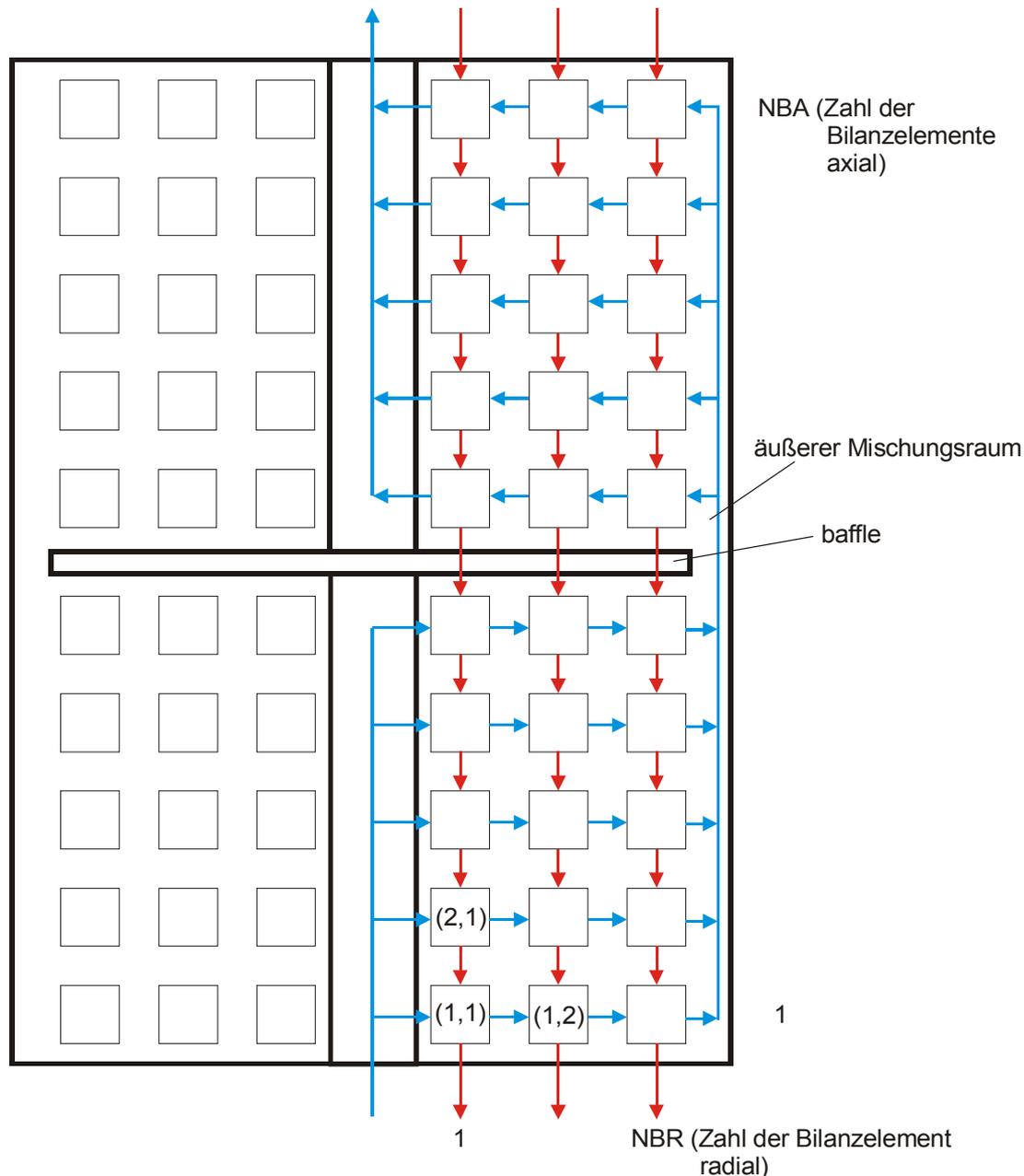


Abbildung 5.27: Bilanzzellen (i, j) eines Kreuzstrommoduls

Zur Bilanzierung der Stoffströme wird das Hohlfasermodule gemäß Abbildung 5.27 in einzelne Bilanzelemente gleicher „Dicke“  $s$  (siehe Abb. 5.28) unterteilt (Anzahl siehe unten), die sowohl Hohlfaseranteile (organische Phase; rot) als auch Mantelraumanteile (wässrige Phase; blau) enthalten (siehe Abbildung 5.28). Auf Grund der Kreuz-

Gegenstromführung der beiden Phasen ist es dabei erforderlich den Bilanzraum sowohl in axialer als auch in radialer Richtung zu unterteilen.

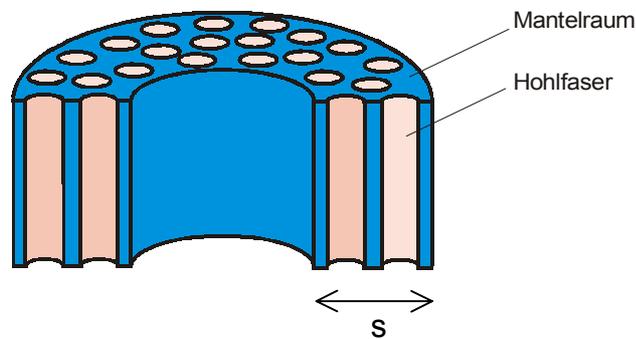


Abbildung 5.28: Bilanzelement (Schnitt)

Für die Bilanzierung werden zunächst die Prozessparameter und Moduldaten (Tab. 5.11) eingegeben.

$Q_{aq}, Q_{acid}$	wässriger Volumenstrom (Extraktion), Säurevolumenstrom (Reextraktion)
$Q_{org}$	organischer Volumenstrom
$pH_0,$ $[H^+]_{0,aq}$ $[H^+]_{0,acid}$	Anfangs pH-Wert bzw. Protonenkonzentration der wässrigen Phase Extraktion), Protonenkonzentration der Strippsäure (Reextraktion)
$[Zn^{2+}]_0$	Zink-Eintrittskonzentration wässrige Phase
$[(HX)_2]_0$	Komplexbildnerkonzentration (gesamt)
$[ZnX_2]_0$	Zink-Eintrittskonzentration organische Phase
L	Modullänge (Abb. 5.14)
NBA, NBR	Anzahl der Bilanzelemente in axialer und radialer Richtung
NHF	Zahl der Hohlfasern
$d_a$	Außendurchmesser der Hohlfaserpackung (Abb. 5.14)
$d_i$	Innendurchmesser der Hohlfaserpackung (Abb. 5.14)
LF	Labyrinthfaktor der Hohlfasermembran
$\varepsilon$	Porosität der Hohlfasermembran

Tabelle 5.11: Prozessparameter

Anschließend wird für jedes Bilanzelement der mittlere Stoffübergangskoeffizient für den Mantelraum  $\bar{\beta}_{shell}$  (Kapitel 5.6) und für die Hohlfasern  $\bar{\beta}_{hf}$  (Kapitel 5.5) berechnet.

Zur Berechnung von  $\bar{\beta}_{hf}$  wird als Längenkoordinate  $z$  (vgl. Gl. 5.22) der Abstand zwischen Eintritt der beispielsweise organischen Phase und der Mitte des jeweiligen Bilanzelementes verwendet (Abb. 5.29). Da  $\bar{\beta}_{hf}$  eine nicht lineare Funktion von  $z$  ist,

wird zur „exakten“ Beschreibung des Stoffüberganges in den Hohlfasern eine gewisse Mindestanzahl an axialen Bilanzelementen NBA benötigt (siehe auch Kapitel 5.8.4.1).

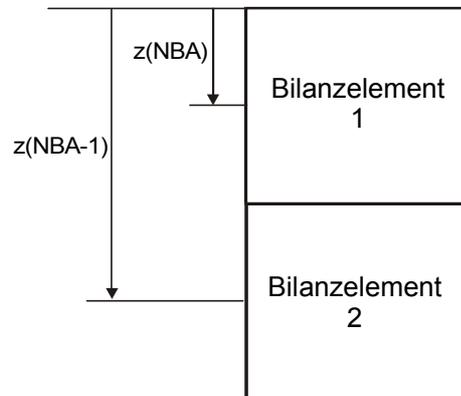


Abbildung 5.29: Länge  $z$  zur Berechnung von  $\bar{\beta}_{hf}$  in den Hohlfasern (schematisch)

Im nächsten Schritt werden alle Bilanzelemente und die „Mischkonzentrationen“ ( $[Zn^{2+}]_{mix}$ ,  $[H^+]_{mix}$ ) des äußeren Mischungsraumes (siehe unten) mit sinnvollen Startkonzentrationen ( $[Zn^{2+}](i,j) = [Zn^{2+}]_0$ ,  $[H^+](i,j) = [H^+]_0$ ,  $[ZnX_2](i,j) = [ZnX_2]_0$ ,  $[(HX)_2](i,j) = [(HX)_2]_0$ ,  $[Zn^{2+}]_{mix} = [Zn^{2+}]_0$ ,  $[H^+]_{mix} = [H^+]_0$ ) belegt ( $i = 1 \dots NBA$ ,  $j = 1 \dots NBR$ ). Dadurch ist der „Zustand“ des Hohlfasermoduls zum Zeitpunkt  $t = 0$  festgelegt.

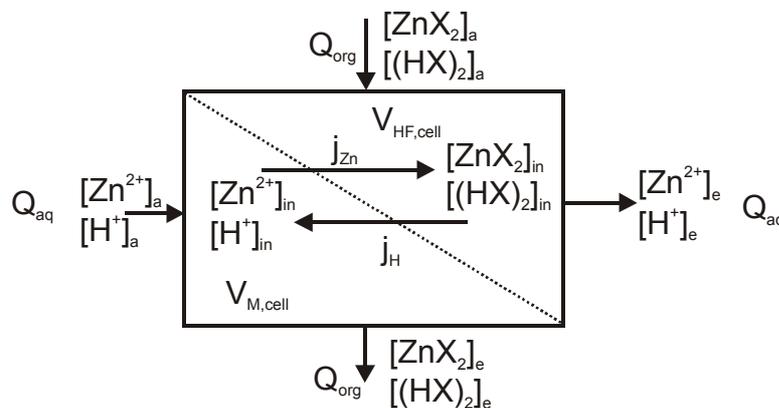


Abbildung 5.30: Stoffströme für ein Bilanzenelement

Mit diesen Daten wird für das Zeitintervall  $\Delta t$  (Wahl von  $\Delta t$  siehe unten) die Konzentrationsänderung auf Grund des konvektiven Stoffstroms und des Stofftransportes über die Phasengrenze gemäß den Gleichungen 5.51 - 5.54 (wässrige Phase im Mantelraum) für jedes Bilanzenelement berechnet (Abb. 5.33, Block C). Man erhält den „Zustand“ (Konzentrationsprofil) des Moduls zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$ .

$$[\text{Zn}^{2+}]_{t+\Delta t} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{in},t} + \underbrace{\frac{Q_{\text{aq,cell}} \cdot \Delta t}{V_{\text{M,cell}}} \cdot ([\text{Zn}^{2+}]_{\text{a},t} - [\text{Zn}^{2+}]_{\text{in},t})}_{\text{konvektiver Stofftransport}} - \underbrace{\left( \frac{j_{\text{Zn}} \cdot \Delta t}{V_{\text{M,cell}}} \right)}_{\text{Stofftransport über Phasengrenze}} \quad (5.51)$$

$$[\text{H}^+]_{t+\Delta t} = [\text{H}^+]_{\text{in},t} + \frac{Q_{\text{aq,cell}} \cdot \Delta t}{V_{\text{M,cell}}} \cdot ([\text{H}^+]_{\text{a},t} - [\text{H}^+]_{\text{in},t}) + 2 \cdot \left( \frac{j_{\text{Zn}} \cdot \Delta t}{V_{\text{M,cell}}} \right) \quad (5.52)$$

$$[\text{ZnX}_2]_{t+\Delta t} = [\text{ZnX}_2]_{\text{in},t} + \frac{Q_{\text{org,cell}} \cdot \Delta t}{V_{\text{HF,cell}}} \cdot ([\text{ZnX}_2]_{\text{a},t} - [\text{ZnX}_2]_{\text{in},t}) + \left( \frac{j_{\text{Zn}} \cdot \Delta t}{V_{\text{HF,cell}}} \right) \quad (5.53)$$

$$[(\text{HX})_2]_{t+\Delta t} = [(\text{HX})_2]_{\text{in},t} + \frac{Q_{\text{org,cell}} \cdot \Delta t}{V_{\text{HF,cell}}} \cdot ([(\text{HX})_2]_{\text{a},t} - [(\text{HX})_2]_{\text{in},t}) - 1,5 \cdot \left( \frac{j_{\text{Zn}} \cdot \Delta t}{V_{\text{HF,cell}}} \right) \quad (5.54)$$

Im Folgenden wird beispielhaft die Gleichung 5.51 für die Änderung der Zinkkonzentration der im Mantelraum strömenden Wasserphase erklärt.

Die Stoffmenge an Zink (mol) im Bilanzelement zum Zeitpunkt  $t+\Delta t$  berechnet sich aus der Stoffmenge an Zink im Bilanzelement zum Zeitpunkt  $t$  ( $[\text{Zn}]_{\text{in},t} \cdot V_{\text{M,cell}}$ ) mit  $V_{\text{M,cell}}$  als Volumen des Bilanzelementes

- 1) abzüglich der Stoffmenge die auf Grund des Stoffaustausches zwischen wässriger und organischer Phase während der Zeitdauer  $\Delta t$  aus dem Bilanzelement austritt ( $j_{\text{Zn}} \cdot \Delta t$ ). Für die Berechnung von  $j_{\text{Zn}}$  nach Gleichung 5.17 werden dabei die Konzentrationen im Bilanzelement zum Zeitpunkt  $t$  ( $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{in},t}$ ,  $[\text{H}^+]_{\text{in},t}$ ,  $[\text{ZnX}_2]_{\text{in},t}$ ,  $[(\text{HX})_2]_{\text{in},t}$ ) verwendet.
- 2) zuzüglich der Stoffmenge, die auf Grund der konvektiven Strömung während der Zeitdauer  $\Delta t$  in das Bilanzelement eintritt ( $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{a},t} \cdot Q_{\text{aq,cell}} \cdot \Delta t$ )
- 3) abzüglich der Stoffmenge die auf Grund der konvektiven Strömung während der Zeitdauer  $\Delta t$  aus dem Bilanzelement austritt ( $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{in},t} \cdot Q_{\text{aq,cell}} \cdot \Delta t$ )

Die Zinkkonzentration zum Zeitpunkt  $t+\Delta t$  ( $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{in},t}$ ) erhält man anschließend durch Division der Stoffmenge durch das Bilanzelementvolumen ( $V_{\text{M,cell}}$ ), diese Vorgehensweise ist nur gültig, wenn die Konzentrationsänderung während des Zeitintervalls  $\Delta t$

eine vernachlässigbare Auswirkung auf den Stoffstrom  $j_{Zn}$  hat. Ist  $\Delta t$  genügend klein gewählt, so ist diese Annahme erfüllt (siehe unten).

Für die „konvektive“ Konzentrationsänderung ist der Vorgang in Abbildung 5.31 veranschaulicht. Dargestellt sind drei räumlich nebeneinander angeordnete Bilanzelemente (wässriger Teil eines Bilanzelementes,  $V_{M,cell}$ ). Innerhalb des Zeitintervalls  $\Delta t$  wird ein Teil ( $V_2 = Q_{aq,cell} \cdot \Delta t$  mit der Konzentration  $c_{2,t}$ ) des Bilanzelementvolumens  $V_{M,cell}$  des Bilanzelementes 2 durch ein gleich großes Volumen ( $V_1 = Q_{aq,cell} \cdot \Delta t$  mit der Konzentration  $c_{1,t}$ ) aus der vorigen Bilanzzelle (Bilanzzelle 1) ersetzt. Zur Berechnung der sich dadurch ergebenden Konzentration  $c_{2,t+\Delta t}$  im Bilanzelement 2 wird eine ideale Vermischung des Bilanzelementvolumens angenommen. Diese Annahme gilt jedoch streng genommen nur für genügend kleine Bilanzelemente (d.h. die Anzahl der Bilanzelemente muß ausreichend hoch sein).

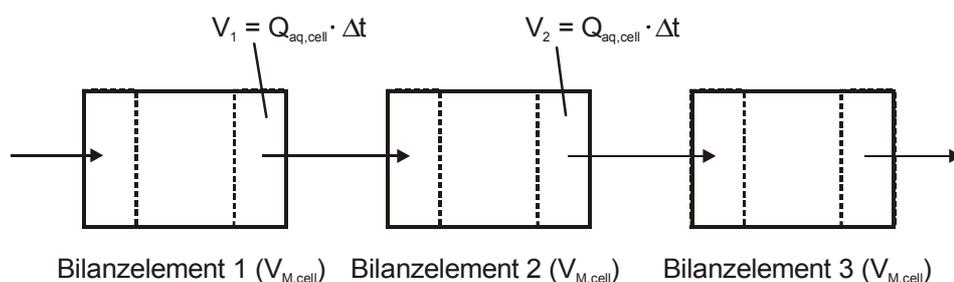


Abbildung 5.31: Allgemeine Vorgehensweise bei der Berechnung der „konvektiven“ Konzentrationsänderung

Entspricht  $\Delta t$  der Verweilzeit

$$\Delta t = \tau = \frac{V_{M,cell}}{Q_{aq,cell}} \quad (5.55)$$

für ein Bilanzelement und sind alle Bilanzelementvolumen gleich groß, so wird das gesamte Bilanzelementvolumen innerhalb von  $\Delta t$  ausgetauscht, die Konzentration im Bilanzelement 2 zum Zeitpunkt  $t+\Delta t$  ( $c_{2,t+\Delta t}$ ) entspricht dann der Konzentration im Bilanzelement 1 ( $c_{1,t}$ ) zum Zeitpunkt  $t$ .

Für die Bilanzelemente B(1 bis NBA/2, 1) werden als Eintrittskonzentrationen ( $[Zn^{2+}]_a$ ,  $[H^+]_a$ , siehe Abbildung 5.30) für jeden Zeitschritt die Startkonzentrationen ( $[Zn^{2+}]_0$ ,  $[H^+]_0$ ) verwendet. Für die Bilanzelemente B(NBA/2+1 bis NBA, NBR) werden als Eintrittskonzentrationen die Mischkonzentrationen ( $[Zn^{2+}]_{mix}$ ,  $[H^+]_{mix}$ ) verwendet, die für jeden

Zeitschritt unter der Annahme einer idealen Vermischung im äußeren Mischungsraum (siehe Kapitel 5.7.2) gemäß

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^{\text{NBA}/2} [\text{Zn}^{2+}](i, \text{NBR})}{\text{NBA}/2} \quad (5.56)$$

$$[\text{H}^+]_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^{\text{NBA}/2} [\text{H}^+](i, \text{NBR})}{\text{NBA}/2} \quad (5.57)$$

neu berechnet werden.

Für die Bilanzelemente am Eintritt der organischen Phase B(NBA, 1 bis NBR) (siehe Abb. 5.27) werden als Eintrittskonzentrationen ( $[\text{ZnX}_2]_a$ ,  $[(\text{HX})_2]_a$ ) für jeden Zeitschritt die Startkonzentrationen ( $[\text{ZnX}_2]_0$ ,  $[(\text{HX})_2]_0$ ) verwendet.

Aus den Konzentrationen in den Bilanzelementen am Austritt der wäßrigen c((NBA/2)+1 ... NBA, 1) und organischen c(1, 1 ... NBR) Phase werden schließlich die wäßrigen ( $[\text{Zn}^{2+}]$ ,  $[\text{H}^+]$ ) bzw. die organischen ( $[\text{ZnX}_2]$ ,  $[(\text{HX})_2]$ ) Austrittskonzentrationen zum Zeitpunkt  $t+\Delta t$  berechnet.

Ist der relative Fehler  $F_{\text{rel}}$  der Stoffbilanzen für Zink

$$F_{\text{rel}} = \frac{|[\text{Zn}^{2+}]_0 \cdot Q_{\text{aq}} + [\text{ZnX}_2]_0 \cdot Q_{\text{org}} - [\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}} \cdot Q_{\text{aq}} - [\text{ZnX}_2]_{\text{end,ex,org}} \cdot Q_{\text{org}}|}{[\text{Zn}^{2+}]_0 \cdot Q_{\text{aq}} + [\text{ZnX}_2]_0 \cdot Q_{\text{org}}} \quad (5.58)$$

kleiner als  $1 \cdot 10^{-4}$  und gleichzeitig die relative Konzentrationsänderung  $\text{Diff}_{\text{Zn,rel}}$  innerhalb eines Zeitintervalls  $\Delta t$  für ein Bilanzelement am Austritt der wäßrigen Phase

$$\text{Diff}_{\text{Zn,rel}} = \frac{|[\text{Zn}^{2+}]_{t+\Delta t} - [\text{Zn}^{2+}]_t|}{[\text{Zn}^{2+}]_{t+\Delta t}} \quad (5.59)$$

kleiner als  $1 \cdot 10^{-4}$ , so ist das Stationaritätskriterium erreicht und die berechneten Konzentrationen werden ausgegeben, d.h. mit zunehmender Anzahl von Zeitschritten  $\Delta t$  stellt sich ein stationäres Konzentrationsprofil ein. Andernfalls wird der Berechnungsvorgang unter Verwendung der neu ermittelten Konzentrationen wiederholt (siehe Abb. 5.33).

### Wahl von NBA und NBR:

In Kapitel 5.8.4.1 ist die rein rechnerische Vorgehensweise zur Bestimmung der erforderlichen Anzahl der radialen und axialen Bilanzelemente beschrieben. Als wesentliches Resultat ist dort gezeigt, daß im Falle einseitiger Widerstände die „Widerstandsphase“ durch eine große, die andere durch eine kleine Anzahl erforderlicher Bilanzelemente gekennzeichnet ist.

Liegt der Widerstand beispielsweise in der Wasserphase und strömt diese im Mantelraum, so wird die Mindestzahl der erforderlichen Bilanzelemente radial groß, axial (in den Hohlfasern) jedoch klein sein (große Höhe des Bilanzelementes).

Für die Rechnung bedeutet dies, daß zwar nur wenige axial ausgedehnte Bilanzelemente mit jeweils axial gleicher Konzentration zu berücksichtigen sind, daß aber dem radialen wasserseitigen Konzentrationsgradienten Rechnung zu tragen ist, in dem jedem radialen Bilanzelement ein axiales zuzuordnen ist (Abb. 5.32). Dadurch resultiert eine praktische Situation derart, daß an der Eintrittsstelle der Wasserphase positionierte Fasern am höchsten beladen sind. Der Einfachheit halber wird jedoch für beide Phasen dieselbe Anzahl an Bilanzelementen verwendet (Abb. 5.27).

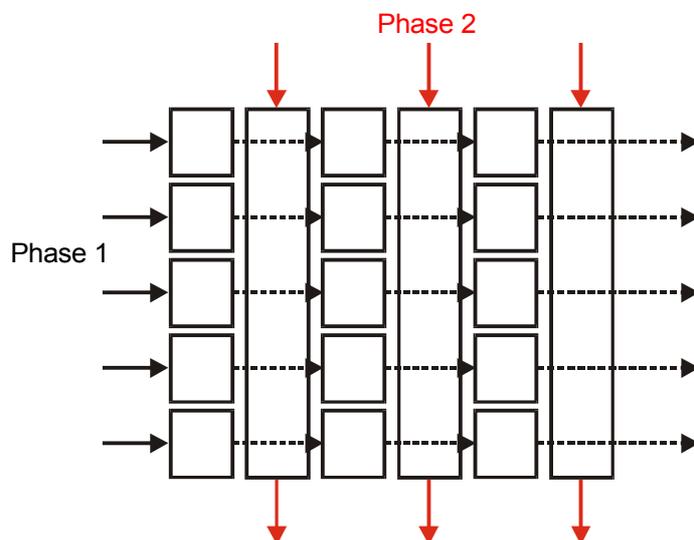


Abbildung 5.32: Beispielhafte Wahl der Zahl an Bilanzelementen  
(Widerstandslage wasserseitig)

### Wahl von $\Delta t$ :

Den Maximalwert für  $\Delta t_{\max}$  stellt die kürzeste Verweilzeit aller Bilanzelemente des Hohlfasermoduls dar, da die Methodik der Bilanzelemente nicht mehr als den Austausch des gesamten Bilanzelementvolumens zuläßt.

Zur Bestimmung von  $\Delta t_{\max}$  wird zunächst die Verweilzeit in einem Bilanzelement für die Phase, die in den Hohlfasern strömt, gemäß

$$\tau_{\text{HF}} = \frac{V_{\text{HF,cell}}}{Q_{\text{HF,cell}}} \quad (5.60)$$

mit  $V_{\text{HF,cell}}$  = Hohlfaservolumen eines Bilanzelementes (Abb. 5.28),  $Q_{\text{HF,cell}}$  = Volumenstrom (der Phase, die in den Hohlfasern strömt) durch dieses Bilanzelement

berechnet. Hierbei kann ein beliebiges Bilanzelement gewählt werden, da die Verweilzeit für alle Bilanzelemente gleich ist.

Im zweiten Schritt wird die Verweilzeit in einem Bilanzelement für die Phase, die im Mantelraum strömt, gemäß

$$\tau_{\text{M}} = \frac{V_{\text{M,cell}}}{Q_{\text{M,cell}}} \quad (5.61)$$

mit  $V_{\text{M,cell}}$  = Hohlfaservolumen eines Bilanzelementes (Abb. 5.28),  $Q_{\text{M,cell}}$  = Volumenstrom (der Phase, die im Mantelraum strömt) durch dieses Bilanzelement

berechnet. Für die Mantelraumphase muß dabei ein Bilanzelement direkt am Zentralrohr (NBR = 1) ausgewählt werden, da hier die Verweilzeiten am kürzesten sind ( $V_{\text{M,cell}} = f(\text{Entfernung vom Zentralrohr})$ ,  $V_{\text{M,cell}} \sim \text{Entfernung vom Zentralrohr}$ ).

Der kleinere der beiden Werte ( $\tau_{\text{M}}$  und  $\tau_{\text{HF}}$ ) liefert die maximale Zeitdauer  $\Delta t$  eines Berechnungsschrittes. Unter extremen Bedingungen (z.B. extreme Volumenstromverhältnisse) kann es passieren, daß die numerische Bibliothek keine Lösung für das Gleichungssystem findet oder die Konzentrationen in einer Zelle negative Werte annehmen. In einem solchen Fall muß  $\Delta t$  verringert werden.

In Abbildung 5.33 ist das Flußdiagramm zur oben beschriebenen Vorgehensweise dargestellt.

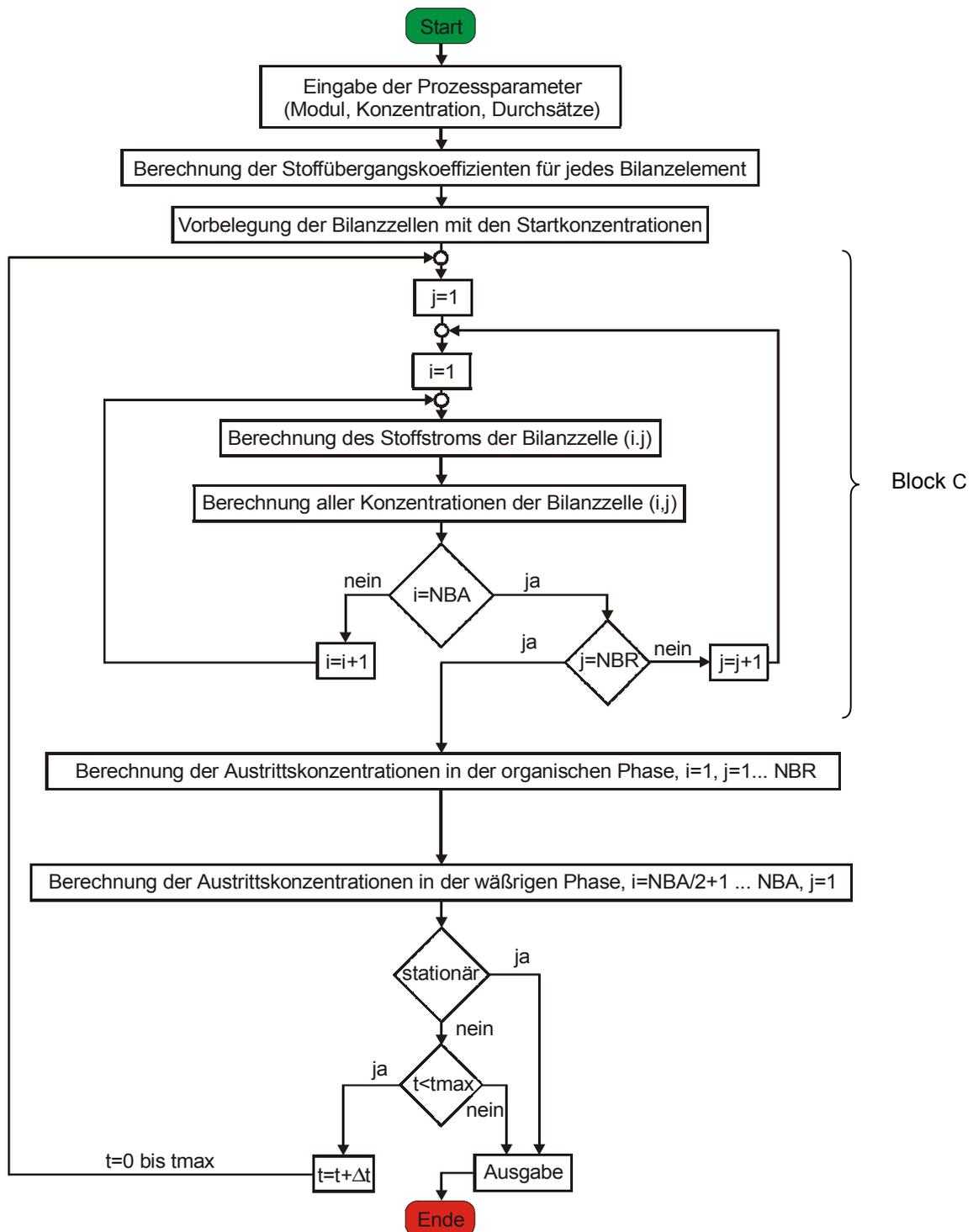


Abbildung 5.33: Flußdiagramm zur Modellierung der Liqui-Cel® Extra-Flow Module

Da im Programm keine Fittingparameter benötigt werden, die Korrelation für den Stoffübergang im Mantelraum auf alle Liqui-Cel® Modulgrößen [Schöner 1998] angewendet werden kann und die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten in den Hohlfasern auf einer analytischen Lösung basiert, ermöglicht es die Berechnung der Konzentrationsprofile aller derzeit verfügbaren Liqui-Cel® Cross-Flow Module. Erst dadurch wird

die Auslegung und Optimierung der fl./fl. Reaktivextraktion im Hohlfasermodule möglich. Weiterhin kann damit das Moduledesign für einen bestimmten Anwendungsfall optimiert werden.

Die Modellierung der Reextraktion erfolgt analog zur Modellierung der Extraktion. Der Volumenstrom  $Q_{\text{aq}}$  und die Protonenkonzentration  $[\text{H}^+]_{0,\text{aq}}$  des Abwassers wird dabei durch den Volumenstrom  $Q_{\text{acid}}$  und die Protonenkonzentration  $[\text{H}^+]_{0,\text{acid}}$  der Strippsäure ersetzt. Es können dieselben Gleichungen wie bei der Extraktion verwendet werden, da sich unter Reextraktionsbedingungen aus Gleichung 5.17 ein negativer Zinkstoffstrom berechnet (siehe oben).

Auch die Stationaritätskriterien sind mit denen der Extraktion (Gl. 5.58 u. 5.59) identisch.

## 5.8 Modellüberprüfung durch Stoffaustauschmessungen an Einzelmodulen

Zur Überprüfung des Modells, insbesondere der getroffenen Annahmen (vgl. Kapitel 5.7.2), ist es erforderlich einige Experimente getrennt für Extraktion und Reextraktion bei „extremen“ Betriebsbedingungen, d.h. Bedingungen mit unterschiedlichen Widerstandslagen (Kapitel 5.4.2), durchzuführen. Liegt der Widerstand beispielsweise in der wässrigen Phase (Extraktion) und wird diese im Mantelraum geführt, so kann überprüft werden ob das Modell die Voraussetzungen zur Beschreibung des Stofftransportes im Mantelraum erfüllt. Wählt man Betriebsbedingungen für die der Haupttransportwiderstand in der organischen Phase liegt (Reextraktion) und wird diese in den Hohlfasern geführt, so kann das Modell hinsichtlich des Stofftransportes in den Hohlfasern und der Membran kontrolliert werden.

### 5.8.1 Aufbau, Ausstattung und Betrieb des Meßstandes

Abbildung 5.34 stellt die Versuchsanlage dar, mit der sowohl Extraktions- als auch Reextraktionsversuche gefahren werden.

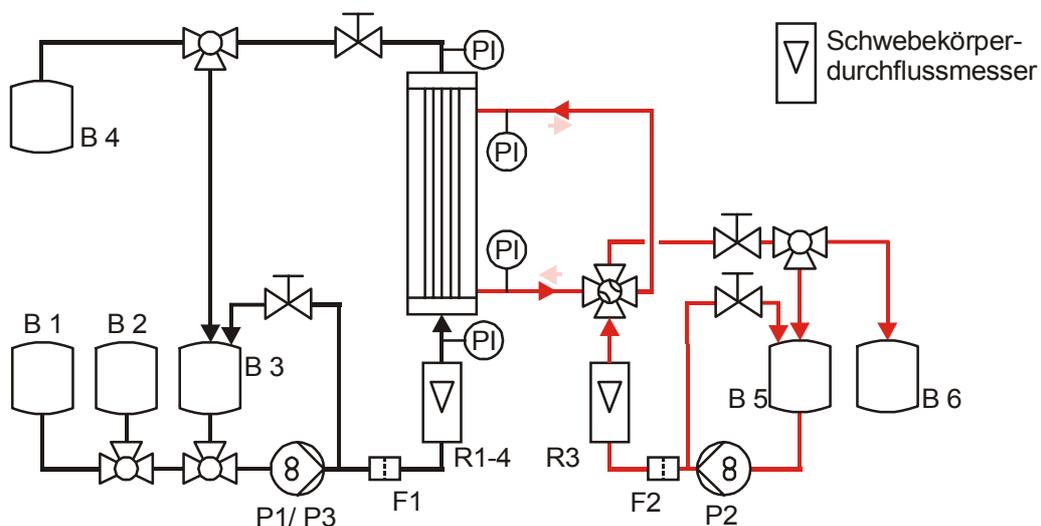


Abbildung 5.34: Aufbau der HFM - Ex-/Reexlaboranlage

Da die unterschiedlichen Betriebsweisen (Ex/Reex) und Modulabmessungen eine extreme Bandbreite bei den Volumenströmen und damit auch bei den Vorratsbehältern zur Folge haben, befinden sich die Module, Pumpen, Rotameter und Ventile auf einem separaten mobilen Edelstahl-Gerüst (V2A). Für jede Modulgröße gibt es eine eigene Befestigungsvorrichtung, wobei auch zwei Module einer Größe angeschlossen werden können (z.B.: serielle Schaltung).

Als Durchflußmesser werden Rotameter der Firma Yokogawa (siehe Tabelle 5.12) verwendet. Die Ventile, Hähne und Verschraubungen sind Produkte der SWAGELOK® Gruppe aus Edelstahl 316. Die „Verrohrung“ ist mit PTFE-Schläuchen der Firma Bohlender® ausgeführt, für die Verbindungen direkt an den Modulen werden zu Kontrollzwecken hochtransparente PFA-Schläuche (Bohlender®) eingesetzt.

Um eine elektrostatische Aufladung, insbesondere der organischen Phase, zu verhindern, wird die Anlage geerdet. Als Option kann man in der wäßrigen Phase direkt vor dem Eintritt in das Modul ein weiteres Hohlfasermodule zur Entgasung zuschalten (siehe Kapitel 5.2.4). In diesem „Entgasungsmodule“ wird die wäßrige Phase im Mantelraum geführt, während man hohlfaserseitig ein Vakuum (ca. 50 mbar, Vacuubrand® Vakuumpumpe) anlegt.

<b>Zahnradpumpen</b>					
Position	Hersteller	Bezeichnung	Durchfluß	Material	
P1	Schwinherr	Multifix MC2000 PEC	– 360 l/h	SS314	
P2	Schwinherr	Multifix MC1000 PEC	– 240 l/h	SS314	
P3	Verder	Liquiflo Modell 37	– 1500 l/h	SS314	
<b>Rotameter</b>					
R1	Yokogawa	RAGK 42 M400	– 400 l/h	Edelstahl	
R2	Yokogawa	RAGK 42 M160	– 160 l/h	Edelstahl	
R3	Yokogawa	RAGL 54	63-2400 40-1600 6,3-250 0,63-33	– 63 l/h – 40 l/h – 6,3 l/h – 0,63 l/h	PTFE PTFE PTFE PTFE
R4	Yokogawa	RAQN 01	– 1000 l/h	PP	
<b>Filter</b>					
F1/F2	Nupro®	15 micron		Edelstahl 316	
<b>Druckmeßumformer (PI)</b>					
PI	WIKA	891.13.500	0 – 10 bar 0 – 4 bar	CrNi-Stahl 1.4571	

Tabelle 5.12: Stückliste Großgeräte zur Ex/Reex Anlage

Die Meßdatenerfassung (Druck) und Anzeige erfolgt über einen PC, das Programm dazu wurde mit LabView® erstellt. Zur Kontrolle der Stationarität und zur Aufnahme von Sprungfunktionen werden Leitfähigkeitsmeßgeräte der Firmen WTW (MultiLab 540 + Tetracon 325 Elektrode) und Radiometer (CDM 230 + CDC114 Elektrode) eingesetzt.

Die durchgeführten Stoffaustauschmessungen im einzelnen HFM wurden für beide Phasen mit einmaligem Durchgang geführt, entsprechend einer kontinuierlichen Betriebsweise der Anlage.

Die wäßrige Phase strömt von unten nach oben und die organische Phase im Gegenstrom (bzw. Kreuzgegenstrom) von oben nach unten (vertikaler Einbau der Hohlfasermodule). In einigen Versuchen wurde die Strömungsrichtung umgekehrt, um die Entstehung einer Luftblase in der unteren Endkappe des Moduls zu unterbinden, auf das Versuchsergebnis hatte dies allerdings keinen Einfluß.

Je nach Anwendung wird man entscheiden müssen welche Betriebsweise günstiger ist. Der Modus organische Phase von oben nach unten hat den Vorteil, daß bei einem Durchbruch der wäßrigen Phase die Hohlfasern nicht mit Wassertropfen verlegt sind (Abb. 5.6c). Der umgekehrte Modus hat dagegen den Vorteil, daß sich – ein ausreichend hoher organischer Volumenstrom vorausgesetzt – kein Luftpolster (Abb. 5.7) bildet.

### 5.8.2 Analytik und Meßgrößen

Die Zinkkonzentration wird mit einem ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) der Firma Spectro (Typ SPECTROFLAME) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 213,4$  nm bestimmt. Als „Tiefstandard“ wird zur Kalibrierung 1 molare  $\text{HNO}_3$  verwendet. Der „Hochstandard“ enthält 50 mg/l  $\text{Zn}^{2+}$  in 1 molarer  $\text{HNO}_3$ .

Die wäßrigen Proben werden 1:1 mit 2 molarer  $\text{HNO}_3$ , die Proben des sauren Metallkonzentrats in einem geeigneten Verhältnis mit 1 molarer  $\text{HNO}_3$  verdünnt. Zur Messung der Metallionenkonzentration in der organischen Phase wird zuerst mit 2 molarer Salpetersäure bei einem der Metallkonzentration angepaßten Phasenverhältnis reextrahiert und das saure Extrakt anschließend 1:1 mit dest. Wasser verdünnt.

Die Nachweisgrenze für Zink liegt bei ca. 0,01 mg/l, wobei der relative Fehler durch Anpassen der Matrix (Verdünnung mit  $\text{HNO}_3$ , siehe oben) und des „Hochstandards“ bei ca.  $\pm 3\%$  liegt.

Der pH-Wert der wäßrigen Phase wird mit einem Metrohm 605 pH-Meter (Swiss) gemessen.

Die verwendeten Drucksensoren (WIKA, Deutschland) arbeiten bis zu 10 bar mit einer Genauigkeit von 0,5 % bezogen auf den Meßwert.

### 5.8.3 Vergleich Modellierung / Experiment

Dieses Kapitel dient zur Beurteilung der Modellierung für die Liqui-Cel® Kreuzstrommodule. Ist eine genügende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment gegeben, so kann die weitergehende Diskussion der Einflußgrößen auf die Prozess-

führung (Kapitel 5.8.4) mit Hilfe des Modells durchgeführt werden. In den nachfolgenden Diagrammen werden die Experimente stets durch Punkte und das Modell durch eine Linie dargestellt.

Für alle Versuche durchlaufen sowohl die wäßrige als auch die organische Phase das Modul nur einmalig. In den Diagrammen werden die sich im stationären Zustand einstellenden Austrittskonzentrationen aufgetragen.

### 5.8.3.1 Extraktion

Um das Modell für das 100 ppm-Konzept (siehe Kapitel 5.3) in einem weiten Bereich zu überprüfen, wurden zunächst für die Extraktion Versuche in Modul 1 und Modul 2 (Tab. 5.2) unter Variation folgender Betriebsbedingungen durchgeführt:

- Phasenverhältnis  $Q_{aq}/Q_{org}$  als Spezifikum der möglichen Betriebsweise eines Hohlfasermoduls gegenüber einer klassischen Extraktionskolonne
- Komplexbildnerkonzentration  $[(DEPA)_2]$
- Phasenführung, d.h. wäßrige Phase im Mantelraum oder in den Hohlfasern

Darüber hinaus wurden auch entsprechende Meßwerte von Daiminger [*Daiminger 1996b, 1996c*] (ein Modell für die Kreuzstrommodule existierte nicht, siehe Kapitel 3) mit den Modulen 2 und 3 zum Vergleich herangezogen. Bei diesen Versuchen wurde auch der Einfluß der Zinkeintrittskonzentration untersucht.

Modul 1 (aktive Höhe 15 cm):

DEPA-Konzentration: Bei den folgenden Versuchen wird die wäßrige Phase im Mantelraum geführt. Aufgetragen ist immer die wäßrige Zinkaustrittskonzentration in Abhängigkeit vom wäßrigen Durchsatz bei konstantem organischem Volumenstrom.

Hohe DEPA-Konzentrationen: Abbildung 5.35 zeigt den Vergleich von Modell und Experiment für Modul 1 bei einer Komplexbildnerkonzentrationen  $[(DEPA)_2]$  von 0,5 mol/l. Unter diesen Bedingungen spielen der Stofftransport durch die Membran und in den Hohlfasern nur eine untergeordnete Rolle, da der Haupttransportwiderstand in der wäßrigen Phase (vgl. Kapitel 5.4.2) liegt. Die Abweichungen zwischen Modell und Experiment werden deshalb abgesehen von analytischen Fehlern in erster Linie durch die Qualität der entwickelten Mantelraumkorrelation (Kap. 5.6) bestimmt. Es zeigt sich trotz der großen Bandbreite des wäßrigen Volumenstroms ( $1 \cdot 10^{-2} < Re_{aq} < 0,81$ ) eine gute

Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment, wobei die berechnete Zinkaustrittskonzentration in der Regel über dem experimentellen Wert liegt.

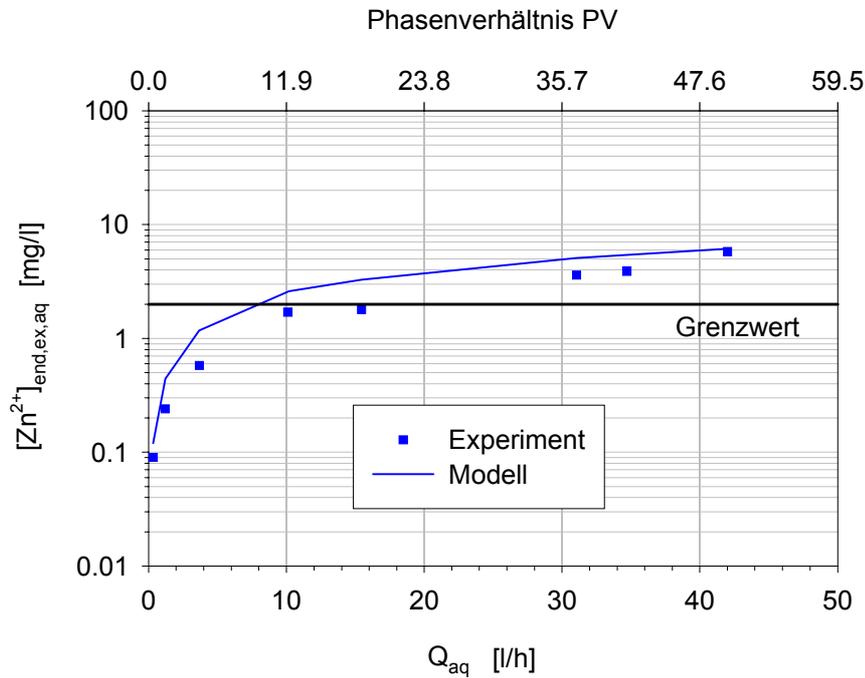


Abbildung 5.35: Zinkextraktion; Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 103$  mg/l,  $pH_0 = 5,3$ ,  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l, wäßrige Phase im Mantelraum,  $Q_{org} = 0,84$  l/h

Niedrige DEPA-Konzentration (Abb. 5.36): Die absolute Differenz zwischen Modell und Experiment liegt bei ca. 8%, die experimentellen Werte liegen für niedrige wäßrige Volumenströme unter den berechneten Austrittskonzentrationen.

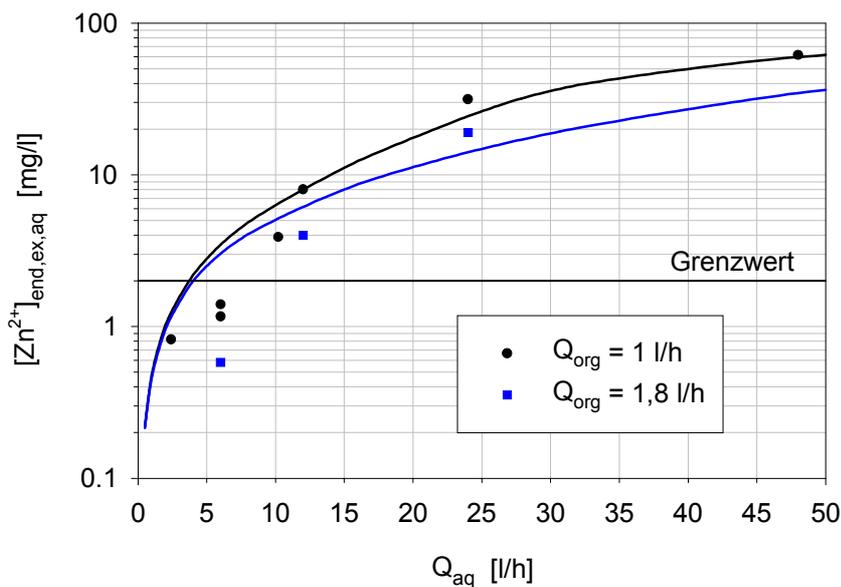


Abbildung 5.36: Zinkextraktion; Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100$  mg/l,  $pH_0 = 5,3$ ,  $[(DEPA)_2] = 0,05$  mol/l, wäßrige Phase im Mantelraum

Ursache hierfür kann die erhebliche Sensitivität auf die Komplexbildnerkonzentration sein (siehe Abb. 12.18).

Extremes Phasenverhältnis: Bei den Versuchen in Abb. 5.37 ist der organische Volumenstrom so gering gewählt, daß sich unter diesen Bedingungen der Einfluß des Stofftransportes in der organischen Phase, d.h. die Diffusion in der Membran und der Stofftransport in den Hohlfasern erhöht. Bei diesen Versuchen wurde außerdem keine „frische“, sondern eine bereits für die Extraktion verwendete und anschließend regenerierte organische Phase eingesetzt. Die „Organik“ hat dadurch (nicht vollständige Regenerierung) eine Restbeladung von 59 mg/l (ca. 0,27 % der Zinkbeladungskapazität). Auch unter diesen Bedingungen wird eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment erzielt.

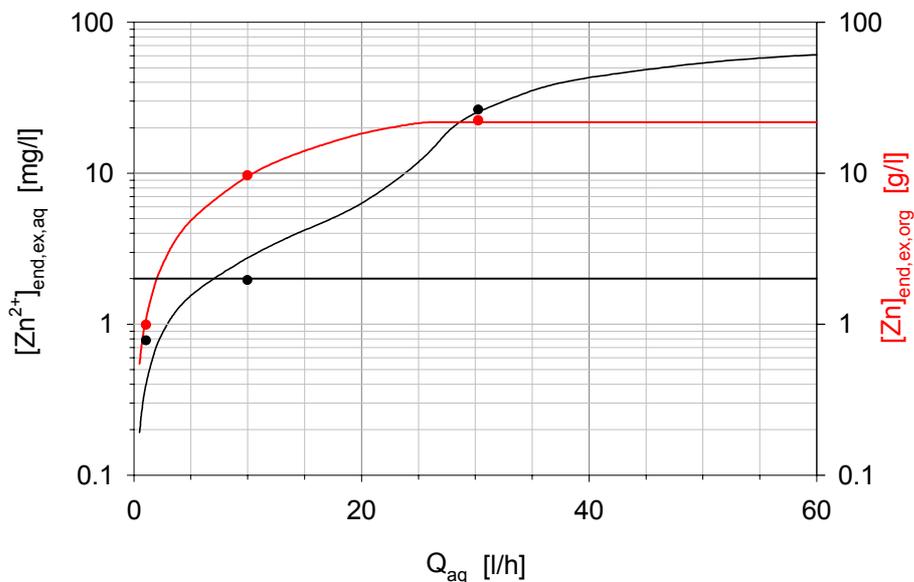


Abbildung 5.37: Zinkextraktion; Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 97 \text{ mg/l}$ ,  $pH_0 = 5,7$ ,  
 $[(DEPA)_2]_{total} = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{org} = 0,1 \text{ l/h}$ ,  $[Zn]_{0,ex,org} = 59 \text{ mg/l}$ ,  
 wäßrige Phase im Mantelraum

Modul 2:

DEPA-Konzentration: Für das Modul 2 werden die experimentellen Ergebnisse sowohl für die niedrige ( $[(DEPA)_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ ; Abb. 5.38) als auch für die hohe ( $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ; Abb. 5.39) Komplexbildnerkonzentration durch das Modell sehr gut wiedergegeben.

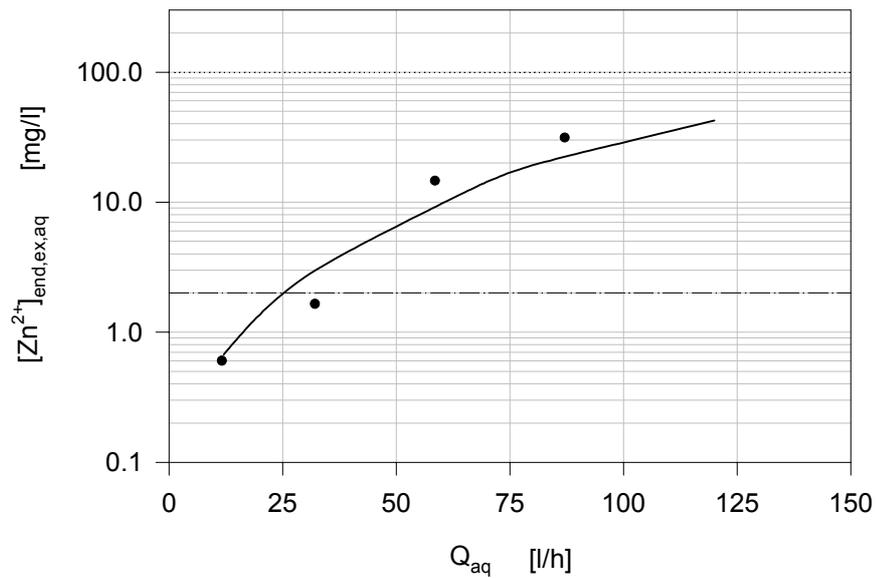


Abbildung 5.38: Zinkextraktion; Modul 2,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $pH_0 = 5,3$ ,  
 $[(DEPA)_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{org} = 3,2 \text{ l/h}$ , wässrige Phase im Mantelraum

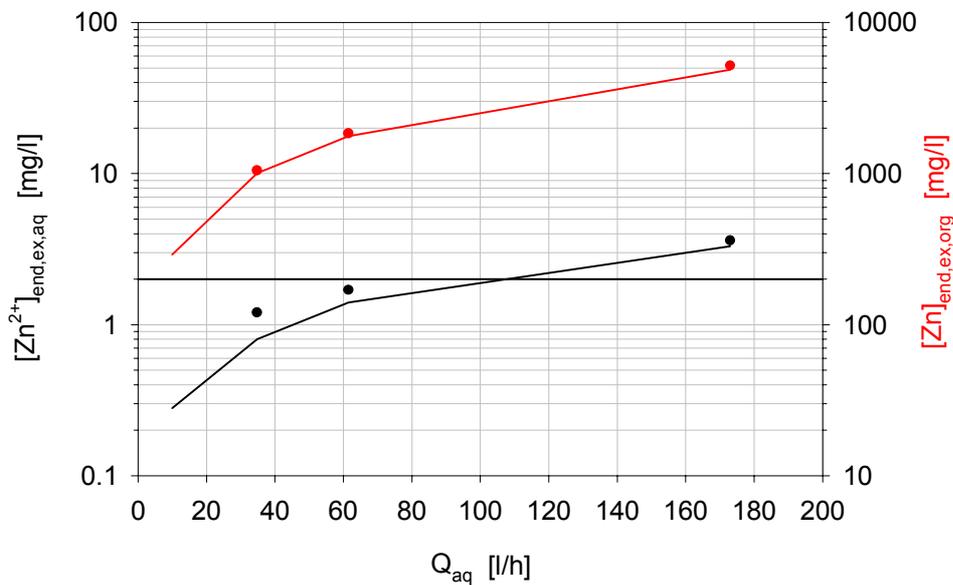


Abbildung 5.39: Zinkextraktion; Modul 2,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 96,2 \text{ mg/l}$ ,  $pH_0 = 5,3$ ,  
 $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{org} = 3,3 \text{ l/h}$ , wässrige Phase im Mantelraum

Auffallend ist in Abb. 5.39 insbesondere die hohe Beladung von 2,5 g/l der organischen Phase bei einem wässrigen Volumenstrom von ca. 100 l/h, für den die wässrige Zinkaustrittskonzentration den gesetzlichen Grenzwert (2 ppm) erreicht.

Phasenführung:

Durch eine Änderung der Phasenführung (wässrige Phase in den Hohlfasern) kann unter Bedingungen bei denen der Haupttransportwiderstand in der wässrigen Phase liegt die Beschreibung des Stofftransportes in den Hohlfasern gemäß der analytischen Lösung (siehe Kapitel 5.5) nach Skelland kontrolliert werden. Beim Vergleich der Phasenführung zeigen die Resultate in Abbildung 5.40 eine gerade noch belastungsfähige Übereinstimmung von Modell und Experiment. Offensichtlich werden tendenziell mit der analytischen Lösung zu geringe Transportkoeffizienten für den Stoffübergang in den Hohlfasern berechnet.

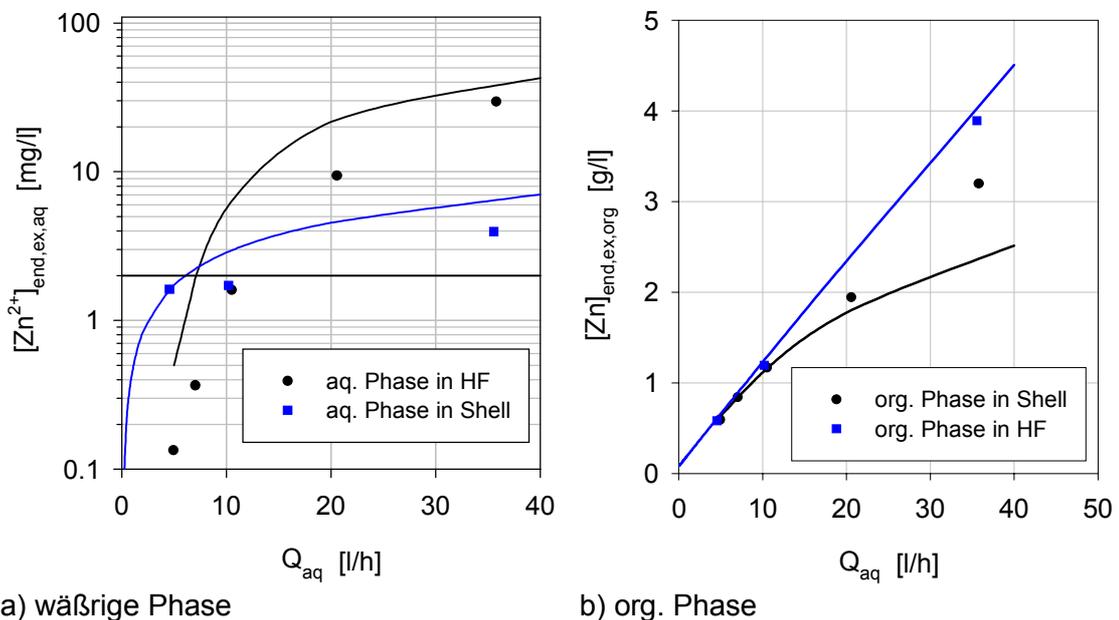


Abbildung 5.40: Zinkextraktion; Modul 1 ,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 112 \text{ mg/l}$ ,  $pH_0 = 5,7$ ,  
 $[(DEPA)_2]_{total} = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{org} = 0,96 \text{ l/h}$ ,  $[Zn]_{0,ex,org} = 77,5 \text{ mg/l}$

In Abb. 5.41 sind für das Modul 2 experimentelle Daten von Daiminger herangezogen worden, unter Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten neuen Kreuzstrommodells. Die Übereinstimmung von Modell und Experiment ist sehr zufriedenstellend, zumal für beide Phasenführungen Meßpunkte bis zum gesetzlichen Grenzwert ( $[Zn^{2+}]_{limit} = 2 \text{ ppm}$ ) berücksichtigt sind.

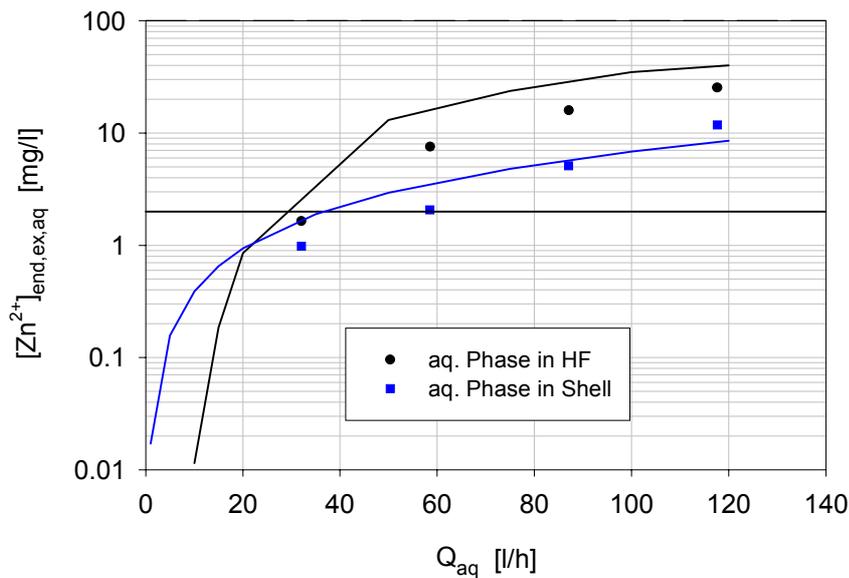


Abbildung 5.41: Zinkextraktion; Modul 2,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,3$ ,  
 $[(\text{DEPA})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{\text{org}} = 18,2 \text{ l/h}$

Zinkeintrittskonzentration:

Neben der Standardkonzentration von 100 mg/l wurden auch Versuche von Daiminger [Daiminger 1996c] für eine Zinkeintrittskonzentration von 1 g/l und Modul 3 mit dem Modell berechnet. Dabei wird eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen neuem Modell und Experiment erreicht (Abb. 5.42).

Abbildung 5.42 zeigt weiterhin, daß die Modellierung selbst für eine bis zu 75%-ige Beladung der organischen Phase (max. theoretische Beladung = 21,8 g/l) eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen liefert.

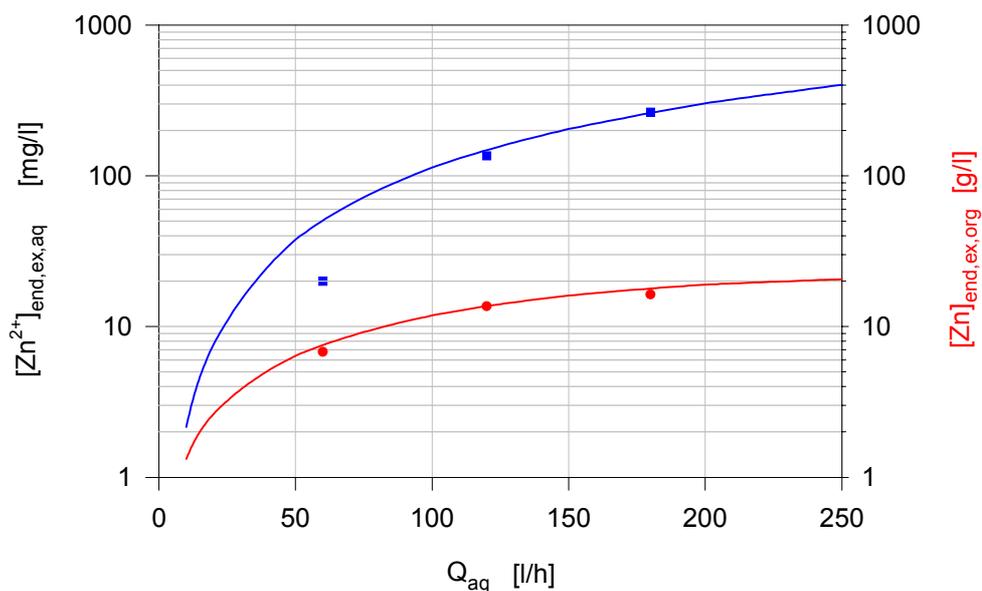


Abbildung 5.42: Zinkextraktion; Modul 3,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 1061 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,5$ ,  
 $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{\text{org}} = 8 \text{ l/h}$ , wäßrige Phase im Mantelraum

## 5.8.3.2 Reextraktion

Bei der Reextraktion wird im Gegensatz zur Extraktion mit wesentlich geringeren wäßrigen Volumenströmen gearbeitet ( $Q_{\text{acid}} \ll Q_{\text{org}}$ ), um eine maximale Aufkonzentrierung zu erreichen. Weiterhin liegt bei der Reextraktion der Haupttransportwiderstand in der organische Phase (siehe Kapitel 5.4.2), verursacht durch die anzuwendende hohe Protonenkonzentration der wäßrigen Stripp-Phase. Im Folgenden wird überprüft, ob das Modell auch unter diesen Bedingungen den Stofftransport im Hohlfasermodul hinreichend genau beschreibt.

Modul 1:

Abbildung 5.43 bezieht sich auf eine Reextraktion, mit der Widerstandslage in den Hohlfasern, die von organischer Phase durchströmt werden. Für diese Bedingungen muß aus Gründen der Porenbenetzung durch die Solventphase davon ausgegangen werden, daß der Transport in der Membran nicht zu vernachlässigen ist. Dies zeigen die Modellierungsergebnisse für die beiden Labyrinthfaktoren 1 und 2,6. Der Vergleich von Modellrechnung und Meßpunkten liefert für Abgeber- und Aufnehmerphase eine gute Übereinstimmung für  $LF = 1$ . Dieses Resultat deutet darauf, daß die Berücksichtigung eines Labyrinthfaktors  $> 1$  nicht erforderlich ist.

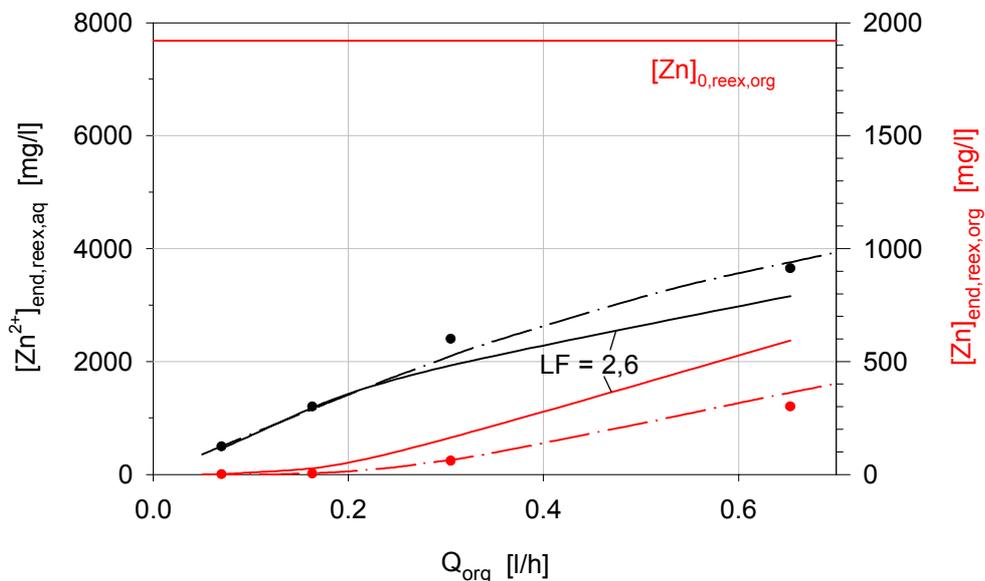


Abbildung 5.43: Zinkreextraktion; Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0, \text{reex, org}} = 1920 \text{ mg/l}$ ,  $[H_2SO_4] = 1 \text{ mol/l}$ ,  $[(DEPA)_2]_{\text{total}} = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{\text{acid}} = 0,27 \text{ l/h}$ , wäßrige Phase im Mantelraum (gepunktete Linien für  $LF = 1$ )

## Modul 2:

Die in Abbildung 5.44 untersuchten Betriebsbedingungen sind charakteristisch und deswegen gewählt, weil sehr niedrige organische Volumenströme und sehr niedrige Säurevolumenströme in Zusammenhang mit der möglichen Konzentrierung interessieren. Gezeigt wird, daß trotz der extremen Bedingungen die Übereinstimmung von Experiment und Modell sehr zufriedenstellend ist.

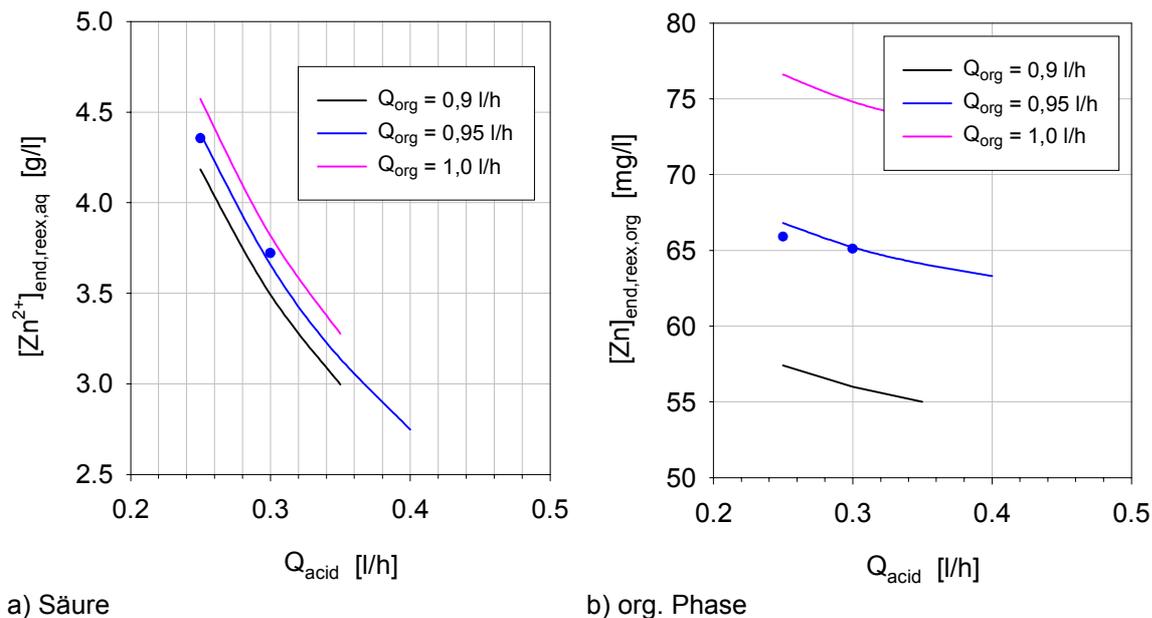


Abbildung 5.44: Zinkreextraktion; Modul 2,  $[\text{Zn}]_{0, \text{reex, org}} = 1220$  mg/l,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1$  mol/l,  $[(\text{DEPA})_2]_{\text{total}} = 0,5$  mol/l, wäßrige Phase im Mantelraum, LF = 2,6

In Abbildung 5.45 ist dargestellt, daß die Regenerierung der organischen Phase (Zinkreextraktion) mit abnehmendem Durchsatz deutlich ansteigt, ein Resultat, das von Bedeutung ist für den Wirkungsgrad einer angekoppelten Extraktion. Wiederum zeigt sich, daß der Einfluß des Labyrinthfaktors von sehr untergeordneter Bedeutung ist.

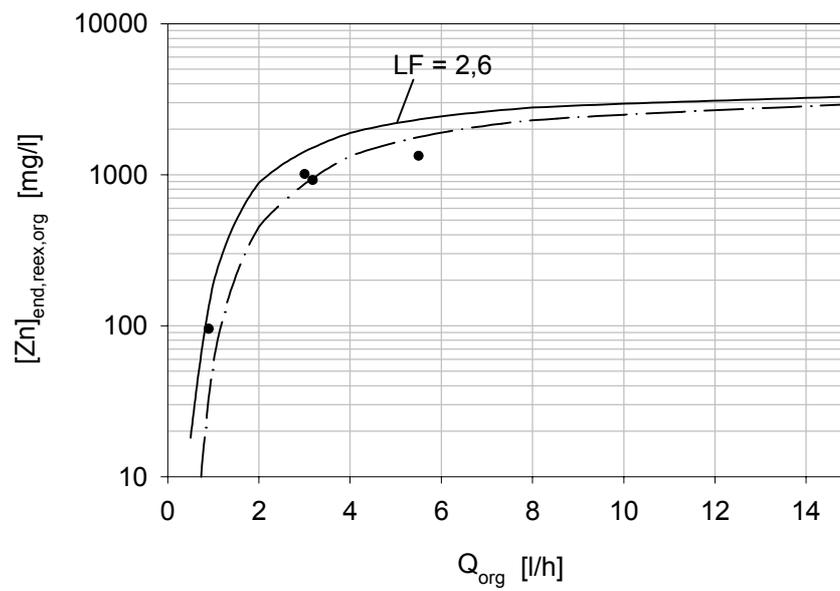


Abbildung 5.45: Zinkreextraktion; Modul 2,  $[Zn]_{0, \text{reex, org}} = 4167 \text{ mg/l}$ ,  $Q_{\text{acid}} = 4 \text{ l/h}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,7 \text{ mol/l}$ ,  $[(\text{DEPA})_2]_{\text{total}} = 0,5 \text{ mol/l}$ , wässrige Phase im Mantelraum, gepunktete Linie für  $LF = 1$

#### 5.8.4 Sensitivitätsanalyse - Einzelmodule

Bei komplexen Modellen kann die Parametersensitivität nur durch eine systematische Modellsimulation bestimmt werden [Blass 1997].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Sensitivität des Modells (siehe Kapitel 5.7) auf numerische, physikalische und experimentelle Parameter untersucht. Dabei werden die einzelnen Parameter unter Konstanthalten der jeweils übrigen innerhalb von bestimmten Grenzen variiert. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse tragen zum Verständnis der im Hohlfasermodul ablaufenden Transportprozesse bei und ermöglichen es kritische Einflußgrößen des Prozesses zu erkennen.

Angestrebt ist die Erfassung der für den praktischen Betrieb wichtig erscheinenden Bedingungen, wobei sich die Sensitivitäten je nach Widerstandslage deutlich ändern können. Die folgenden Berechnungen wurden deshalb sowohl für die Extraktion (Haupttransportwiderstand in der wäßrigen Phase, siehe Kapitel 5.4.2) als auch für die Reextraktion (Haupttransportwiderstand in der organischen Phase, siehe Kapitel 5.4.2) unter Variation des wäßrigen bzw. organischen Volumenstroms durchgeführt.

Die Betriebsbedingungen und Parameter für die Sensitivitätsanalyse sind in Tabelle 5.13 dargestellt. Als Zinkeintrittskonzentration werden für die Extraktion gemäß dem „100 ppm - Konzept“, 100 mg/l gewählt, für die Reextraktion wird eine mittlere Beladung der organischen Phase ( $[Zn]_{0,reeex,org} = 5000 \text{ mg/l}$ ) verwendet, als eine für die hohe DEPA-Konzentration typische Beladung am Austritt der organischen Phase im Extraktionsmodul.

Extraktion	Modul 1, $[Zn]_{0,ex,aq} = 100 \text{ mg/l}$ , $pH_0 = 5,7$ , $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ , $Q_{org} = 0,84 \text{ l/h}$ , NBA = 10, NBR = 40, wäßrige Phase im Mantelraum
Reextraktion	Modul 1, $[Zn]_{0,reeex,org} = 5000 \text{ mg/l}$ , $H_0 = 2 \text{ mol/l}$ , $[(DEPA)_2]_{total} = 0,5 \text{ mol/l}$ , $Q_{acid} = 0,1 \text{ l/h}$ , NBA = 20, NBR = 20, wäßrige Phase im Mantelraum

Tabelle 5.13: Betriebsbedingungen für die Sensitivitätsanalyse

### 5.8.4.1 Numerische Parameter

Das Modell (Kapitel 5.7) enthält als charakteristische numerische Parameter:

- die Zahl der Bilanzelemente in axialer (NBA) und radialer (NBR) Richtung (Abb. 5.25) und
- die Größe des Zeitintervalls  $\Delta t$  für einen Berechnungsschritt

Die Sensitivität des Modells auf die Zahl der Bilanzelemente ist vor allem für die Reduzierung der Rechenzeit von Bedeutung.

Je weniger Bilanzelemente im Modell verwendet werden, um so kürzer ist die Rechenzeit. In Abbildung 5.46 ist dieser Zusammenhang für die Extraktion in Modul 1 bei einem Phasenverhältnis  $Q_{aq}/Q_{org} = 2,5$  beispielhaft dargestellt.

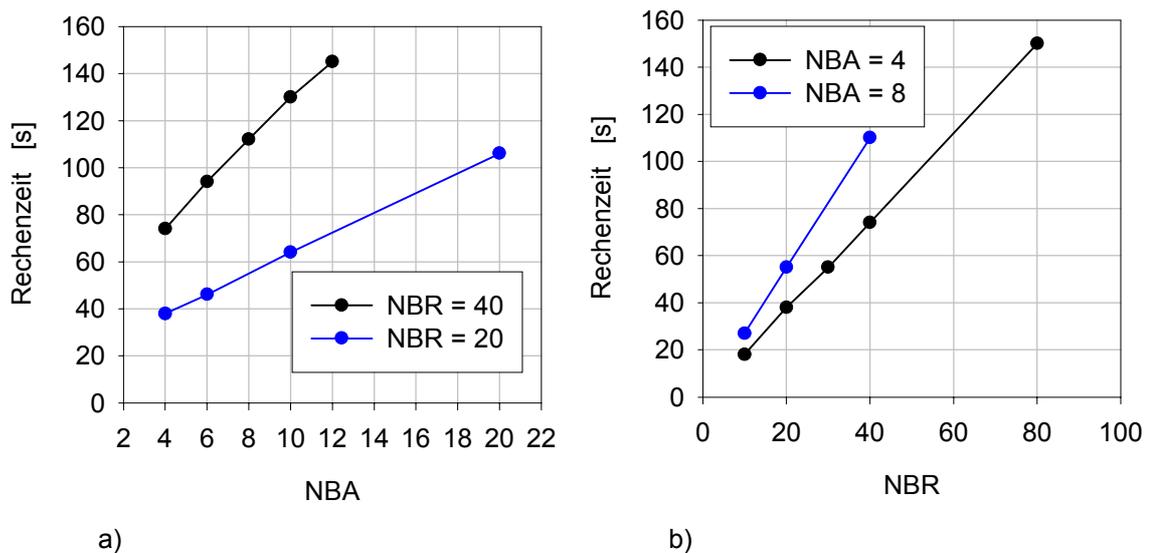


Abbildung 5.46: Abhängigkeit der Rechenzeit von NBA und NBR

Die Auftragungen (Abb. 5.46) zeigen einen linearen Anstieg der Rechenzeiten (Alpha 21164-P8 633 MHz CPU) in einem Zeitbereich, der für die erforderliche Anzahl von Bilanzelementen in Modul 1 eine hinreichend schnelle Operation der Rechnung sicherstellt.

Bestimmung von NBA bzw. NBR:

Die Vorgehensweise ist darauf ausgerichtet für Extraktion und Reextraktion (Modul1, Beispielbedingungen Tab. 5.13) die der Rechnung zugrunde gelegte Bilanzelementanzahl schrittweise zu erhöhen, um festzustellen von welcher Elementzahl an eine weitere Steigerung ohne Effekt ist. Auf diese Weise werden Artefakte durch zu niedrige

Elementzahlen ebenso verhindert, wie unnötig hohe Elementzahlen, die lediglich die Rechenzeit verlängern.

Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist für die Variation von NBR in Abb. 5.47 für die Extraktion dargestellt.

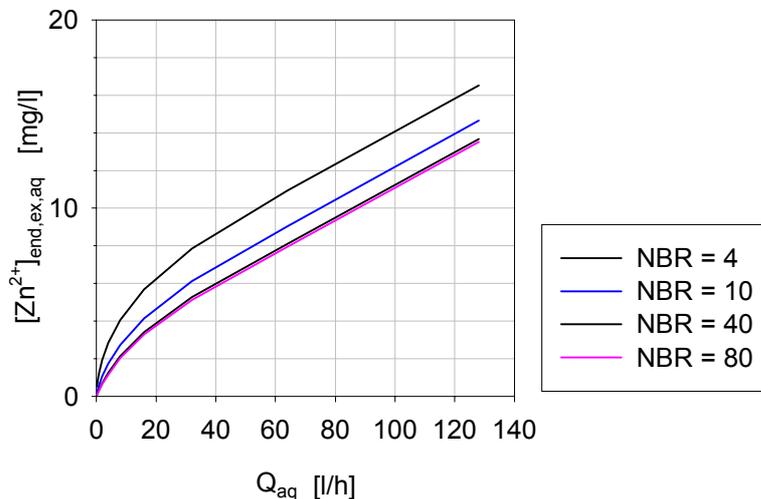


Abbildung 5.47: Sensitivität auf NBR für die Extraktion (NBA = 10 = const.)

Ablesbar ist, daß sich der Funktionalzusammenhang zwischen NBR = 40 und NBR = 80 nicht mehr ändert, so daß eine Modellierung von Modul 1 mit 40 radialen Bilanz-elementen diesbezüglich nicht verfälscht sein kann.

Auffallend ist hierzu das entsprechende Ergebnis hinsichtlich der Anzahl der axialen Bilanzelemente NBA in Abbildung 5.48 insofern, als offensichtlich eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber der auf die Strömungsrichtung (axial) der organischen Phase in den Hohlfasern bezogene Anzahl der axialen Elementzahlen NBA besteht.

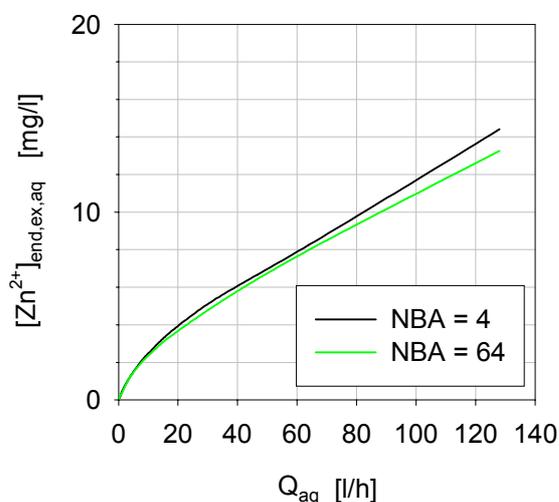


Abbildung 5.48: Sensitivität auf NBA für die Extraktion (NBR = 40 = const.)

Dieser Befund ist darauf zurückzuführen, daß bei den Beispielbedingungen (Tab. 5.13) der Extraktionsrichtung der Stoffaustauschwiderstand durch die Konzentrationswahl bedingt, einseitig durch den wasserseitigen Zinktransport bestimmt ist, der nur durch die die wäßrige Mantelraumströmung bestimmenden radialen Bilanzelemente erfaßt wird.

Ein analoges Ergebnis resultiert für die entsprechende Betrachtung der Reextraktion in Modul 1 (Bedingungen Tab. 5.13), die, wie die Extraktion, mit Wasser im Mantelraum und Solventströmung in den Fasern betrieben wird. Es stellt sich hierbei heraus, daß wiederum die zugehörige Anzahl der Bilanzelemente der Phase bedeutsam ist, in der der Hauptwiderstand lokalisiert ist. Für die Reextraktion ist dies die in den Fasern axial geführte Solventphase, und deswegen besteht eine Sensitivität hinsichtlich der zugehörigen Anzahl der axialen Bilanzelemente.

Aus Abbildung 5.49 ist ablesbar, daß von  $NBA = 20$  auf  $NBA = 40$  kein nennenswerter Einfluß von  $NBA$  auftritt, so daß mit  $NBA = 20$  artefaktfrei modelliert werden kann.

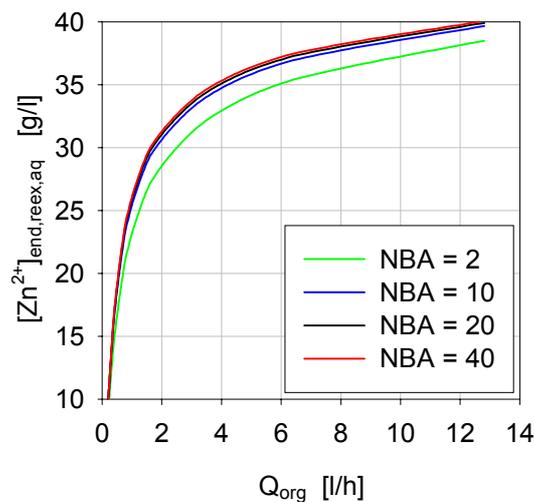


Abbildung 5.49: Sensitivität auf  $NBA$  für die Reextraktion ( $NBR = 10 = \text{const.}$ )

Der Einfluß der radial strömenden Wasserphase, repräsentiert durch  $NBR$  ist dagegen vernachlässigbar (Abb. 5.50).

Die Befunde zur Sensitivität des Bilanzzelleneinflusses und die optimale Wahl der Bilanzzellenzahl sind in sich plausibel.

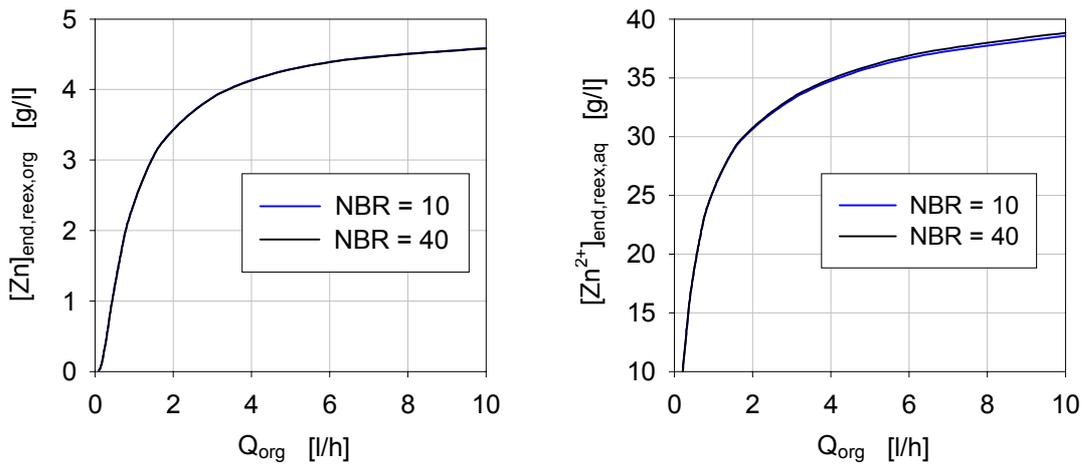


Abbildung 5.50: Sensitivität auf NBR für die Reextraktion (NBA = 20)

In Tabelle 5.14 ist für die unterschiedlichen Hohlfasermodule (siehe Tabelle 5.2) die in dieser Arbeit verwendete Anzahl an radialen (NBR) und axialen (NBA) Bilanzelementen zusammengefaßt.

Modul (Tab. 5.2)	NBA		NBR	
	Ex	Reex	Ex	Reex
1	10	20	40	20
2	40	60	80	40
3	40	60	80	40
4	40	60	120	60

Tabelle 5.14: Zahl der Bilanzelemente für unterschiedliche Hohlfasermodule

Zur Berechnung von komplexen Schaltungen wird man aus Gründen der Rechenzeit die Zahl der Bilanzelemente zunächst klein wählen und erst nach Ermittlung der optimalen Schaltung die Zahl der Bilanzelemente erhöhen.

Die Größe des Zeitschritts  $\Delta t$  hat keinen Einfluß auf die berechneten stationären Konzentrationsprofile, da offensichtlich der gemäß den Gleichungen 5.60 u. 5.61 bestimmte Zeitschritt bereits hinreichend gering ist, so daß selbst eine weitere Reduzierung um eine Größenordnung keine Veränderung des Rechenergebnisses zur Folge hat.

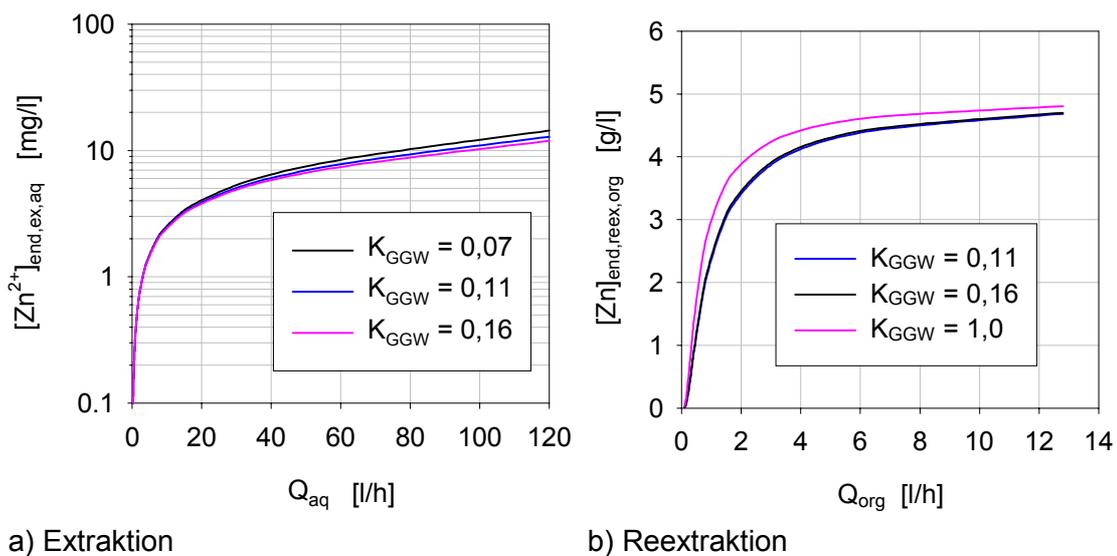
## 5.8.4.2 Physikalische Parameter

Die physikalischen Parameter werden entweder mit Hilfe eigener Messungen bestimmt oder an Hand der einschlägigen Literatur ermittelt. Vor allem bei der Verwendung von Literaturdaten muß mit größeren Fehlern gerechnet werden, insbesondere dann, wenn die Stoffgrößen aus allgemeinen Zusammenhängen nur abgeschätzt werden können. Die auf ihre Sensitivität bezüglich des Modells untersuchten physikalischen Parameter sind in Tabelle 5.15 zusammengefaßt.

	Standardwert	Varianz
$K_{GGW}$	0,11	$\pm 3\%$
Labyrinthfaktor LF	2,6	-
Porosität der Membran $\varepsilon$	0,4 für Modul 1	$\pm 5\%$
Zahl der Hohlfasern NHF	10000 (Modul 1)	$\pm 1,5\%$

Tabelle 5.15: Untersuchte physikalische Parameter des Modells

**Gleichgewichtskonstante  $K_{GGW}$ :** Die Gleichgewichtskonstante beeinflusst das Modellierungsergebnis für die Extraktion (Abb. 5.51a) bei einer Varianz von ca.  $\pm 40\%$  praktisch nicht. Bei der Reextraktion hat erst eine Änderung um ca. eine Größenordnung ein deutlich schlechteres Reextraktionsergebnis (Abb. 5.51b) zur Folge. Damit ist die Gleichgewichtskonstante keine kritische Größe für die Modellierung.

Abbildung 5.51: Sensitivität bezüglich der Gleichgewichtskonstante  $K_{GGW}$

**Labyrinthfaktors  $LF$ :** Bei der Bestimmung von  $LF$  existiert eine gewisse Unsicherheit (siehe Kapitel 5.4.1), variiert man  $LF$  für die Extraktion so zeigt sich ein nur sehr geringer Einfluß auf das Modellierungsergebnis (Abb. 5.52a), offensichtlich weil der Hauptwiderstand unter Extraktionsbedingungen in der wäßrigen Phase liegt (siehe Kapitel 5.4.2) und diese die Membran nicht benetzt.

Bei der Reextraktion (Hauptwiderstand in der organischen Phase) spielt der Labyrinthfaktor dagegen eine gewisse Rolle (Abb. 5.52b), zumal die hydrophoben Poren mit organischer Phase gefüllt sind. Der Einfluß ist jedoch eher gering, zumal der in dieser Arbeit verwendete Literaturwert [*Prasad 1988*] nur 2,6 beträgt.

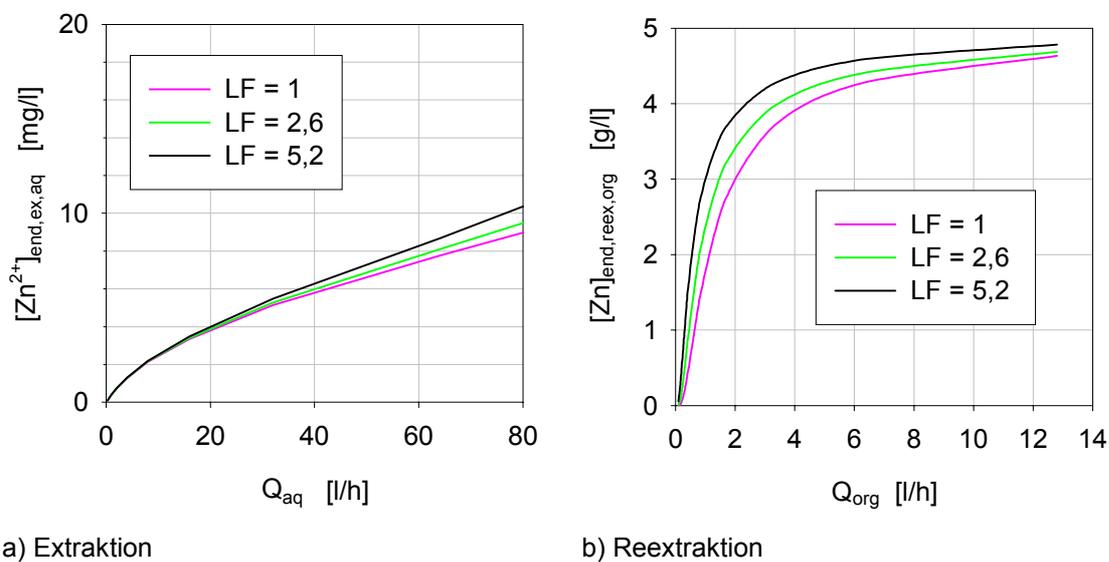
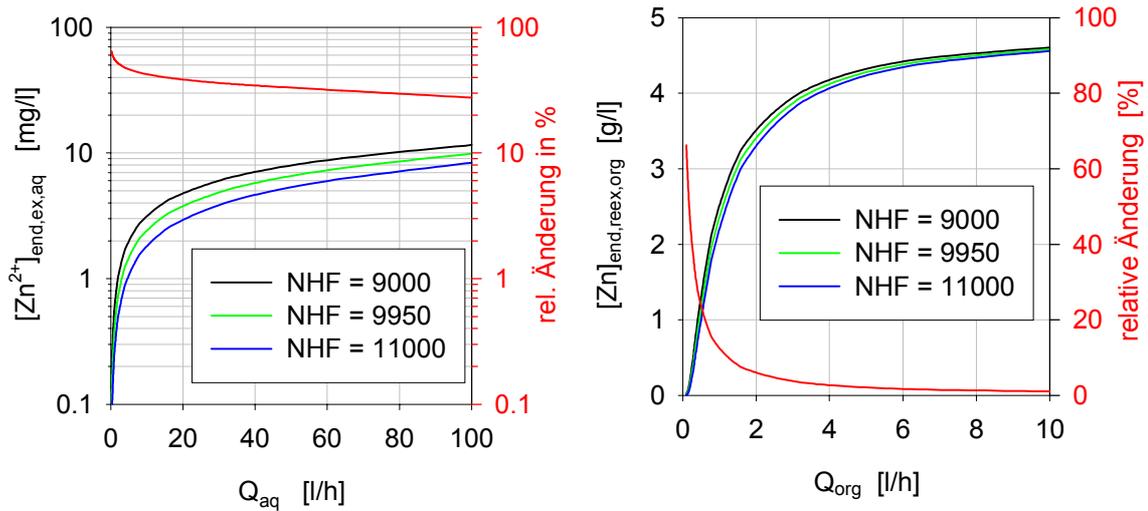


Abbildung 5.52: Sensitivität bezüglich des Labyrinthfaktors  $LF$  bei der Extraktion und Reextraktion

**Anzahl der Hohlfasern  $NHF$  und Porosität  $\varepsilon$ :** Verändert man diese Parameter (Abb. 5.53 u. 5.54), so entspricht dies einer Änderung der Stoffaustauschfläche und hat damit einen Einfluß auf die Stoffaustauschleistung. Diese Sensitivität ist vor allem zur Beurteilung von Störungen während des Betriebs - z.B. Verstopfung einzelner Hohlfasern oder Poren - von Bedeutung.



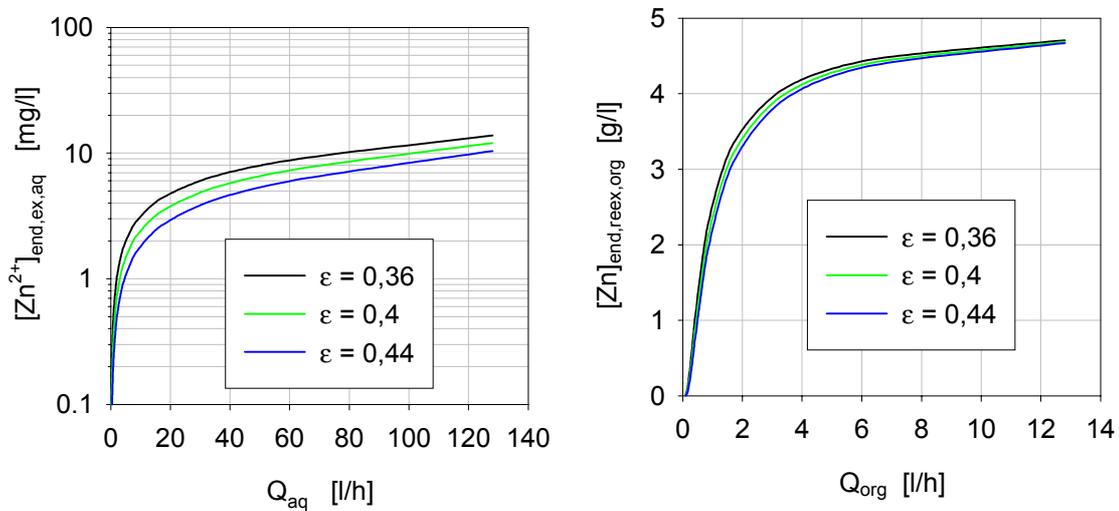
a) Extraktion

$$\text{rel. \u00c4nderung} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}^{9000} - [\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}^{11000}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}^{9000}} \cdot 100$$

b) Reextraktion

$$\text{rel. \u00c4nderung} = \frac{[\text{Zn}]_{\text{end,ree,org}}^{9000} - [\text{Zn}]_{\text{end,ree,org}}^{11000}}{[\text{Zn}]_{\text{end,ree,org}}^{9000}} \cdot 100$$

Abbildung 5.53: Sensitivit\u00e4t auf die Zahl der Hohlfasern (NHF)



a) Extraktion

b) Reextraktion

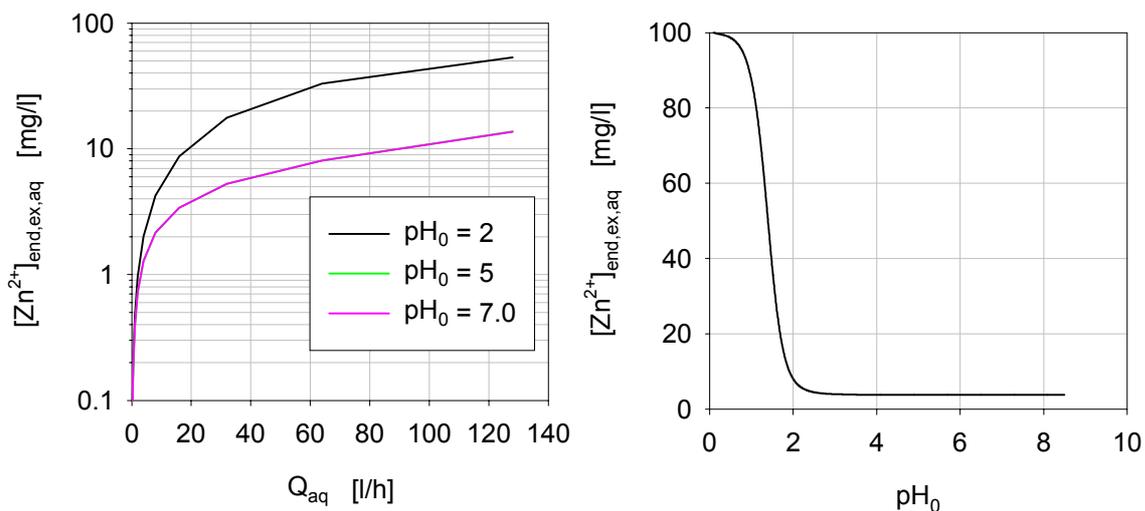
Abbildung 5.54: Einflu\u00df der Porosit\u00e4t \u03b5

### 5.8.4.3 Experimentelle Parameter

Generell k\u00f6nnen s\u00e4mtliche experimentellen Parameter (Konzentrationen und Volumenstr\u00f6me) mit Hilfe der vorhandenen Analytik (Kap. 5.8.2) und den eingesetzten Me\u00dfger\u00e4ten (Kap. 5.8.1) sehr genau (<math>\pm 3\%</math>) bestimmt werden. Die nachfolgenden

Modellrechnungen sollen deshalb in erster Linie zeigen, welche der Einflußgrößen als sensitiv anzusehen sind.

*Protonenkonzentration:* Die Protonenkonzentration ändert die Gleichgewichtslage an der Phasengrenze und damit über die Stoffstromkopplung  $|j_{H^+}| = 2 \cdot |j_{Zn^{2+}}|$  die örtlichen Stoffströme  $j$  der Phasen. Eine Zunahme der Protonenkonzentration hat zur Folge, daß der Stoffaustausch insbesondere bei hoher Zinkkonzentration völlig zum Erliegen kommen kann. Abbildung 5.55 zeigt hierzu den Einfluß der Protonenkonzentration bzw. des pH-Wertes auf die Extraktionsleistung. Verringert man bei konstantem wäßrigem Volumenstrom den Eintritts pH-Wert (Abb. 5.55b), so bleibt die Zinkaustrittskonzentration bis zu einem pH-Wert von ca. 2,5 konstant, erst bei einer weiteren Erhöhung der Protonenkonzentration wird die Gleichgewichtslage soweit zu Gunsten der wäßrigen Phase verschoben, daß die Extraktionsleistung stark abfällt.



a)  $Q_{org} = 0,84$  l/h

b)  $Q_{aq} = 20$  l/h

Abbildung 5.55: Einfluß des pH-Wertes  $pH_0$  (Eintritt) auf die Extraktion

Ähnliches gilt im Prinzip für die Reextraktion: Hier führt die Reduzierung der Protonenkonzentration bei konstantem organischem Volumenstrom (Abb. 5.56b) zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage zu Gunsten der organischen Phase. Wird eine bestimmte Säurekonzentration unterschritten, so geht die Reextraktionsleistung zurück (zunehmende Beladung der organischen Phase am Austritt des Reextraktionsmoduls).

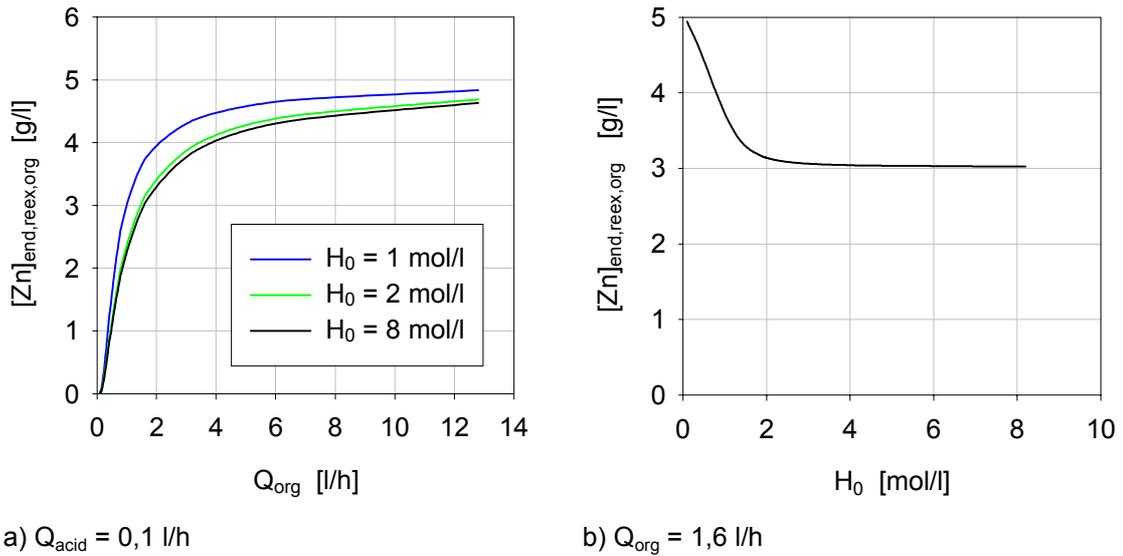


Abbildung 5.56: Einfluß der  $H^+$ -Konzentration auf die Reextraktionsleistung

Der organische Volumenstrom  $Q_{org}$  hat unter den gewählten Bedingungen (siehe Tab. 5.13) auf die Extraktion praktisch keinen Einfluß, da der Widerstand nahezu vollständig in der wäßrigen Phase liegt. Erst durch eine extreme Reduzierung des organischen Volumenstroms fällt die Extraktionsleistung bei einem Phasenverhältnis ( $PV = Q_{aq}/Q_{org}$ ) von ca. 100 ab (Abb. 5.57b).

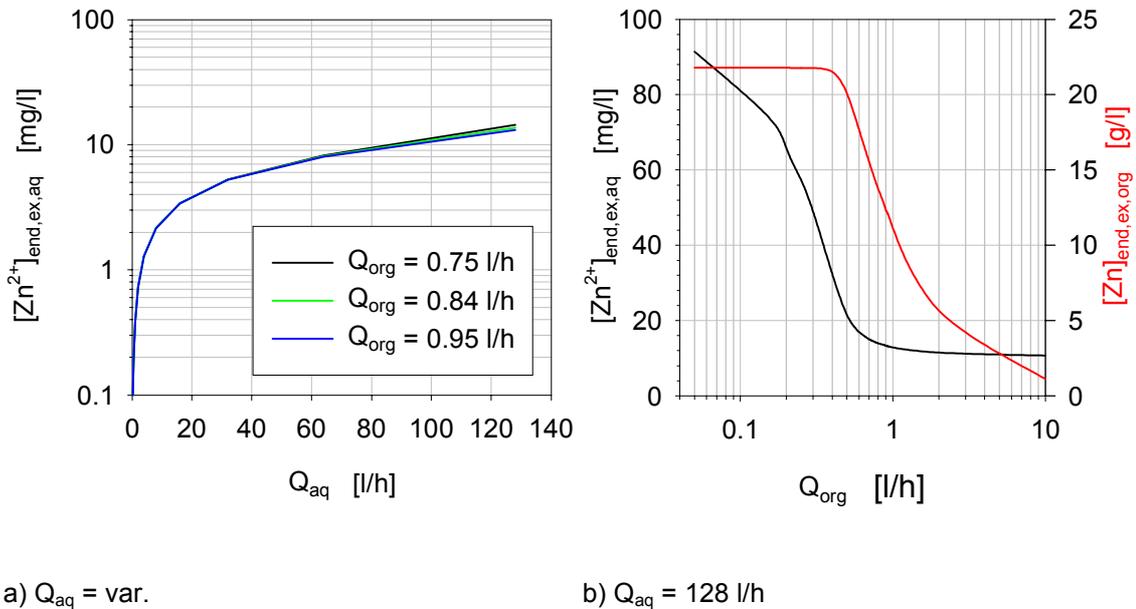
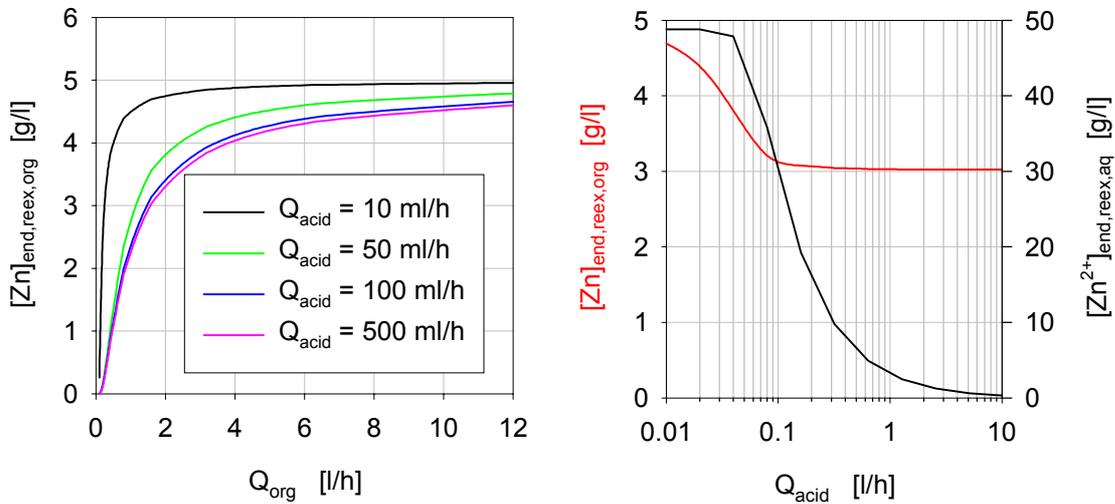


Abbildung 5.57: Sensitivität der Extraktionsleistung auf den organischen Volumenstrom  $Q_{org}$

Für den Einfluß des Särevolumenstroms (Abb. 5.58) gilt Entsprechendes wie für den organischen Volumenstrom. Für Särevolumenströme geringer als ca. 0,1 l/h fällt die Reextraktionsleistung zunehmend ab.



a)  $Q_{\text{org}} = \text{var.}$

b)  $Q_{\text{org}} = 1,6$  l/h

Abbildung 5.58: Sensitivität der Reextraktionsleistung auf den Säure-Volumenstrom  $Q_{\text{acid}}$

Zusammenfassend läßt sich zu den experimentellen Parameter sagen, daß es für den wäßrigen Eingangs pH-Wert, den organischen Volumenstrom  $Q_{\text{org}}$  und den Särevolumenstrom  $Q_{\text{acid}}$  sehr sensitive Übergangsbereiche gibt. Trotzdem wird man bei den Volumenströmen, im Sinne einer möglichst hohen Aufkonzentrierung, gerade in der Nähe dieser Bereiche arbeiten.

## 6 Stoffaustausch bei Kopplung von Extraktion und Reextraktion

Die Kopplung von extraktivem und reextraktivem Stoffaustausch führt bei flüssig/flüssig Systemen (Wasser/Solvent/Wasser) dazu, daß die aus der Abgeberphase (z.B. Wasser) abzutrennende Komponente nach der zweiten Stufe (Reextraktion) wieder in einer wäßrigen Phase vorliegt.

Bei einer chemischen Extraktion kann das Resultat bei einem spezifischen „Reaktionspartner“ (z.B. Komplexbildner) die Abtrennung einer Komponente eines in die erste Stufe eingespeisten Komponentengemisches sein.

Liegt jedoch im Abgeber vorzugsweise nur eine Komponente vor, so ist das vorrangige Ziel von Extraktion und Reextraktion eine Konzentrierung insbesondere dann, wenn die betreffende Komponente im Feed in sehr kleinen Konzentrationen vorliegt. Einem solchen Fall begegnet man besonders häufig bei schwermetallbeladenen Abwässern (Spülwässer, Prozesswässer) bei denen die für die Abgabe in den Vorfluter statthaften Konzentrationen im ppm-Bereich liegen. Für solche Aufgabenstellungen ist die Abtrennung (Abwasserreinigung) hinsichtlich Verfahrensoptimierung zwangsläufig mit der Realisierung einer hohen Konzentrierung verbunden.

Für eine Konzentrierung aber ist das Potential des HFM deswegen prädestiniert, weil durch die Festlegung der Phasengrenze in den Poren, in Abhebung zur klassischen Extraktion, beliebige Phasenverhältnisse realisierbar sind und dadurch Konzentrierung möglich ist.

Auf dieses Ziel, hinreichende Abtrennung mit Konzentrierung zu verbinden und dafür optimale Bedingungen zu finden, ist die Untersuchung der Kopplung Ex-Reex ausgerichtet. Weil dabei jedoch der vielen Einflußgrößen wegen, eine empirische Vorgehensweise nicht in Frage kommt, soll die Kopplung von Extraktion und Reextraktion einer über prädiktive Modellierung durchzuführenden Berechnung zugänglich gemacht werden.

### 6.1 Anlage

Abbildung 6.1 zeigt den Aufbau der gekoppelten kontinuierlichen Extraktions-/Reextraktionsanlage, bei der die Volumenströme und Differenzdrücke über einen mit LabView<sup>®</sup> entwickelten Regelalgorithmus eingestellt und überwacht werden. Durch die automatische Regelung kombiniert mit einer Fernüberwachung mittels PC-Fernsteuerung (NetSupportManager<sup>®</sup>) ist ein zuverlässiger Dauerbetrieb möglich.

Die Anlage ist für das Modul 1 konzipiert, könnte aber mit vertretbarem Aufwand für den Betrieb mit Modul 2 umgerüstet werden.

Zur Vermeidung von elektrostatischen Aufladungen wird der organische Kreislauf geerdet.

Optional kann für die wäßrige Phase ein „Entgasungsmodul“ zugeschaltet werden (siehe Kapitel 5.8.1).

Die „Verrohrung“ erfolgt mit FEP-Schläuchen (Bohlender) mit 6 mm Außendurchmesser bei einer Wandstärke von 2 mm.

Es werden Verschraubungen aus Edelstahl (Swagelok<sup>®</sup>), PFA (Swagelok<sup>®</sup>) und PTFE (Bohlender) eingesetzt.

Die Ventile und Kugelhähne von Witey<sup>®</sup> bestehen aus Edelstahl. Der elektrische Stellantrieb wurde von unserer Elektronikabteilung entwickelt.

Die Filter bestehen aus gesintertem Edelstahl 316 mit einer Korngröße von 15 micron und liegen damit im Bereich der vom Hersteller der Hohlfasermodule seit kurzem angegebenen Empfehlung von 10 micron.

Zur Erfassung der Volumenströme dienen Massendurchflußmesser, da sie einen sehr großen Meßbereich aufweisen und für unterschiedliche Medien nicht neu kalibriert werden müssen. Zusätzlich sind in der Anlage Rotameter vorhanden, die aus der „manuellen“ Betriebsphase stammen und nach der Automatisierung lediglich zu Kontrollzwecken dienen.

Die Umkehrung der Durchflußrichtung mittels 4-Wege Kugelhahn ist auch für die wäßrige Phase und die Säure realisiert. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist sie in Abbildung 6.1 jedoch nur für die organische Phase dargestellt.

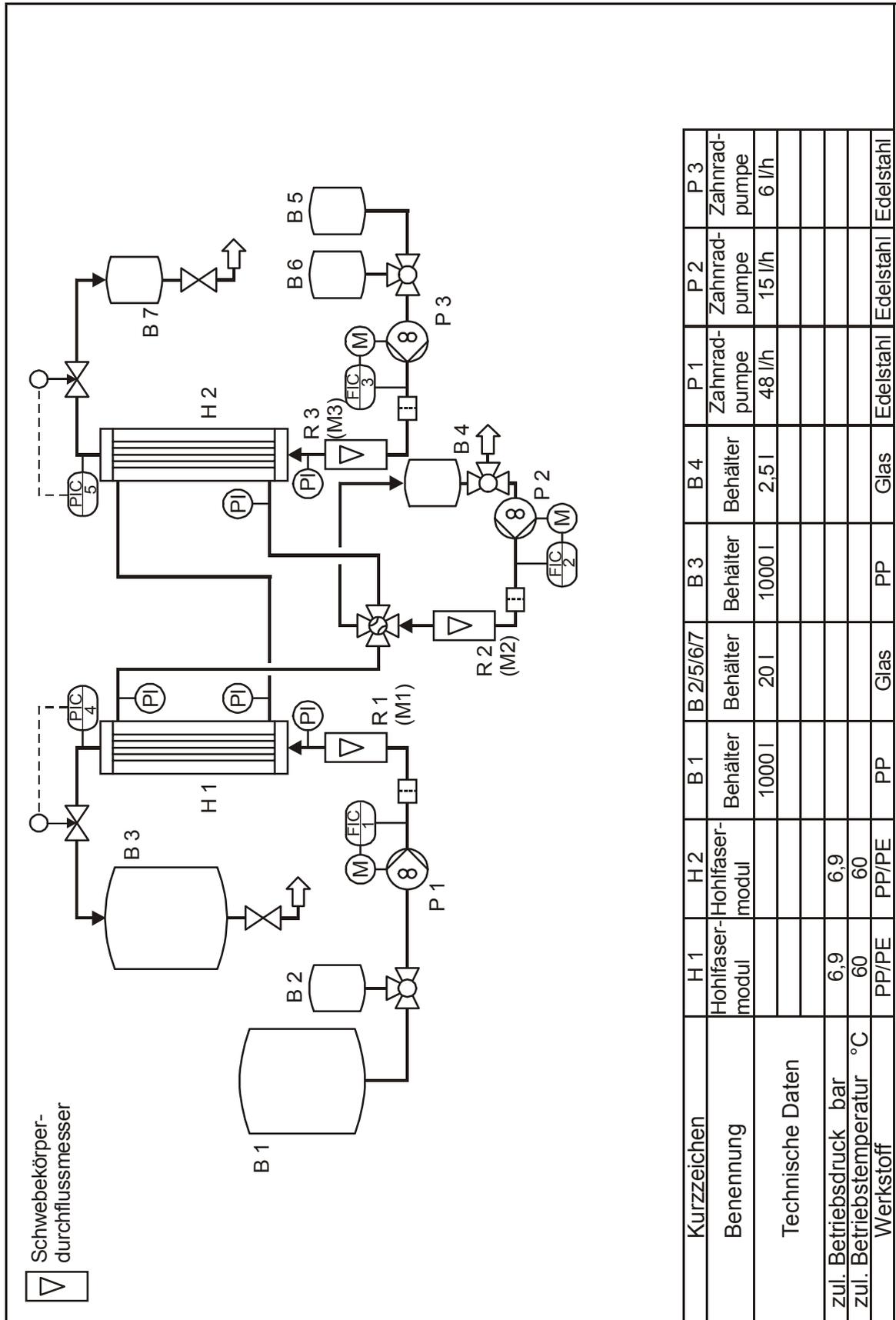


Abbildung 6.1: Aufbau der gekoppelten Ex-/Reexlaboranlage

<b>Pumpen</b>					
Position	Hersteller	Bezeichnung		Durchfluß	Material
P1	Verder	V096.07		– 48 l/h	SS314
P2	Verder	VR015.12		– 15 l/h	SS314
P3	Verder	V096.07		– 6 l/h	SS314
<b>Massendurchflußmesser</b>					
M1	Micro Motion	CMF 010		0 - 82 kg/h	Inconel 686
M2	Danfoss	MASS 2100		0 - 65 kg/h	Hastelloy-C22
M3	Danfoss	MASS 2100		0 - 65 kg/h	Hastelloy-C22
<b>Rotameter</b>					
R1	Yokogawa	RAGL 54	40-1600	– 40 l/h	PTFE
R2			6,3-250	– 6,3 l/h	PTFE
R3			0,63-33	– 0,63 l/h	PTFE
<b>Druckmeßumformer</b>					
PI	WIKA	891.13.500		0 – 4 bar	CrNi-Stahl 1.4571

Tabelle 6.1: Stückliste Großgeräte zur gekoppelten Ex/Reex Anlage

Abbildung 6.2 zeigt die erste Ausführung der gekoppelten Anlage, so wie sie auf der Achema 1997 präsentiert wurde. Im Gegensatz zur aktuellen Version wurden noch die manuell regelbaren Schwinherr Zahnradpumpen und Edelstahlrohre statt Schläuchen eingesetzt.



Abbildung 6.2: Gekoppelte Anlage (manueller Betrieb)

## 6.2 Betrieb

Die Inbetriebsetzung der gekoppelten Anlage erfolgt analog der in Kapitel 5.2.1 im Detail beschriebenen Vorgehensweise. Zunächst werden das Extraktions- und Reextraktionsmodul mit den wäßrigen (Abwasser, Säure) Phasen befüllt (Durchflußrichtung von unten nach oben). Sind die Sollwerte für Druck und Volumenstrom (siehe Kapitel 5.2.1) erreicht, so werden die beiden Module – bei der gewählten Verschaltung der Module (Abb. 6.1) zuerst das Reextraktionsmodul und anschließend das Extraktionsmodul – mit der organischen Phase befüllt (von unten). Ist die Luft aus den beiden Modulen verdrängt und der Sollwert für den organischen Volumenstrom erreicht, wird die Strömungsrichtung der organischen Phase mit einem 4-Wege Hahn umgestellt. Das „Herunterfahren“ der Anlage erfolgt analog der in Kapitel 5.2.2 dargestellten Vorgehensweise.

Die durchgeführten Stoffaustauschmessungen für den gekoppelten Prozess wurden für beide wäßrigen Phasen mit einmaligem Durchgang, entsprechend einer kontinuierlichen Betriebsweise der Anlage geführt.

## 6.3 Modellierung

Das Programm zur Modellierung des über die organische Phase gekoppelten Prozesses (Abb. 6.4) setzt sich aus den beiden Einzelprogrammen (Kap. 5.7) für Extraktion und Reextraktion zusammen. Auf Grund der Rückkopplung über die organische Phase – d.h. die organischen Eintrittskonzentrationen für Extraktion und Reextraktion ( $[Zn]_{0,ex,org}$ ,  $[(HX)_2]_{0,ex,org}$  und  $[Zn]_{0,reex,org}$ ,  $[(HX)_2]_{0,reex,org}$ ) sind nicht wie bei den Einzelprozessen fest vorgegeben, sondern entsprechen den organischen Austrittskonzentrationen des jeweils anderen Verfahrensschrittes ( $[Zn]_{0,ex,org} = [Zn]_{end,reex,org}$ ,  $[(HX)_2]_{0,ex,org} = [(HX)_2]_{end,reex,org}$  und  $[Zn]_{0,reex,org} = [Zn]_{end,ex,org}$ ,  $[(HX)_2]_{0,reex,org} = [(HX)_2]_{end,ex,org}$ ) – erfolgt die Berechnung iterativ. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen.

Für die Reextraktion müssen dazu analog zur Extraktion die Prozessparameter (vgl. Tabelle 5.11) vorgegeben werden, die Parameter für die organische Phase entsprechen dabei denen der Extraktion. Das Hohlfasermodule und die Anzahl der Bilanz-elemente können für beide Verfahrensschritte unterschiedlich sein. Als Zeitschritt  $\Delta t$  wird der kleinere der beiden Werte für Extraktion und Reextraktion verwendet (siehe Gleichungen 5.60 u. 5.61).

Mit diesen Daten werden wie in Kapitel 5.7.3 beschrieben zunächst für die Extraktion und die Reextraktion die sich nach dem ersten Zeitschritt  $\Delta t$  einstellenden instationären Konzentrationsprofile berechnet.

Für den zweiten Zeitschritt (bzw. Iterationsschritt) werden die Eintrittskonzentrationen für den jeweiligen Verfahrensschritt gemäß der Kopplung ( $[Zn]_{0,ex,org} = [Zn]_{end,ree,org}$ ,  $[(HX)_2]_{0,ex,org} = [(HX)_2]_{end,ree,org}$  und  $[Zn]_{0,ree,org} = [Zn]_{end,ex,org}$ ,  $[(HX)_2]_{0,ree,org} = [(HX)_2]_{end,ex,org}$ ) neu festgelegt.

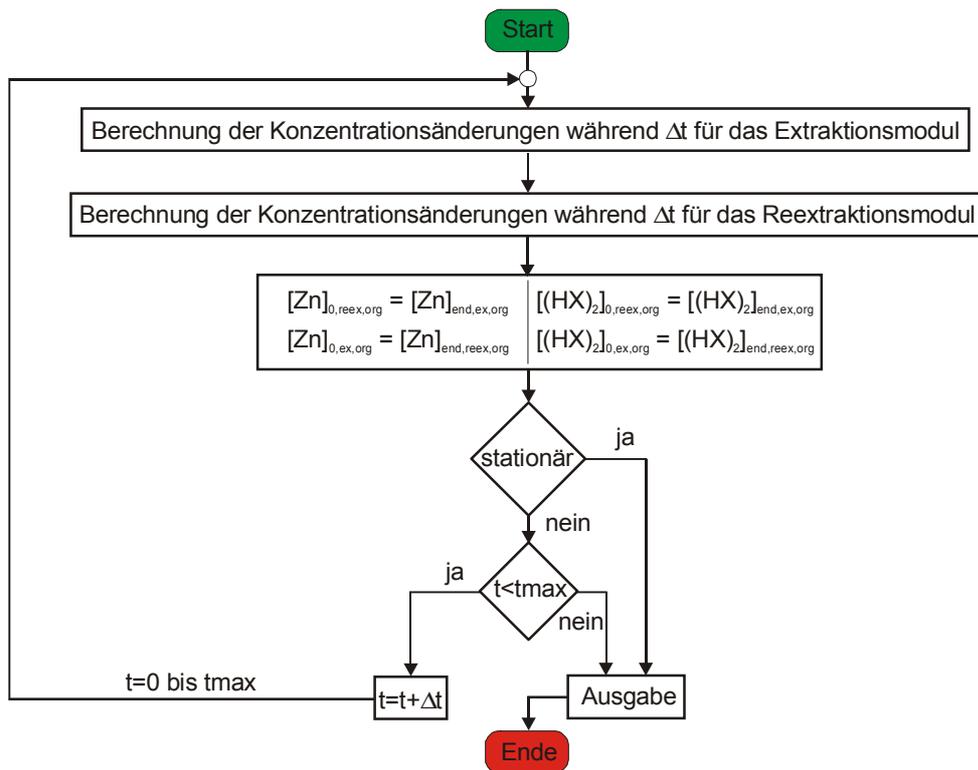


Abbildung 6.3: Flußdiagramm zur Modellierung des gekoppelten Prozesses

Dieser Vorgang wird bis zum Erreichen eines stationären Zustandes wiederholt (Abb. 6.3). Kriterien für die Stationarität sind die Massenbilanz

$$F_{rel} = \frac{|Q_{aq} \cdot ([Zn^{2+}]_{0,ex,aq} - [Zn^{2+}]_{end,ex,aq}) - Q_{acid} \cdot ([Zn^{2+}]_{end,ree,aq} - [Zn^{2+}]_{0,ree,aq})|}{[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} \cdot Q_{aq} + [Zn^{2+}]_{0,ree,aq} \cdot Q_{acid}} \quad (6.1)$$

(mit  $F_{rel} < 1 \cdot 10^{-4}$ ) und die Konzentrationsänderung für ein beliebiges Bilanzelement am Austritt der wässrigen Phase (Reextraktion):

$$\text{Diff}_{\text{Zn,rel}} = \frac{|[\text{Zn}^{2+}](t) - [\text{Zn}^{2+}](t - \Delta t)|}{[\text{Zn}^{2+}](t)} \quad (6.2)$$

(mit  $\text{Diff}_{\text{Zn,rel}} < 1 \cdot 10^{-4}$ ).

#### 6.4 Vergleich Modell / Experiment

Im Folgenden wird die Übereinstimmung von Modell und Experiment für den gekoppelten Prozess überprüft. Hauptunterschied zu den Einzelversuchen ist dabei die Vorbeladung der organischen Phase am Eintritt der Extraktion als Folge einer nicht vollständigen Regenerierung der organischen Phase im Reextraktionsschritt. Hierbei wird insbesondere der Einfluß des Volumenstroms der organischen Phase und der Säure untersucht und diskutiert.

Abbildung 6.4 zeigt das grundsätzliche Verfahrensschema des über die im Kreislauf geführte organische Phase gekoppelten Prozesses. Im Hohlfasermodul I wird das Schwermetall aus dem Abwasser in die organische Phase  $[\text{Zn}]_{\text{end,ex,org}}$  extrahiert.

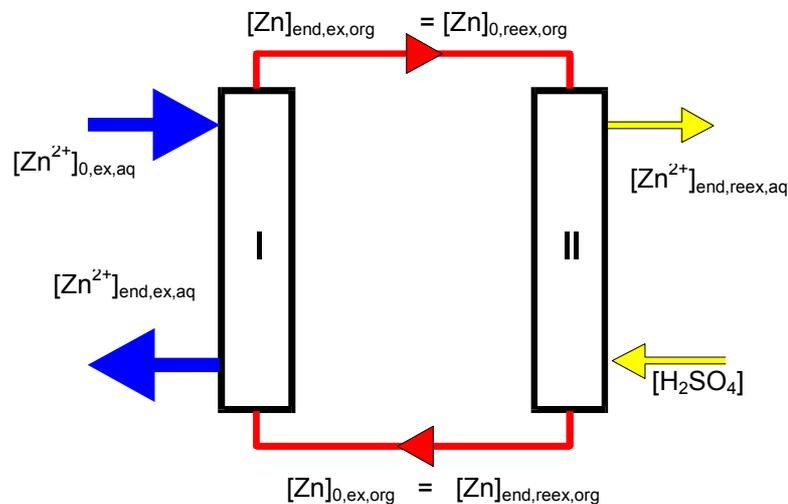


Abbildung 6.4: Verfahrensschema der kontinuierlichen Extraktions - Reextraktionsanlage

Die mit Schwermetall beladene organische Phase wird anschließend im Modul II durch Kontaktierung mit Schwefelsäure regeneriert, wobei das Schwermetall in die Säure übergeht. Die Regenerierung kann dabei mehr oder weniger vollständig erfolgen, so daß die „Organik“ nach dem Reextraktionsschritt meist noch mit Zink  $[\text{Zn}]_{\text{end,reeex,org}}$  beladen ist.

Bei der Kopplung von Extraktion und Reextraktion sind zwei Zielgrößen von entscheidender Bedeutung:

- die Metallaustrittskonzentration des behandelten Abwassers  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  (z.B. vorgegeben durch den gesetzlichen Grenzwert) und
- die Metallaustrittskonzentration der Säure  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,reex,aq}}$ , die über den Bezug auf die Metalleintrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}}$  das Maß der Konzentrierung definiert.

Geht man für eine vorgegebene Modulgeometrie (Modul 1) davon aus, daß die Metalleintrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}}$  und der Volumenstrom des Abwassers  $Q_{\text{aq}}$  feste Eingangsgrößen sind, so werden die beiden Zielgrößen  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  und  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,reex,aq}}$  durch den

- Volumenstrom  $Q_{\text{acid}}$  der Säure, den
- Volumenstrom  $Q_{\text{org}}$  der organischen Phase, durch die
- Säurekonzentration  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  und die
- Konzentration des Komplexbildners [DEPA]

beeinflußt.

Als charakteristisches Beispiel für den Vergleich von Modellrechnung und Experiment stellt Abb. 6.5 den Einfluß des organischen Volumenstroms  $Q_{\text{org}}$  bei konstanten Volumenströmen ( $Q_{\text{aq}}$ ,  $Q_{\text{acid}}$ ) und Eingangskonzentrationen ( $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ ), sowie einer konstanten Komplexbildnerkonzentration ([DEPA]) dar.

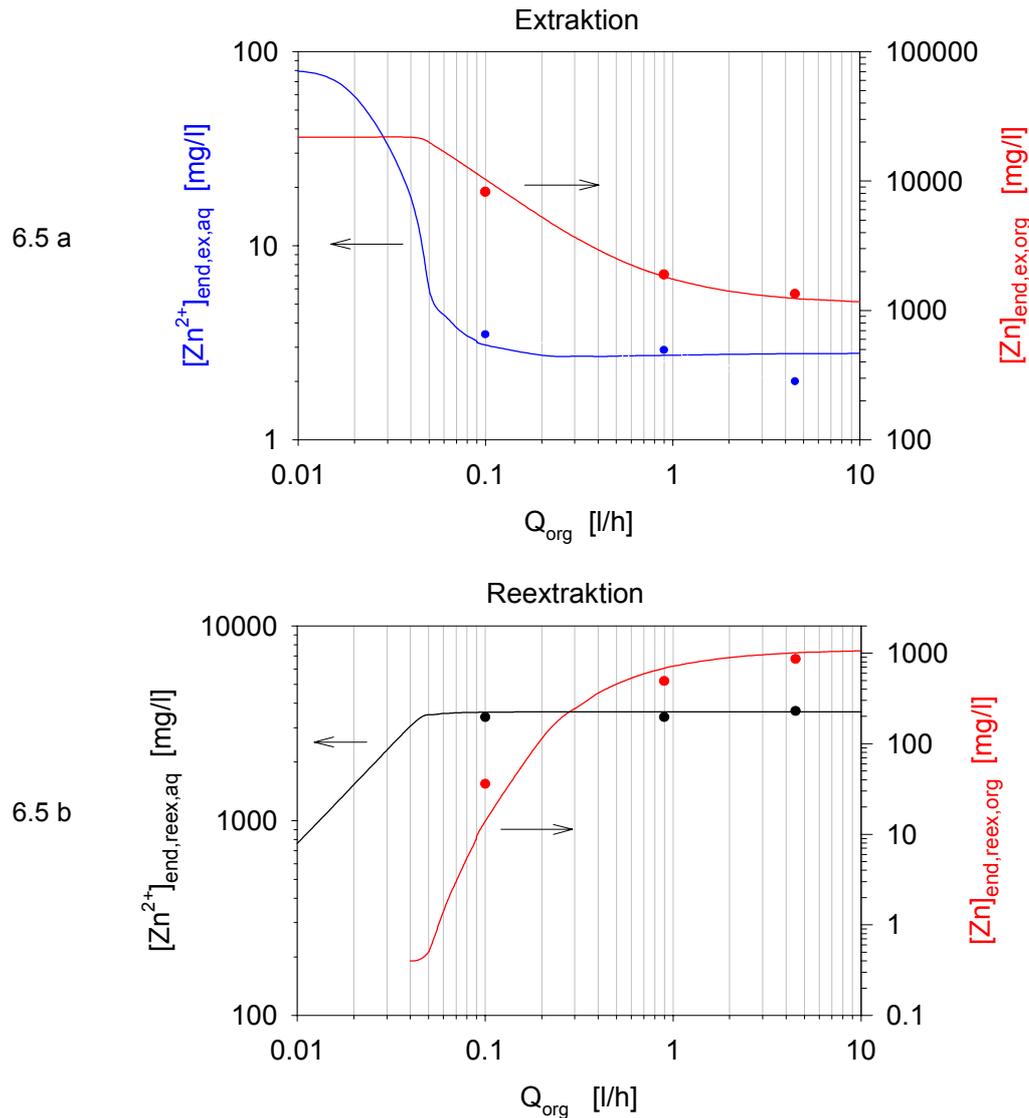


Abbildung 6.5: Austrittskonzentrationen der Extraktions- und der Reextraktionsstufe bei Variation des organischen Volumenstroms für stationären Betrieb (Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $[H_2SO_4]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{aq} = 10,6 \text{ l/h}$ ,  $Q_{acid} = 285 \text{ ml/h}$ , organische Phase in HF)

Für die Extraktion zeigt sich, daß die Zinkaustrittskonzentration  $[Zn^{2+}]_{end,ex,aq}$  in einem weiten Bereich ( $0,1 \text{ l/h} < Q_{org} < 10 \text{ l/h}$ ) nahezu konstant ist. Unterhalb eines Volumenstroms  $Q_{org}$  von  $0,1 \text{ l/h}$  wird die organische Phase durch die effektiv abnehmende Aufnahmekapazität zum limitierenden Faktor. Als Folge steigt die wäßrige Austrittskonzentration  $[Zn^{2+}]_{end,ex,aq}$  auf der Extraktionsseite an.

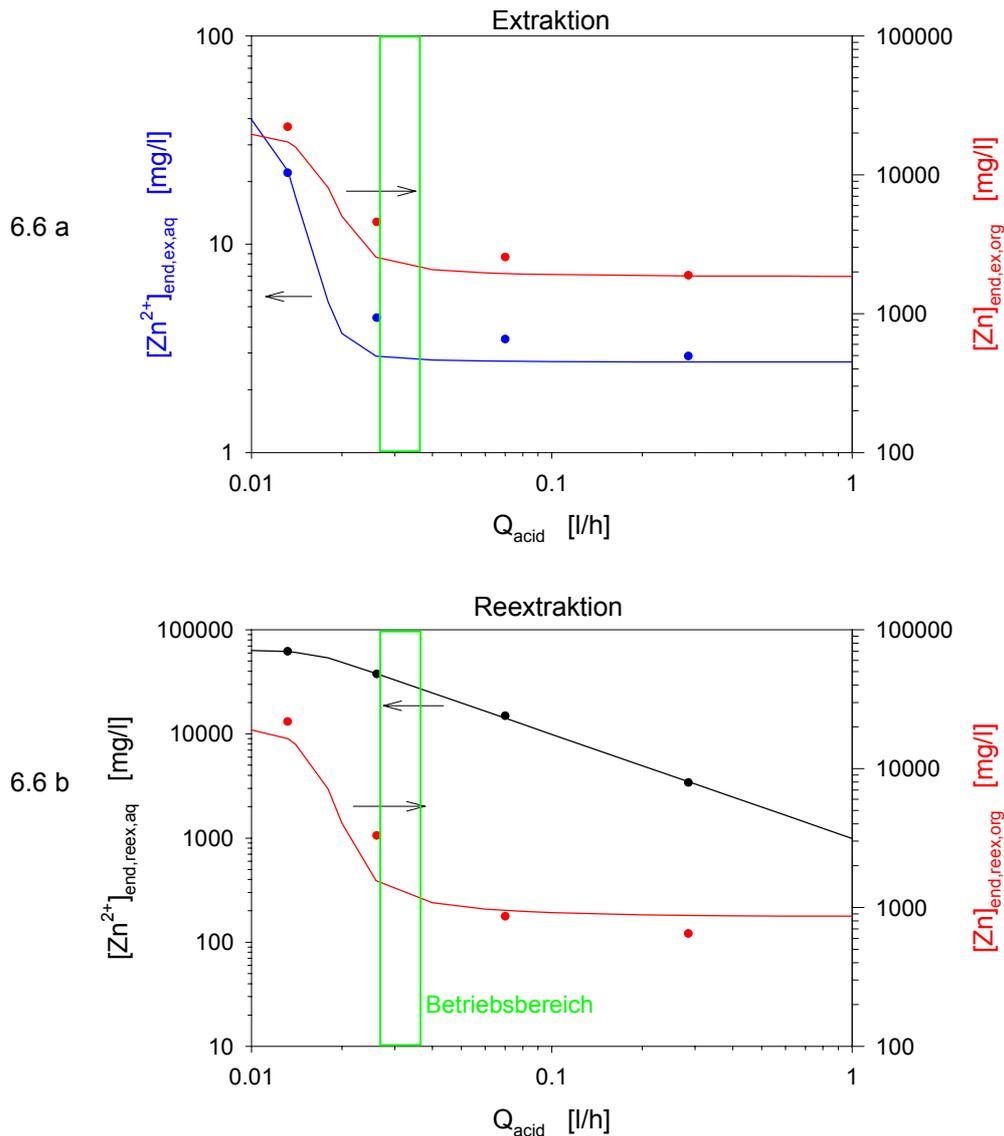


Abbildung 6.6: Austrittskonzentrationen der Extraktions- und der Reextraktionsstufe bei Variation des Säurevolumenstroms für stationären Betrieb, Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100$  mg/l,  $[H_2SO_4]_0 = 1$  mol/l,  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l,  $Q_{aq} = 10$  l/h,  $Q_{org} = 1$  l/h, organische Phase in HF

Variiert man den Säurevolumenstrom (Abb. 6.6 alle anderen Parameter = const.) so ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie unter Variation von  $Q_{org}$ . Die Extraktion wird bei einem Volumenstrom  $Q_{acid}$  kleiner 0,03 l/h schlechter (Abb. 6.6a), da der Stoffstrom an freiem Komplexbildner ( $Q_{org} \cdot [(HX)_2]$ ) durch die nicht mehr vollständig reextrahierte org. Phase (Vorbeladung  $[Zn]_{end,ree,ex,org}$ ) stark abnimmt.

Betrachtet man die Reextraktion (Abb. 6.6b), so führt eine Verringerung von  $Q_{acid}$  zu einem Anstieg von  $[Zn^{2+}]_{end,ree,ex,org}$  und damit zu einer höheren Konzentrierung. Der optimale Betriebsbereich befindet sich somit kurz vor dem Abfall der Extraktionsleistung

bei einem Säurevolumenstrom  $Q_{\text{acid}}$  von ca. 0,03 l/h. Für den vorliegenden Beispielfall kann so eine Aufkonzentrierung um den Faktor 400 erreicht werden und zwar ohne Optimierung der Säure- und Komplexbildnerkonzentration und trotz des kleinen Moduls 1 (15 cm Höhe, 5 cm Durchmesser).

Beim Vergleich zwischen Modell und Experiment zeigt sich, daß die Übereinstimmung hinreichend gut ist, um Optimierungen und Übertragungen auf andere Modulabmessungen und Modulschaltungen auf dem Weg der Modellrechnung durchzuführen.

## 7 Prozessauslegung und Optimierung

Die Anwendung und Systematisierung der Ex/Reex - Modellierung ist ausgerichtet auf beispielhafte Fälle verschiedener technischer Fragestellungen, zielgerichtet auf Abwasserreinigung und Schwermetallkonzentrierung am Beispiel des Systems Zink/DEPA.

Allgemeine Vorgaben:

$Q_{\text{aq}}$ : Volumenstrom des zu behandelnden Abwassers

$[\text{Me}^{2+}]$ : Schwermetallbeladung des Abwassers

$[\text{H}^+]$ : Protonenkonzentration des Abwassers

$[\text{DEPA}]$ : Komplexbildnerkonzentration der organischen Phase; im Sinne des angestrebten Konzentrierungsverfahrens möglichst hohe Konzentration

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ : generell hohe Konzentration (ca. 1 molar, siehe Anhang) der Strippsäure, eventuell abhängig von der Weiterverarbeitung des sauren Metallextraktes

Variable:

$Q_{\text{org}}$ : Volumenstrom der organischen „Trägerphase“

$Q_{\text{acid}}$ : Volumenstrom der Stripplösung ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Typische Bedingungen bzw. Zielgrößen:

- Festgelegte Zinkkonzentration der aus der Extraktionsstufe austretenden Wasserphase (z.B. gesetzlicher Grenzwert)
- Festgelegte Zinkkonzentration im sauren Eluat der Reextraktion oder maximale Konzentrierung  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end, reex, aq}}/[\text{Zn}^{2+}]_{0, \text{ex, aq}}$

Beispielhaft relevante Lösungswege:

### Fall 1: Extraktion/Reextraktion je ein Modul

- Unterschiedliche Modulabmessungen, jeweils gleicher Größe für Extraktion und Reextraktion

Für eine solche Vorgehensweise sind die zur Zeit angebotenen Module 1, 2, 3 und 4 (Tab. 5.2) zu berücksichtigen. Die erforderliche Modulgröße ist primär bestimmt durch den Volumenstrom  $Q_{\text{aq}}$  und die Metalleintrittsbeladung  $[\text{Zn}^{2+}]_{0, \text{ex, aq}}$  der Abwasserphase. Einzubeziehen sind die Forderungen hinsichtlich der Metallabreicherung in der Extraktion.

tion, sowie hinsichtlich der Konzentrierung in der sauren Stripplösung. Durch die nachgewiesenermaßen für verschiedene Modulgrößen gültige Korrelation (Kapitel 5.6) ist die Berechnung und Optimierung, wie in den Kapiteln 5 und 6 gezeigt möglich.

**Fall 2: Einsatz mehrerer Module unterschiedlicher Schaltung**

Der Einsatz mehrerer Module in Extraktions- und Reextraktionsstufe ist insbesondere bei sehr hohen Abwasserströmen erforderlich, wobei verschiedene Möglichkeiten der Modulschaltung in Betracht zu ziehen sind.

Die Modellrechnungen, die auf die Ermittlung optimaler Bedingungen zielen, werden stets in Entsprechung zu den jeweiligen technischen Beispielfällen (siehe Vorgaben und Forderungen) vorgenommen.

Festzuhalten ist, daß die Anzahl der Einflußgrößen (Kapitel 5.7.1) mit der Anzahl der gekoppelten Module weiter ansteigt, so daß die Möglichkeit der Berechnung und Optimierung über die Anwendung einer Modellierung unverzichtbar ist.

Die modulare, sehr kompakte Technik der Hohlfasermodule erlaubt eine Vielzahl von Schaltungsmöglichkeiten (Abb. 7.1).

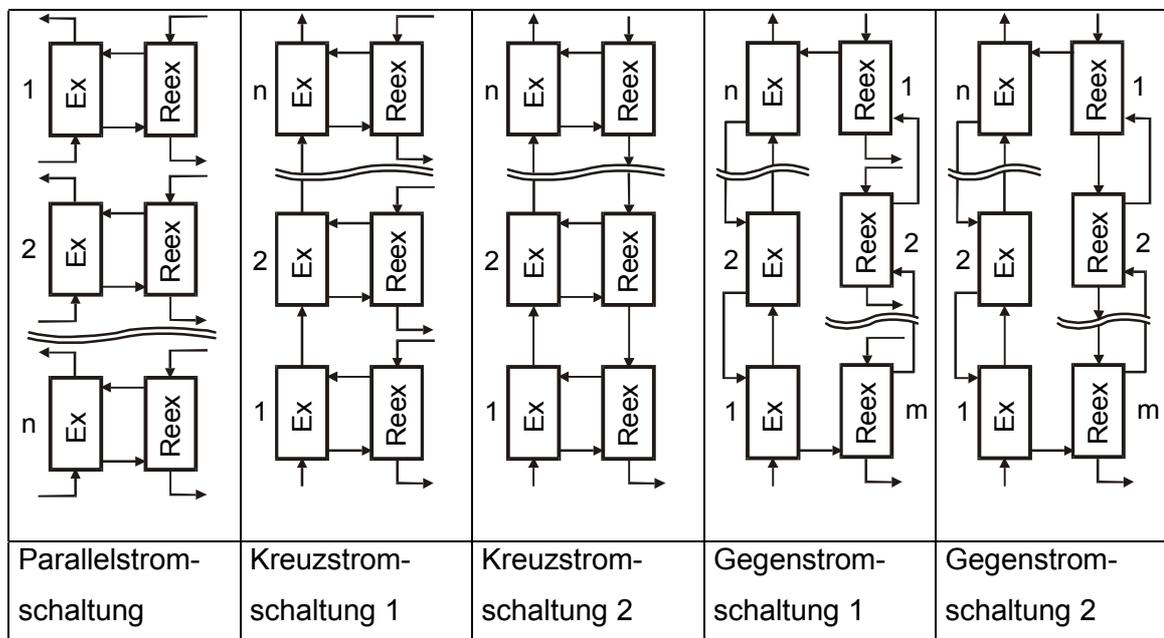


Abbildung 7.1: Schaltungsmöglichkeiten für die gekoppelte Extraktion/Reextraktion

Für die Parallelstromschaltung und die Kreuzstromschaltungen können auch mehrere Reextraktionsmodule pro Extraktionsmodul oder mehrere Extraktionsmodule pro Reextraktionsmodul eingesetzt werden (Abb. 7.2).



Abbildung 7.2: Schaltungsvarianten für die Parallel- und Kreuzstromschaltung

Die Parallelstromschaltung stellt unter auslegungstechnischen und regelungstechnischen Gesichtspunkten die einfachste Variante dar, da die einzelnen „Modulpaare“ voneinander unabhängig sind. Die Parallelschaltung wird vorzugsweise in Frage kommen bei sehr hohen Abwasserströmen, für deren Behandlung auch die Anwendung der großen Einzelmodule (Modul 4, Tab. 5.2) nicht ausreicht.

Für die Kreuzstromschaltung 1 und 2, sowie die Gegenstromschaltungen 1 und 2 werden in dieser Reihenfolge sowohl der Berechnungsaufwand als auch der Regelungsaufwand immer komplexer, da die Anzahl der Rückkopplungen steigt.

### Beispiel zu Fall 1:

Im folgenden Beispielfall wird die Leistungsfähigkeit einer Hohlfasermoduleanlage untersucht, die aus je einem Modul 1 für die Extraktion und die Reextraktion aufgebaut ist. Dabei soll für unterschiedliche wässrige Volumenströme  $Q_{aq}$  untersucht werden, wie groß sich die maximal mögliche Konzentrierung (bzw. Zinkaustrittskonzentration im Extrakt der Reextraktionsstufe  $[Zn^{2+}]_{end, reex, aq}$ ) bei gleichzeitiger Abreicherung des „Abwassers“ von 100 mg/l Zink auf den gesetzlichen Grenzwert von 2 mg/l darstellt.

Die Komplexbildnerkonzentration ( $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ) wird von vornherein hoch gewählt, weil dadurch die Stoffaufnahmekapazität groß und der organische Volumenstrom niedrig zu halten ist, wodurch die maximale Konzentrierung begünstigt wird. Die Protonenkonzentration des Abwassers ( $pH_0 = 5,7$ ) und der Strippsäure ( $[H^+]_{0, reex} = 2 \text{ mol/l}$ ) werden konstant gehalten. Die organische Phase wird in beiden Modulen beispielhaft in den Hohlfasern geführt.

Die Vorgehensweise der Rechnung geschieht derart, daß zunächst ein bestimmter wässriger Volumenstrom und ein relativ hoher Säurevolumenstrom ( $Q_{acid} = Q_{aq}/100$ )

vorgegeben werden. Für diese Bedingungen wird der organische Volumenstrom  $Q_{\text{org}}$  solange variiert bis der Grenzwert im „Abwasser“ von 2 mg/l erreicht ist. Kann der Grenzwert auch durch eine Steigerung von  $Q_{\text{acid}}$  nicht erreicht werden, so muß der wäßrige Volumenstrom reduziert werden. Wird der Grenzwert erreicht, so reduziert man den Säurevolumenstrom  $Q_{\text{acid}}$  und prüft anschließend erneut unter Variation von  $Q_{\text{org}}$ , ob die Grenzwertbedingung einzuhalten ist. Dieser Vorgang wird solange wiederholt bis sich  $Q_{\text{acid}}$  nicht mehr weiter reduzieren läßt. Auf diese Weise erhält man die maximale Aufkonzentrierung, die für einen bestimmten wäßrigen Volumenstrom realisiert werden kann, bei gleichzeitiger Einhaltung der Grenzwertbedingung.

Abbildung 7.3 zeigt das Flußdiagramm zu dieser Vorgehensweise. Je feiner man die Volumenströme der „Organik“ und der Säure variiert, um so genauer läßt sich das Optimum bestimmen.

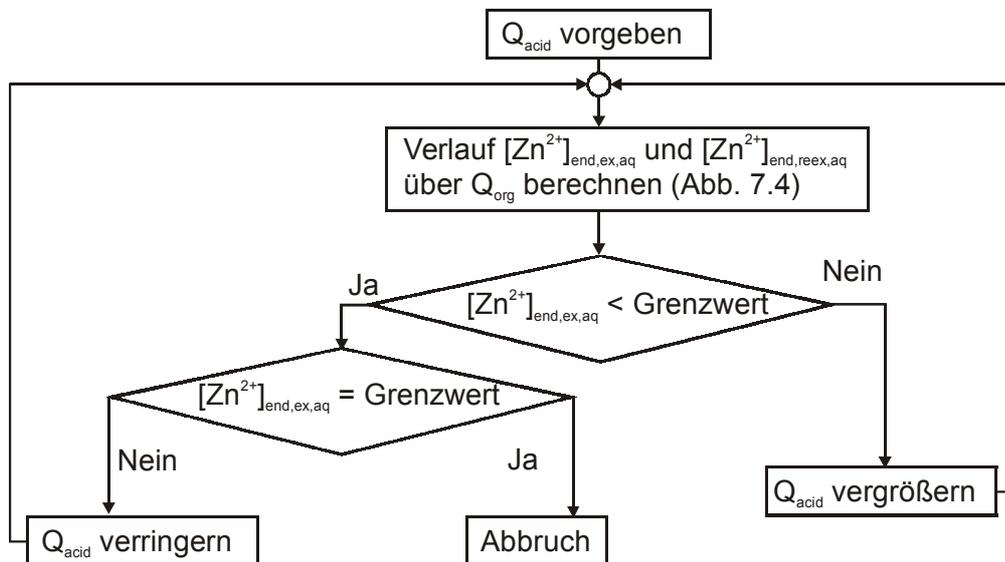


Abbildung 7.3: Flußdiagramm zur Optimierung eines „Einzelmodulpaares“  
 (Grenzwert = Sollwert  $\pm$  5%)

Bei der Berechnung der Austrittskonzentrationen  $[Zn^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  und  $[Zn^{2+}]_{\text{end,ree,aq}}$  in Abhängigkeit von  $Q_{\text{org}}$  wird der organische Volumenstrom nur in einem bestimmten Intervall variiert, das durch eine erste Berechnung bei hohem Säurevolumenstrom festgelegt wird. Prinzipiell muß der organische Volumenstrom nur solange variiert werden, bis der Grenzwert unterschritten ist. Um zusätzliche Informationen zum Prozessverhalten zu gewinnen wurde  $Q_{\text{org}}$  für den Beispielfall jedoch in einem weiteren Bereich variiert.

In Abbildung 7.4 ist beispielhaft die Optimierung für das Modul 1, bei einem konstanten wässrigen Volumenstrom  $Q_{aq}$  von 6 l/h und bei konstanter Säure- und Komplexbildnerkonzentration durchgeführt.

Die wässrige Zinkaustrittskonzentration  $[Zn^{2+}]_{end,ex,aq}$  bildet dabei in Abhängigkeit von  $Q_{org}$  ein Minimum aus, das mit abnehmendem Volumenstrom der Stripplösung  $Q_{acid}$  schärfer wird und damit einen höheren regelungstechnischen Aufwand erfordert (Abb. 7.4a). Ein solcher ist jedoch angemessen, weil gemäß Abbildung 7.4b die Konzentrierung hoch empfindlich und erwünscht mit abnehmendem  $Q_{acid}$  ansteigt. Der Konzentrierungsfaktor ( $[Zn^{2+}]_{end,ree,aq}/[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 490$  für  $Q_{acid} = 12$  ml/h) ist dabei im Vergleich zum konventionellen Festionenaustauscher (max. Konzentrierungsfaktor = 50 - 100) wesentlich höher.

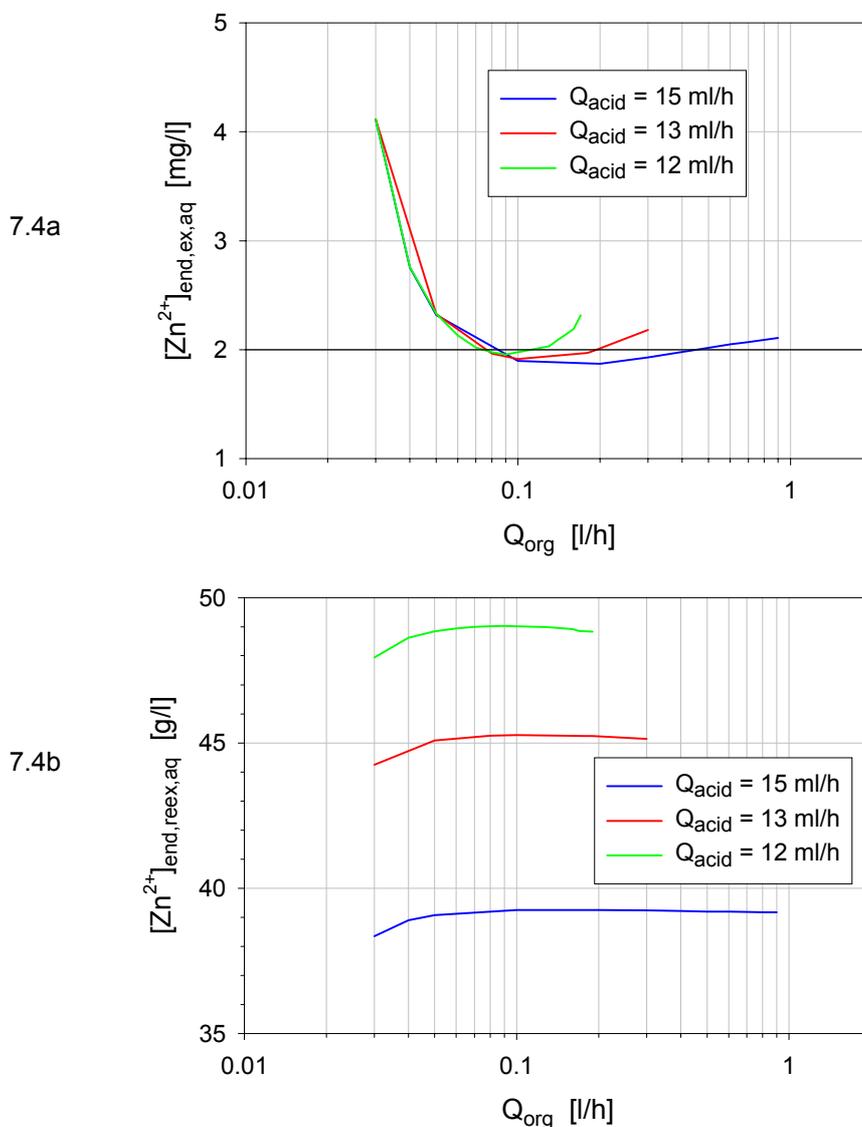


Abbildung 7.4: Optimierung für  $Q_{aq} = 6$  l/h,  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100$  mg/l,  $[H_2SO_4]_0 = 1$  mol/l, Modul 1, organische Phase in HF

Verringert man unter ansonsten gleichen Bedingungen den wässrigen Volumenstrom  $Q_{aq}$  (Abb. 7.5), so erhöht sich auch dadurch die maximal mögliche Aufkonzentrierung. Der Wert für die thermodynamisch maximal mögliche Zinkkonzentration  $[Zn^{2+}]_{end, reex, aq}$  liegt für die gewählten Säure- und Komplexbildnerkonzentrationen bei 65 g/l (siehe Abb. 12.21).

Für wässrige Volumenströme  $Q_{aq}$  größer als ca. 6,5 l/h kann der Grenzwert ( $[Zn^{2+}]_{end, ex, aq, limit} = 2 \text{ mg/l}$ ) nicht mehr eingehalten werden. Unter den vorgegebenen Bedingungen können also maximal 6,5 l/h Abwasser aufgearbeitet werden. Die erzielbare Konzentration im Extrakt der Reextraktion  $[Zn^{2+}]_{end, reex, aq}$  beträgt in diesem Fall ca. 44 g/l (Konzentrationsfaktor = 440, Abb. 7.5).

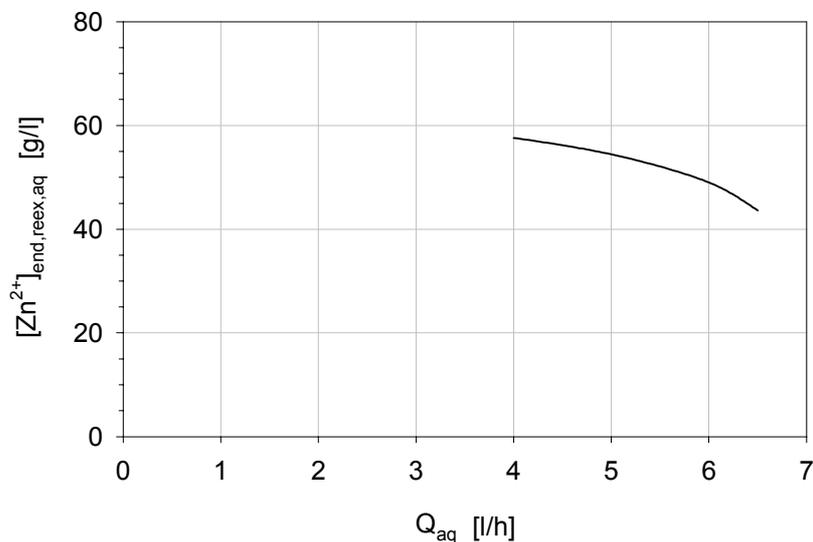


Abbildung 7.5: Maximale Zinkaustrittskonzentration im Extrakt der Reextraktion in Abhängigkeit vom wässrigen Volumenstrom  $Q_{aq}$ ,  $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $[Zn^{2+}]_{0, ex, aq} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $[H_2SO_4]_0 = 1 \text{ mol/l}$ , Modul 1, organische Phase in HF, Optimierung für jeden wässrigen Volumenstrom gemäß Abb. 7.4

### Beispiel zu Fall 2:

Im folgenden Beispiel soll eine Hohlfasermoduleanlage konzipiert werden, die einen zinkhaltigen Abwasserstrom ( $[Zn^{2+}]_{0, ex, aq} = 200 \text{ mg/l}$ ,  $pH_0 = 4$ ) von  $7 \text{ m}^3/\text{h}$  auf den gesetzlichen Grenzwert von  $2 \text{ mg/l}$  abreichern kann. Die wässrige Zinkkonzentration am Austritt der Reextraktion  $[Zn^{2+}]_{end, reex, aq}$  soll dabei ca.  $90 \text{ g/l}$  betragen.

Beispielhaft soll die Parallelschaltung und die Kreuzstromschaltung 1 (siehe Abb. 7.1) verglichen werden.

Auf Grund des hohen zu verarbeitenden Volumenstroms ( $7 \text{ m}^3/\text{h}$ ) wird das größte verfügbare Modul (Modul 4) eingesetzt und zwar sowohl für die Extraktion als auch für die Reextraktion.

Die gewählte Komplexbildnerkonzentration  $[(\text{DEPA})_2]$  beträgt  $0,5 \text{ mol/l}$  (entspricht ca. 33 Vol%). Die organische Phase wird beispielhaft in den Hohlfasern geführt.

Gemäß Abbildung 12.21 wird zum Erreichen einer wässrigen Zinkaustrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end, reex, aq}}$  von  $90 \text{ g/l}$  (Reextraktion) eine minimale Protonenkonzentration von  $3 \text{ mol/l}$  benötigt. Um eine gewisse „Reserve“ zu haben, erfolgt die Auslegung mit einer Protonenkonzentration von  $4 \text{ mol/l}$ .

Als erster Schritt wird die benötigte Modulzahl für die Parallelstromschaltung (Abb. 7.1) ermittelt. Dazu berechnet man zunächst für die oben genannten Bedingungen den maximalen wässrigen Volumenstrom  $Q_{\text{aq}}$ , den man mit der einfachsten „Konfiguration“ (1 Modul jeweils für Extraktion und Reextraktion, Abb. 7.6) aufarbeiten kann.

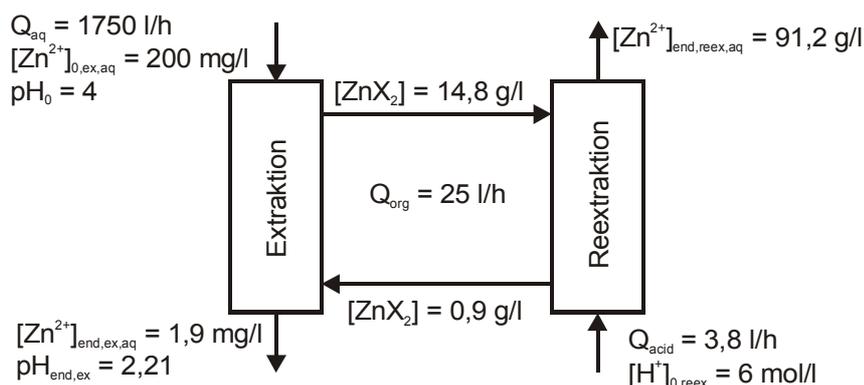


Abbildung 7.6: Ein „Modulpaar“ der Parallelstromschaltung (Abb. 7.1); Modul 4,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol/l}$

Die Vorgehensweise ist dabei der im Beispielfall 1 ähnlich. Können unter Variation von  $Q_{\text{org}}$  und  $Q_{\text{acid}}$  der Grenzwert ( $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end, ex, aq}} = 2 \text{ mg/l}$ ) und die Reextraktkonzentration ( $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end, reex, aq}} = 90 \text{ g/l}$ ) nicht erreicht werden, so muß der wässrige Volumenstrom  $Q_{\text{aq}}$  reduziert werden, können beide Werte eingehalten werden, so wird  $Q_{\text{aq}}$  erhöht.

Für die gewählten Bedingungen und Forderungen ergibt sich damit ein maximaler wässriger Volumenstrom von  $1,75 \text{ m}^3/\text{h}$  (Abb. 7.6). Um den geforderten Volumenstrom von  $7 \text{ m}^3/\text{h}$  aufarbeiten zu können müssen 4 „Modul-Paare“ parallel geschaltet werden.

Bei der Berechnung der Kreuzstromschaltung wird folgendermaßen vorgegangen.

Unter Vorgabe von  $Q_{\text{aq}}$  ( $7 \text{ m}^3/\text{h}$ ) werden für das erste „Modulpaar“ die Volumenströme der Säure und der organischen Phase solange variiert, bis die geforderte Zinkaustritts-

konzentration  $[Zn^{2+}]_{end,reeex,aq}$  einen Wert von 90 g/l erreicht hat. Gleichzeitig erhält man die Zinkkonzentration ( $[Zn^{2+}]_{end,ex,aq} = 41 \text{ mg/l}$ ) und den pH-Wert ( $pH_{end,ex} = 2,3$  bzw. die Protonenkonzentration) des Raffinates der Extraktionsstufe (siehe Abb. 7.7). Anschließend wird derselbe Vorgang für das zweite „Modulpaar“ durchgeführt. Als wäßrige Eintrittskonzentrationen für die Extraktion werden hier die Austrittskonzentrationen des ersten „Modulpaares“ (Extraktion) verwendet. Es müssen so viele „Modulpaare“ verwendet werden bis die vorgegebene Austrittskonzentration von 2 mg/l erreicht ist. Abbildung 7.7 zeigt, daß im Vergleich zur Parallelstromschaltung (8 Module) bei der Kreuzstromschaltung nur 6 Hohlfasermodule benötigt werden, obwohl eine Optimierung der verkoppelten drei Modulpaare nicht vorgenommen wurde, die darauf ausgerichtet werden könnte unterschiedliche Austrittskonzentrationen  $[Zn^{2+}]_{end,reeex,aq}$  zuzulassen, die aufsummiert die Forderung nach ca. 90 g/l im sauren Zinkextrakt (Reextraktion) erfüllen.

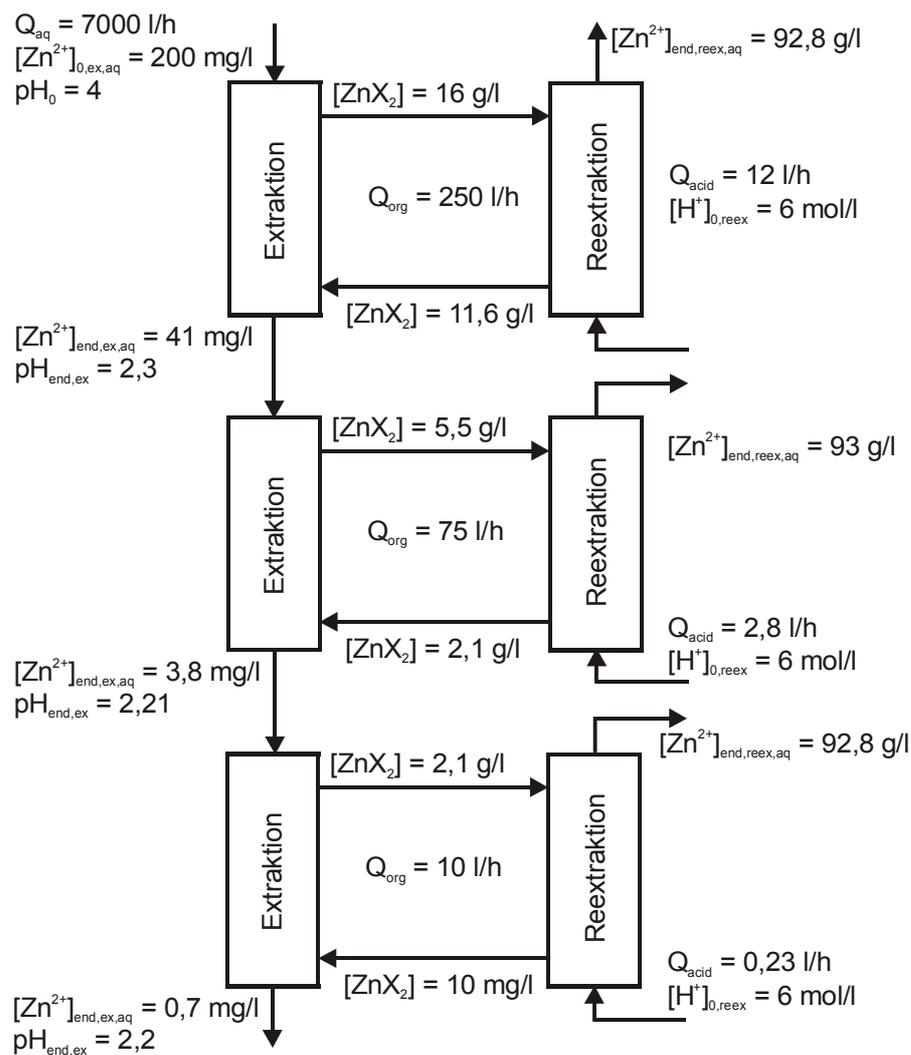


Abbildung 7.7: Kreuzstromschaltung 1; Modul 4,  $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $[H^+] = 4 \text{ mol/l}$

Auffallend ist, daß in der zweiten Stufe auf Grund des niedrigen Eingangs pH-Wertes ( $\text{pH} = 2,3$ ) die Extraktionsleistung deutlich zurückgeht. Gelingt es den pH- Wert nach der 1. Stufe von 2,3 auf 2,5 (dies entspricht einem NaOH Volumenstrom ( $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol/l}$ ) von 12,95 l/h) anzuheben, so könnte ein weiteres „Modul-Paar“ eingespart werden (Abb. 7.8). Eine solche Vorgehensweise setzt allerdings voraus, daß beim DEPA-System eine Komplexierung von  $\text{Na}^+$  bei den gewählten Bedingungen vernachlässigt werden kann.

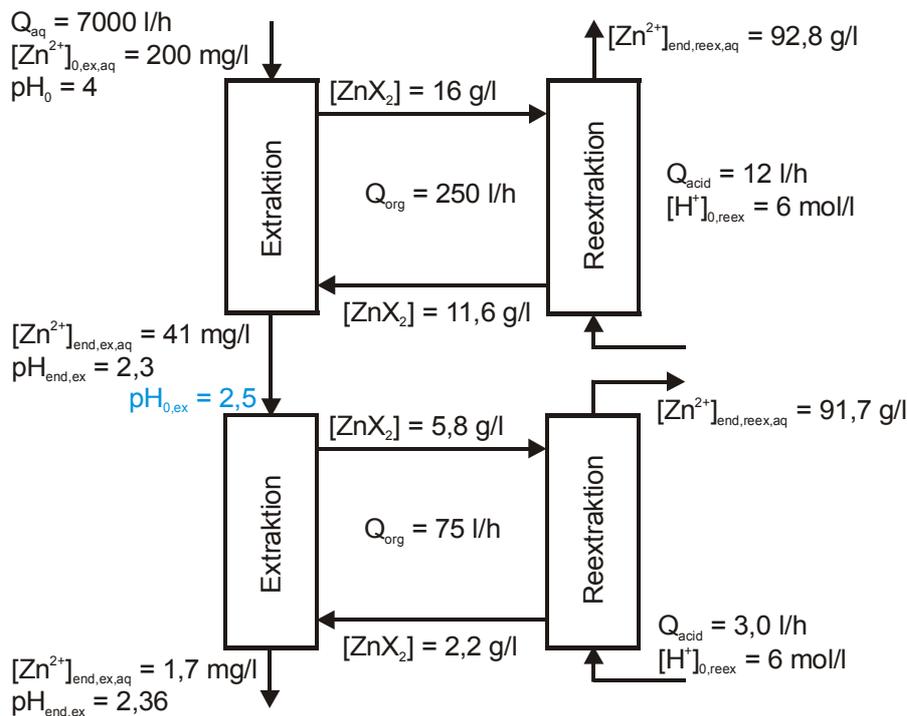


Abbildung 7.8: Kreuzstromschaltung mit pH-Anhebung; Modul 4,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  
 $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex, aq}} = 200 \text{ mg/l}$

Es soll noch einmal betont werden, daß bei diesem Beispielfall nicht die maximal erzielbare Konzentrierung sondern eine definierte Konzentrierung als Zielgröße vorgegeben ist. Diese könnte für die Schaltungen in Abbildung 7.7 und 7.8 weiter erhöht werden.

## 8 Einfluß der Modulbauweise und Modulgeometrie bei Einzelmodulen

Sowohl die Geometrie als auch die Bauweise der Hohlfasermodule haben einen deutlichen Einfluß auf die Stoffaustauschleistung. Die Geometrie der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liqui-Cel® Kreuzstrommodule ist dabei vom Hersteller auf Gas/Flüssig Anwendungen (Entgasung, Kapitel 3) zugeschnitten.

Anhand von Modellrechnungen soll für das hier verwendete Stoffsystem der chemischen fl./fl. Extraktion untersucht werden, inwieweit sich durch eine Änderung der Bauweise bzw. Modulgeometrie die Stoffaustauschleistung der Module steigern läßt.

Modulbauweise:

Abbildung 8.1 zeigt die drei untersuchten Varianten zur Modulbauweise (organische Phase in den Hohlfasern). Für alle Varianten wurden die Daten der X30-Membran (Tabelle 5.1) für die Modellrechnung zu Grunde gelegt, außerdem ist beim jeweiligen Vergleich die Anzahl der Hohlfasern und damit die Stoffaustauschfläche für alle Varianten identisch.

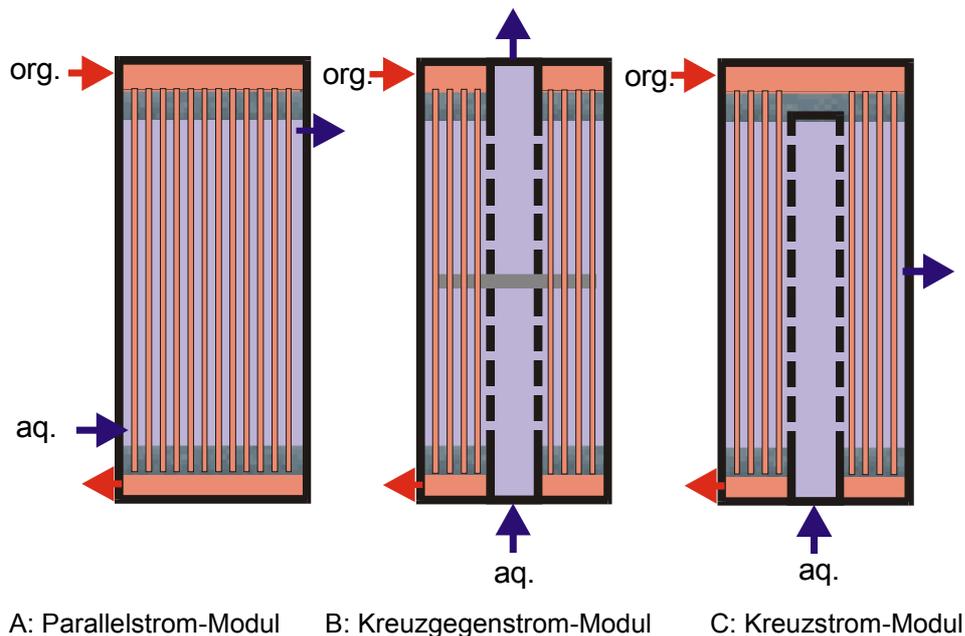


Abbildung 8.1: Varianten der Hohlfasermodule

Beim Parallelstrommodul A strömt die Mantelraumphase parallel im Gegenstrom zu der Phase in den Hohlfasern. Im Kreuzgegenstrommodul B strömt die Mantelraumphase zunächst im Kreuzstrom zur Phase in den Hohlfasern, wird im „äußeren Mischungsraum“ vermischt und strömt in der „2-ten Stufe“ wiederum im Kreuzstrom (vgl. Kapitel 5.1). Im „reinen“ Kreuzstrommodul C fehlt das „baffle“ und damit die „2-te Stufe“.

Weil sich die zu vergleichenden Module (A, B, C) nur hinsichtlich der Mantelraumströmung unterscheiden, wird für diese rechnerisch stets die Wasserphase eingesetzt bei Bedingungen, bei denen der Widerstand exklusiv wasserseitig liegt.

Die Modellierung der Parallelstrommodule erfolgt nach Daiminger [Daiminger 1996a, 1996c], zur Modellierung der Kreuzgegenstrommodule wird das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Modell (Kapitel 5.7) verwendet. Zur Modellierung des „reinen“ Kreuzstrommoduls wurde das Kreuzgegenstrommodell durch Entfernen der „2-ten Kammer“ (Abb. 5.15) modifiziert.

Abbildung 8.2 zeigt den Vergleich zwischen Parallel- und Kreuzgegenstrommodul für den Extraktionsschritt, die Zahl der Hohlfasern und damit die Stoffaustauschfläche ist für beide Typen identisch.

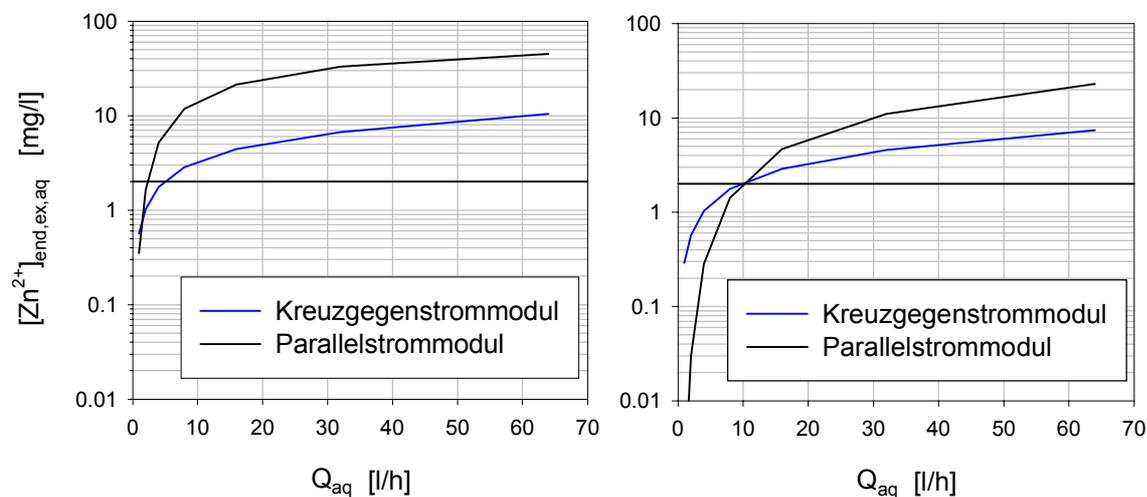
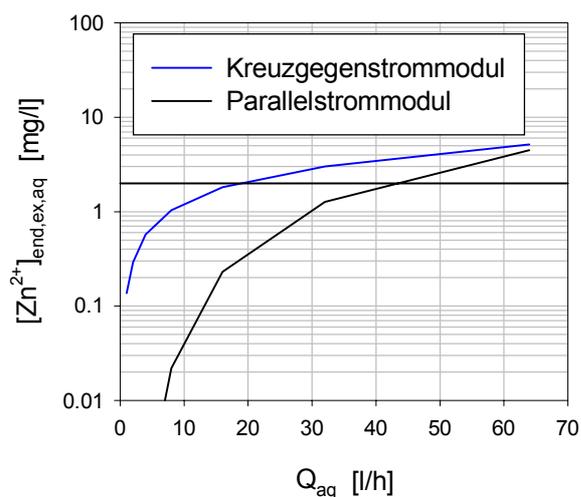
a)  $L = 15 \text{ cm}$ b)  $L = 30 \text{ cm}$ c)  $L = 60 \text{ cm}$ 

Abbildung 8.2: Vergleich Parallelstrom – Kreuzgegenstrom für drei Modullängen,  
 $NHF = 9000$ ,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $pH_0 = 5,7$ ,  $Q_{org} = 0,5 \text{ l/h}$ ,  
 $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ , wäßrige Phase im Mantelraum

Aufgetragen ist die wäßrige Zinkaustrittskonzentration in Abhängigkeit vom wäßrigen Volumenstrom für verschiedene Längen der zu vergleichenden Module.

Bei einer Modullänge von 15 cm ist das Kreuzgegenstrommodul KGM dem Parallelstrommodul PM deutlich überlegen, lediglich bei sehr geringen wäßrigen Volumenströmen (bis ca. 2 l/h) erreicht das PM eine bessere Extraktionsleistung. Erhöht man die Länge der Hohlfasern, so steigt erwartungsgemäß durch die Erhöhung der Stoffaustauschfläche die Stoffaustauschleistung der Module an. Für das PM fällt der Anstieg allerdings wesentlich stärker aus als für das KGM, so daß bei einer Länge von 60 cm das PM bis zu einem wäßrigen Volumenstrom von ca. 70 l/h eine bessere Extraktionsleistung aufweist, die insbesondere für die Realisierung niedriger Grenzwerte bedeutsam sein kann.

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der beiden Modulbauweisen ist, daß im PM eine Vergrößerung der Modullänge die Strömung im Mantelraum und damit den Transportkoeffizienten praktisch nicht beeinflußt (Strömungsgeschwindigkeit =  $f(\text{Querschnittsfläche})$ ), während im KGM eine Erhöhung der Modullänge zu einer Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit und damit der Transportkoeffizienten führt. Aus diesem Grund fällt beim KGM die Erhöhung der Extraktionsleistung wesentlich geringer aus als beim PM.

Erhöht man bei konstanter Länge die Zahl der Hohlfasern (Abb. 8.3 im Vergleich zu Abb. 8.2c) und damit den Durchmesser der Hohlfaserpackung, so weist das PM nur für niedrige wäßrige Volumenströme eine bessere Extraktionsleistung auf.

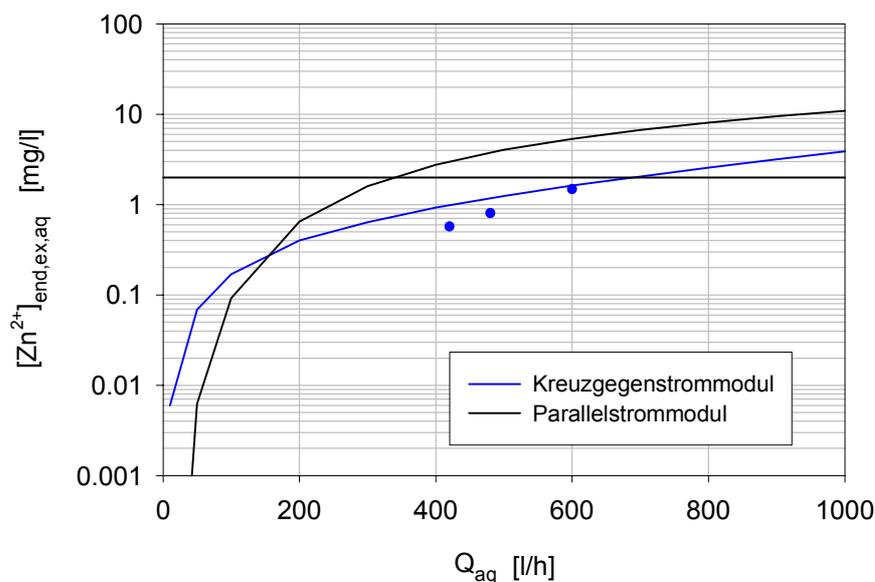


Abbildung 8.3: Vergleich Parallelstrom – Kreuzgegenstrom, NHF = 30000, L = 63 cm,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex},\text{aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$ ,  $Q_{\text{org}} = 6,0 \text{ l/h}$ ,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ , wäßrige Phase im Mantelraum

Für das verwendete Stoffsystem und den gewählten Konzentrationsbereich (100 ppm – Konzept) ist damit das Kreuzgegenstrommodul mit steigender Hohlfaserzahl (größerer Moduldurchmesser) dem Parallelstrommodul überlegen. Die Kreuzgegenstrombauweise erlaubt es zudem „große“ Module zu bauen (Modul 4, Tab. 5.2), für die eine gleichmäßige Durchströmung der Hohlfaserpackung gewährleistet ist. Bei Parallelstrommodulen ist dagegen für große Packungsdurchmesser keine gleichmäßige Durchströmung des Mantelraumes gegeben (channeling) [Costello 1993].

Beim Vergleich von Kreuzgegenstrommodul und reinem Kreuzstrommodul (Abb. 8.4) zeigt sich, daß das Kreuzgegenstrommodul bei identischer Stoffaustauschfläche eine wesentlich bessere Stoffaustauschleistung liefert.

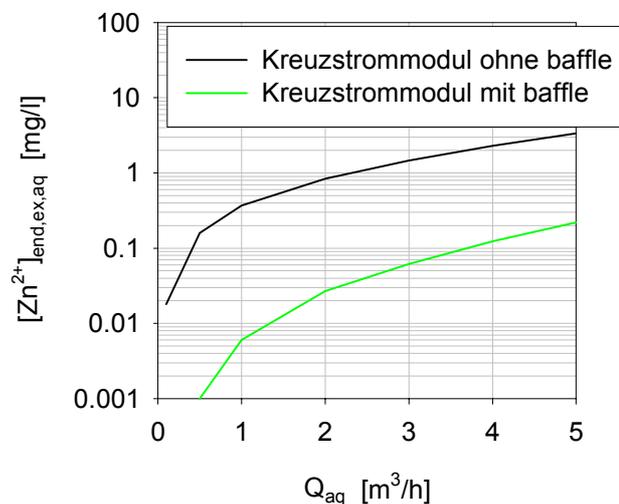


Abbildung 8.4: Vergleich Kreuzstrommodul mit und ohne baffle, Modul 4,  
 $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100$  mg/l,  $pH_0 = 5,7$ ,  $Q_{org} = 50$  l/h,  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l,  
 wässrige Phase im Mantelraum

Der Wegfall des „baffle“ führt zu deutlich geringeren Strömungsgeschwindigkeiten ( $w = f(\text{Modullänge})$ ) und dadurch zu geringeren Stofftransportkoeffizienten für den Mantelraum. Dieser Effekt kann durch die höheren Verweilzeiten nicht kompensiert werden, so daß sich die Extraktionsleistung verringert.

#### Modulgeometrie:

Die Modulgeometrie der Kreuzgegenstrommodule ist durch die Modullänge, sowie den inneren und äußeren Durchmesser ( $d_i$ ,  $d_a$ ) der Hohlfaserpackung (Abb. 5.15) festgelegt. Die Lage des „baffle“ (mittig) wird im Rahmen dieser Untersuchung nicht variiert. In Abbildung 8.5 wurde für die Extraktion die Länge  $H$  des verwendeten Hohlfasermoduls variiert. Um die Stoffaustauschfläche  $A$  (entspricht der von Modul 1, Tab 5.2)

konstant zu halten wurde gleichzeitig der äußere Durchmesser  $d_a$  der Hohlfaserverpackung geändert ( $d_i = \text{const.} = 22 \text{ mm}$ ,  $d_i$ ,  $d_a$  siehe Abb. 5.15).

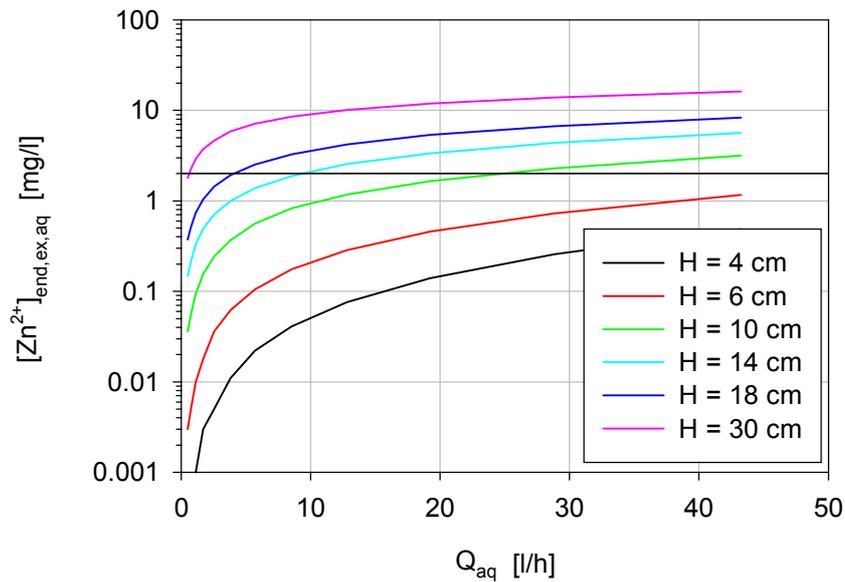


Abbildung 8.5: Einfluß der Modullänge,  $Q_{\text{org}} = 1 \text{ l/h}$ ,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  
 $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$ ,  $A = \text{const.} = 0,56 \text{ m}^2$ ,  $H = \text{Höhe des Moduls}$

Es zeigt sich, daß die Stoffaustauschleistung für kleine Modullängen und damit größere Packungsdurchmesser zunehmend besser wird (Abb. 8.6).

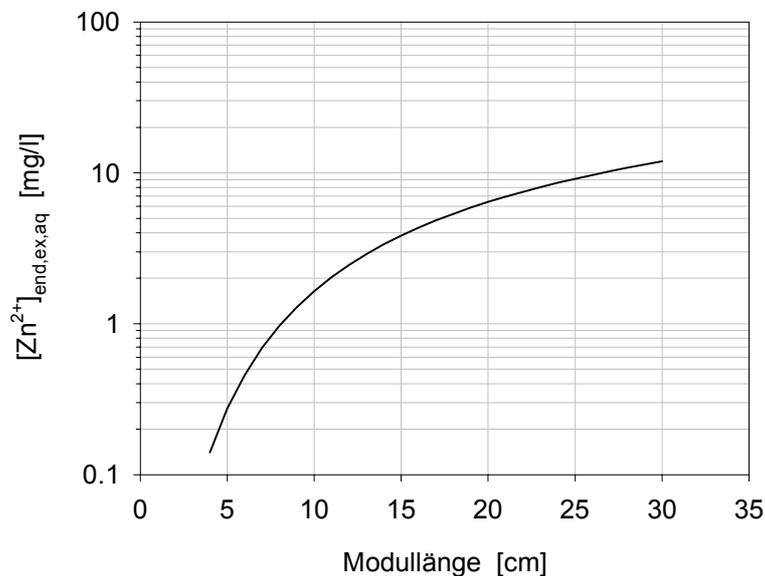


Abbildung 8.6: Einfluß der Modullänge,  $Q_{\text{aq}} = 19,2 \text{ l/h}$ ,  $Q_{\text{org}} = 1 \text{ l/h}$ ,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  
 $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$ ,  $A = \text{const.} = 0,56 \text{ m}^2$

Für Anwendungen die eine hohe Zahl von theoretischen Trennstufen erfordern (vgl. Kap. 2) ist somit ein großer Packungsdurchmesser von Vorteil, bei geringen Packungs-

durchmessern kann die hohe Stufenzahl nur mittels einer seriellen Schaltung von mehreren Modulen realisiert werden.

Für das in dieser Arbeit verwendete Stoffsystem und den untersuchten Konzentrationsbereich (100 ppm Konzept), d.h. die Abreicherung und Konzentrierung von verdünnten Zinklösungen ( $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} \approx 100 \text{ mg/l}$ ), ist die erforderliche Stufenzahl gering (ca. 1-2), so daß die verfügbaren Standardmodule (Tab. 5.2) mit ihren im Vergleich zur Modullänge relativ geringen Packungsdurchmessern (insbesondere Modul 3) und dadurch niedrigen „Stufenzahlen“ relativ gut für den Anwendungsfall geeignet sind.

Wichtig ist bei der Wahl der Modulgeometrie auch der Druckverlust des Moduls (Kapitel 12.9), der im wesentlichen durch die Länge des Hohlfasermoduls, den Durchmesser des Zentralrohres (bzw. den inneren Packungsdurchmesser  $d_i$ ) und die Bohrungen (Durchmesser) im Zentralrohr bestimmt wird.

## 9 Zusammenfassung

Die Dissertationsschrift befaßt sich mit der chemischen flüssig/flüssig Extraktion von Zinkionen aus Spülwässern der Reyonfaserproduktion, die im Konzentrationsbereich von 100 - 200 ppm in großen Volumenströmen anfallen, und für die Einleitung in den Vorfluter aus ökologischen Gründen auf den gesetzlichen Grenzwert von 2 ppm Zink abgesenkt werden müssen.

Für diese Zielsetzung wurden Hohlfasermodule als Extraktionsapparate eingesetzt mit einer Konzeption, die auch darauf hinausläuft die Leistungsfähigkeit dieser relativ neuen Extraktionsführung einer quantitativen Beurteilung zuzuführen.

Die angestrebte Vorgehensweise ist geprägt durch die bei chemischen Extraktionen typische hohe Anzahl von Einflußgrößen, die durch die Kopplung von Extraktion und Reextraktion zusätzlich ansteigt und dazu führt, daß rein empirische Messungen für die Ermittlung einer optimalen Prozessführung nicht zielführend sein können. Deswegen ist ein wesentlicher Teil der Arbeit ausgerichtet auf eine Modellierung des Stoffaustausches in Hohlfasermodulen, und deren experimentelle Überprüfung.

Ein weiteres generelles Merkmal betrifft den eingesetzten Extraktionsapparat Hohlfasermodule insofern, als dieser wie eine Kolonne als Stoffaustauscher funktioniert und deswegen bestimmt ist durch die Stoffaustauschkinetik. Für das stoffliche Testsystem waren wesentliche kinetische Eigenschaften aus Vorgängerarbeiten bekannt: Die Stoffaustauschkinetik mit dem Komplexbildner HDEHP ist stets transportlimitiert, so daß mit Gleichgewicht an der Phasengrenze gerechnet werden kann. Bekannt waren auch Gleichgewichtskonstante und Stöchiometrie.

Davon ausgehend lassen sich die wichtigsten Resultate der Arbeit wie folgt zusammenfassen:

### 1.) Individuelle Stoffübergangszahlen / Mantelraumkorrelation

Für die Stoffübergangszahlen in den laminar durchströmten Hohlfasern liegen analytische Lösungsfunktionen für örtliche Sherwoodzahlen vor, so daß diesbezüglich keine eigene Forschungsarbeit erforderlich war. Neuland ergab sich jedoch durch den Umstand, daß die geeigneten Hohlfasermodule aus Fertigungsgründen nur noch in Kreuzstrombauweise angeboten wurden, so daß über die Transportkoeffizienten für die Umströmung der Hohlfaserpackung („Mantelraumströmung“) keine Information vorlag. Ein Zugang zur Strömungsabhängigkeit dieser Transportkoeffizienten konnte über die Konzentrationsabhängigkeit der Widerstandslage realisiert werden, wobei der dichten Faserpackung wegen (ca. 700 Fasern/cm<sup>2</sup>) das Modell der Strömung durch eine Packung zugrunde gelegt wurde. Als Ergebnis resultiert

eine einfache Korrelation der Art  $Sh = f(Re^{k1}, Sc^{k2})$ , die durch entsprechende Messungen über die Gültigkeit für 3 Modulgrößen (15 - 60 cm Höhe, 5 cm u. 10 cm Durchmesser) als tragfähig nachgewiesen wurde.

## 2.) Modellierung

In Anwendung des kinetischen Gleichungssystems mit den für beide Phasen zugänglichen Stoffübergangszahlen wurde ein iteratives Rechenprogramm entwickelt, das sich stützt auf die Unterteilung von Stoffaustausch und Durchströmung von radialen Bilanzelementen für die Strömungsrichtung der Mantelraumphase (z.B. Wasserphase) und axialen Bilanzelementen für die Strömungsrichtung der Hohlfaserphase. Die derart für den stationären Zustand (kontinuierlicher Betrieb) zugänglichen Konzentrationsprofile konnten über die Auslaufkonzentration beider Phasen experimentell überprüft und als hinreichend tragfähig nachgewiesen werden.

## 3.) Kopplung Extraktion / Reextraktion

Durch die über entsprechende Druckbeaufschlagung ( $p_{aq} < p_{org}$ ) mögliche stabile Lokalisierung der Phasengrenze Wasser/Solvent in den Poren der Hohlfasern lassen sich anders als bei üblichen Extraktionskolonnen beide Phasen durch das Modul pumpen und dadurch nahezu beliebige Durchsatzverhältnisse realisieren. Dieser Umstand ermöglicht durch entsprechende Wahl der Konzentrationen und Durchsatzverhältnisse eine Konzentrierung durch Kopplung von Zinkextraktion und Säureregeneration der Solventphase. Für den experimentellen Nachweis der über eine Erweiterung der Modellierung berechenbaren Stoffaustauschleistung der Kopplung von Extraktions- und Reextraktionsmodul, wurde eine kontinuierliche Anlage gebaut und betrieben. Nachgewiesen wurde eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung von Modellrechnung und Experiment, wobei sich mit dem kleinsten Modul (15 cm aktive Höhe, 5 cm Durchmesser) durch entsprechende Wahl der Durchsatzverhältnisse bei hoher Komplexbildnerkonzentration eine Konzentrierung um den Faktor 390 erzielen ließ, bei gleichzeitiger Realisierung des Grenzwertes 2 ppm im Auslauf der zu „klärenden“ Wasserphase. Damit sind Berechenbarkeit, Optimierung und das Leistungspotential der chemischen Extraktion/ Reextraktion nachgewiesen und durch den Verzicht auf angepaßte Größen übertragbar auf andere chemische Systeme.

#### 4.) Modulschaltungen und Modulaufbau

Es ist beispielhaft gezeigt, wie auf Basis des Modells auch Modulschaltungen der Berechenbarkeit zugänglich gemacht und damit deren Potential einer Beurteilung zugeführt werden kann.

Aufschlußreich ist schließlich auch ein erster Schritt zur vergleichenden Bewertung verschiedener Modulbauweisen. Es deutet sich damit an, daß je nach Aufgabenstellung Gegenstrommodule oder Kreuzstrommodule sich als günstiger erweisen und daß dabei die jeweilige Widerstandslage eine entscheidende Rolle spielt. Liegt diese in der im Mantelraum strömenden Wasserphase, so steigt der Wirkungsgrad für Kreuzstrommodule bei konstanter Austauschfläche mit steigendem Durchmesser signifikant an.

Durch die Art der Berechnung der im Kreuzstrommodul geführten Stoffaustauschvorgänge ist in der nicht dispersiven Extraktion im Hohlfasermodule ein Trennprinzip gegeben, dessen Einsatzgebiet weitgehend „theoretisch“ behandelt, nur durch wenige Stützexperimente abgesichert werden muß.

## 10 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	stöchiometrischer Faktor	-
A	Fläche	m <sup>2</sup>
b	stöchiometrischer Faktor	-
c	Konzentration	kmol/m <sup>3</sup>
c <sup>*</sup>	Grenzflächenkonzentration	kmol/m <sup>3</sup>
d	Durchmesser, Dicke	m
d <sub>a</sub>	Außendurchmesser der Hohlfaserverpackung	m
d <sub>i</sub>	Innendurchmesser der Hohlfaserverpackung	m
d <sub>eq</sub>	Äquivalentdurchmesser	m
d <sub>h</sub>	Hydraulischer Durchmesser	m
d <sub>hf</sub>	Außendurchmesser der Hohlfaser	m
d <sub>hf,i</sub>	Innendurchmesser der Hohlfaser	m
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
D <sub>V</sub>	Verteilungsverhältnis	-
Diff <sub>Zn,rel</sub>	relative Änderung der Zinkkonzentration	-
F <sub>rel</sub>	relativer Fehler	-
h	Höhe	m
H	Verteilungskoeffizient	-
i	Komponente i	-
j	Stoffstrom	kmol/s
k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub>	Konstanten	[ - ]
K <sub>GGW</sub>	Gleichgewichtskonstante	(je nach Stöchiometrie)
l	Länge	m
LF	Labyrinthfaktor	-
L <sub>ein</sub>	Einlaufänge	m
m	Wertigkeit	-
$\dot{N}$	Stoffstrom	kmol/s
n	Laufvariable	-
n	Stöchiometriefaktor	-
$\dot{n}$	spezifischer Stoffstrom	kmol/m <sup>2</sup> s
NBA	Anzahl der Bilanzelemente axial	-
NBR	Anzahl der Bilanzelemente radial	-
NHF	Anzahl der Hohlfasern	-
p	Druck	bar
PV	Phasenverhältnis = Q <sub>aq</sub> /Q <sub>org</sub>	-
Q	Volumenstrom	m <sup>3</sup> /s
r	Radius	m

---

Re	Reynolds-Zahl; Verhältnis von Trägheitskraft zu innerer Reibungskraft	-
s	Bilanzelementdicke	m
Sc	Schmidt-Zahl; Verhältnis von Viskosität zu Diffusion	-
Sh	Sherwood-Zahl; Verhältnis von Stofftransport zu Diffusion	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
V	Volumen	m <sup>3</sup>
w	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
W	Wertigkeit	-
z	Längenkoordinate	m
$\beta$	Stofftransportkoeffizient	m/s
$\delta$	Grenzschichtdicke, Membrandicke	m
$\varepsilon$	Porosität der Membran	-
$\varepsilon_{th}$	Porosität der Hohlfaserpackung	-
$\phi$	Packungsdichte	-
$\gamma$	Grenzflächenspannung	mN/m
$\kappa$	spez. Leitfähigkeit	( $\Omega m$ ) <sup>-1</sup>
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> /s
$\theta$	Benetzungswinkel	°
$\rho_{hf}$	Flächendichte der Hohlfaserpackung	1/m <sup>2</sup>
$\tau$	Verweilzeit	s
$\omega$	Rotationsgeschwindigkeit	2 $\pi$ /s
$\xi_m$	Anpassungsfaktor	-
$\Delta$	Differenz	-
-	Mittelwert	-
[ ]	Konzentration	kmol/m <sup>3</sup> ; mg/l

---

Superscript:

*	Grenzfläche
eff	effektiv

---

## Indices:

0	Eintritt
a	Eintritt
acid	Säure
aq	wäßrig
B	Bilanzelement
bulk	Bulk
cell	Bilanzzelle
e	Austritt
eff	effektiv
end	Austritt
ex	Extraktion
GGW	Gleichgewicht
hf	Hohlfaser
i	Laufvariable
i	innen
in	innerhalb
K	Kessel
kap	Kapillar
limit	Grenzwert
L	Leitung
M	Membran
m	Mantelraum
max	maximal
min	minimal
mix	Misch-
org	organisch
out	Austritt
reex	Reextraktion
x	Mischungsraum

## 11 Literaturverzeichnis

- Abdulmalik 2000 Abdulmalik A. Alhusseini (2000) Modeling Mass Transfer Enhancement in Pulsed Contained Liquid Membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 35 (6), 825 - 842.
- Alonso 1997 Alonso, A. I., Galan, B., Irabien, A., Ortiz, I. (1997) Separation of Cr(VI) with Aliquat 336: chemical equilibrium modelling, *Sep. Sci. Technol.*, 32, 1543.
- Alonso 1999 Alonso, A. I., Galan, B., Gonzalez, M., Ortiz, I. (1999) Experimental and Theoretical Analysis of a Nondispersive Solvent Extraction Pilot Plant for the Removal of Cr(VI) from a Galvanic Process Wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1666 - 1675.
- Bachman 1989 Bachmann, L., Weinkauf, S., Baumeister, W., Wildhaber, I., Bacher, A. (1989) Electron Microscopy of Subnanometer Surface Features on Metal-decorated Protein Crystals, *J. Mol. Biol.*, 207, 575.
- Basu 1990 Basu, R., Prasad, R., Sirkar, K. K. (1990) Nondispersive Membrane Solvent Back Extraction of Phenol, *AIChE Journal*, 36, 450
- Blass 1997 Blass, E. (1997) Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Breembroek 1998 Breembroek, G. R. M., van Straalen, A., Witkamp, G.J., van Rosmalen, G. M. (1997) Extraction of cadmium and copper using hollow fiber supported liquid membranes, *J. Membrane Sci.*, 146, 185 - 195.
- Costello 1993 Costello, M. J., Fane, A. G., Hogan, P. A., Schofield, R. W. (1993) The Effect of Shell Side Hydrodynamics on the Performance of Axial Flow Hollow Fiber Modules, *J. Membrane Sci.*, 80, 1.
- Coulson 1968 Coulson, J. M., Richardson, J. F. (1968) Chemical Engineering, vol. II, Pergamon Press, Oxford.
- Coulson 1977 Coulson, J. M. Richardson, J. F. (1977) Chemical Engineering, vol. I, Pergamon Press, Oxford.

- Cussler 1997 Cussler, E.L. (1997) Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 2<sup>nd</sup> ed., Cambridge University Press.
- Daiminger 1995 Daiminger, U., Plucinski, P., Nitsch, W. (1995) Zum Leistungspotential von Hohlfasermodulen für die nichtdispersive chemische Extraktion, *Chem. -Ing. -Techn.*, 67, 217.
- Daiminger 1996a Daiminger, U. A., Geist, A. G., Nitsch, W., Plucinski, P. K. (1996) The Efficiency of Hollow Fiber Modules for Nondispersive Chemical Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res*, 35, 184.
- Daiminger 1996b Daiminger, U., Nitsch, W., Plucinski, P., Geist, A. (1996) Nondispersive Chemical Extraction in Hollow Fiber Modules, Value Adding Through Solvent Extraction, Editors, D. C. Shallcross, R. Paimin, L. M. Prvcic, *University of Melbourne Press*, pp. 1161 - 1166, Melbourne.
- Daiminger 1996c Daiminger, U. (1996) Reaktivextraktion in Hohlfasermodulen: Möglichkeiten und Grenzen einer neuen Trenntechnik, Ph. D. thesis, TU München.
- Dahuron 1988 Dahuron, L., Cussler, E. L. (1988) Protein Extraction With Hollow Fibers, *AIChE Journal*, 34, 130.
- Fedorov 1998 Fedorov, A. (1998) Persönliche Mitteilung.
- Fernandez 1986 Fernandez, L., Aparicio, J., Muhammed, M., (1986) Coupled Zinc Transport Through a Bis(2-ethylhexyl)-Phosphoric Acid Solid-Supported Liquid Membrane from Aqueous Perchlorate Media, *J. Membrane Sci.*, 27, 77.
- Feron 1993 Feron, P. H. M., Jansen, A. E., Klaasen, R., Ter Meulen, B. Ph., Akkerhuis, J. J., van Maanen, H. C. H. J. (1993) Development of Membrane Based Absorption and Extraction Processes and Equipment, *TNO Scientific Report*, Apeldorn, The Netherlands.
- Ferraro 1963 Ferraro, J.R., Peppard, D.F. (1963) Structural Aspects of Organophosphorous Extractants and their Metallic Complexes as Deduced from Spectral and Molecular Weight Studies, *Nucl. Sci. Eng.*, 16, 389.
- Gabelman 1999 Gabelman, A., Hwang, S.-T. (1999) Hollow fiber membrane contactors, *J. Membrane Sci.*, 159, 61 - 106.

- Gawronski 2000      Gawronski, R., Wrzesinska, B. (2000) Kinetics of solvent extraction in hollow-fiber contactors, *J. Membrane Sci.*, 168, 213 - 222.
- Geist 1997a        Geist, A. (1997) Multikationenextraktion in Hohlfasermodule, Ph. D. thesis, Universität München.
- Geist 1997b        Geist, A.; Plucinski, P.; Nitsch, W., (1997) Modellierung der Multikationenextraktion in Hohlfasermodule auf der Basis von kinetischen Messungen und Gleichgewichtsdaten, *Chem.-Ing.-Tech.*, 69. 946.
- Grassmann 1983    Grassmann, P. (1983) Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik, Salle + Sauerländer, Frankfurt.
- Hartinger 1991    Hartinger, L. (1991) Handbuch der Abwasser und Recycling-Technik, Carl Hanser Verlag, München, Wien.
- Hempe 1990        Hempe, M. (1990) Modellierung von gepulsten Siebbodenextraktionskolonnen auf Basis der Stoffaustauschkinetik im System Salpetersäure/Uran/Thorium - TBP/Dodekan, Dissertation, TU München.
- Hu 1998            Hu, S. B., Wiencek, J. M. (1998) Emulsion-Liquid-Membrane Extraction of Copper using a Hollow Fiber Contactor, *AIChE J.*, 44, 570 - 581.
- Ihle 1985          Ihle, E. (1985) Berechnung von Konzentrationsprofilen und deren experimentelle Überprüfung an einer flüssigkeitspulsierten Siebbodenkolonne, am Beispiel des reaktiven Stoffsystems Salpetersäure/Tributylphosphat, Kerosin, Dissertation, TU München.
- Ilias 1999         Ilias, S., Schimmel, K.A., Yezek, P.M. (1999) Nondispersive Liquid-Liquid Extraction of Copper and Zinc from an Aqueous Solution by DEHPA and LIX984 in a Hollow Fiber Membrane Module, *Sep. Sci. Technol.* 34 (6&7), 1007 -1019.
- Kim 1984          Kim, B.M. (1984) Membrane-based Solvent Extraction for Selective Removal and Recovery of Metals, *J. Membrane Sci.*, 21, 5 - 19.
- Kolarik 1976      Kolarik, Z., Grimm, R. (1976) Acidic Organophosphorous Extractants XXV, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1721.

- Juang 2000a Juang, R.-S., Huang, I.-P. (2000) Hollow-Fiber Membrane Extraction of Copper(II) from Aqueous Ethylenediamine-tetraacetic Acid Solutions with Aliquat 336, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1409 - 1415.
- Juang 2000b Juang, R.-S., Chen, J.-D., Huan, H.-C. (2000) Dispersion-free membrane extraction: case studies of metal ion and organic acid extraction, *J. Membrane Sci.*, 165, 59 - 73.
- Juang 2000c Juang R.-S., Chen, J.-D., (2000) Mass transfer modeling of citric and lactic acids in a microporous membrane extractor, *J. Membrane Sci.*, 164, 67 - 77.
- Klaassen 2000 Klaassen, R. (2000), Productsheets,  
[http://www.mep.tno.nl/wie\\_we\\_zijn\\_eng/organisatie/afdelingen/procetechnologie/afdeling\\_PT\\_eng.html](http://www.mep.tno.nl/wie_we_zijn_eng/organisatie/afdelingen/procetechnologie/afdeling_PT_eng.html).
- Kumar 2000 Kumar, A., Haddad, R., Benzal, G., Ninou, R., Sastre, A.M. (2000) Use of modified membrane carrier system for recovery of gold cyanide from alkaline cyanide media using hollow fiber supported liquid membranes: feasibility studies and mass transfer modeling, *J. Membrane Sci.*, 174, 17 - 30.
- Lee 1999 Lee, J-C., Jeong, J., Park, J. T., Youn, I.J., Chung, H.-S. (1999) Selective and Simultaneous Extractions of Zn and Cu Ions by Hollow Fiber SLM Modules Containing HEH(EHP) and LIX84, *Sep. Sci. Technol.*, 34 (8), 1689 - 1701.
- Liquicel 2000 Celgard Betriebsanweisung,  
[http://www.liquicel.com/Tech\\_Support/index.shtml](http://www.liquicel.com/Tech_Support/index.shtml)
- Lopez 1997 Lopez, J.L., Matson, S.L. (1997) A multiphase/extractive enzyme membrane reactor for production of diltiazem chiral intermediate, *J. Membrane Sci.*, 125, 189 - 211.
- Maaß 1999 Maaß, D., Silberbach K., Kaftzik N., Takors R., Weuster-Botz D., Wandrey C. (1999) Membrangestützte Reaktivextraktion zur integrierten Produktabtrennung bei der fermentativen Herstellung von Aminosäuren, *Chem.-Ing.-Tech.* 71. 45 - 46.
- Marcus 1969 Marcus, Y., Kertes, A.S. (1969) Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, J. Wiley & Sons, London.

- Mersmann 1980 Mersmann, A. (1980), Thermische Verfahrenstechnik, Grundlagen und Methoden, Springer-Verlag Berlin Heidelberg NewYork.
- Mills 1989 Mills, R.; Lobo, V. M. M. (1989) Self-diffusion in Electrolyte Solutions, Elsevier, Amsterdam.
- Nitsch 1973 Nitsch, W., Raab, M., Wiedholz, R. (1973) Zum Transportmechanismus der Wärme- und Stoffübertragung zwischen turbulent bewegten flüssigen Phasen, *Chem. Ing. Tech.*, 16, 1026 - 1032.
- Nitsch 1978 Nitsch, W., Kruis, B., (1978) The Influence of Flow and Concentration on the Mass Transfer Mechanism in Chelating Liquid/Liquid-Extractions, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 857 - 864.
- Nitsch 1983 Nitsch, W. Schuster, U. (1983) Liquid/liquid Mass Transfer at Swarms of Droplets: Kinetics of Mass Transfer in the System Uranyl Nitrate, Nitric Acid, Tributylphosphate, *Sep. Sci. Technol.*, 18, 1509.
- Nitsch 1984 Nitsch, W. (1984) The Concept of Interfacial Reactions for Mass Transfer in Liquid/Liquid Systems, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 77, 85 - 96.
- Ortiz 1996 Ortiz, I., Galan, B., Irabien, A. (1996) Membrane mass transport coefficient for recovery of Cr(VI) in hollow fiber extraction and stripping modules, *J. Membrane Sci.*, 31, 46.
- Otillinger 1988 Otillinger, F., (1988) Fluidodynamik und Stoffübergang in Zentrifugalextraktoren, Dissertation, TU-München.
- Patil 1993 Patil, S.F., Borhade, A.V. (1993) Diffusivity of some Zinc and Cobalt salts in Water, *J. Chem. Eng. Data*, 38, 574.
- Prager 1975 Prager, S., Frisch, H.L. (1975) Interaction between penetration sites in Diffusion through thin Membranes, *J. Chem. Phys.*, 62, 89 - 91.
- Prandtl 1931 Prandtl, L., Tietjens, O. (1931) Hydro- und Aeromechanik, Vol. 2, Springer Verlag, Berlin.
- Prasad 1988 Prasad, R., Sirkar, K.K. (1988) Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow Fiber Modules, *AIChE Journal*, 34, 177 -188.

- Rodriguez 1997      Rodriguez, M., Viegas, R.M.C., Luque, S., Coelho, I.M., Crespo, J.P.S.G., Alvarez, J.R., (1997) Removal of valeric acid from wastewaters by membrane contactors, *J. Membrane Sci.*, 137, 45 - 53.
- Rydberg 1992      Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G. R., (1992) Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker, New York.
- Sahoo 1999      Sahoo, G.C., Borthakur, S., Dutta, N.N., Dass, N.N. (1999) Reactive extraction of cephalosporin antibiotics in hollow fiber membrane, *Bioprocess Engineering*, 20, 117 - 125.
- Skelland 1974      Skelland, A. H. P., (1974) Diffusional Mass Transfer, John Wiley & Sons, New York.
- Smith 1981      Smith, J. M., Stammers, E., Janssen, L. P. B. M. (1981) Physical Transport Phenomena I, Delft University Press: Delft, The Netherlands, pp 91, 92 and 106.
- Stokes 1997      Stokes, R. J., Evans, D. F. (1997) Fundamentals of interfacial engineering, Wiley-VCH, New York.
- Tong 1998      Tong Y., Hirata M., Takanashi H., Hano T., Kubota F., Goto M., Nakashio F., Matsumoto M. (1998) Extraction of lactic acid from fermented broth with microporous hollow fiber membranes, *J. Membrane Sci.*, 143, 81 - 91.
- Treybal 1963      Treybal, R.E. (1963) Liquid Extraction, McGraw-Hill, New York.
- Trtic 2000      Trtic, T.M., Vladisa, Vljevic G.T., Comor, J.J. (2000) Dispersion-Free Solvent Extraction of Thallium(III) in Hollow Fiber Contactors, *Sep. Sci. Technol.*, 35 (10), 1587 - 1601.
- Tyrrel 1984      Tyrrel, H.J.V., Harris, K.R. (1984) Diffusion in Liquids: A theoretical and experimental study, Butterworth, London.
- Urriaga 1999      Urriaga, A. M., Zamacona, S., Ortiz, M. I. (1999) Analysis of a NDSX Process for the Selective Removal of Cd from Phosphoric Acid, *Sep. Sci. Technol.*, 34 (16), 3279 - 3296.
- Valenzuela 2000      Valenzuela, F., Haris, A., Basualto, C., Sapag, J., Tapia, C. (2000) Separation of Cu(II) and Mo(VI) from Mine Waters Using Two Microporous Membrane Extraktion Systems, *Sep. Sci. Technol.*, 35 (9), 1409 - 1421.

- Vauk 1992 Vauk, W., Müller, H. (1992) Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Viegas 1998 Viegas, R.M.C., Rodriguez, M., Luque, S., Alvarez, J.R., Coelho, I.M., Crespo, J.P.S.G. (1998) Mass transfer correlations in membrane extracton: Analysis of Wilson-plot methodology, *J. Membrane Sci.*, 145, 129 - 142.
- Walter 1993 Walter, J. A.; Kneissl, F.; Nitsch, W. (1993) Modeling of Pulsed Sieve-Plate Columns on the Basis of Mass Transfer Kinetics Using the System H<sub>2</sub>O/ZnSO<sub>4</sub>-Dodecane/HDEHP, In: *Solvent Extraction in the Process Industries*, D. H. Logsdail, M. J. Slater, Eds, p.p. 1206 - 1213, Elsevier Applied Science, London.
- Walter 1994 Walter, J. (1994) Modellierung der reaktiven Flüssig-Flüssig-Extraktion von Zinkionen mit dem Komplexbildner HDEHP in einer pulsierten Siebbodenkolonne, Ph. D. thesis, TU München.
- Wickramasinghe 1992 Wickramasinghe, S. R.; Semmens, M. J.; Cussler, E. R. (1992) Mass Transfer in Various Hollow Fiber Geometries, *J. Membrane Sci.*, 69, 235.
- Wickramasinghe 1993 Wickramasinghe, S. R.; Semmens, M. J.; Cussler, E. R. (1993) Hollow Fiber Modules made with hollow Fiber Fabric, *J. Membrane Sci.*, 84, 1.
- Wiencek 2000 Wiencek, J. M., Hu, S.-Y. (2000) Emulsion Liquid Membrane Extraction in a Hollow-Fiber Contactor, *Chem. Eng. Technol.*, 23, 6.
- Wilke 1956 Wilke, C. R., Chang, P. (1956) Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, *A.I.Ch.E. Journal* 1, 264 - 270.
- Yang 1986 Yang, M.-C.; Cussler, E. L. (1986) Designing Hollow-Fiber Contactors, *AIChE Journal*, 32, 1910.
- Yang 2000a Yang, C. F., Cussler, E. L. (2000) Reactive Extraction of Penicillin G in Hollow-Fiber and Hollow-Fiber Fabric Modules, *Biotechnology and Bioengineering*, 69 (1), 66 - 73.
- Yang 2000b Yang, C., Cussler, E. L. (2000) Reaction dependent extraction of copper and nickel using hollow fibers, *J. Membrane Sci.*, 166, 229 - 238.

- Yeh 2000            Yeh, H.M. Chen, Y.K.. (2000) Membrane Extraction Through cross-flow rectangular modules, *J. Membrane Sci.*, 170, 235 - 242.
- Yoshizuka 1992    Yoshizuka K., Sakamoto Y., Baba Y., Inoue K., Nakashio F. (1992) Solvent Extraction of Holmium and Yttrium with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1372 - 1378.

## **12 Anhang**

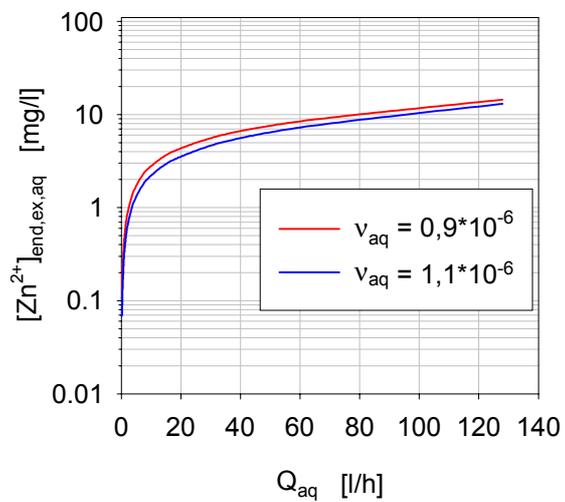
### 12.1 Stand der Technik

Verwendetes System	Betriebsweise	Modul & Membran	Modellierung/Bemerkung	Quelle
$\text{Cu}^{2+}$ – LIX-84	SELM / ELM	$A = 638 \text{ cm}^2$ , Parallelstrom	-	[Wienczek 2000]
$\text{Cu}^{2+}$ , EDTA – Aliquat 336	HFCLM, Gegenstrom, beide Phasen im Kreislauf, Extraktion	Liqui-Cel 2,5**8“(X10)	3 Diffusionsprozesse Schnelle Reaktion	[Juang 2000a]
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ – LIX79(+TOPO) – NaOH	HFSLM, beide Phasen im Kreislauf, Ex/Reex	Liqui-Cel 2,5**8“(X30)	3 Diffusionsprozesse Schnelle Reaktion	[Kumar 2000]
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ – DEPA – Säure	HFCLM Ex/Reex in einem Modul durch separate Hohlfaserbündel	Goretex TAA-1 (hydrophob, $d_i = 1 \text{ mm}$ , $d_a = 1,8 \text{ mm}$ ) Parallelstrom	3 Diffusionsprozesse + Reaktionsgeschwindigkeit/ Steigerung des Stoffübergangs durch Pulsation	[Abdulmalik 2000]
$\text{Cu}(\text{II})$ , $\text{Mo}(\text{VI})$ – LIX 860, Alamine 336 – $\text{H}_2\text{SO}_4$	HFCLM (Gleichstrom) Ex/Reex, HFSLM (Gleichstrom)	Goretex (hydrophob, $d_i = 1 \text{ mm}$ , $d_a = 1,8 \text{ mm}$ ) 3 HF in Glas-Shell, Parallelstrom	-	[Valenzuela 2000]
Thallium(III) – butyl acetat	HFCLM, einmaliger Durchlauf, Ex	Eigenbau mit Celgard X20 und Akzo Enka (polyvinylidene fluoride) Hohlfasern, Parallelstrom	3 Diffusionsprozesse	[Trtic 2000]
Penicillin G/Amberlite LA 2	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf (batch), Ex	Eigenbau, Celgard Hohlfasern, Parallelstrom	3 Diffusionsprozesse Schnelle Reaktion	[Yang 2000a]

Verwendetes System	Betriebsweise	Modul & Membran	Modellierung/Bemerkung	Quelle
Essigsäure/MIBK	HFCLM, Ex	Eigenbau (Polypropylen beschichtet mit polytetrafluoroethylen Kreuzstrom-Flachmembran	Overall Stoffübergangskoeffizienten	[Yeh 2000]
Ethanol – n-Octanol	HFCLM, Ex	Chemical Fibers Institute (Polen) ohne baffle DIDECO (Italien) ohne baffle	Bestimmung einer Korrelation für den Mantelraum	[Gawronski 2000]
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ – DEPA + Puffer	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf, Ex	Eigenbau, Celgard HF	3 Diffusionsprozesse + Reaktionsgeschwindigkeit	[Yang 2000b]
$\text{Cu(II)}$ /DEPA Zitronensäure, Milchsäure – TOA	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf	Flachmembran (PVDF) Millipore, Rührzelle Liqui-Cel 2,5**8“(X30)	3 Diffusionsprozesse + Reaktionsgeschwindigkeit	[Juang 2000b]
Zitronensäure, Milchsäure – TOA	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf	Flachmembran (PVDF) Millipore, Rührzelle	3 Diffusionsprozesse + Reaktionsgeschwindigkeit	[Juang 2000c]
$\text{Cu(II)}$ , $\text{Zn(II)}$ – DEPA+LIX984	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf	Xampler UFP-5-E-3A (Polysulfone, hydrophil)	-	[Ilias 1999]
$\text{Cu(II)}$ , $\text{Zn(II)}$ – PC88A, LIX 84 – $\text{H}_2\text{SO}_4$	HFSLM, alle Phasen im Kreislauf, 1 Modul mit PC-88A, 1 Modul mit LIX-84, Ex/Reex	Liqui-Cel (3600 HF, 16 cm Länge)	-	[Lee 1999]
Cd – Aliquat 336 – $\text{H}_2\text{O}$	HFCLM, kontinuierlich, batch, Ex/Reex	Liqui-Cel 2,5**8“(X30)	3 Diffusionsprozesse	[Urriaga 1999]

Verwendetes System	Betriebsweise	Modul & Membran	Modellierung/Bemerkung	Quelle
Cr(VI) – Aliquat 336	HFCLM, einmaliger Durchlauf + Kreislauf (batch), Ex/Reex	Liqui-Cel 4**28“(X10)	3 Diffusionsprozesse Schnelle Reaktion	[Alonso 1999]
Cephalosporin-C – Aliquat 336 – Säure	HFCLM, einmaliger Durchlauf + Kreislauf (batch), Ex/Reex	Liqui-Cel (X20)	3 Diffusionsprozesse Schnelle Reaktion	[Sahoo 1999]
L-Phenylalanin – DEPA – Säure	HFCLM, kont. Prozess Ex/Reex	Liqui-Cel 4**28“	-	[Maaß 1999]
Milchsäure/TOMAC in oleyl alkohol	HFCLM, einmaliger Durchlauf, Gleichstrom	Eigenbau, hydrophile Membran (Cultureflo, Asahi Medical)	3 Diffusionsprozesse	[Tong 1998]
Cd(II), Cu(II) – LIX-84-i, Alamine 304-i – Säure	HFSLM, beide Phasen im Kreislauf, Ex/Reex	Akzo (PP HF, 700 HF, Länge = 15,9 cm)	3 Diffusionsprozesse + Reaktionsgeschwindigkeit	[Breebroek 1998]
n-pentanoic – Amberlite LA-2	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf, Ex	Liqui-Cel (2100 HF, Länge 16 cm)	Entwicklung einer Korrelation für den Stoffübergang	[Viegas 1998]
n-pentanoic – Amberlite LA-2 – NaOH	HFCLM, beide Phasen im Kreislauf, Ex/Reex	Liqui-Cel (2100 HF, Länge 16 cm)	Bestimmung des Overall Stoffübergangskoeffizienten	[Rodriguez 1997]
Cr(VI) – Aliquat 336	HFCLM, einmaliger Durchlauf + batch, kontinuierlicher Betrieb Ex/Reex	Liqui-Cel (X10, 2100 HF, Länge 16 cm))	3 Diffusionsprozesse Schnelle Reaktion	[Ortiz 1996]

## 12.2 Sensitivitätsanalyse



a) Extraktion  $v(30^{\circ}\text{C}) = 0,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $v(10^{\circ}\text{C}) = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Abbildung 12.1: Sensitivität des Modells bezüglich  $v_{\text{aq}}$

## 12.3 Einfluß der Modulgeometrie

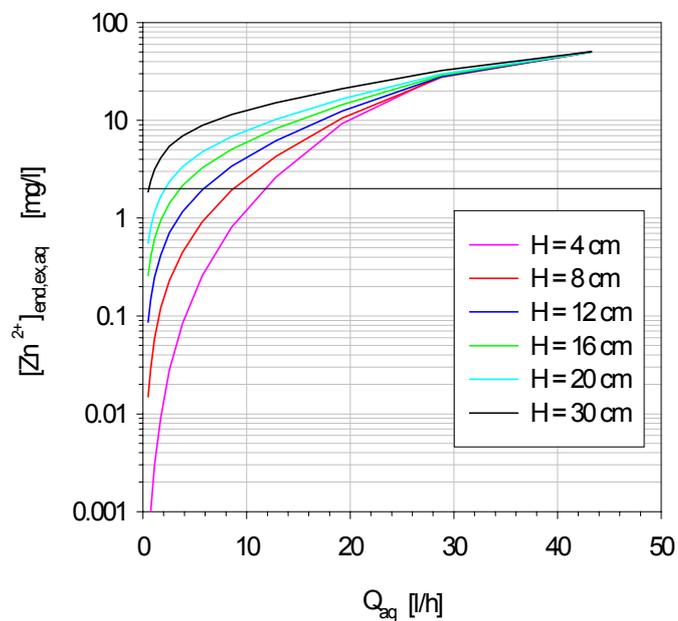


Abbildung 12.2: Einfluß der Modullänge, Modul 1,  $Q_{\text{org}} = 1 \text{ l/h}$ ,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$ ,  $H = \text{Modulhöhe}$ ,  $A = \text{const.} = 0,56 \text{ m}^2$

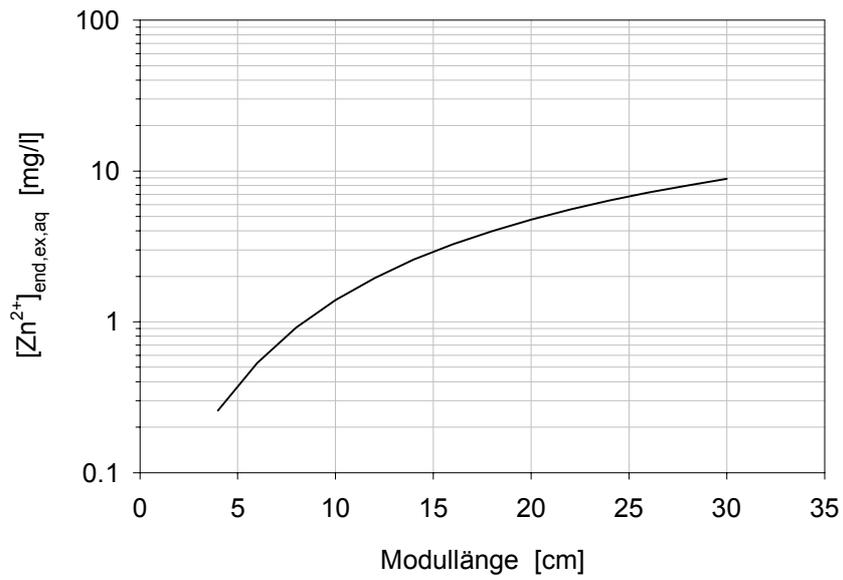


Abbildung 12.3: Einfluß der Modullänge, Modul 1,  $Q_{\text{aq}} = 19$  l/h,  $Q_{\text{org}} = 1$  l/h,  
 $[(\text{DEPA})_2] = 0,05$  mol/l,  $[Zn^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100$  mg/l,  $\text{pH}_0 = 5,7$ ,  $A = \text{const.} = 0,56$  m<sup>2</sup>

## 12.4 Stofftransport bei Anwesenheit mehrerer Kationen

Bei zahlreichen Anwendungen enthalten die zu behandelnden Abwässer nicht nur eine einzelne Schwermetallspezies, sondern eine Matrix an Schwermetallen und Nebengruppenelementen (z.B. Ca, Na). In den meisten Fällen wird dann eine selektive Abtrennung und Aufkonzentrierung eines einzelnen Schwermetalles gefordert. Da mit der Zahl der Schwermetalle auch die Komplexität des Prozesses zunimmt ist in diesen Fällen eine Modellierung unverzichtbar.

### 12.4.1 Modellierungskonzept

Die Multikationenextraktion wurde bereits von Geist [Geist 1997a, 1997b] für Parallelstrommodule modelliert. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Kationenflüsse über die gemeinsame Protonenkonzentration und die gemeinsame DEPA-Konzentration entsprechend den Gleichungen

$$\overline{j_{\text{Me}_i\text{X}_2\text{HX}}} = -j_{\text{Me}_i} \quad (12.1)$$

$$j_{\text{H}^+} = -\sum_{i=1}^n W_{\text{Me}_i} \cdot j_{\text{Me}_i} \quad (12.2)$$

$$\overline{j_{(\text{HX})_2}} = \sum_{i=1}^n S_{\text{Me}_i} \cdot j_{\text{Me}_i} \quad (12.3)$$

gekoppelt sind. Die Kopplung vollzieht sich am Reaktionsort der Phasengrenze, so daß Gleichung 5.17 für jedes Metall entsprechend folgender Gleichung

$$0 = \left\{ \overline{[\text{Me}_i\text{X}_2\text{HX}]}_+ j_{\text{Me}_i} \left( \frac{\delta\tau}{D_{\text{Me}_i\text{X}_2\text{HX}} A_{\text{Mem}}} + \frac{1}{\beta_{\text{Me}_i\text{X}_2\text{HX}} A_2} \right) \right\} \left\{ [\text{H}^+]_+ \frac{\sum_{i=1}^n W_{\text{Me}_i} j_{\text{Me}_i}}{\beta_{\text{H}^+} A_1} \right\}^{W_{\text{Me}_i}} - \quad (12.4)$$

$$-K_{\text{Me}_i} \left\{ \overline{[(\text{HX})_2]}_- \sum_{i=1}^n S_{\text{Me}_i} \cdot j_{\text{Me}_i} \left( \frac{\delta\tau}{D_{(\text{HX})_2} A_{\text{Mem}}} + \frac{1}{\beta_{(\text{HX})_2} A_2} \right) \right\}^{S_{\text{Me}_i}} \left\{ [\text{Me}_i]_- \frac{j_{\text{Me}_i}}{\beta_{\text{Me}_i} A_1} \right\}$$

$W_{\text{Me}_i}$  = Wertigkeit Metall  $i$ ,  $S_{\text{Me}_i}$  = Stöchiometriefaktor Metall  $i$ ,  $n$  = Anzahl Metallionen

modifiziert werden muß. Weiterhin müssen die Gleichungen für den konvektiven Stoffstrom von Bilanzelement zu Bilanzelement für alle weiteren Metallionen im Programm berücksichtigt werden. Auf diese Weise läßt sich das Programm zur Berechnung des Stofftransportes eines einzelnen Metallions im Kreuzstrommodul (siehe Kapitel 5.7 u. 6.3) auf „beliebig“ viele Metallionen erweitern.

#### 12.4.2 Vergleich Modell Experiment

Zu einer ersten Überprüfung der Multikationenmodellierung wurde ein Versuch (Kopplung von Extraktion und Reextraktion) unter Anwesenheit von Zink und Cadmium durchgeführt. Beide wäßrigen Phasen (Abwasser, Säure) durchlaufen dabei das jeweilige Modul nur einmal. Die Betriebsparameter wurden nach versuchstechnischen Gesichtspunkten gewählt (schnelle Einstellung der Stationarität).

Abbildung 12.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der experimentellen wäßrigen Austrittskonzentrationen von Zink und Cadmium (Symbole), sowie die berechneten stationären Austrittskonzentrationen (Linien). Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Modell und Experiment.

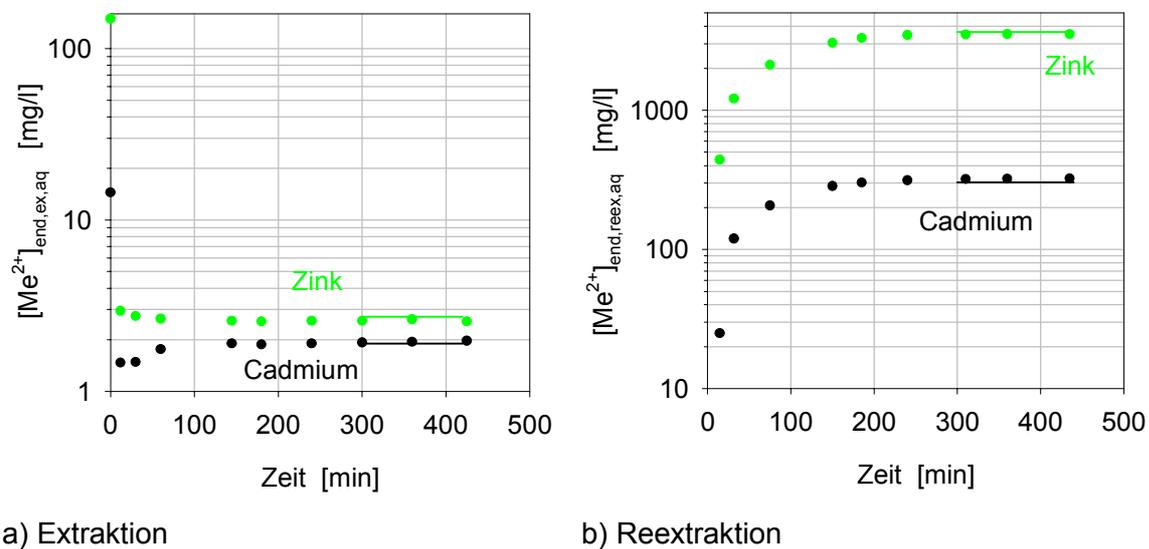


Abbildung 12.4: Simultane Ex-/Reextraktion von Zink und Cadmium, Modul 1,

$$[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 149 \text{ mg/l}, [\text{Cd}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 15 \text{ mg/l}, [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1 \text{ mol/l},$$

$$[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}, Q_{\text{aq}} = 5 \text{ l/h}, Q_{\text{org}} = 0,8 \text{ l/h}, Q_{\text{acid}} = 200 \text{ ml/h},$$

organische Phase in HF

## 12.5 Stofftransport bei Schaltungen

Da Liqui-Cel<sup>®</sup> Hohlfasermodule bislang nur in bestimmten Größen (Tabelle 5.2) lieferbar sind, dürfte es in manchen Anwendungsfällen (insbesondere bei hohen Durchsätzen) erforderlich sein mehrere Module zum Erreichen der Prozessvorgaben einzusetzen.

Der Trivialfall einer Parallelschaltung zweier Module kann ohne Modell einfach berechnet werden, wenn die Daten für ein Modul bekannt sind.

Für den Fall der seriellen Schaltung kann die Extraktions- bzw. Reextraktionsleistung ohne Modellierung im voraus nicht angegeben werden.

### 12.5.1 Modellkonzept

Das Modellierungskonzept von Schaltungen für die Einzelprozesse Extraktion und Reextraktion entspricht dem bei der Kopplung von Extraktion und Reextraktion (Kapitel 6.3). Zunächst werden für alle Module - ausgehend von definierten Startkonzentrationen - die sich nach dem ersten Zeitschritt  $\Delta t$  einstellenden Konzentrationen berechnet. Diese Austrittskonzentrationen entsprechen den Moduleintrittskonzentrationen für den zweiten Zeitschritt gemäß der jeweiligen Schaltung. Nach diesem Konzept wurde ein Fortran-Programm geschrieben, das die Berechnung zweier in Serie geschalteter Module erlaubt. Für eine steigende Anzahl von Modulen bzw. für komplexe Schaltungen soll in Zukunft ein modular aufgebautes Programm mit graphischer Benutzeroberfläche entwickelt werden. Auch die Verwendung von Standardprogrammen wie Matlab/Simulink oder gProms<sup>®</sup> wird in Erwägung gezogen.

### 12.5.2 Vergleich Modell / Experiment

Vergleicht man Experiment und Modell (Abb. 12.5), so liegt die berechnete Austrittskonzentration für Schaltungsvariante S2 bei einem wäßrigen Volumenstrom von 75 l/h unter der experimentell bestimmten. Ein möglicher Grund dafür könnte die Bildung eines Luftpolsters durch die „Entgasung“ der wäßrigen Phase sein (vgl. Kapitel 5.2).

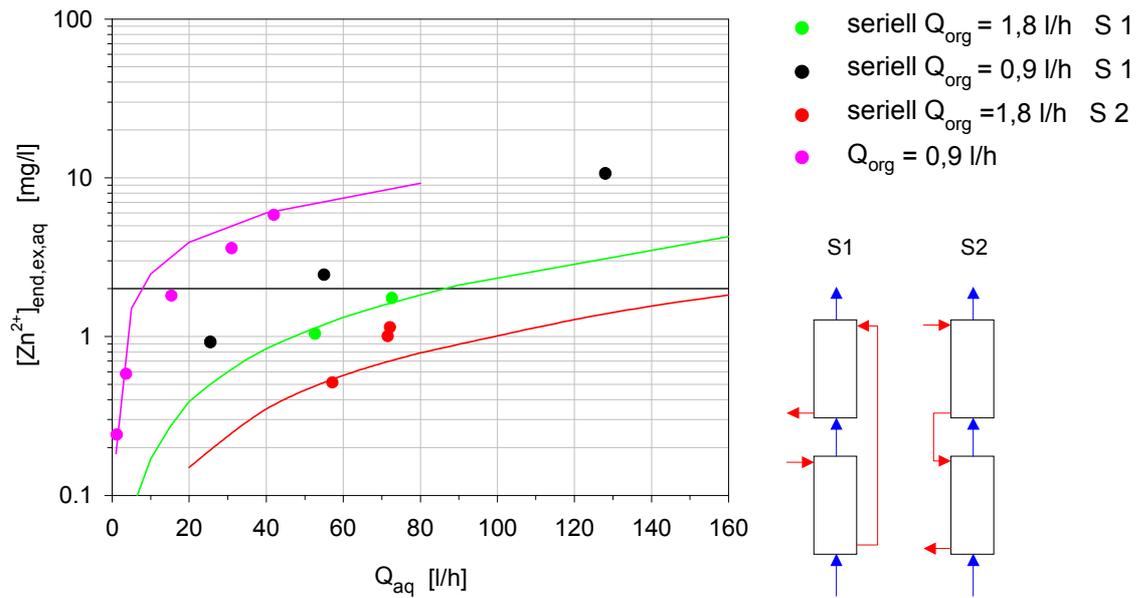


Abbildung 12.5: Serielle Schaltung,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$

Betrachtet man die Meßpunkte in Abbildung 12.5, so zeigt sich, daß die serielle Schaltung wesentlich effektiver ist als die Parallelschaltung zweier Module. Um beispielsweise bei einem wässrigen Volumenstrom von 70 l/h eine Abreicherung auf 1 mg/l zu erzielen muß man entweder ca. 7 Module parallel schalten oder 2 Module in Serie. Eine mögliche Ursache für diesen großen Unterschied könnte der doppelt so große organische Volumenstrom sein, die Modellierung zeigt allerdings, daß eine Erhöhung des organische Volumenstroms von 0,9 l/h auf 1,8 l/h für wässrige Volumenströme bis ca. 30 l/h praktisch keine Auswirkung auf die Extraktionsleistung hat. Als Ursache kommt deshalb nur die Strömungsabhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten im Mantelraum der Liqui-Cel<sup>®</sup> Kreuzstrommodul in Frage.

## 12.6 Dynamische Modellierung

Die nachfolgende Behandlung der instationären Modellierung ist in Zusammenarbeit mit Prof. Fedorov erstellt worden, während dessen Aufenthaltes als Humboldt-Stipendiat in München.

Im praktischen Betrieb – insbesondere wenn der kontinuierliche Betrieb regelmäßig unterbrochen wird (Schichtbetrieb) – ist es wichtig zu wissen, wie lange es dauert bis der Prozess seinen vorgegebenen Sollwert  $[Zn^{2+}]_{end,ex,aq}$  (bzw.  $[Zn^{2+}]_{end,reeq,aq}$ ) bzw. den stationären Zustand erreicht hat.

Mit Hilfe der dynamischen Modellierung läßt sich zum einen das Einlaufverhalten, d.h. der zeitliche Konzentrationsverlauf bis zur Stationarität der Anlage beurteilen und zum anderen können Übertragungsfunktionen (Sprungantwort) berechnet werden, die zur Erstellung von Regelungskonzepten benötigt werden.

### 12.6.1 Modellierungskonzept

Im Gegensatz zum „statischen“ Modell (Kapitel 5.7), mit dessen Hilfe nur der stationäre Zustand zugänglich ist und möglichst schnell berechnet werden soll, kommt es beim dynamischen Modell darauf an alle „dynamischen Komponenten“ der Anlage zu berücksichtigen. Abbildung 12.6 zeigt das vereinfachte Flußdiagramm der dynamischen Modellierung.

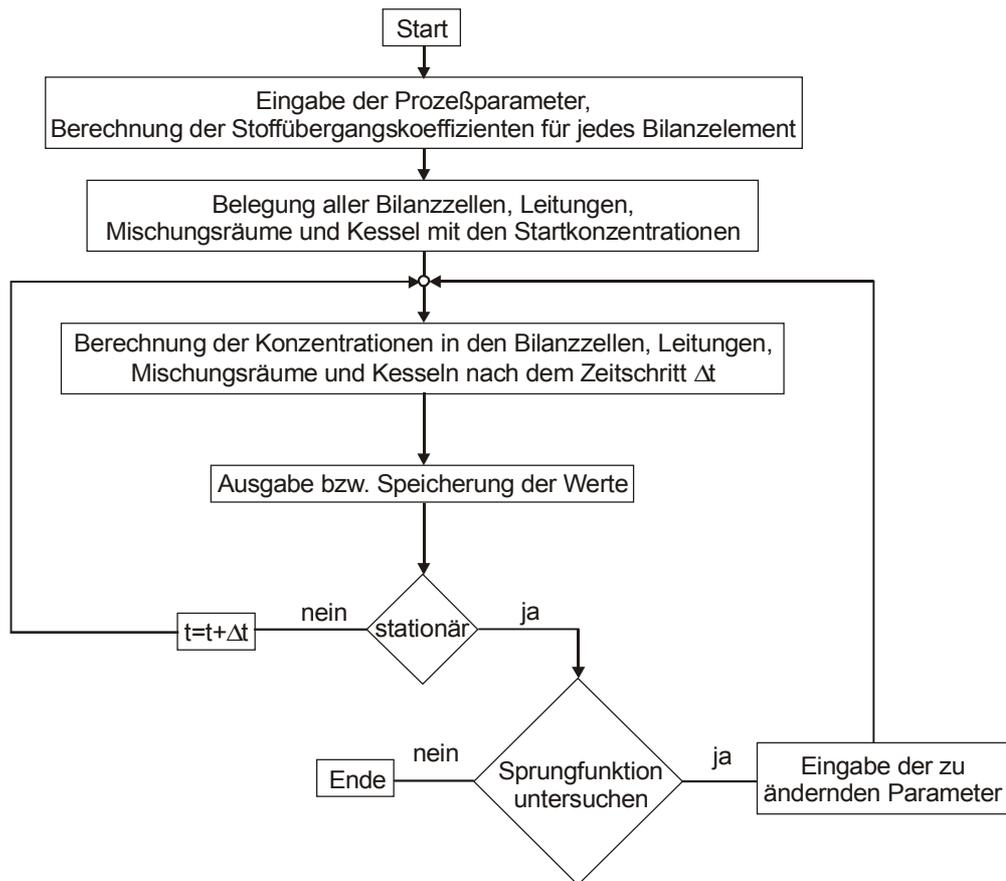


Abbildung 12.6: Flußdiagramm der dynamischen Modellierung

Das Grundkonzept – die numerische Behandlung über Bilanzzellen – wird dabei vom „statischen“ Modell (Kapitel 5.7.3) übernommen. Bei der Eingabe der Prozessparameter müssen neben den Parametern des „statischen“ Modells die Abmessungen der Rohrleitungen (Länge, Durchmesser;  $L_{win}$ ,  $L_{wout}$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $L_4$ ,  $L_{sin}$ ,  $L_{sout}$ ), der Kessel (Volumen;  $B_1$ ,  $B_4$ ) und der Mischungsräume (Volumen; EK 2, EK 3, EK 5, EK 6, M1, M2; Tabelle 12.2) im Modul angegeben werden.

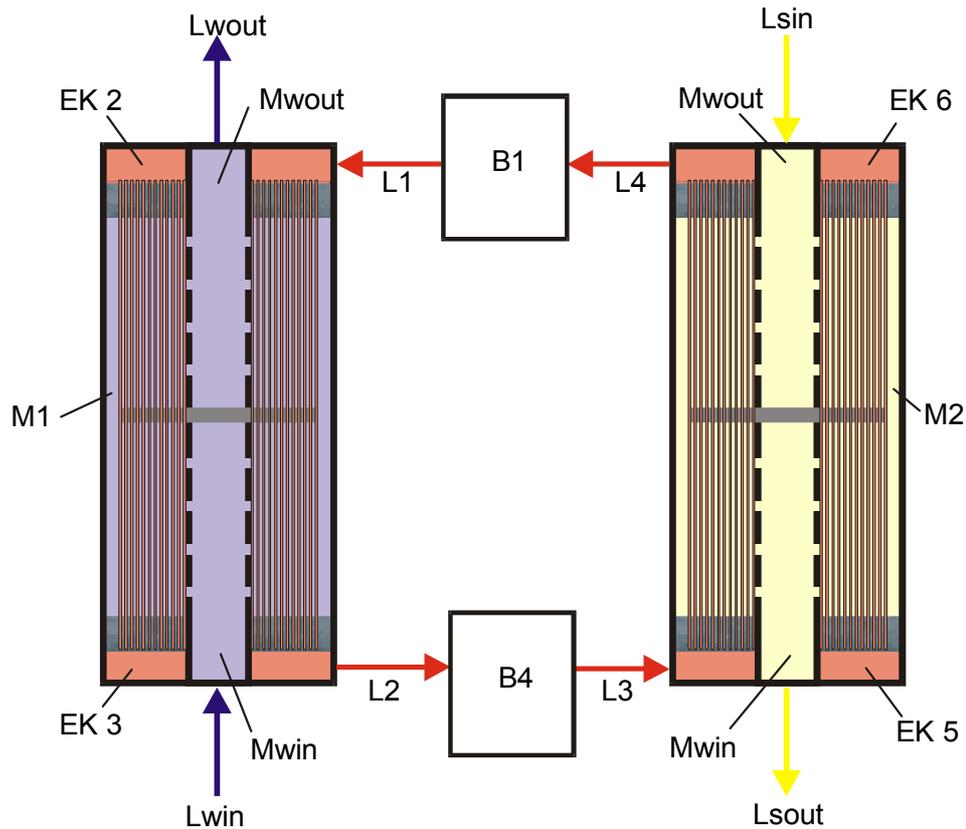


Abbildung 12.7: Dynamische Komponenten der gekoppelten Anlage

Neben den Bilanzzellen werden im nächsten Schritt auch die Leitungen, Kessel und Mischungsräume mit Startkonzentrationen belegt. Zur Berechnung des Einlaufverhaltens müssen diese Startkonzentrationen den Anfangsbedingungen in der Anlage entsprechen.

Beim nächsten Programmschritt werden die sich nach der Zeitdauer  $\Delta t$  einstellenden Konzentrationen berechnet. Für die Bilanzelemente des Hohlfasermoduls geschieht dies gemäß Kapitel 5.7.3, für die Rohrleitungen, Kessel und Mischungsräume wird die Vorgehensweise im Folgenden beschrieben.

#### *Rohrleitung:*

Leitungen bewirken in der Sprungfunktion eine Totzeit  $t_t$  (siehe Abb. 12.8) und haben somit einen erheblichen Einfluß auf die Regelparameter des Prozesses.

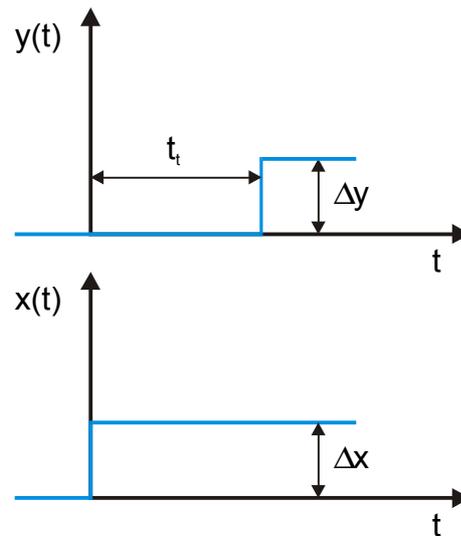


Abb. 12.8: Sprungfunktion Leitung

Die unten beschriebene Vorgehensweise zur Beschreibung der Rohrströmung ist nur unter der Annahme zulässig, daß sich ein idealer Plug-Flow ausbildet.

Das Konzept des Fortran Unterprogramms zur Berechnung von  $y(t+\Delta t)$  aus  $x(t)$  ist im Folgenden dargestellt. Zuerst wird die Rohrleitung in einzelne Volumenelemente unterteilt (Abb. 12.9),

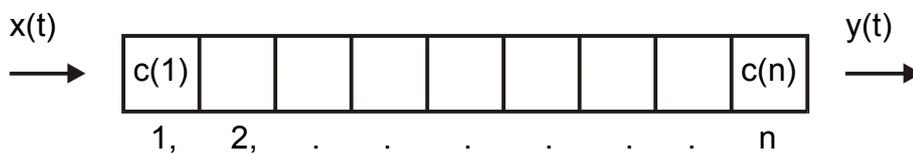


Abb. 12.9: Finite – Elemente einer Rohrleitung

deren Anzahl  $n$  nach Gleichung 12.5 berechnet wird.

$$n = \text{int} \left( \frac{t_t}{\Delta t} \right) = \text{int} \left( \frac{l \cdot \pi \cdot d_{\text{rohr},i}^2}{4 \cdot Q \cdot \Delta t} \right) \quad (12.5)$$

mit

$$t_t = \frac{V}{Q} = \frac{l \cdot \pi \cdot d_{\text{rohr},i}^2}{4 \cdot Q} \quad (12.6)$$

Im nächsten Schritt werden alle Zellen mit einer Startkonzentration  $c(i) = c_0$ ,  $i = 1..n$  belegt.

Für den nächsten Zeitschritt  $t+\Delta t$  ergeben sich die neuen Konzentrationen durch verschieben der Informationen in Richtung  $n$  (Abb. 12.9, von links nach rechts)

$$y(t+\Delta t) = c(n, t) ; c(i, t+\Delta t) = c(i-1, t), i=n..2; c(1,t+\Delta t) = x(t) \quad (12.7)$$

*Kessel/Mischungsraum:*

Neben den Ausgleichsbehältern (B1 u. B4, Abb. 12.7) im organischen Kreislauf müssen auch die „Mischungsräume“ (EK 2, EK 3, EK 5, EK 6, M1, M2; Abb. 12.7) im Modul berücksichtigt werden. Diese „Mischungsräume“ werden als Pseudo-Rührkessel behandelt.

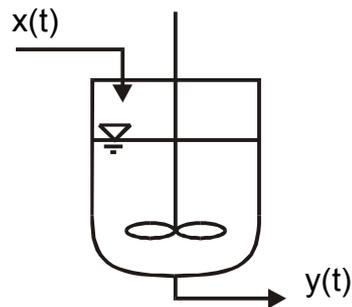


Abb. 12.10: Rührkessel (Schema)

Zur Beschreibung der Sprungfunktion (Abb. 12.11) dient folgende Gleichung [Fedorov 1998]

$$y(t + \Delta t) = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot y(t) + \frac{1}{1 + \alpha} \cdot x(t) \quad (12.8)$$

mit

$$\alpha = \xi_m \cdot \frac{V}{Q \cdot \Delta t} \quad (12.9)$$

Der Anpassungsfaktor  $\xi_m$  dient dazu die Abweichungen vom idealen Rührkessel ( $\xi_m = 1$ ) zu berücksichtigen und muß experimentell bestimmt werden. Auch CFD-Berechnungen sind eine Möglichkeit das Verweilzeitverhalten im Modul zu untersuchen. In dieser Arbeit wurden die Mischungsräume immer als idealer Rührkessel ( $\xi_m = 1$ ) betrachtet. Dadurch können die mit dem Modell durchgeführten Berechnungen nur eine erste Abschätzung des dynamischen Verhaltens liefern.

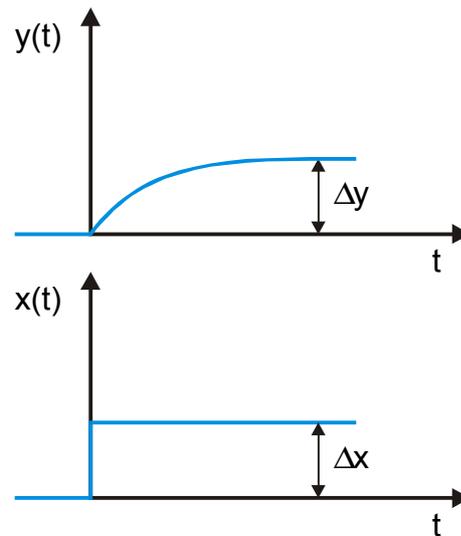


Abb. 12.11: Sprungfunktion Kessel

In Tabelle 12.2 sind die Volumen der „Mischungsräume“ für verschiedene Hohlfasermodule aufgelistet.

	Modul1	Modul 2	Modul 3
$V_{\text{shell,in}}/V_{\text{shell,out}}$	35 ml	60 ml	164,5 ml
$V_M$	100 ml	424 ml	1154 ml
$V_{\text{shell}}$	105 ml	630 ml	1714 ml
$V_{\text{HF}}$	80 ml	417 ml	1125 ml
$V_{\text{EK}}$	40 ml	120 ml	120 ml

Tabelle 12.2: Mischungsraumvolumen der einzelnen Hohlfasermodule

Bei  $V_{\text{shell,in}}$  und  $V_{\text{shell,out}}$  handelt es sich um das Volumen des Zentralrohrs inklusive Endkappe ( $M_{\text{win}}$ ,  $M_{\text{wout}}$ ),  $V_M$  ist der äußere Mischungsraum ( $M1$ ,  $M2$ ),  $V_{\text{shell}}$  ist das Lückenvolumen der Hohlfaserpackung,  $V_{\text{HF}}$  bezeichnet das Volumen in den Hohlfasern und  $V_{\text{EK}}$  ist das Volumen einer Endkappe hohlfaserseitig (z.B. EK 2)

Die auf diese Weise (Gl. 12.8) berechneten Austrittskonzentrationen  $y(t+\Delta t)$  sind über die Strömungsrichtung bzw. Anlagenkonfiguration miteinander verknüpft. Abbildung 12.12 zeigt ein Beispiel für die Verknüpfung der drei „Komponenten“ Rohrleitung, Mischungsraum und Bilanzelemente.

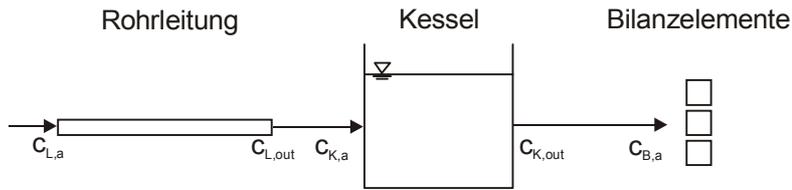


Abbildung 12.12: Verknüpfung der Komponenten (Rohrleitung  $L_{win}$ , Mischungsraum  $M_{win}$ , Bilanzelemente wäßriger Eintritt Extraktion)

Die Eintrittskonzentrationen für den Zeitschritt  $t+\Delta t$  ergeben sich gemäß folgender Gleichungen

$$c_{B,a}(t + \Delta t) = c_{K,out}(t) \quad (12.10)$$

$$c_{K,a}(t + \Delta t) = c_{L,out}(t) \quad (12.11)$$

$$c_{L,a}(t + \Delta t) = c_0(t) \quad (12.12)$$

wobei  $c_0(t)$  die wäßrige Eintrittskonzentration ( $[Zn^{2+}]$ ,  $[H^+]$ ) ist.

Nach jedem Zeitschritt werden die gewünschten Konzentrationen zusammen mit der Zeit abgespeichert und später mit einem Tabellenkalkulationsprogramm graphisch dargestellt.

Hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, so kann eine Sprungfunktion untersucht werden. Variiert werden können dabei die wäßrigen Eintrittskonzentrationen (Ex u. Reex) sowie die drei Volumenströme ( $Q_{aq}$ ,  $Q_{org}$  u.  $Q_{acid}$ ).

### 12.6.2 Annahmen für die dynamische Modellierung

Das oben beschriebene Modellierungskonzept beinhaltet die Annahmen des „statischen“ Modells (Kapitel 5.7.3). Als starke Vereinfachung muß dabei die Annahme eines stationären Zustandes für den Stofftransport in den Hohlfasern, im Mantelraum und durch die Hohlfasermembran gesehen werden. Aus diesem Grund kann das Modell das dynamische Verhalten des Prozesses nur beschreiben, wenn es hauptsächlich durch die Leitungen und „Mischungsräume“ bestimmt wird.

Weiterhin wird angenommen, daß sich die „Mischungsräume“ und Kessel wie ideale Rührkessel verhalten, da es insbesondere für die „Mischungsräume“ im Modul aufwendig ist (drei „Mischungsräume“ in Serie, wobei die Übertragungsfunktion von der

Strömungsgeschwindigkeit bzw. vom Volumenstrom abhängt) die Anpassungsfaktoren  $\xi_m$  zu bestimmen.

### 12.6.3 Vergleich Modell / Experiment

Im folgenden Vergleich zwischen Modell und Experiment soll überprüft werden, inwieweit mit den getroffenen Annahmen das dynamische Verhalten des Stofftransportes im Hohlfasermodul beschrieben werden kann.

#### 12.6.3.1 Dynamisches Verhalten ohne Stofftransport

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Verweilzeitverhalten (Sprungfunktion) des Mantelraums von Modul 1 untersucht (Abb. 12.13).

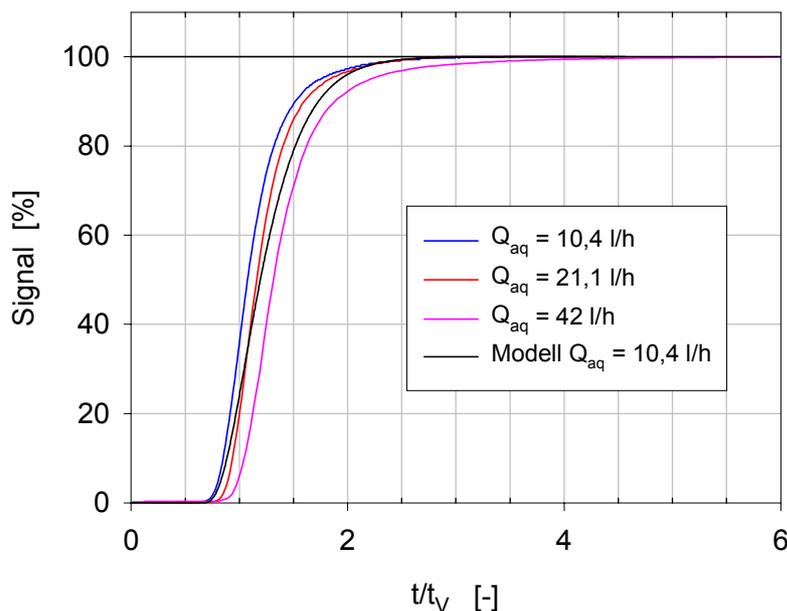


Abb. 12.13: Verweilzeitverhalten für den Mantelraum von Modul 1 (Experiment und Modell)

Das Modul (Mantelraum) wird zunächst von dest. Wasser (Leitfähigkeit  $\approx 4 \mu\text{S/cm}$ ) durchströmt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wird auf eine Zinklösung (Leitfähigkeit =  $316 \mu\text{S/cm}$ ) umgeschaltet und die entsprechende Sprungantwort mit Hilfe eines Leitfähigkeitsmeßgerätes (WTW MultiLab 540 mit TetraCon<sup>®</sup> 325 Elektrode), welches an einen PC angeschlossen ist aufgezeichnet. Die Hohlfasern sind dabei mit Luft gefüllt, so daß kein Stoffaustausch stattfindet.

Die beiden Kurven für die Volumenströme von 10,4 und 21,1 l/h verlaufen im Rahmen von Meßungengenauigkeiten sehr ähnlich. Die Sprungfunktion für 42 l/h verläuft etwas flacher. Würden sich die „Mischungsräume wie ideale Rührkessel verhalten, so müßten die Kurven für die unterschiedlichen Volumenströme in diesem Diagramm zusammenfallen. Das Modell ( $\xi_m = 1$  für alle Mischungsräume) zeigt für eine grobe Abschätzung des dynamischen Verhaltens eine ausreichende Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit Hilfe weiterer präzise durchgeführter Versuche können die Anpassungsparameter  $\xi_m$  der einzelnen Mischungsräume durch Fitting bestimmt werden.

### 12.6.3.2 Einlaufverhalten Einzelmodul

Abbildung 12.14 zeigt das Einlaufverhalten für die Extraktion in Modul 1.

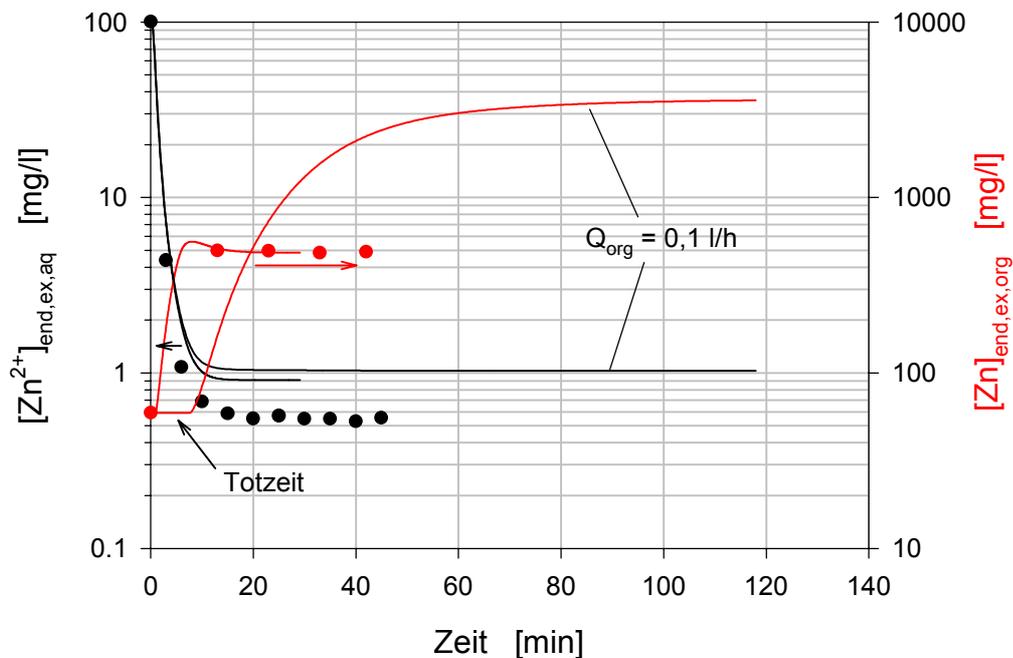


Abbildung 12.14: Zinkextraktion; Modul 1,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 103 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,3$ ,  
 $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{\text{aq}} = 3,5 \text{ l/h}$ ,  $Q_{\text{org}} = 0,84 \text{ l/h}$ ,  
 wässrige Phase im Mantelraum

Nach ca. 15 - 20 min. stellt sich für die wässrige Austrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  ein stationärer Zustand ein. Dies entspricht bei einem Mantelraumvolumen (ohne das Zentrallrohr am Eingang) von 240 ml (siehe Tabelle 12.2) und einem wässrigen Volumenstrom von 3,5 l/h ca. 3,5 - 4,5 Verweilzeiten. Die organische Phase ist nach ca. 20

- 30 min. stationär. Dies entspricht bei einem Volumen von 120 ml und einem Volumenstrom von 0,84 l/h ca. 2,5 - 3,5 Verweilzeiten.

Die Zeitdauer bis zur Stationarität ist dabei von den Startbedingungen (Konzentrationen, Volumenströme), der Transportkinetik, den Systemeigenschaften (z.B. Rückkopplungen) und den Übertragungsfunktionen für die „Mischungsräume“ (Zentralrohr, Endkappen, äußerer Mischungsraum siehe Abb. 12.7) abhängig.

In den meisten Fällen hat eine Verringerung des Volumenstroms der organischen Phase bei der Extraktion bzw. der Säure bei der Reextraktion (Erhöhung der Aufkonzentrierung über das Phasenverhältnis) auf Grund der Verweilzeiterhöhung eine längere Einstellzeit zur Folge. In Abbildung 12.14 wurde beispielsweise das Einlaufverhalten für einen organischen Volumenstrom von 0,1 l/h modelliert. Die Zinkkonzentration in der organischen Phase ist nach ca. zwei Verweilzeiten (140 min.) stationär. Für die wäßrige Phase ergibt sich bei den gewählten Bedingungen praktisch keine Änderung des zeitlichen Verlaufs der Austrittskonzentration, da in ihr der Haupttransportwiderstand liegt und somit  $Q_{\text{org}}$  keine Rolle spielt.

Der Vergleich zwischen Experiment und Modell zeigt, daß mit dem dynamischen Modell die Dauer bis zur Stationarität relativ gut vorausberechnet werden kann. Die Abweichungen beim Verlauf ergeben sich zum einen durch das Befüllen des Moduls mit organischer Phase beim Experiment, wodurch im Gegensatz zum Modell schon vor dem Zeitpunkt  $t = 0$  Stoffaustausch stattfindet und zum anderen durch die Unkenntnis der Übertragungsfunktionen für die Mischungsräume, die als idealer Rührkessel modelliert werden (siehe Kapitel 12.6.1).

### 12.6.3.3 Dynamisches Verhalten gekoppelte Extraktion / Reextraktion

Beim dynamischen Verhalten des gekoppelten Prozesses muß im Gegensatz zu den Einzelprozessen zusätzlich die Rückkopplung über die organische Phase berücksichtigt werden.

Abbildung 12.15 zeigt beispielhaft das Einlaufverhalten der gekoppelten Anlage und die Sprungfunktion für eine Erhöhung des Säurevolumenstroms  $Q_{\text{acid}}$  von 26 ml/h auf 71 ml/h.

Die wäßrige Austrittskonzentration bei der Extraktion  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  erreicht zwar ihren stationären Zustand erst nach 5-10 Stunden (Modell) und benötigt damit deutlich mehr als vier Verweilzeiten (Kap. 12.6.3.2), die relative Änderung von  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$ , die sich

aufgrund der allmählich steigenden Vorbelastung der organischen Phase ergibt, ist allerdings nur sehr gering.

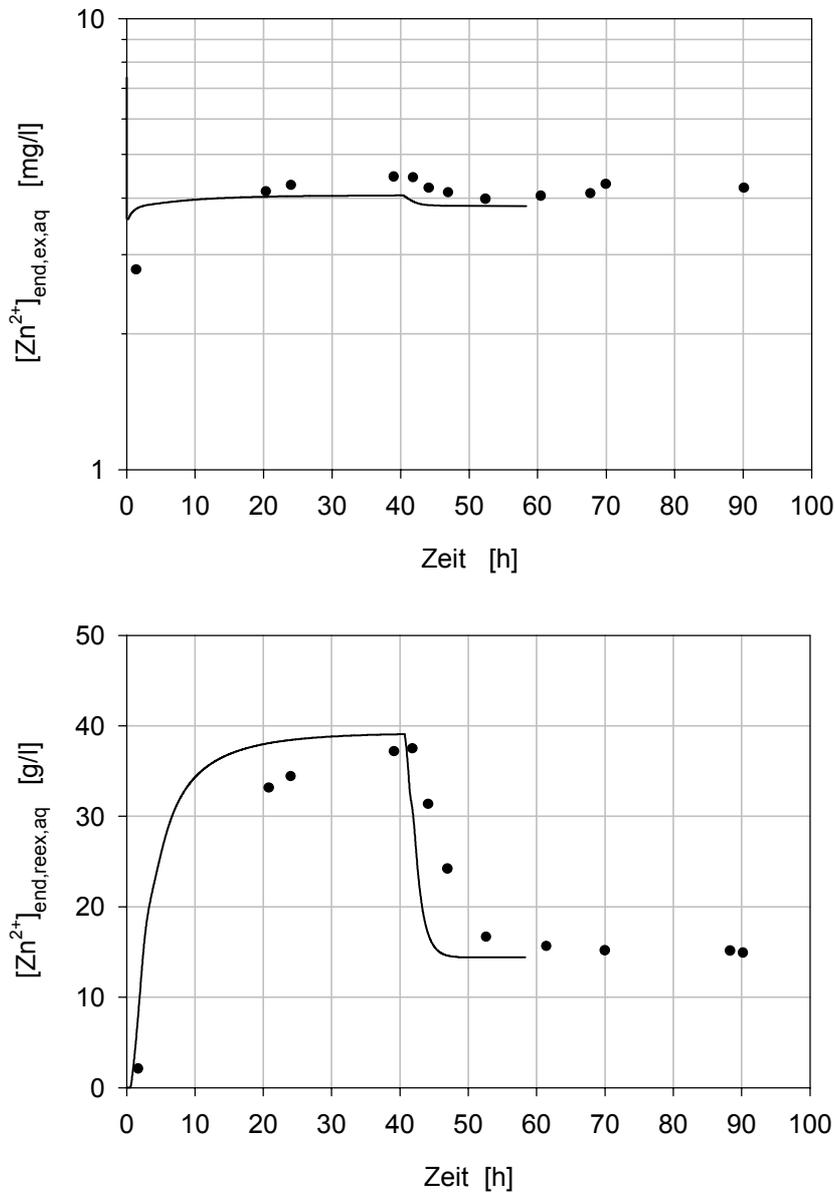


Abbildung 12.15: Einlaufverhalten und Sprungfunktion ( $Q_{acid} = 26 \text{ ml/h} \rightarrow Q_{acid} = 71 \text{ ml/h}$  (Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 106 \text{ mg/l}$ ,  $[H_2SO_4]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{aq} = 10 \text{ l/h}$ ,  $V_{org,ges} = 550 \text{ ml}$ , organische Phase in HF)

Die wässrige Austrittskonzentration der Reextraktion  $[Zn^{2+}]_{end,ree, aq}$  erreicht den stationären Zustand nach ca. vier Verweilzeiten. Dieser Wert entspricht in etwa dem für die Extraktion im Einzelmodul (Abb. 12.14). Bei der Reextraktion bedeutet dies allerdings, daß ca. 38 Stunden vergehen bis sich ein stationärer Zustand einstellt. In der Praxis muß deshalb die Säure bei kurzen Betriebszeiten rezykliert werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Rückkopplung durch das geringe Gesamtvolumen der organischen Phase ( $V_{\text{org,ges}} = 550 \text{ ml}$ ) das Einlaufverhalten nur sehr wenig beeinflusst.

Im Modell wird sowohl für das Einlaufverhalten als auch für die Sprungfunktion wesentlich schneller ein stationärer Zustand erreicht, da alle „Mischungsräume“ als ideal durchmischte Rührkessel betrachtet werden. Durch eine Änderung der Anpassungsfaktoren  $\xi_m$  könnte jedoch die Übereinstimmung verbessert werden.

Abbildung 12.16 zeigt ein weiteres Beispiel für das Einlaufverhalten des gekoppelten Prozesses.

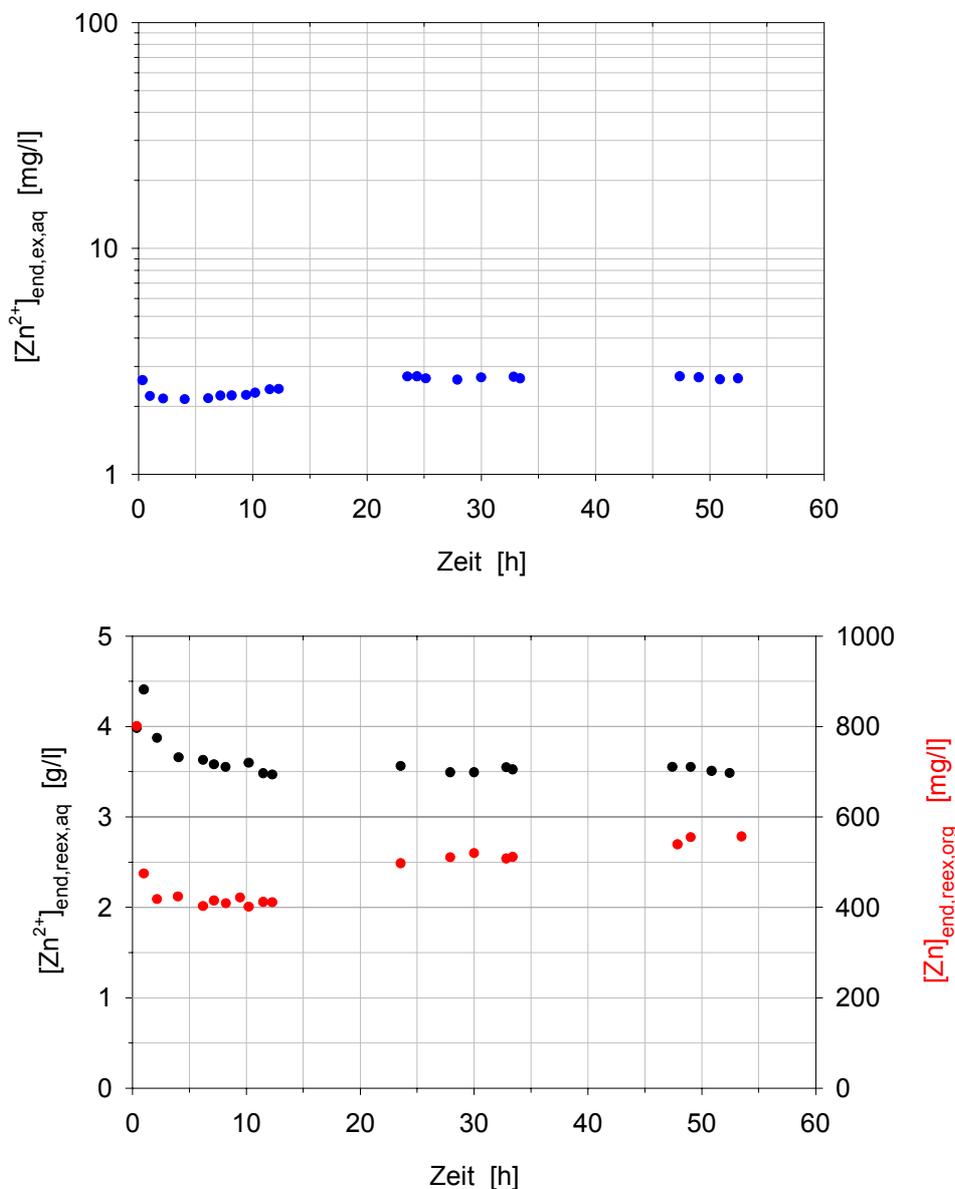


Abbildung 12.16: Einlaufverhalten Kopplung (Modul 1,  $[Zn^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $[H_2SO_4]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $[(DEPA)_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $Q_{\text{aq}} = 10,5 \text{ l/h}$ ,  $Q_{\text{org}} = 960 \text{ ml/h}$ ,  $Q_{\text{acid}} = 290 \text{ ml/h}$ ,  $V_{\text{org,ges}} = 550 \text{ ml}$ , organische Phase in HF)

---

Infolge des wesentlich höheren Säurevolumenstroms  $Q_{\text{acid}}$  und der Verwendung einer mit Zink vorbeladenen organischen Phase (ca. 800 mg/l) stellt sich für die wäßrige Austrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,reeex,aq}}$  nach durchlaufen eines Maximums wesentlich schneller ein stationärer Zustand ein.

## 12.7 Spezialaspekte zur Prozessauslegung

### 12.7.1 Einfluß der Komplexbildnerkonzentration

Abbildung 12.17 stellt den Zusammenhang zwischen Komplexbildnerkonzentration  $[(\text{DEPA})_2]$  und maximaler Zinkaufnahmekapazität dar.

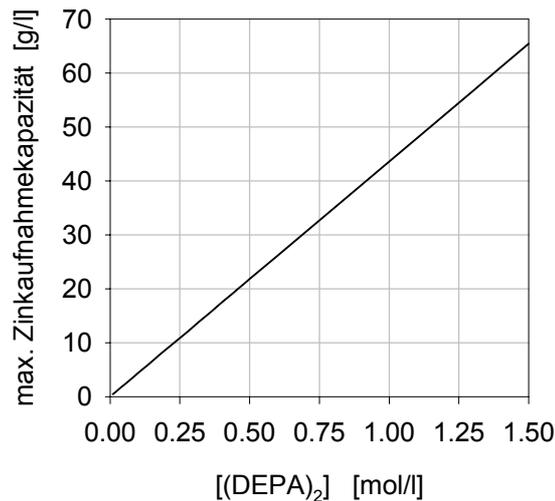


Abbildung 12.17: Maximale Zinkaufnahmekapazität in Abhängigkeit von  $[(\text{DEPA})_2]$

Außerdem werden durch die Komplexbildnerkonzentration die Stoffdaten beeinflusst (Tab. 12.3).

	$[(\text{DEPA})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$	$[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$
$v_{\text{org}} (20^\circ \text{ C})$	$1,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$3,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{\text{ZnX}} (20^\circ \text{ C})$	$1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$6,65 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_{(\text{HX})_2} (20^\circ \text{ C})$	$1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$5,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
$\gamma (\text{H}_2\text{O}/\text{DEPA} \text{ in } i\text{-Dodekan})$ [Daiminger 1996c]	22,3 mN/m	17 mN/m

Tabelle 12.3: Stoffdaten in Abhängigkeit von der Komplexbildnerkonzentration (vgl. Tab. 5.7)

In Abbildung 12.18 ist der Einfluß der DEPA-Konzentration auf die Extraktionsleistung für beispielhafte Betriebsbedingungen dargestellt. Zur Berechnung wird eine lineare Abhängigkeit der Stoffdaten (Tab. 12.3) von der Komplexbildnerkonzentration angenommen. Ab einer bestimmten Konzentration  $[(\text{DEPA})_2]_{\text{opt}}$  läßt sich die Zinkaustrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  nicht mehr weiter verringern. Durch eine Reduzierung des Phasenverhältnisses ( $Q_{\text{aq}}/Q_{\text{org}}$ ) läßt sich auch  $[(\text{DEPA})_2]_{\text{opt}}$  zu geringeren Konzentrationen hin verschieben.

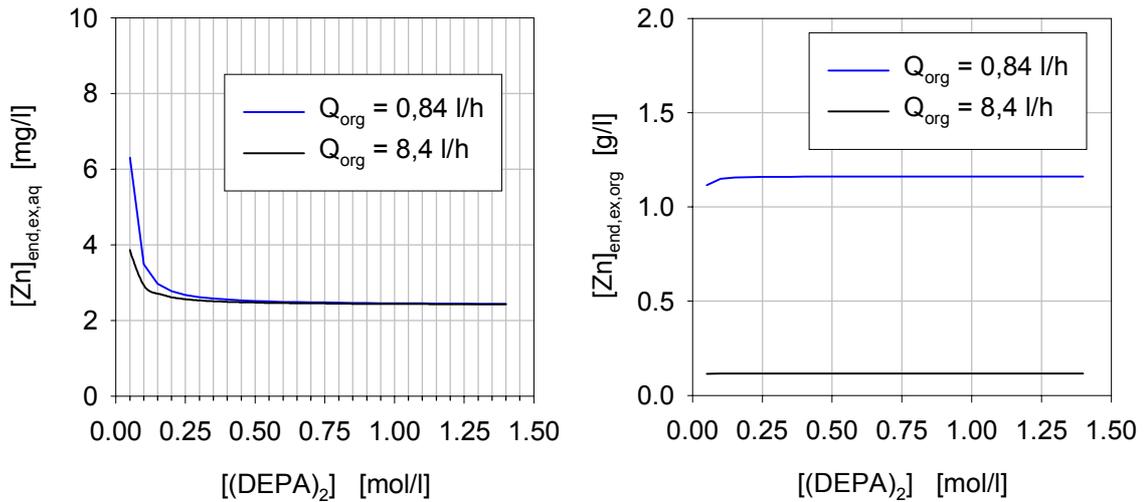


Abb. 12.18: Einfluß der DEPA-Konzentration auf die Extraktionsleistung; Modul 1,  
 $Q_{\text{aq}} = 10 \text{ l/h}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$  wäßrige Phase im Mantelraum

Zur Wahrung der Prozess-Stabilität sollte die Komplexbildnerkonzentration jedoch nicht zu niedrig gewählt werden, da die Austrittskonzentration  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ex,aq}}$  in diesem Fall sehr sensitiv reagiert (Abb. 12.18 linke Seite).

Für den gekoppelten Prozess (Extraktion/Reextraktion) wird man die Komplexbildnerkonzentration im Sinne des angestrebten Konzentrierungsverfahrens möglichst hoch wählen.

### 12.7.2 Einfluß der Säurekonzentration

Die zum Erreichen einer bestimmten Zinkkonzentration im wäßrigen Austritt der Reextraktion  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ree,ex,aq}}$  thermodynamisch minimal notwendige Säurekonzentration liegt genau dann vor, wenn sich  $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{end,ree,ex,aq}}$  mit der eintretenden organischen Phase im Gleichgewicht befindet. Strenggenommen gilt dies nur für ein Parallelstrommodul im Gegenstrombetrieb, da sich die Konzentrationen im Falle der Kreuzstromführung (Abb. 12.19) axial ändern. Eine exakte Optimierung kann hier nur über die Modellierung erfolgen, zumal diese auch die Kinetik des Stofftransportes berücksichtigt.

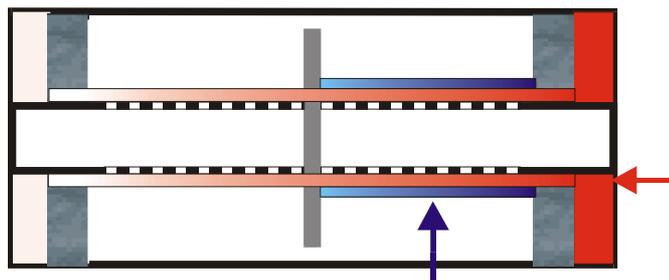


Abbildung 12.19: Konzentrationsprofil Reextraktion (rot: „Organik“, blau: wäßrige Phase)

Vernachlässigt man zur Bestimmung einer Startkonzentration für die Optimierung in erster Näherung den kinetischen Einfluß, so hängt die minimale Säurekonzentration von der gewünschten Zinkkonzentration  $[Zn^{2+}]_{end,reeex,aq}$  am wäßrigen Austritt der Reextraktion und von der Zinkkonzentration  $[Zn]_{end,ex,org} = [Zn]_{0,reeex,org}$  in der „Organik“ ab.

Zur Bestimmung von  $[H^+]_{min}$  berechnet man zunächst für verschiedene Protonenstartkonzentrationen  $[H^+]_0$  und wäßrige Gleichgewichtskonzentrationen  $[Zn^{2+}]_{aq,GGW}$  die dazugehörige Zink-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase  $[Zn]_{org,GGW}$  (Abb. 12.20). Die Gesamtkomplexbildnerkonzentration (komplexierter und unkomplexierter) wird dabei konstant gehalten. Aus Abbildung 12.20 ist ersichtlich, daß eine Erhöhung der Säurekonzentration  $[H^+]_0$  zu einer erheblichen Verringerung der organischen Gleichgewichtskonzentration  $[Zn]_{org,GGW}$  führt. Die Auswirkung auf den Prozess soll an folgendem Zahlenbeispiel verdeutlicht werden.

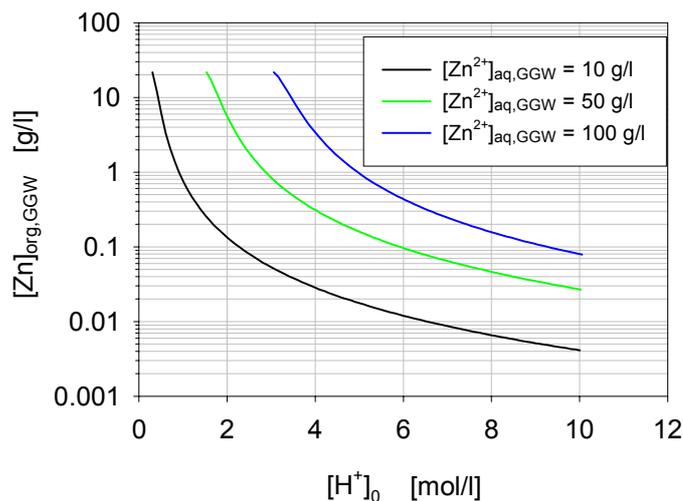


Abbildung 12.20: Verteilungsgleichgewichte;  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l

Beträgt die Zinkkonzentration der im Extraktionsschritt beladenen organischen Phase ca. 450 mg/l, so muß zur Reextraktion mindestens eine 6 normale Säure ( $[H^+]_0 = 6$ ) verwendet werden, um eine Zinkkonzentration von 100 g/l am wäßrigen Austritt der Reextraktion erreichen zu können (Abb. 12.20). Bei einer Beladung der „Organik“ von ca. 3 g/l kann die Säurekonzentration auf 4 mol/l reduziert werden.

Die thermodynamisch minimal benötigte Säurekonzentration  $[H^+]_{min}$  wird bei maximaler Beladung der organischen Phase erreicht. In Abbildung 12.21 ist für die maximale Beladung der organischen Phase (21796 mg/l für  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l) die Abhängigkeit der minimalen Protonenkonzentration  $[H^+]_{min}$  von der gewünschten Zinkkonzentration  $[Zn^{2+}]_{aq,GGW}$  im Konzentrat (entspricht  $[Zn^{2+}]_{end,reeex,aq}$ ) dargestellt.

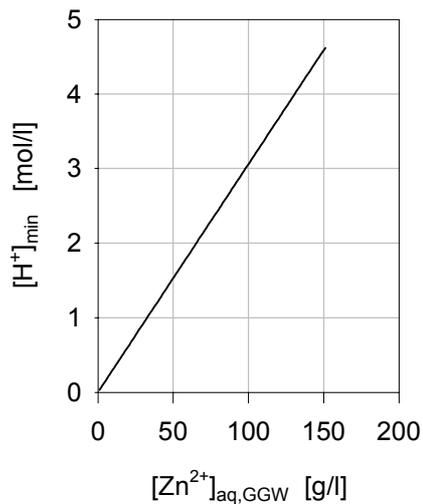


Abbildung 12.21: Minimale Protonenkonzentration in Abhängigkeit von der gewünschten Zinkkonzentration;  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$ ,  $[\text{Zn}]_{0,\text{reex,org}} = 21,8 \text{ g/l}$

Bei der Auslegung bzw. Optimierung des Prozesses startet man mit der minimalen Säurekonzentration.

### 12.7.3 Einfluß der Phasenführung

Eine Konfigurationsvariante bei der fl./fl. Reaktivextraktion im Hohlfasermodule ist die Phasenführung. Hierbei strömt entweder die wäßrige Phase (Abwasser für Extraktion, Säure für Reextraktion) im Mantelraum und die organische Phase in den Hohlfasern oder umgekehrt. Im Folgenden werden für die Extraktion und Reextraktion Kriterien zur Wahl der Phasenführung angegeben.

#### Extraktion:

Bei der Extraktion sind in vielen Fällen große wäßrige Volumenströme (z.B. 70 m<sup>3</sup>/h Aufarbeitung von Viskosefaser-Spülwässern) aufzuarbeiten. Da der Druckverlust im Mantelraum wesentlich geringer ist als bei Durchströmung der Hohlfasern (siehe Kapitel 12.9) ist es von Vorteil die wäßrige Phase im Mantelraum zu führen. Insbesondere gilt dies für Systeme mit einer geringen Grenzflächenspannung und damit einer geringen maximalen Druckdifferenz  $\Delta p_{\text{max}}$  zwischen organischer und wäßriger Phase (siehe Kapitel 5.2).

Abbildung 12.22 zeigt für das Modul 1 beispielhaft den Einfluß der Phasenführung.

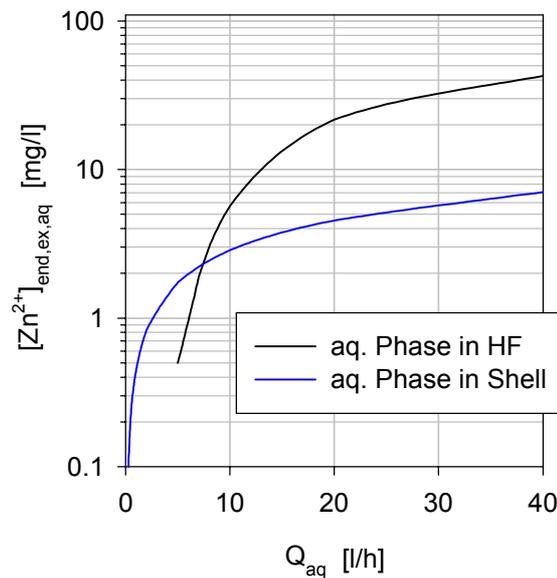


Abbildung 12.22: Vergleich der Phasenführung; Modul 1,  $Q_{\text{org}} = 1 \text{ l/h}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_{0,\text{ex,aq}} = 100 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_0 = 5,7$ ,  $[(\text{DEPA})_2] = 0,5 \text{ mol/l}$

Für geringe wässrige Volumenströme  $Q_{\text{aq}}$  ist die Extraktionsleistung wesentlich besser, wenn die wässrige Phase durch die Hohlfasern strömt, für hohe Volumenströme ist die umgekehrte Phasenführung besser. Bei einem Volumenstrom von ca. 7 l/h ( $Q_{\text{aq,eq}}$ ) ist die Extraktionsleistung unabhängig von der Phasenführung.

Gilt es einen großen ( $Q_{\text{aq}} > Q_{\text{aq,eq}}$ ) Volumenstrom aufzuarbeiten (Abreicherung auf den Grenzwert), ist es deshalb günstiger die wässrige Phase im Mantelraum zu führen und mehrere Module in Serie zu schalten (siehe Abb. 12.5), um den Grenzwert einzuhalten. Der Wert von  $Q_{\text{aq,eq}}$ , der von der verwendeten Modulgröße und den jeweiligen Betriebsbedingungen abhängig ist, kann dabei mit Hilfe der Modellierung abgeschätzt werden, wodurch sich die Zahl der benötigten Vorversuche drastisch reduziert.

Reextraktion:

Bei der Reextraktion ist es unter den gewählten Betriebsparametern für das Modul 1 günstiger die organische Phase in den Hohlfasern zu führen (Abb. 12.23).

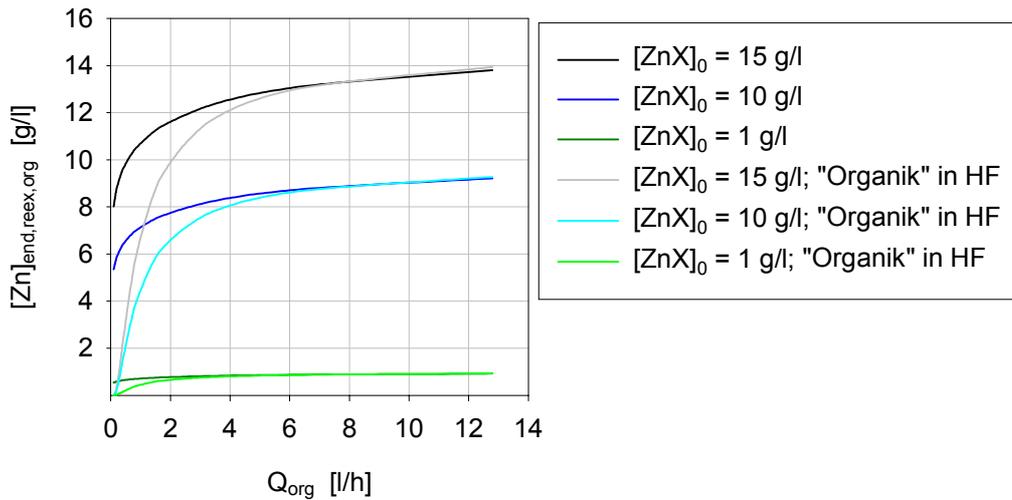


Abbildung 12.23: Vergleich der Phasenführung; Modul 1,  $Q_{\text{acid}} = 125 \text{ ml/h}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mol/l}$

Vermutlich wird unter diesen Bedingungen der bei großen organischen Volumenströmen im Mantelraum bessere Stofftransport durch den Stofftransportwiderstand der Membran gebremst. Für Modul 1 (Abb. 12.24) ergibt sich erst bei organischen Volumenströmen von mehr als 7 l/h eine minimal bessere Reextraktionsleistung für die Führung der organischen Phase im Mantelraum.

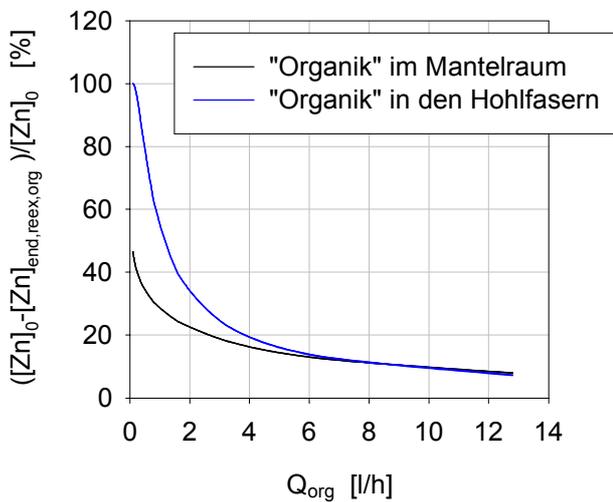


Abbildung 12.24: „Reextraktionsleistung“ in Abhängigkeit von der Phasenführung;

Modul 1,  $Q_{\text{acid}} = 125 \text{ ml/h}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mol/l}$

Für Modul 2 (Abb. 12.25) ergibt sich ein anderes Bild. Durch die veränderte Modulgeometrie liefert die Variante „Organik“ im Mantelraum für hohe organische Volumenströme jetzt eine wesentlich bessere Reextraktionsleistung.

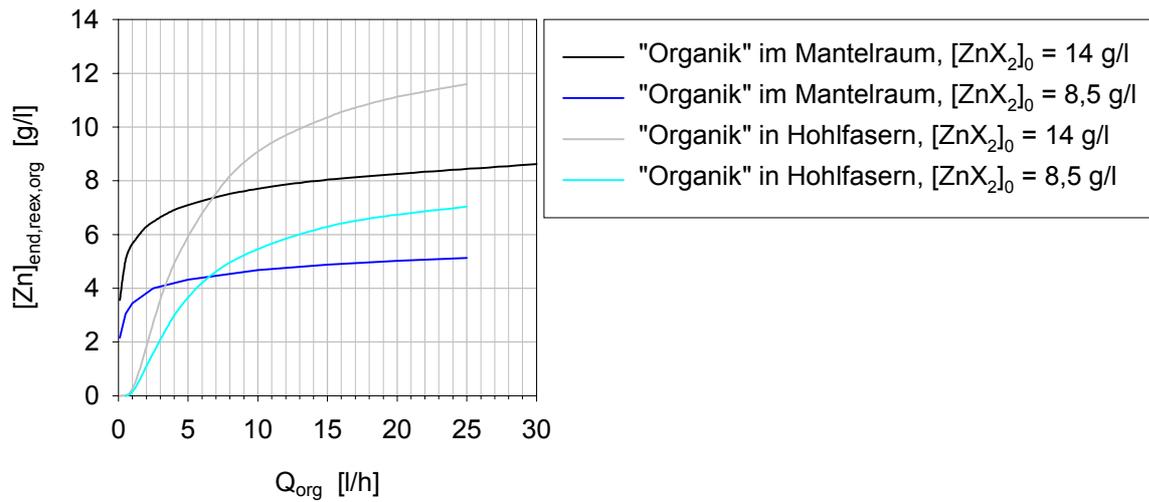


Abbildung 12.25: Vergleich der Phasenführung für die Reextraktion; Modul 2,  $Q_{\text{acid}} = 2 \text{ l/h}$ ,  
 $[\text{H}^+]_0 = 4 \text{ mol/l}$

Eine Verallgemeinerung zur Wahl der Phasenführung ist nicht möglich, die Entscheidung welche Phasenführung gewählt wird lässt sich nur mit Hilfe des Modells und ausgewählter Experimente treffen.

## 12.8 Optimierungsbeispiel

Bei einer Erhöhung der Stoffaustauschfläche zum Beispiel durch den Einsatz eines größeren Moduls (Abb. 12.26) gelten die gleichen Abhängigkeiten wie für Modul 1 beschrieben (siehe Abb. 7.4). Durch die Erhöhung der Membranfläche lässt sich allerdings die maximale Aufkonzentrierung wesentlich steigern.

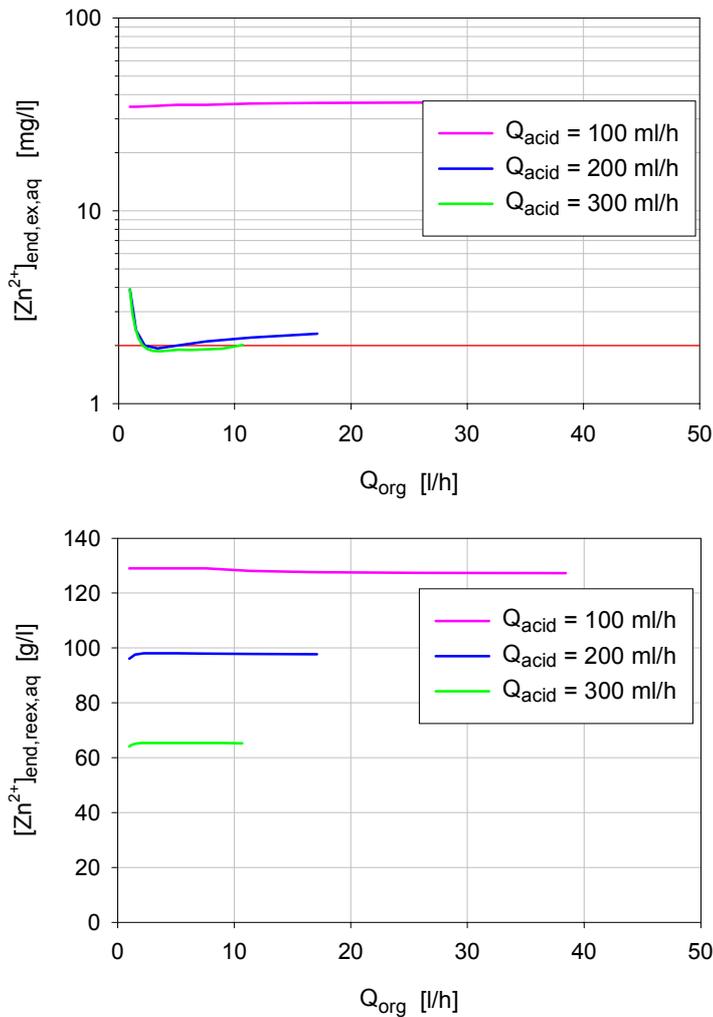
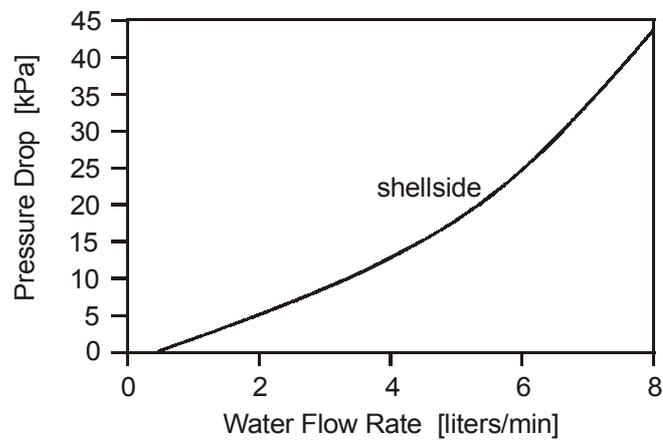
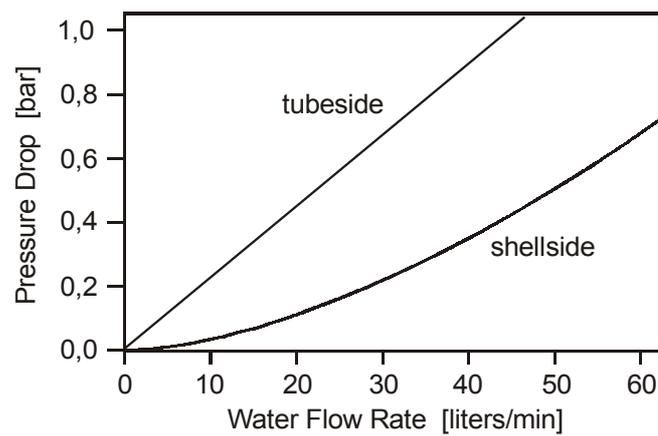
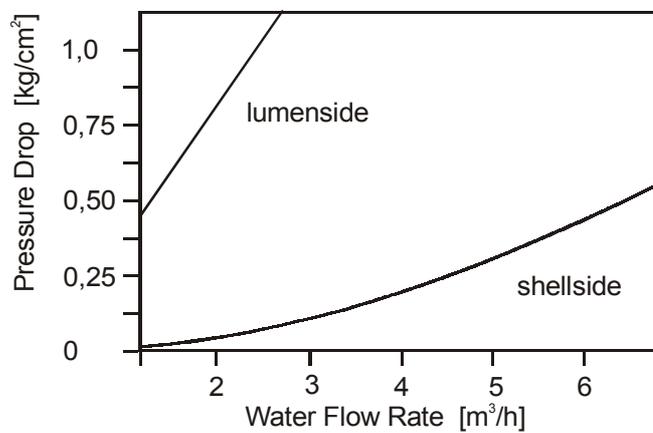


Abbildung 12.26: Optimierung für  $Q_{aq} = 200$  l/h,  $[(DEPA)_2] = 0,5$  mol/l,  $[Zn^{2+}]_{0,ex,aq} = 100$  mg/l,  $[H_2SO_4] = 2$  mol/l, Modul 3, organische Phase in den Hohlfasern

## 12.9 Druckverluste im Hohlfasermodule

Abbildung 12.27: Druckverlust in Modul 1 [*Hoechst Celanese Corporation; PC-D21-6/95-HC*]Abbildung 12.28: Druckverlust in Modul 2 [*Hoechst Celanese Corporation; PC-D14-12/93-GE200*]Abbildung 12.29: Druckverlust in Modul 3 [*Hoechst Celanese Corporation; PC-D23-6/95-HC*]

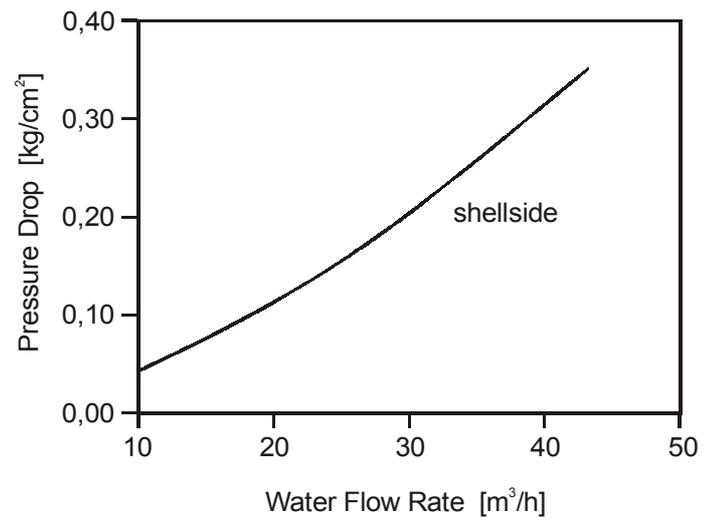


Abbildung 12.30: Druckverlust in Modul 4 [*Hoechst Celanese Corporation; PC-D33-4/97-HC*]