

Stefan Retschitzegger

Kontinuierlicher Betrieb einer Versuchsanlage für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Verfahrenstechnik
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Marlene Fritz

Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

2010

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die vorliegende Diplomarbeit bis auf die offizielle Betreuung eigenständig und ohne fremde Hilfe verfasst wurde.

Sämtliche Quellen und Hilfsmittel, die in der Arbeit verwendet wurden, sind an der betreffenden Stelle kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Graz, 2010

Stefan Retschitzegger

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei allen die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Allen voran gilt mein Dank Institutsleiter Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer für die Ermöglichung der Durchführung und die Betreuung meiner Diplomarbeit am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Besonderer Dank gilt Dipl.-Ing. Dr. techn. Marlene Fritz und Dipl. Ing. Hannes Noll. Deren fachliche Hilfe sowie wertvolle Ideen und Diskussionen haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiters bedanke ich mich beim gesamten Team des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meiner Familie, die mich immer unterstützt hat und mir in jeder Lebenslage zur Seite gestanden ist. Schließlich gilt mein Dank meiner Freundin Regina, die eine wichtige Stütze in meinen Leben ist.

Kurzfassung

Ziel der Arbeit war, die Technikumsanlage zur Flüssigmembranpermeation mit gestützter Membran am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik in den kontinuierlichen Betrieb zu überführen. Zu diesem Zweck musste die bis dahin verwendete Abdichtung der Membran modifiziert werden, da diese Membraninstabilitäten begünstigte. Der Stützkörper, eine PE-Filterplatte wurde mit einem Zwei-Komponenten-Polyester-Harz in eine Halterung aus PVC geklebt, wodurch eine zufriedenstellende Abdichtung der Membran erreicht werden konnte.

Die strömungstechnische Charakterisierung des Reaktors erfolgte durch Messung der Verweilzeitverteilung bei Volumenströmen von 5,5 ml/min und 72,9 ml/min. Die Auswertung ergab, dass der Reaktor bei den genannten Durchflüssen als Rohrreaktor betrieben werden kann. Die Bodensteinzahl nahm Werte von $Bo = 424$ bzw. $Bo = 113$ an.

Um eine Anlage im Dauerbetrieb zu beschreiben, wurde die Technikumsanlage stationär betrieben. Das Vorlagevolumen für die beiden wässrigen Phasen betrug je 100 l. Nach Einstellen des stationären Zustandes wurden die Fluide aufgefangen und nach Beendigung einer Stufe erneut durch den Reaktor gepumpt. Mit den erhaltenen Daten wurde ein Kennwert bestimmt, der zur Auslegung eines stationär betriebenen Reaktors verwendet werden kann.

Da der pH-Wert das Reaktionsgleichgewicht zwischen wässriger und organischer Phase beeinflusst, wurde untersucht, ob durch Neutralisation der Feedphase zwischen den einzelnen Stufen die Abtrennleistung gesteigert werden kann. Entgegen der theoretischen Überlegungen konnte im Experiment kein Einfluss der Zwischenneutralisation auf die Zinkabtrennung festgestellt werden.

Um das Numbering Up mit geringerem Lösungsmittelbedarf zu ermöglichen wurde eine Laboranlage geplant und gebaut. Die Anlage wurde modular ähnlich einem Plattenwärmetauscher, aufgebaut. Im Testbetrieb (batch mode) wurde nach 117 h eine Abtrennung von 99,5 % Zink aus der Feedphase erreicht.

Während der Versuche mit der Technikumsanlage trat kein Membrandurchbruch auf. Insgesamt belief sich die Dauer des stabilen Betriebes auf 2369 h (915 h Versuchsdauer). Die Anlage war bei Beendigung dieser Arbeit noch in Betrieb, weshalb kein absoluter Wert für die Stabilitätsdauer angegeben werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass ein Langzeitbetrieb eines Flüssigmembranpermeations-Reaktors bezogen auf die Membran technisch möglich sein sollte.

Abstract

The aim of this diploma thesis was to adjust the pilot plant equipment for liquid membrane permeation with supported membrane at the Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology in continuous operation mode. The applied mode of sealing was not suitable due to facilitation of membrane breakthroughs. The support body, a polyethylene filter plate, was glued with a Two-component polyester resin in a frame resulting in satisfactory sealing of the membrane.

The fluid dynamic characterization of the reactor was done by determining the residence time distribution at flow rates of 5.5 ml/min and 72.9 ml/min. The analysis showed that at specified flow rates the reactor can be operated as a tube reactor. Bodenstein numbers of $Bo = 424$ and $Bo = 113$ were calculated from Residence-Time-Distribution-measurements.

To describe a continuously working system, the pilot plant was operated at steady state. 100 l of aqueous phase were pumped through the equipment. After establishing steady state, the aqueous solutions were collected and recalculated several times. With the data obtained a characteristic number was determined, with which the degradation rate was calculated as a function of membrane area, volume of feed and time. The pH-value affects the phase equilibrium between the organic and the aqueous phase. It was investigated whether the separation can be enhanced by neutralising the feed phase between the particular steps. Contrary to theoretical considerations no effect on zinc separation was observed.

During the steady state operation of the pilot plant equipment membrane breakthroughs were not observed within 2369 h. (915 h of experiments). At the end of this thesis the facility was still in operation. Results show that continuous operation of the equipment regarding the membrane stability is technically possible.

Inhaltsverzeichnis

1.	Stand des Wissens	1
1.1.	Schwermetallbehandlung	1
1.2.	Flüssigmembranpermeation	2
1.3.	Einsatzgebiete [4]	3
1.4.	Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen.....	3
1.4.1.	Instabilität der Flüssigmembran	4
1.4.2.	Lösungsansätze	4
2.	Aufgabenstellung.....	5
3.	Grundlagen.....	6
3.1.	Extraktion [11].....	6
3.2.	Reaktivextraktion [12].....	6
3.3.	Flüssigmembranpermeation	6
3.3.1.	Prinzip der Flüssigmembranpermeation.....	7
3.3.2.	Verwendetes System $Zn^{2+} HDEHPA H^+$	8
3.3.2.1.	Extraktionsmittel HDEHPA.....	8
3.3.2.2.	Gleichgewicht [9]	8
3.3.3.	Membranen	10
3.3.4.	Stofftransport bei der Flüssigmembranpermeation	10
3.4.	Strömungsverhalten [16]	12
3.5.	Verweilzeitverteilung [17].....	13
4.	Versuchsanlagen	16
4.1.	Technikumsanlage.....	16
4.1.1.	Abdichtung der Membran.....	16

4.1.2.	Spezifikationen der Technikumsanlage.....	18
4.1.3.	Gesamtaufbau der Versuchsanlage.....	19
4.2.	Kontinuierliche Laboranlage	20
4.2.1.	Auslegung.....	20
4.2.2.	Spezifikationen der kontinuierlichen Laboranlage	21
4.2.3.	Konstruktive Details	21
4.2.4.	Gesamtaufbau der Anlage.....	25
5.	Experimenteller Teil	26
5.1.	Verwendete Chemikalien	26
5.2.	Analytik.....	27
5.2.1.	Atomabsorptionsspektroskopie – AAS	27
5.2.2.	Photometrie.....	28
5.2.3.	pH-Wert.....	29
5.3.	Löslichkeit des Membranfluides	29
5.4.	Technikumsanlage.....	30
5.4.1.	Materialien & Geräte.....	31
5.4.2.	Batch-Betrieb	31
5.4.2.1.	Versuchsparameter und Durchführung.....	32
5.4.2.2.	Auswertung.....	32
5.4.2.3.	Ergebnisse	33
5.4.3.	Verweilzeitverteilung.....	34
5.4.3.1.	Versuchsparameter und Durchführung.....	35
5.4.3.2.	Auswertung.....	35
5.4.4.	Einströmung in den Reaktor	37
5.4.5.	Stationäre Versuche	39
5.4.5.1.	Versuchsparameter	39
5.4.5.2.	Versuchsaufbau& Durchführung	40

5.4.5.3.	Ergebnisse	41
5.4.5.4.	Auswertung	42
5.4.5.5.	Neutralisation von Phase III	45
5.5.	Kontinuierliche Laboranlage	46
5.5.1.	Materialien & Geräte.....	46
5.5.2.	Batch-Versuche.....	47
5.5.2.1.	Versuchsparameter und Durchführung.....	47
5.5.2.2.	Ergebnisse	47
5.5.2.3.	Auswertung.....	49
5.6.	Vergleich der Anlagen	49
5.7.	Langzeitstabilität.....	49
5.7.1.	Technikumsanlage.....	50
5.7.2.	Kontinuierliche Laboranlage	50
6.	Zusammenfassung	52
7.	Verzeichnisse	55
7.1.	Abbildungsverzeichnis.....	55
7.2.	Tabellenverzeichnis.....	57
7.3.	Literaturverzeichnis.....	58
8.	Anhang.....	60
8.1.	Löslichkeit des Membranfluides	60
8.2.	Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Batch-Betrieb	61
8.3.	Verweilzeitverteilung	63
8.4.	Stationärer Betrieb	65
8.5.	Stabilität der Membran	66

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Aktivität	[-]
A	Fläche	[m ²]
b	Breite	[m]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
Bo	Bodensteinzahl	[-]
c	Konzentration	[mol/l]
d	Küvettendicke	[m]
d _M	Membrandicke	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D _{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
D _h	Hydraulischer Durchmesser	[m]
D _i	Verteilungskoeffizient	[-]
E	Extinktion	[-]
ϵ	Porosität	[-]
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	[1/(mol·m)]
h	Höhe	[m]
J	Stoffstromdichte	[mol/(m ² ·s)]
k	Stoffdurchgangskoeffizient	[m/s]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
L	charakteristische Länge	[m]
λ	Wellenlänge	[m]
m	Masse	[kg]
μ	Kinematische Viskosität	[mm ² /s]
ν	Dynamische Viskosität	[mPa·s]
p	Druck	[Pa, bar]

Re	Reynoldszahl	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ^2	Varianz	[s ²]
t	Tiefe	[m]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K, °C]
θ	relative Verweilzeit	[-]
\bar{t}	Mittlere Verweilzeit	[s]
τ	Raumzeit	[s]
Φ	Lichtstrom	[A]
u	Geschwindigkeit	[m/s]
U	Umfang	[m]
V	Volumen	[m ³]
X	Umsatz	[-]

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BLM	Bulk Liquid Membrane
EFCE	European Federation of Chemical Engineering
ELM	Emulsion Liquid Membrane
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FSSLM	Flat Sheet Supported Liquid Membrane
FMP	Flüssigmembranpermeation
HDEHPA	Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure
HFSLM	Hollow Fibre Supported Liquid Membrane
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
PVC	Polyvinylchlorid
PE-HD	Polyethylen – High Density
SLM	Supported Liquid Membrane
SST	Shellsol T
UV/VIS	ultraviolett / sichtbar

1. Stand des Wissens

Die Vorkommen von nicht nachwachsenden Rohstoffen, wie zum Beispiel Schwermetallen sind begrenzt. Die Rohstoffreserven für Zink reichen, je nach Studie, noch 18 – 200 Jahre. Mit der Rohstoffverknappung geht eine Preissteigerung einher. Abwassertechnologien zum Recycling der Wertstoffe sind nicht nur notwendig, sondern werden im Hinblick auf die Kosten konkurrenzfähig [1].

Zusätzlich gibt die immer strenger werdende Umweltschutzgesetzgebung Einleitgrenzwerte für die unterschiedlichen Schwermetalle vor. Viele Abwasserströme bieten das Potential, Wertstoffe zu recyceln. Können Komponenten aus industriellen Abwässern in reiner Form zurückgewonnen werden, werden Kosten in der Entsorgung gespart. Im gleichen Schritt verringert sich auch der Bedarf an Rohstoffen, welche neu beschafft werden müssen.

1.1. Schwermetallbehandlung

Stand der Technik für die Schwermetallabtrennung aus wässrigen Lösungen ist die Fällung und die anschließende Deponierung der schwerlöslichen Verbindungen. Ein Recycling der Schwermetalle ist im Regelfall nicht möglich [2] [3].

Alternativ zur Fällung werden verschiedenste Verfahren zur effektiveren und kostengünstigeren Schwermetallabtrennung untersucht. Im Folgenden werden einige Methoden kurz zusammengefasst. Diese stellen jedoch nur einen Einblick und keinen vollständigen Überblick über alternative Möglichkeiten dar.

Im Bereich der Adsorption wurden unterschiedliche Materialien in Bezug auf Kapazität und Selektivität getestet. Im Fall der natürlichen Zeolithe konnte bei Klinoptilolith eine hohe Selektivität für die Reaktion mit Pb(II), Cd(II), Zn(II) und Cu(II) nachgewiesen werden. Auch modifizierte Abfälle aus der Landwirtschaft und andere biologische Stoffe wurden zur Untersuchung herangezogen. Als Beispiel sei die Anwendung von Aktivkohle aus Kokosnussschalen zur Adsorption von Cr(VI) genannt [4].

Die Membranfiltration ist seit längerem als Verfahren in der Abwasserreinigung bekannt. In diesem Gebiet bezeichnet die Ultrafiltration durchlässige Membranen mit sehr geringer Porengröße. Unter Verwendung einer modifizierten Zellulosemembran konnte ein Rückhalt von 100 % bei Cu(II) und 95 % im Fall von Zn(II) erreicht werden [4].

Weitere Studien beschäftigten sich mit der Schwermetallabtrennung mittels Elektrodialyse. Bei Anwendung dieses Verfahrens konnte aus synthetisierter Lösung Ni(II) zu 90 % abgetrennt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle genannten Verfahren Limitierungen unterliegen. Die Einsetzbarkeit der alternativen Technologien ist von den Randbedingungen pH-Wert, Ausgangskonzentration des Metalls, Umweltbelastung und natürlich von wirtschaftlichen Gesichtspunkten abhängig [4].

1.2. Flüssigmembranpermeation

Die Flüssigmembranpermeation kann eine Alternative zur Schwermetallabtrennung mittels Fällung sein. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass ein Recycling der Schwermetalle möglich wird. Bei der Flüssigmembranpermeation (FMP) handelt es sich um ein Reaktiv-extraktionsverfahren. Die FMP unterscheidet sich von herkömmlichen extraktiven Verfahren darin, dass Extraktion und Reextraktion in einem Schritt ablaufen. Aus einer wässrigen Feedphase (Abgeberphase, Raffinatphase oder Phase III) tritt das Schwermetall durch die Membranphase (organische Phase, Phase II) in eine wässrige Stripphase (Aufnehmerphase, Extraktphase oder Phase I).

Generell wird bei der Flüssigmembranpermeation zwischen Emulsionsflüssigmembranen (ELM), Bulk-Flüssigmembranen (BLM) und gestützten Flüssigmembranen (SLM) unterschieden. Die gestützten Membranen lassen sich bezüglich der Bauform in Hohlfasermembranen (HFSLM) und flache, ebene Membranen (FSSLM) einteilen, siehe Abbildung 1-1 [5].

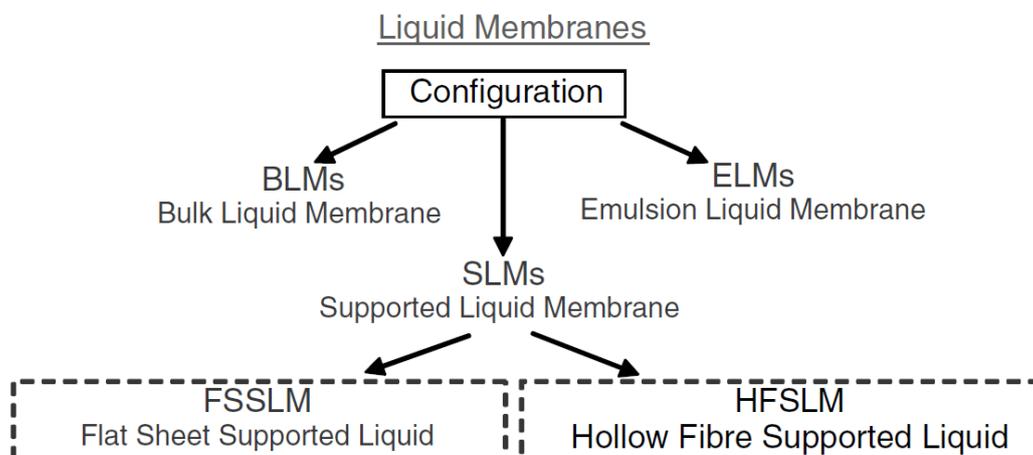


Abbildung 1-1: Allgemeine Einteilung der Flüssigmembrantechnologien

Erste technische Beachtung erlebten flüssige Membranen um 1960, als Li et al. die Verwendung von Emulsionsflüssigmembranen für die Wasserentsalzung und die Abtrennung von Kohlenwasserstoffen patentierten [5].

1.3. Einsatzgebiete für FMP [4]

Momentan wird an verschiedensten Einsatzmöglichkeiten geforscht.

Bei der Abtrennung von Cr(VI) aus Abwässern hat die Flüssigmembranpermeation Potential als Zukunftstechnologie. Dieses Schwermetall tritt in Abwässern von Gerbereien, der Metallurgie sowie der Galvanisierung auf. Da Cr(VI) kanzerogen ist und sich in Flora und Fauna anreichert, wird der Entsorgung besonderes Augenmerk geschenkt. Beste Ergebnisse lieferten in dieser Anwendung tertiäre Amine, wie etwa Trioktylamin oder Alamin 336 als Extraktionsmittel und Natronlauge als Stripphase. Es konnten Aufkonzentrierungsfaktoren von etwa 18.000 realisiert werden.

In der Pharmaindustrie zeigt sich eine weitere mögliche Anwendung der Flüssigmembranpermeation. Momentan wird Penicillin G nach der Fermentation mit Butylacetat extrahiert. Dies erfordert ein pH-Milieu von 2,0 – 2,5, eine Temperatur von 0 – 5 °C und Zentrifugal-Extraktoren. Somit ist der Prozess aufwendig und teuer. Penicillin G wurde bereits erfolgreich mittels sogenannter „hollow fibre non-dispersive solvent extraction“, also einer Hohlfaser-Flüssigmembranpermeation abgetrennt. Als selektives Extraktionsmittel wurde Aliquat 336 bei einem höheren pH-Wert als bei den Verfahren mit Butylacetat eingesetzt, wodurch ein stabileres Milieu für den Wertstoff geschaffen werden konnte.

Industrielle Anwendung findet die Technologie der Flüssigmembranpermeation noch nicht. Hauptgrund dafür sind Membranstabilitäten, welche zum Membrandurchbruch führen.

1.4. Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Das Potential für eine industrielle Anwendung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen wurde erstmals 1967 von Ward und Robb dokumentiert. Diese zeigten, dass eine wässrige Bicarbonat–Carbonat–Flüssigmembran, welche in einem Cellulose-Acetat-Film gehalten wurde, eine höhere Durchlässigkeit für CO₂ als für O₂ aufwies [5].

1.4.1. Instabilität der Flüssigmembran

Das sogenannte Membranbluten bezeichnet einen Verlust der organischen Phase aus dem porösen Stützkörper. Versagt die Trennung der wässrigen Phasen durch die Flüssigmembran und kommt es zu deren Kontakt, spricht man von einem Membrandurchbruch. Das Membranbluten kann verschiedene Gründe haben [6]:

- Druckdifferenz über die Membran
- Auswaschen der Flüssigmembran durch die Strömung der wässrigen Phasen

Weitere Ursachen für Membraninstabilitäten können sein [6]:

- Herauslösen des Membranfluides in die wässrigen Phasen
- Verstopfung von Membranporen durch die Fällung des Extraktionsmittels an der Membranoberfläche
- Emulsionsbildung in der Membranphase

1.4.2. Lösungsansätze

Um diesen Problemen entgegenzuwirken wird an verschiedenen Lösungsansätzen geforscht:

Mittels Plasmapolymersation konnte die Stabilität von flachen, gestützten Membran erhöht werden, indem an der Oberfläche die Porengröße verringert wurde. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die verringerte Austauschfläche und ein erhöhter Stofftransportwiderstand. [7].

Die Stabilisierung kann auch durch die Erneuerung der Flüssigmembran erreicht werden. Hierfür wird einer wässrigen Phase Membranfluid beigemischt und eine Emulsion erzeugt. Über die Membran wird eine leichte Druckdifferenz angelegt, wobei der höhere Druck auf Seiten der Emulsion liegt. Somit wird ein kontrolliertes Membranbluten mit gleichzeitiger Erneuerung der Membran erzeugt. Diese Technologie wurde bis jetzt nur bei Hohlfasermembranen untersucht und nennt sich „hollow fibre renewal liquid membrane“ [8].

Eine Möglichkeit der Erneuerung bei flachen gestützten Membranen besteht darin, von außen frisches Membranfluid direkt auf den Stützkörper aufzubringen. Diese konstante Reimprägnierung ist theoretisch in der Lage, das Membranbluten auszugleichen. Allerdings wird ein Verlust der Flüssigmembran in die beiden wässrigen Phasen in Kauf genommen [9].

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll eine bestehende Technikumsanlage zur Flüssigmembranpermeation mit gestützter Membran in den kontinuierlichen Betrieb überführt werden.

In einer vorhergehenden Arbeit [10] wurde der Reaktor im batch mode in Betrieb genommen, eine kurzzeitige Durchströmung der wässrigen Phasen wurde durchgeführt. Die existierende Abdichtung des Stützkörpers ist allerdings nicht für einen Dauerbetrieb ausgelegt.

Im ersten Teil des Projekts soll die Membranabdichtung modifiziert werden, um Membranstabilitäten zu vermeiden und einen permanenten Betrieb zu ermöglichen. Mit dem von der European Federation of Chemical Engineering (EFCE) anerkannten Testsystem für die Reaktivextraktion $Zn^{2+}|HDEHPA|H^+$ soll der Reaktor betrieben und die Dichtheit verifiziert werden.

Im nächsten Schritt soll der Reaktor strömungstechnisch charakterisiert werden. Dazu wird die Verweilzeitverteilung bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten vermessen. Ziel ist, geeignete Versuchsparameter zu finden, mit welchen die Anlage als Rohrreaktor betrieben werden kann.

Um eine industrielle Anlage im Dauereinsatz zu beschreiben, soll die Technikumsanlage stationär betrieben werden. Es soll ein mehrstufiger Reaktor simuliert werden und durch die daraus erhaltenen Daten der Reaktionsverlauf bzw. der Zinkabbau mathematisch beschrieben werden. Ein weiteres Ziel ist, den Einfluss des pH-Wertes in der Abgeberphase auf die Abtrennleistung zu bestimmen.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit soll eine neue Versuchsanlage zur FMP geplant, gebaut und in Betrieb genommen werden. Ziele beim neuen Reaktor sind eine strömungstechnische Vergleichbarkeit zur Technikumsanlage, die permanente Durchströmung des Stützkörpers mit Membranfluid sowie eine einfachere Handhabung des Reaktors hinsichtlich des Auf- und Abbaus zu ermöglichen.

3. Grundlagen

3.1. Extraktion [11]

Als Extraktion wird das Herauslösen eines Wert- oder Schadstoffes aus einem Flüssiggemisch oder einem Feststoff bezeichnet. Dieses geschieht mit einem flüssigen Lösungsmittel.

Prinzipiell wird je nach Art der Phasen zwischen Fest-Flüssig-Extraktion und Flüssig-Flüssig-Extraktion unterschieden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Flüssig-Flüssig-Extraktion, auf die Feststoffextraktion wird daher nicht eingegangen.

Die Feedphase wird mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, wobei der Wertstoff aus dem Feed (Raffinatphase) in das Lösungsmittel (Extraktphase) übergeht. Nach dem Stoffaustauschvorgang müssen die beiden Phasen getrennt werden. Es ist ein Dichteunterschied der Fluide notwendig und die Phasen können im Zentrifugal- oder im Schwerkraftfeld getrennt werden.

3.2. Reaktivextraktion [12]

Der Übergang eines Wertstoffes von einer Phase in eine andere kann verbessert werden, wenn der physikalischen Extraktion eine chemische Reaktion überlagert wird. Diese Verbesserung besteht zum einen in einer Steigerung der Extraktionsgeschwindigkeit, zum anderen kann durch spezielle Reaktionspartner eine selektive Extraktion erzielt werden.

3.3. Flüssigmembranpermeation

Bei der Flüssigmembranpermeation laufen Extraktion und Reextraktion in einem Schritt ab. Meist werden in der FMP reaktive Systeme verwendet (vgl. Kapitel 3.2). Die Extraktphase und Raffinatphase sind durch eine flüssige Membran getrennt.

Die Membranphase setzt sich in der Regel aus einem Extraktionsmittel, einem Lösungsmittel und einem Modifier zusammen. Als Extraktionsmittel kommen je nach abzutrennender Spezies Chelatbildner, solvatisierende Lösungsmittel oder Ionentauscher zum Einsatz.

Da die meisten Extraktionsmittel hoch-viskos oder gar fest sind, werden sie in der Regel in einem nicht-aromatischen Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt ($T_s \approx 500 \text{ K}$), welches nicht mit Wasser mischbar ist, gelöst. Dadurch erhält die organische Phase folgende gewünschte Eigenschaften:

- Hohe Oberflächenspannung
- Geringe Viskosität
- Geringe Dichte

Der Modifier dient als Lösungsvermittler.

3.3.1. Prinzip der Flüssigmembranpermeation

In der vorliegenden Arbeit wird mit dem System $\text{Zn}^{2+}|\text{HDEHPA}|\text{H}^+$ gearbeitet. Das Funktionsprinzip wird daher an diesem Beispiel erläutert.

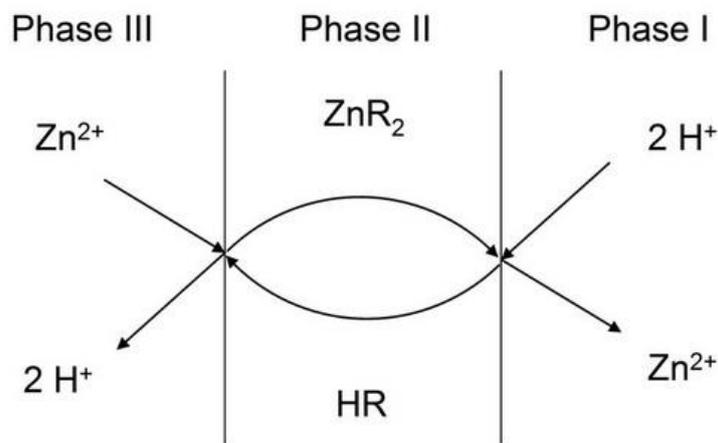


Abbildung 3-1: Prinzip der FMP am Beispiel Zink [9]

In Abbildung 3-1 ist das Prinzip der FMP mit dem Beispielion Zn^{2+} dargestellt. Das Extraktionsmittel, als HR bezeichnet, befindet sich in Phase II (Membranphase) und extrahiert selektiv Zink aus Phase III. Der Übergang von Zink aus Phase III in die Membran wird durch ein treibendes Gefälle verursacht. Bei sehr schnellen Reaktionen erreicht man an der Phasengrenze Reaktionsgleichgewicht.

Die Zink-Extraktionsmittel-Verbindung diffundiert durch die Membran, an der Phasengrenze II – I findet die Reextraktion statt. Diese wird wiederum durch das treibende Gefälle bestimmt. Ein Konzentrationsgefälle innerhalb der Flüssigmembran bewirkt den Stofftransport des Zinks in Richtung Phase I.

Um das treibende Gefälle zu erhalten, muss das Gleichgewicht an der Phasengrenze III – II auf der organischen Seite, also in der Membran, liegen, an der Phasengrenze II – I in der wässrigen Phase. Im vorliegenden Fall wird dies über den pH-Wert, also die Konzentration an H^+ -Ionen gesteuert. In Phase III wird der pH-Wert möglichst hoch, aber noch im sauren Bereich, in Phase I möglichst niedrig gehalten.

3.3.2. Das System $Zn^{2+}|HDEHPA|H^+$

Das System $Zn^{2+}|HDEHPA|H^+$ wurde verwendet, da es von der European Federation of Chemical Engineering (EFCE) als Testsystem für die reaktive Flüssig-Flüssig-Extraktion anerkannt und empfohlen ist. Ein Testsystem dient dazu, eine Basis zu schaffen um verschiedene Apparate bzw. Apparattypen miteinander vergleichbar zu machen.

3.3.2.1. Extraktionsmittel HDEHPA

HDEHPA (Di(2-ethylhexyl)phosphorsäure) ist ein schwachsaurer Kationentauscher, der Metallionen gegen H^+ -Ionen tauschen kann. In Abbildung 3-2 ist die chemische Struktur dargestellt.

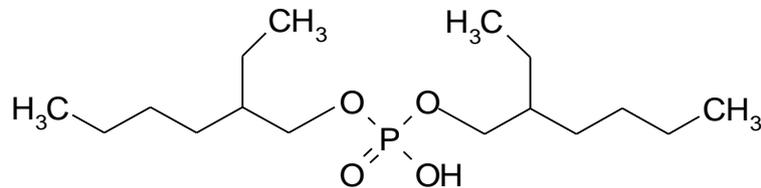


Abbildung 3-2: Struktur von monomerem HDEHPA

In organischen Lösungsmitteln neigt HDEHPA zur Dimerisierung.



HDEHPA ist grenzflächenaktiv. Im praktischen Anwendungsfall kann somit von einer konstanten Grenzflächenkonzentration des Ionentauschers ausgegangen werden.

3.3.2.2. Gleichgewicht [9]

Die Gleichgewichtsreaktion für Zink und HDEHPA lautet wie folgt:



Daraus lässt sich das Massenwirkungsgesetz ableiten:

$$K = \frac{[\overline{ZnR_2(RH)_2}] \cdot [H^+]^2}{[Zn^{2+}] \cdot [(RH)_2]^2} \quad (3-3)$$

Basierend auf dem Nernst'schen Verteilungsgleichgewicht lässt sich der Verteilungskoeffizient D_i eines Metalls zwischen wässriger und organischer Phase darstellen:

$$D_i = \frac{c_{i,organisch}}{c_{i,wässrig}} = \frac{[\overline{Me}]}{[Me]} = \frac{[\overline{ZnR_2(RH)_2}]}{[Zn^{2+}]} \quad (3-4)$$

Wird der Verteilungskoeffizient aus Gleichung (3-4) in Gleichung (3-3) eingesetzt und logarithmiert, so wird die Abhängigkeit der Verteilung vom pH-Wert der wässrigen Phase deutlich.

$$\log D = \log K + 2 \cdot \log[RH_2] + 2 \cdot pH \quad (3-5)$$

In Abbildung 3-3 ist das Verteilungsgleichgewicht von Zink zwischen Wasser und HDEHPA, gelöst in Dodecan, abgebildet.

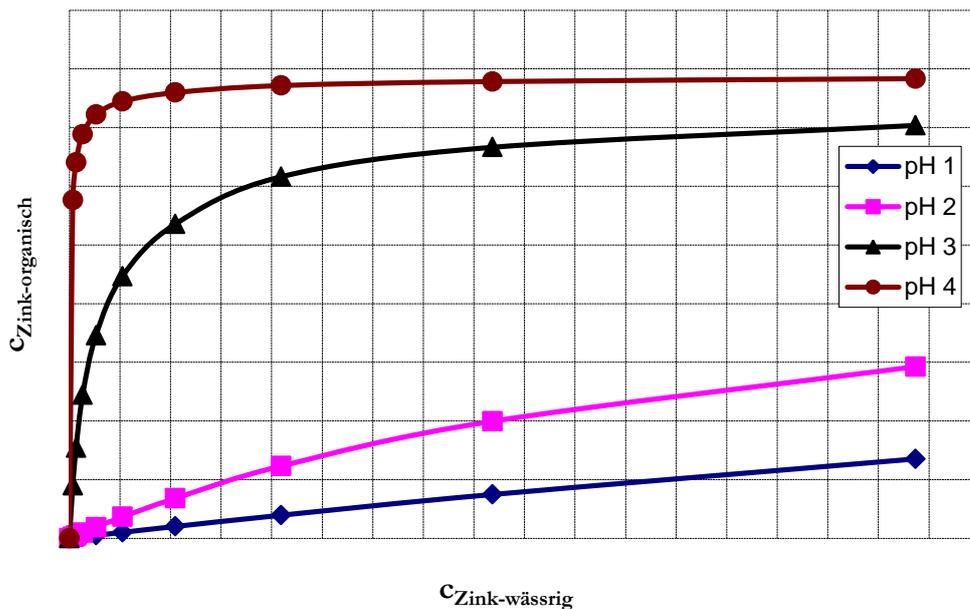


Abbildung 3-3: Verteilung von Zink zwischen H₂O und HDEHPA/Dodecan in Abhängigkeit vom pH-Wert [9]

3.3.3. Membranen

In der vorliegenden Arbeit wurde mit gestützten Membranen gearbeitet. Es wird eine poröse Schicht mit der Flüssigmembran imprägniert. Als poröses Material kommen Polymere, Zellulose, Keramiken oder Glas zum Einsatz.

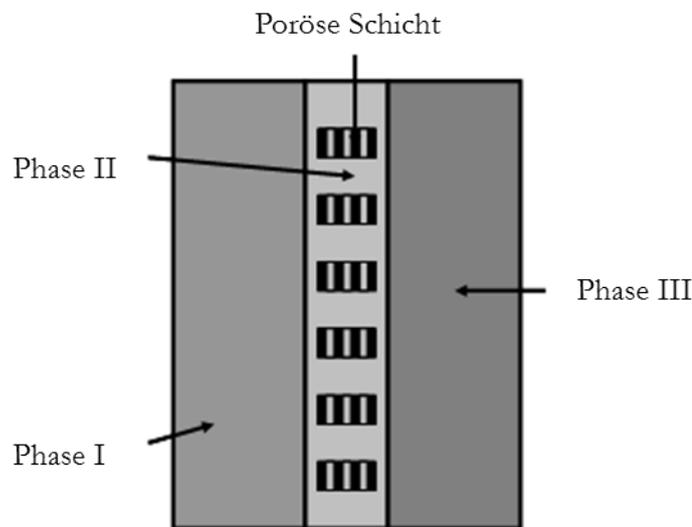


Abbildung 3-4: Darstellung einer gestützten Membran [9]

Abbildung 3-1 zeigt schematisch die Flüssigmembranpermeation mit einer gestützten Membran. Die beiden wässrigen Phasen werden durch die flüssige Membran im Stützkörper voneinander getrennt.

3.3.4. Stofftransport bei der Flüssigmembranpermeation

Der Stofftransport bei der Flüssigmembranpermeation kann in 5 Einzelschritte unterteilt werden [13].

- Diffusion des Metallions (Zn^{2+}) von der wässrigen Phase III zur Phasengrenzfläche zwischen Phase III und II
- Reaktion des Metallions an der Phasengrenzfläche III/II mit dem flüssigen Ionenaustauscher (HDEHPA) und das Freisetzen von Protonen
- Diffusion des Zn-Salzes durch die Flüssigmembran
- Reaktion bzw. Regeneration des Zn-Salzes mit Protonen an der Phasengrenzfläche zwischen Phase II und I
- Rückdiffusion des unbeladenen Ionenaustauschers zur Grenzfläche II/III

Da die Reaktionen an den Phasengrenzen sehr viel schneller ablaufen als die Reaktionspartner zu und von der Phasengrenze diffundieren, ist die Reaktion nicht geschwindigkeitsbestimmend und es kann die klassische Zweifilmtheorie angewandt werden.

In Abbildung 3-5 ist der Konzentrationsverlauf von Zink in der FMP schematisch dargestellt.

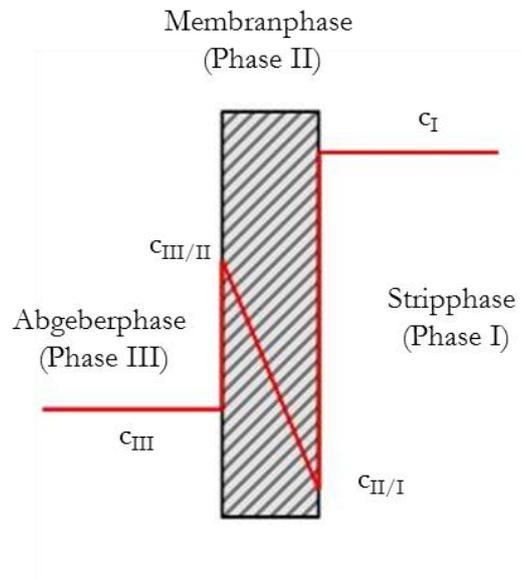


Abbildung 3-5: Schematischer Konzentrationsverlauf von Zink in der FMP laut Zweifilmtheorie [9]

Laut Zweifilmtheorie setzt sich der Gesamtwiderstand für den Stofftransport aus den Einzelwiderständen zusammen. Hierzu zählen die Übergangswiderstände in den Phasen III und I von der jeweiligen Phase, durch die laminare Grenzschicht zur Phasengrenze, bzw. umgekehrt. Einen weiteren Widerstand stellt die Diffusion der Zink-HDEHPA-Verbindung durch die Membranphase dar.

Somit lässt sich für den Stoffdurchgangskoeffizienten folgende Gleichung herleiten [14]:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{III}} + \frac{1}{K \cdot \beta_I} + \frac{d}{D_{eff}}} \quad (3-6)$$

Durch die Sherwoodbeziehung für Rieselfilme können die Stoffübergangskoeffizienten abgeschätzt werden [15]. Diese liegen in der Größenordnung von 10^{-5} m/s. Der Diffusionsterm d/D_{eff} hat bei einer Membrandicke von 10^{-3} m und einem Diffusionskoeffizienten von 10^{-10} m²/s die Größenordnung 10^7 . Der Unterschied zwischen dem Widerstand in den beiden wässrigen Phasen und der Diffusion in der Flüssigmembran beträgt zwei Zehnerpotenzen.

Die Diffusion durch die Membran ist somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Gleichung kann folgendermaßen vereinfacht werden:

$$k = \frac{D_{eff}}{d} \quad (3-7)$$

3.4. Strömungsverhalten [16]

Osborne Reynolds entdeckte 1883, dass eine bestimmte dimensionslose Kennzahl, die nach ihm benannte Reynoldszahl, relevant für die Charakterisierung von Strömungen ist. Eine dieser Charakterisierungen betrifft die Unterscheidung zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Reynolds definierte diese Kennzahl folgendermaßen:

$$\text{Re} = \frac{u \cdot L}{\nu} \quad (3-8)$$

L stellt in dieser Gleichung die charakteristische Länge dar, bei Rohrströmungen beispielsweise ist dies der Durchmesser. Im Fall von rechteckigen Strömungsprofilen entspricht diese dem hydraulischen Durchmesser D_h , welcher wie folgt berechnet wird:

$$D_h = 4 \cdot \frac{A}{U} \quad (3-9)$$

A stellt darin die Querschnittsfläche

$$A = a \cdot b \quad (3-10)$$

und U den Umfang

$$U = 2 \cdot (a + b) \quad (3-11)$$

dar.

Werden Strömungsfelder verglichen, so sind diese dimensionslos ident, wenn gilt:

$$\text{Re}_1 = \frac{u_1 \cdot L_1}{\nu_1} = \text{Re}_2 = \frac{u_2 \cdot L_2}{\nu_2} \quad (3-12)$$

Mit dieser Beziehung lassen sich Experimente untereinander vergleichen, sowie deren Ergebnisse auf einen realen Vorgang übertragen.

Die Reynoldszahl lässt sich auch als das Verhältnis

$$\text{Re} = \frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}} \quad (3-13)$$

darstellen. Somit lassen sich Strömungen nach steigender Reynoldszahl einteilen:

- $\text{Re} \rightarrow 0$ Trägheitskräfte sind gegenüber Zähigkeitskräften vernachlässigbar. Da nur im Zähigkeitsterm Querbewegungen stecken, sind diese praktisch nicht vorhanden. Die Strömung verläuft in Schichten und wird als *schleichend* bezeichnet.
- „Kleine Reynoldszahl“ $\text{Re} < \text{Re}_{\text{krit}}$ Trägheitsterme sind vorhanden, Querbewegungen sind nicht wahrnehmbar. Es liegt eine *laminare* Strömung vor.
- „Große Reynoldszahl“ $\text{Re} > \text{Re}_{\text{krit}}$ Trägheitskräfte haben eine starke Wirkung auf die Strömung, es kommt zu ausgeprägten Querbewegungen. Dieser Zustand wird als *turbulent* bezeichnet.
- $\text{Re} \rightarrow \infty$ Zähigkeitskräfte sind gegenüber Trägheitskräften vernachlässigbar klein. Es liegt eine *reibungsfreie* Strömung vor.

Der Umschlag zwischen laminarer und turbulenter Strömung erfolgt bei einem charakteristischen Zahlenwert der Reynoldszahl, der sogenannten *kritischen Reynoldszahl*. Dieser variiert für verschiedene Strömungen zwischen $\text{Re}_{\text{krit}} = 2300 - 10.000$, bei der Rohrströmung liegt der Wert bei $\text{Re}_{\text{krit}} = 2300$.

3.5. Verweilzeitverteilung [17]

Um Informationen über das Strömungsprofil zu erhalten und um verschiedene Reaktoren miteinander vergleichen zu können, wird die Verweilzeitverteilung gemessen. Die mittlere Verweilzeit (\bar{t}) kann mit dem Kammervolumen und dem Volumenstrom berechnet werden. Weiters ist es notwendig den Reaktortyp bezüglich der Durchmischung und des Strömungsverhaltens zu bestimmen.

Der exakte Strömungsverlauf in einem Reaktor ist schwer feststellbar. Um den Strömungszustand hinreichend genau zu beschreiben wurden Prüfverfahren entwickelt. Die Verweilzeitverteilung stellt ein Verfahren dar um diese Vorgänge zu beschreiben.

In der praktischen Umsetzung wird ein inerter Tracer am Eintritt des Reaktors aufgegeben und die Konzentration dieses Stoffes am Austritt gemessen. Als Tracer werden folgende Substanzen eingesetzt:

- Farbstoffe (Messung erfolgt über Lichtabsorption)
- Salzlösungen (Messung erfolgt über die elektrische Leitfähigkeit)

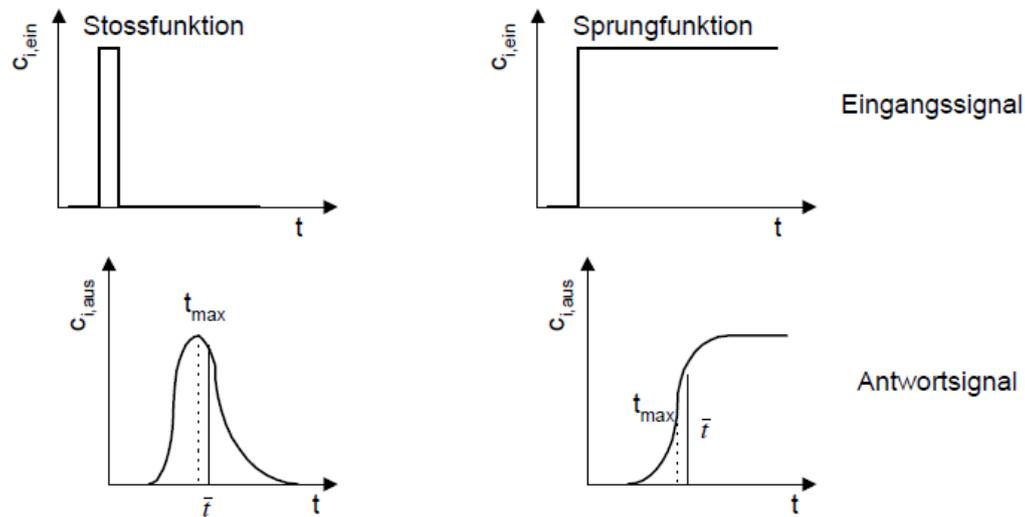


Abbildung 3-6: Eingangs- und Antwortsignale bei der Verweilzeitverteilungsmessung [17]

Standardmäßig werden die Sprungfunktion und die Stoßfunktion als Eingangssignale verwendet. Diese und die zugehörigen Ausgangssignale sind in Abbildung 3-6 dargestellt.

Alle Elemente des in den Reaktor eintretenden Fluidstroms müssen über lange Zeit gesehen den Apparat auch wieder verlassen. In der angewandten Konfiguration treten Teilchen nur einmal ein und können somit auch nur einmal austreten. Diese Randbedingung wird als „closed vessel boundary“ bezeichnet.

Bodensteinzahl

Die Bodensteinzahl ist ein dimensionsloses Maß für die Rückvermischung in einem durchströmten System. Je geringer die Rückvermischung, desto größer die Bodensteinzahl. Als Vergleichsströmungen dienen folgende Zustände:

- Pfropfenströmung: wenig bis keine Rückvermischung, $Bo > 100$
- Rührkessel: totale Rückvermischung, $Bo \ll 100$

Ausgehend von der mittleren Verweilzeit \bar{t} erfolgt die Berechnung der Bodensteinzahl für die Sprungfunktion mit den Gleichungen (3-14) bis (3-17).

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i \cdot \Delta c_i}{\Delta c_{\max}} \quad (3-14)$$

Die Konzentrationsdifferenz errechnet sich nach

$$\Delta c_i = (c_i - c_{i-1}) \quad (3-15)$$

Somit kann die Varianz der Daten bestimmt werden.

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 \cdot \Delta c_i}{\Delta c_{\max}} - \bar{t}^2 \quad (3-16)$$

Mit der mittleren Verweilzeit und der Varianz lässt sich für ein Pfropfenströmungsprofil ($Bo > 100$) die Bodensteinzahl nach Gleichung (3-17) berechnen.

$$Bo = \frac{2 \cdot \bar{t}^2}{\sigma_t^2} \quad (3-17)$$

4. Versuchsanlagen

Bei der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen wird die Flüssigmembran auf einen Stützkörper aufgebracht. In der vorliegenden Arbeit wurde als Stützkörper eine handelsübliche hydrophobe Polyethylen Filterplatte der Fa. Porex Corporation mit einer Porengrößenverteilung von 7 – 12 μm und einer Membrandicke von 2 mm verwendet. Es wurden zwei verschiedene Versuchsanlagen verwendet, welche im Folgenden beschrieben werden.

4.1. Technikumsanlage

Bei der Technikumsanlage handelt es sich um eine Konstruktion, welche im Rahmen der Dissertation von Frau Dr. Fritz [9] entstanden ist. M. Pausch [10] beschäftigte sich in seiner Diplomarbeit mit der Inbetriebnahme der Anlage und für die vorliegende Arbeit besonders interessant, mit der Abdichtung der Membran. Er löste diese Aufgabe mit einer Kantenschutzdichtung aus EPDM, wie in Abbildung 4-1 dargestellt.



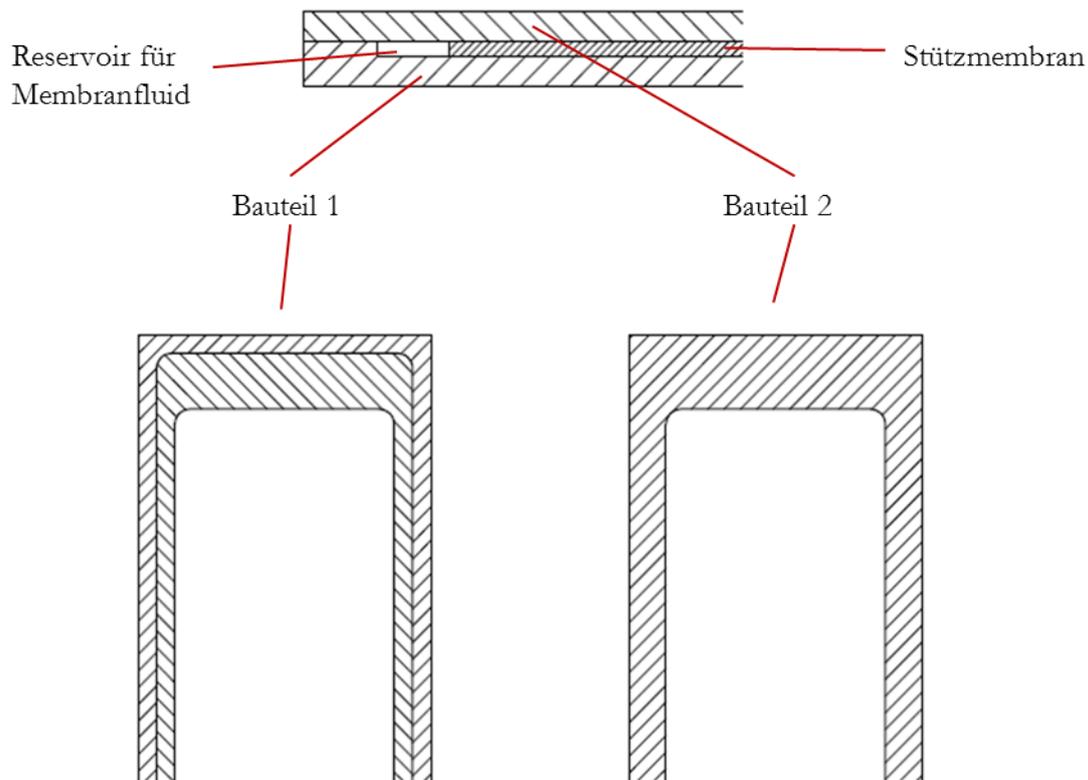
Abbildung 4-1: Abdichtung der Membran mittels EPDM-Kantenschutzdichtung

4.1.1. Abdichtung der Membran

Um den kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, bedurfte es einer Modifikation der existierenden Methode für die Membranabdichtung. Die bisher verwendete Dichtung begünstigte Membranstabilitäten was vermehrt zu Durchbrüchen führte. Das Problem bestand darin, den porösen Stützkörper gegen ein Bauteil mit glatter Oberfläche abzudichten. Zu diesem Zweck wurde ein zweiteiliges Modul aus PVC gefertigt, in welches die Membran analog zu Laboranlagen mit einem 2-Komponenten-Polyester-Harzes eingeklebt wurde. Der Kleber verband die

unregelmäßige Oberfläche der PE-Platte mit der Halterung und es wurde eine zufriedenstellende Abdichtung erreicht.

Abbildung 4-2 zeigt den Aufbau des Membranmoduls, welches in der Technikumsanlage verwendet wird. In dieser Konstruktion wurde an den Enden der Membran ein Hohlraum freigelassen, welcher als Reservoir für die Flüssigmembran dient.



**Abbildung 4-2: Aufbau des Membranmoduls, Bauteile 1 und 2 aus PVC,
Membran: PE, $d_p = 7 - 12 \mu\text{m}$, $d_M = 2 \text{ mm}$**

Abbildung 4-3 zeigt einen Schnitt durch das obere Ende der zusammengebauten Technikumsanlage. Das Membranmodul wurde mittels Nut und O-Ring gegen die anliegenden Bauteile abgedichtet. Dieses Dichtungsprinzip erwies sich bereits in früheren Arbeiten als geeignet und zuverlässig. Um Vorgänge im Inneren des Reaktors verfolgen zu können wurde die äußere Platte aus Plexiglas[®] gefertigt.

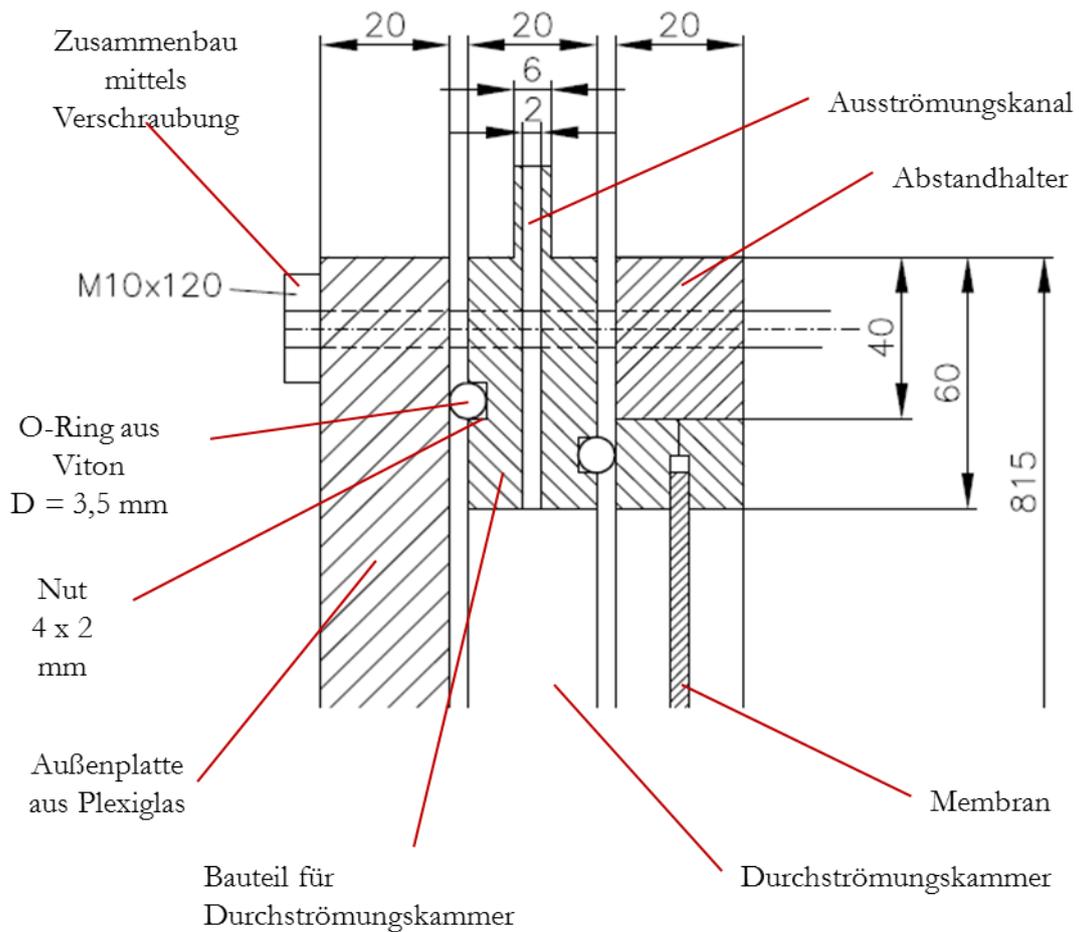


Abbildung 4-3: Skizze für den Aufbau der Technikumsanlage

4.1.2. Spezifikationen der Technikumsanlage

Durch das Hinzufügen eines eigenen Bauteils für die Membran änderte sich das Kammervolumen je Phase, im Vergleich zur früheren Ausführung, zu folgenden Werten:

- Breite $b = 95 \text{ mm}$
- Höhe $h = 700 \text{ mm}$
- Tiefe $t = 26 \text{ mm}$

Somit ergibt sich eine Membranfläche
und ein Kammervolumen je Phase von

$$A_{\text{ges}} = 665 \text{ cm}^2$$

$$V_{\text{Kammer}} = 1792 \text{ cm}^3$$

Verhältnis Fläche zu Volumen

$$A/V = 0,371 \text{ cm}^{-1}$$

4.1.3. Gesamtaufbau der Versuchsanlage

In Abbildung 4-4 ist der Aufbau der Technikumsanlage gezeigt. Aus Vorlagebehältern wurden die Fluide mit einer Schlauchquetschpumpe in den Reaktor eingebracht. Nach der Pumpe wurden 3-Wege-Hähne eingebaut, welche der Entlüftung der Schläuche dienen. Da die Schlauchquetschpumpen im Stillstand nicht vollkommen abdichten, kamen unterhalb des Reaktors 2-Wege-Hähne zum Einsatz. Die beiden Phasen traten durch je zwei Öffnungen in den Reaktor ein und durchströmten diesen von unten nach oben.

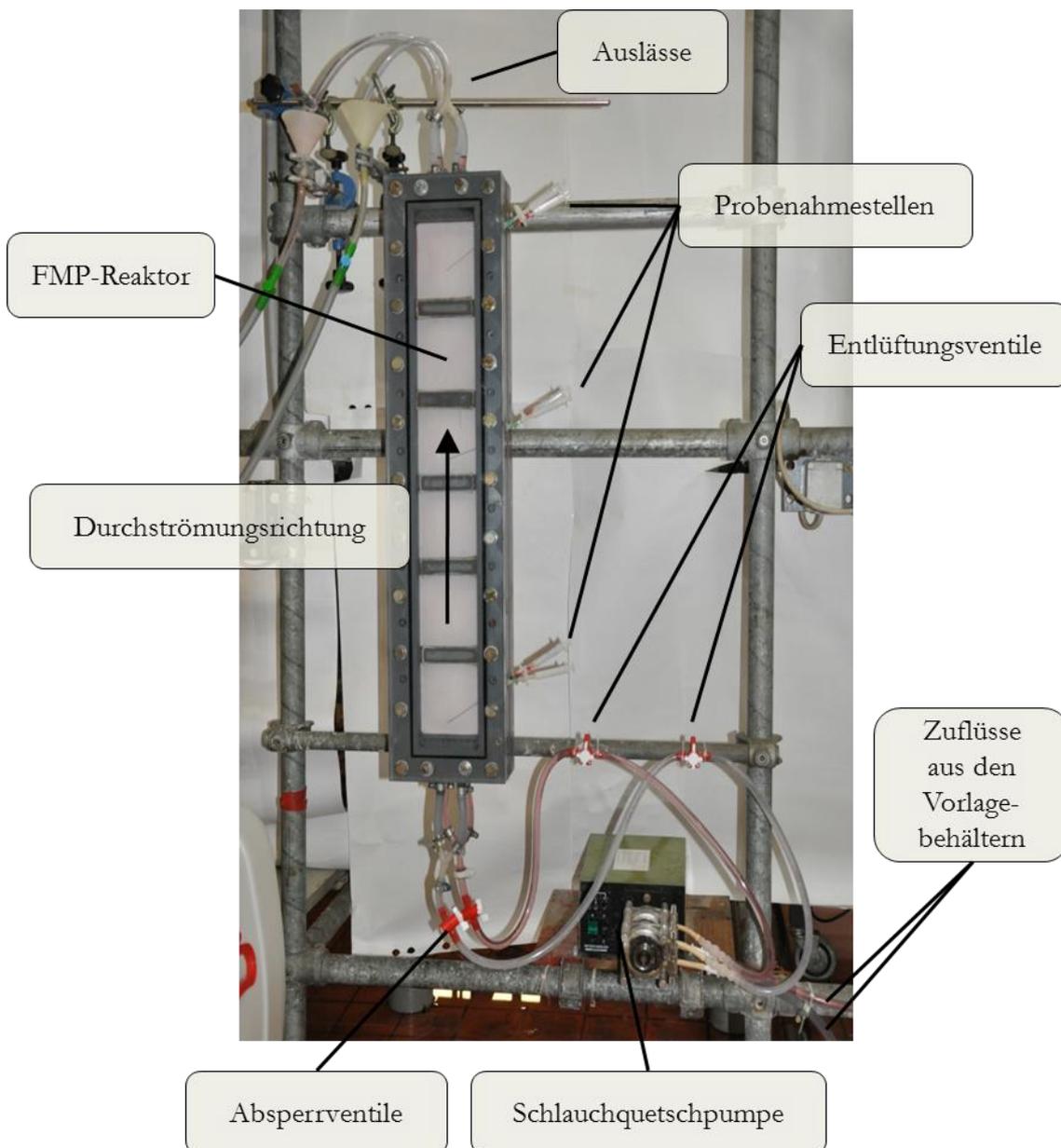


Abbildung 4-4: Technikumsanlage

4.2. Kontinuierliche Laboranlage

Auf Basis der Technikumsanlage wurde ein Laborreaktor für die Flüssigmembranpermeation geplant und gefertigt. Ziel der Konstruktion war es zum einen die bereits vorhandenen Daten zu verifizieren, zum anderen sollte gezeigt werden, dass eine Vergleichbarkeit, bezogen auf die Eckdaten Austauschfläche, Reaktorvolumen und Verweilzeit, möglich ist. Des Weiteren soll der Auf- und Abbau der kontinuierlichen Laboranlage einfacher sein und Versuche und Modifikationen bezüglich der Einströmung in den Reaktionsraum sowie die Vergrößerung der Stoffaustauschfläche mittels Numbering Up erleichtern.

4.2.1. Auslegung

Um die Versuchsdaten mit jenen der Technikumsanlage vergleichen zu können, wurde bereits in der Planungsphase darauf geachtet, Ähnlichkeitsbeziehungen einzuhalten. Insbesondere wurde Wert auf die gleiche Strömungsform im Reaktorraum gelegt, was durch eine Gleichsetzung der Reynoldszahl realisiert wird.

Da die Strömungsgeschwindigkeit über das Durchflussvolumen eine Variable darstellt und für beide Anlagen die gleichen Medien verwendet werden, ist die entscheidende Größe der hydraulische Durchmesser. Dieser errechnet sich nach Gleichung (3-9) für die Technikumsanlage zu $D_h = 40,83$ mm. Bei den stationären Versuchen betrug die Durchflussmenge im Schnitt 28 ml/min. Somit wurde die mittlere Strömungsgeschwindigkeit zu

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{28 \cdot 10^3}{60 \cdot 95 \cdot 26} = 0,189 \frac{mm}{s} \quad (4-1)$$

berechnet. Zur Abschätzung der Reynoldszahl wurde Wasser als Medium herangezogen.

$$Re = \frac{u \cdot D_h}{\nu} = \frac{0,189 \cdot 10^{-3} \cdot 40,83 \cdot 10^{-6}}{1,004 \cdot 10^{-6}} = 7,686 \quad (4-2)$$

Bei der Auswahl der Membranfläche lag das Ziel bei einer Fläche zwischen den kleinen Anlagen, mit denen Frau Fritz [9] gearbeitet hatte, diese hatten eine Fläche von ca. 11 cm², und jener der Technikumsanlage mit einer Austauschfläche von 665 cm². Somit wurde als Vorgabe ein Wert von etwa 100-200 cm² festgelegt. Um einen geometrisch ähnlichen Reaktor zu erhalten, wurde das Verhältnis der Abmessungen ähnlich gestaltet.

Unter dem Gesichtspunkt die Einströmung und das Strömungsprofil in der kontinuierlichen Laboranlage messen und variieren zu können, wurde eine Länge bzw. Höhe von $h = 300 \text{ mm}$ festgelegt. Somit ergaben sich die theoretischen Abmessungen zu:

- Breite $b = 40,7 \text{ mm}$
- Höhe $h = 300 \text{ mm}$

4.2.2. Spezifikationen der kontinuierlichen Laboranlage

Um messbare Konzentrationsdifferenzen bei moderaten Verweilzeiten zwischen Eintritt und Austritt zu erreichen, wurde ein minimal mögliches Kammervolumen als Ziel gesetzt. Aus fertigungstechnischen Gesichtspunkten wurde die Anlage schließlich mit folgenden Membran- bzw. Reaktorraumabmessungen gebaut:

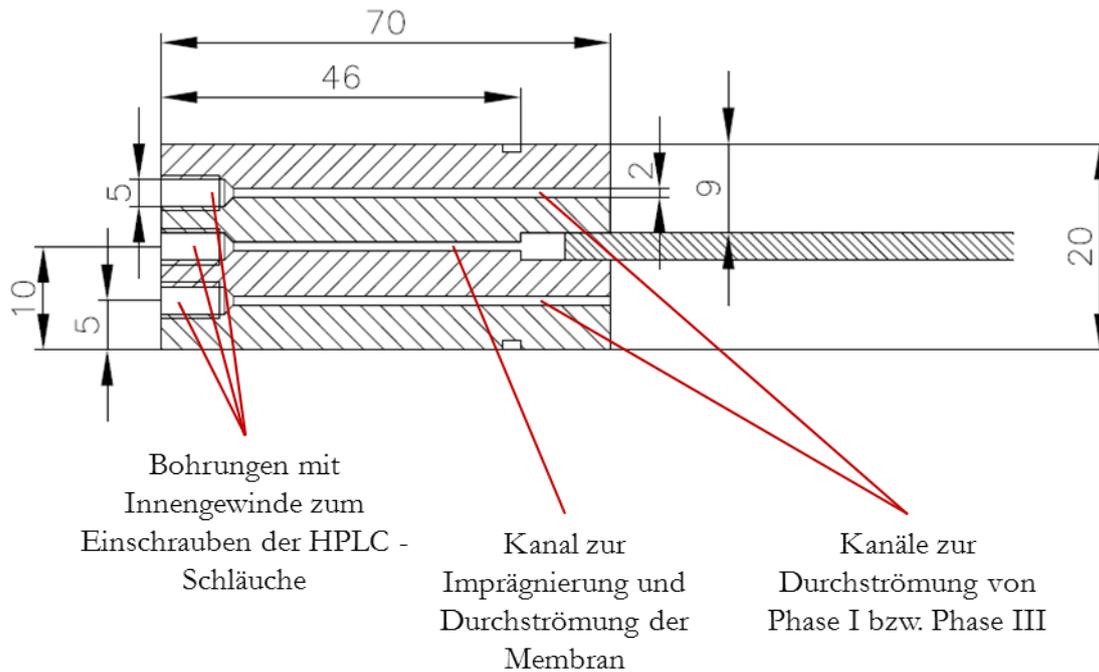
- Breite $b = 40 \text{ mm}$
- Höhe $h = 300 \text{ mm}$
- Tiefe $t = 9 \text{ mm}$

Somit ergibt sich die Membranfläche zu $A_{\text{ges}} = 120 \text{ cm}^2$
 und das Kammervolumen zu $V_{\text{Reaktor}} = 108 \text{ cm}^3$
 Verhältnis Fläche zu Volumen $A/V = 1,11 \text{ cm}^{-1}$

Um den Reaktor strömungstechnisch mit der Technikumsanlage vergleichen zu können, kann ein Volumenstrombereich berechnet werden, in dem die Reynoldszahlen gleichgesetzt werden. Der hydraulische Durchmesser der kontinuierlichen Laboranlage beträgt nach Gleichung (3-9) $D_h = 14,7 \text{ mm}$. Bei einer Reynoldszahl von $Re = 7,87$ errechnet sich ein mittlerer Volumenstrom von $\dot{V} = 0,54 \text{ ml/min}$.

4.2.3. Konstruktive Details

Wie in bereits vorher verwendeten Anlagen sollte auch in dieser die Durchströmung der Membran mit Solvent möglich sein. Hierzu wurde im Membranmodul ein Hohlraum gefertigt, welcher durch einen Verbindungskanal nach außen gespeist werden kann (Abbildung 4-5).



**Abbildung 4-5: Aufbau des Membranmoduls der kontinuierlichen Laboranlage,
Membranhalterung: PVC, Membran: PE, $d_p = 7 - 12 \mu\text{m}$, $d_M = 2 \text{ mm}$**

In Abbildung 4-6 ist der Zusammenbau der Anlage dargestellt. Der Reaktorraum für die jeweilige Phase wird durch das Membranmodul bereitgestellt, während bei der größeren Anlage ein eigens gefertigtes PVC-Teil verwendet wird. Vorteil der angewandten Methode ist die Einsparung einer Dichtung, wodurch eine mögliche Fehler- bzw. Leckquelle ausgeschaltet werden konnte.

Durch die Verwendung des geklebten Membranmoduls ist die Abdichtung der Membran gewährleistet. Weiteres Augenmerk wurde auf die Schlauchanschlüsse gelegt. Im Fall der Technikumsanlage sind die Anschlüsse eingeklebte PVC-Rohre. Nach einiger Zeit wiesen die Anschlüsse wesentliche Mängel auf, da die Klebestellen undicht wurden und die aufgesteckten Schläuche nicht zufriedenstellend abgedichtet werden konnten. Aus diesem Grund wurden in das Membranmodul für die kontinuierliche Laboranlage Gewinde geschnitten, in welche Schläuche mittels Hohlschrauben und Schneidringen eingeschraubt wurden. Die Gewinde, siehe Abbildung 4-7, wurden mit Teflonband umwickelt, wodurch die Verbindung zusätzlich abgedichtet werden konnte.

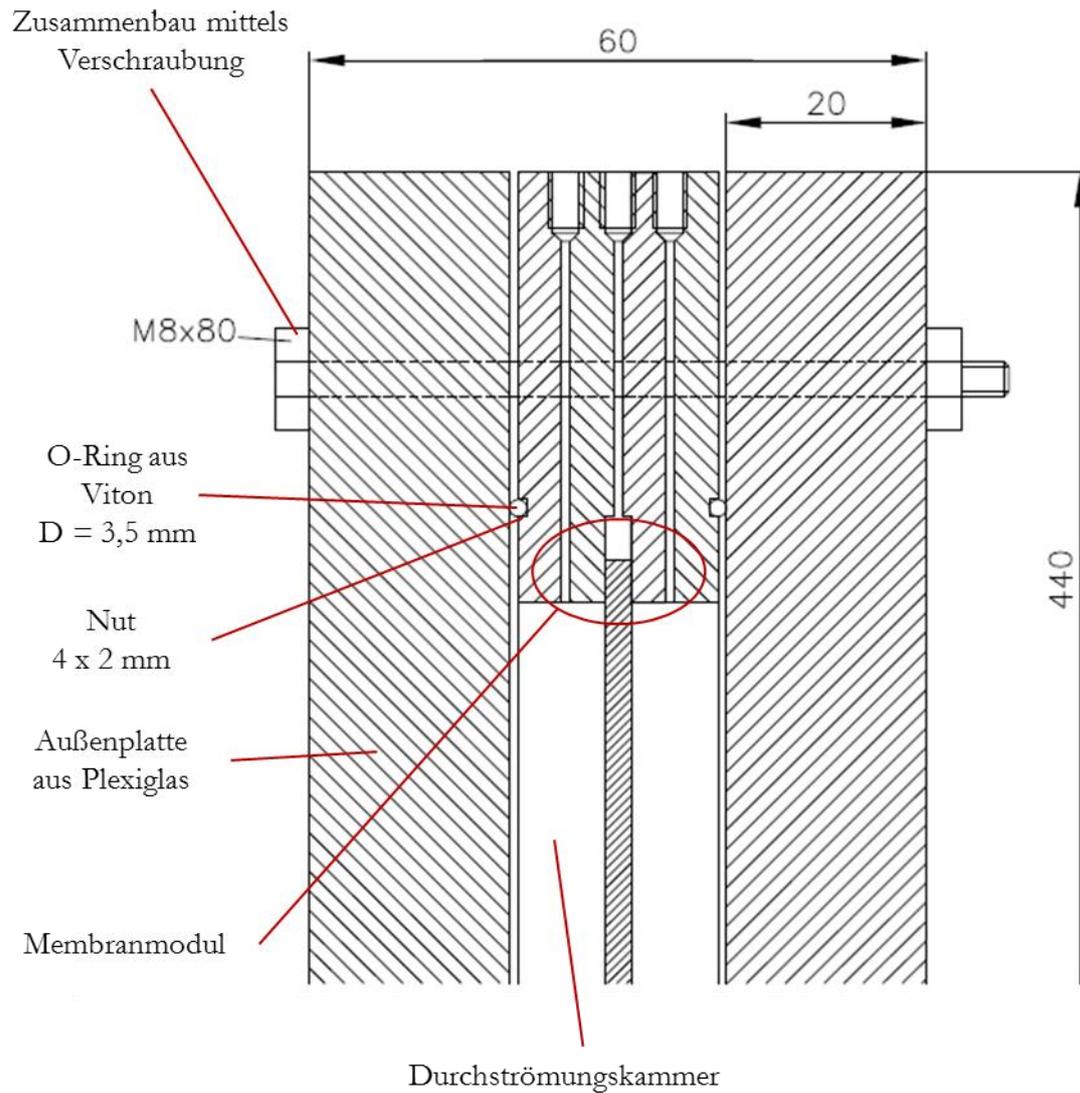


Abbildung 4-6: Abdichtung und Gesamtaufbau der kontinuierlichen Laboranlage

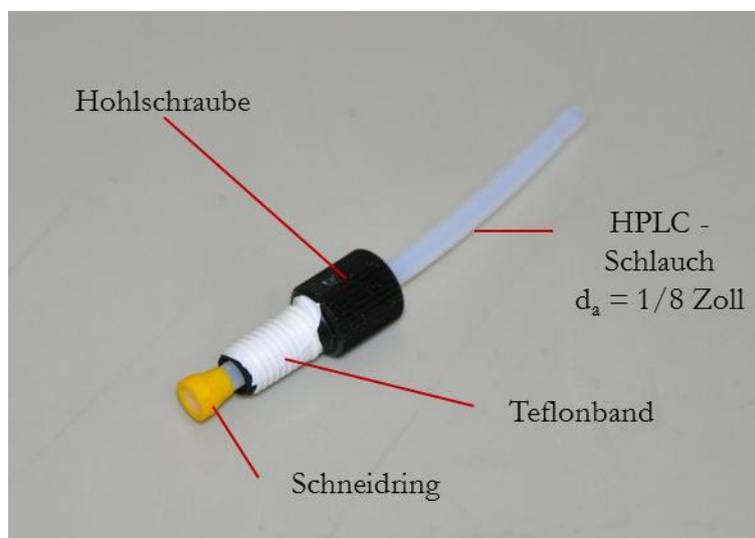


Abbildung 4-7: Schlauchanschluss mit Hohlschraube und Schneidring

Die Verwendung dieses Schlauchsystems, welches bei der HPLC gebräuchlich ist, stellte sich als einfach und zuverlässig heraus. Die gesamte Anlage konnte ohne Leckströme dauerhaft betrieben werden. Vorteilhaft zeigte sich auch die Kompatibilität mit einer HPLC-Pumpe. Hierfür wurde eine Pumpe der Firma Milton Roy, Typ CM4000 verwendet, welche zur Imprägnierung, bzw. Durchströmung der Membran diente.

Einen weiteren Punkt in der Planung stellte eine einfache Vergrößerung der Austauschfläche dar. Das Numbering Up wurde durch eine modulare Bauweise, ähnlich einem Plattenwärmetauscher, realisiert. Hierzu wurden im ersten Schritt drei Membranmodule gefertigt, welche sich parallel zusammenbauen lassen. Das Gerüst, in welchem die Laboranlage platziert wird, bietet momentan Platz für etwa zehn Module, allerdings kann dieses durch einfaches Austauschen der Gestänge beliebig vergrößert werden, sodass eine weitere Vergrößerung der Austauschfläche schnell durchgeführt werden kann, siehe Abbildung 4-8.



Abbildung 4-8: Kontinuierliche Laboranlage mit Gerüst

4.2.4. Gesamtaufbau der Anlage

In Abbildung 4-9 ist die gesamte kontinuierliche Laboranlage dargestellt. Wie bei der Technikumsanlage wird der Reaktor von unten nach oben durchströmt, wobei die Fluide mit einer Schlauchquetschpumpe gefördert und im Kreis geführt werden.

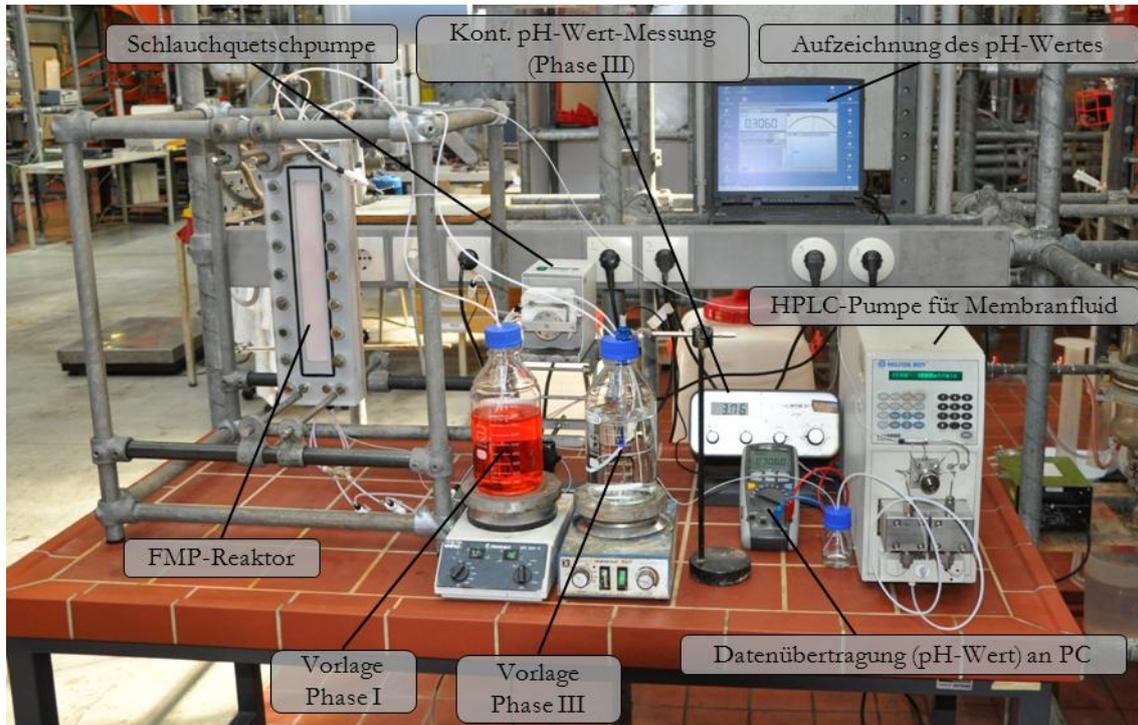


Abbildung 4-9: Kontinuierliche Laboranlage im Betrieb

5. Experimenteller Teil

5.1. Verwendete Chemikalien

Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHPA)

Molare Masse	322,43 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
Siedepunkt	48 °C bei 16 hPa
Flammpunkt	150 °C
Dampfdruck	< 0,1 hPa bei 20 °C
Dichte	0,97 g/cm ³ bei 20 °C

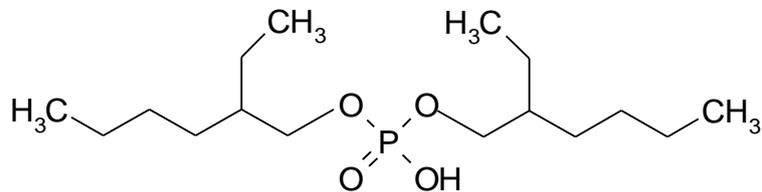


Abbildung 5-1: Struktur von Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure

Cochenillerot A - C₂₀H₁₁N₂O₁₀S₃⁻Na₃

Molare Masse	604,5 g/mol
Absorptionsmax. in Wasser	510 nm

Natronlauge – NaOH c = 1 mol/l

Molare Masse	39,997 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
Dichte	1,0428 g/cm ³ bei 20 °C
Dynamische Viskosität	1,248 mPa·s

Shellsol T

Mittlere molare Masse	172 g/mol
Aggregatzustand	flüssig
Siedepunkt	187 - 213 °C
Flammpunkt	60 °C

Dampfdruck	100 Pa bei 20 °C
Dichte	0,761 g/cm ³ bei 20 °C
Kinematische Viskosität	1,85 mm ² /s bei 25 °C

Schwefelsäure – H₂SO₄ w ≥ 95 gew%

Molare Masse	98,079 g/mol
Dichte	1,84 g/cm ³ bei 20 °C
Dynamische Viskosität	26,9 mPa·s bei 20°C
Siedepunkt	~ 310 °C bei 16 hPa
Schmelzpunkt	~ -15 °C

Zinksulfat-Heptahydrat – ZnSO₄ · 7 H₂O

Molare Masse	287,54 g/mol
Schmelzpunkt	100 °C
Dichte	1,97 g/cm ³
Löslichkeit in Wasser	965 g/l bei 20 °C

5.2. Analytik

5.2.1. Atomabsorptionsspektroskopie – AAS

Perkin Elmer AAnalyst 400

Bei der AAS wird aufgrund einer spezifischen Strahlungsabsorption die Stoffmenge des zu bestimmenden Elements bestimmt. Da die Atome im Grundzustand zur Messung herangezogen werden, muss eine Atomisierung vorausgehen, was in einer Flamme geschieht.

Beim verwendeten Gerät wird die Probe angesaugt, fein zerstäubt, in einer Mischkammer mit den Brenngasen, im diesem Fall Acetylen und Luft, vermischt und das Gemisch an einem schlitzförmigen Brennerkopf entzündet. Als Strahlungsquelle wird eine Hohlkathodenlampe verwendet. Diese besteht aus einem evakuierten Glaszylinder, der mit einer geringen Menge eines Edelgases gefüllt ist. Darin befindet sich eine becherförmige Kathode, welche aus dem zu bestimmenden Element besteht. Wird eine Spannung angelegt, so wird das Füllgas durch elektrische Entladungen ionisiert. Die Edelgaskationen schlagen aus der Hohlkathode Metallionen heraus, diese werden angeregt und senden das Emissionsspektrum des Elements aus.

Die ausgesandte Strahlung wird von den Atomen in der zu untersuchenden Probe absorbiert. In einem Monochromator wird störende Strahlung entfernt und im Anschluss im Detektor analysiert. Abbildung 5-2 zeigt schematisch den Aufbau eines AAS-Gerätes.

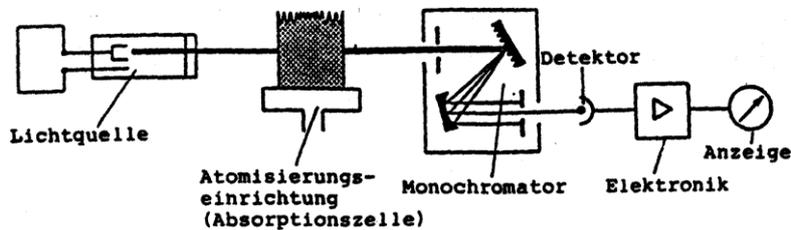


Abbildung 5-2: Schematischer Aufbau eines AAS-Gerätes [18]

Bei der Zinkanalyse wird Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 213,9 \text{ nm}$ verwendet. Um den Absorptionswerten Konzentrationen zuordnen zu können, muss vor der Analyse eine Kalibrationskurve erstellt werden. Dies wurde im vorliegenden Fall für Konzentrationen von $0,1 - 0,7 \text{ mg/l}$ durchgeführt, da in diesem Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Absorption vorliegt.

5.2.2. Photometrie

Shimadzu UV-160 A

Zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie kommt es zu Wechselwirkungen. Strahlung im UV/VIS – Bereich bewirkt, dass Elektronen der Valenzschale durch Übergänge auf höhere Niveaus angeregt werden. Bei diesem Vorgang wird entsprechend der dazu nötigen Energie Strahlung absorbiert. Für die quantitative Bestimmung einer Substanz, über ihre Fähigkeit Licht zu absorbieren, benötigt man monochromatisches Licht. Zu diesem Zweck wird nach der Lichtquelle ein Monochromator bzw. Interferenzfilter geschaltet, über welchen die erforderliche Wellenlänge geregelt wird. Der übliche Aufbau eines Fotometers ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

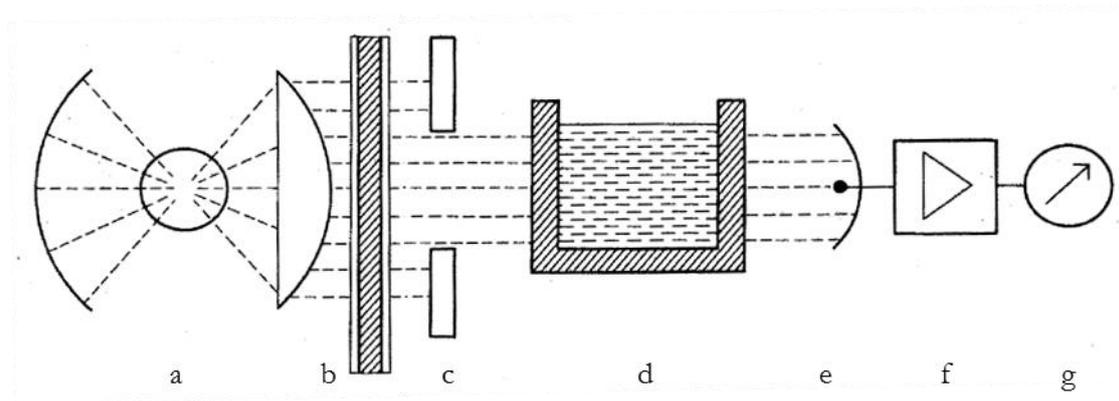


Abbildung 5-3: Aufbau eines Fotometers (a Lichtquelle, b Monochromator, c Spalt, d Küvette, e Fotozelle, f Verstärker, g Anzeige) [19]

Grundlage der Messungen ist das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = \log\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (5-1)$$

Das Licht, welches zunächst durch die nur mit Lösungsmittel gefüllte Küvette fällt, legt den minimalen Lichtstrom Φ_0 , fest. E stellt in Gleichung (5-1) die Extinktion, ε den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration und d die Schichtdicke der durchleuchteten Probe dar.

5.2.3. pH-Wert

Der pH-Wert der Proben wurde mit Einstabmessketten gemessen. Zur Anwendung kamen Glaselektroden, welche in Abhängigkeit der Konzentration an H^+ -Ionen eine bestimmte Spannung liefern. Verwendete Geräte siehe Kapitel 5.4.1 bzw. 5.5.1.

5.3. Löslichkeit des Membranfluides

Um den Verlust des Membranfluides durch Herauslösen zu bestimmen, wurde die Löslichkeit des Membranfluides in der wässrigen Phase in Abhängigkeit des pH-Wertes untersucht. Als Lösungsmatrix wurde deionisiertes Wasser vorgelegt und mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge der entsprechende pH-Wert eingestellt.

Reines SST löst sich unabhängig vom pH-Wert zu 2 – 5 mg/l in der wässrigen Phase. Im Fall des eingesetzten Membranfluides, vergrößert sich die Löslichkeit mit steigendem Konzentration der H^+ -Ionen (Abbildung 5-4). Die Differenz des TOC-Wertes ergibt sich durch das Herauslösen von HDEHPA aus organischen Phase.

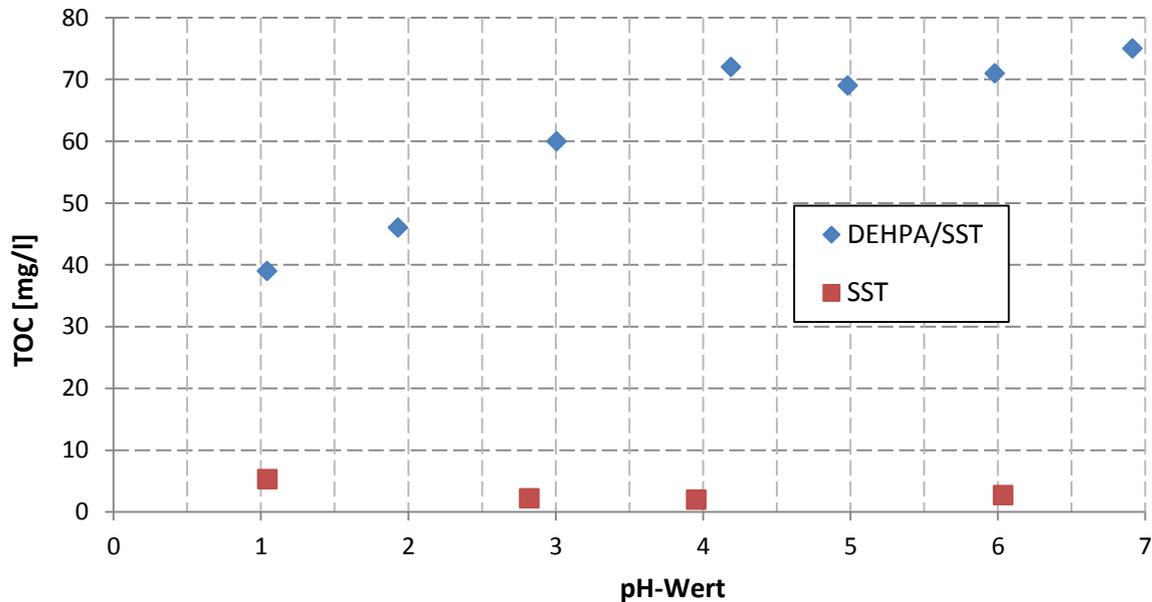


Abbildung 5-4: Löslichkeit der Flüssigmembran in der wässrigen Phase
DEHPA/SST: $w_{DEHPA} = 35 \text{ gew\%}$, $T = 20 \text{ °C}$, Umgebungsdruck

Für die Stabilität der Flüssigmembran ist ein höherer pH-Wert somit von Nachteil. Dies ist für die Versuche mit Alkalisierung von Phase III relevant, siehe Kapitel 5.4.5.5.

5.4. Technikumsanlage

Ziel war es, die vorhandene Technikumsanlage in den kontinuierlichen Betrieb zu überführen. Im ersten Schritt erfolgte die Abdichtung der Membran durch die Verwendung eines geklebten Membranmoduls. Um die Funktionsweise der Membran zu testen wurden Batch-Versuche durchgeführt, bei denen beide Phasen im Kreis geführt wurden.

Im nächsten Schritt galt es den Reaktor strömungstechnisch mittels Verweilzeitverteilung zu charakterisieren. Auf Basis der Verweilzeitverteilungsmessung wurden die Betriebsparameter für den stationären Betrieb festgelegt. Bei dieser Betriebsweise wurde untersucht, wie viel Zink als Funktion der Austauschfläche und der mittleren Verweilzeit abgetrennt werden kann.

5.4.1. Materialien & Geräte

pH-Wert Messung

pH-Meter:	WTW pH 90 WTW pH 522
pH – Elektroden	Hamilton Liq-Glass
Signalverarbeitung	Multimeter, Voltcraft Plus VC 960

Pumpe

Schlauchquetschpumpe Watson-Marlow 502S

Flüssigkeitsbehälter

Mostfässer Fassungsvermögen: 100 l, Material: PE-HD

5.4.2. Batch-Betrieb

Bei dieser Versuchsdurchführung wird der aus dem Reaktor austretende Strom in die Vorlage zurückgeführt und somit ein Batch-Prozess generiert, siehe Abbildung 5-5.

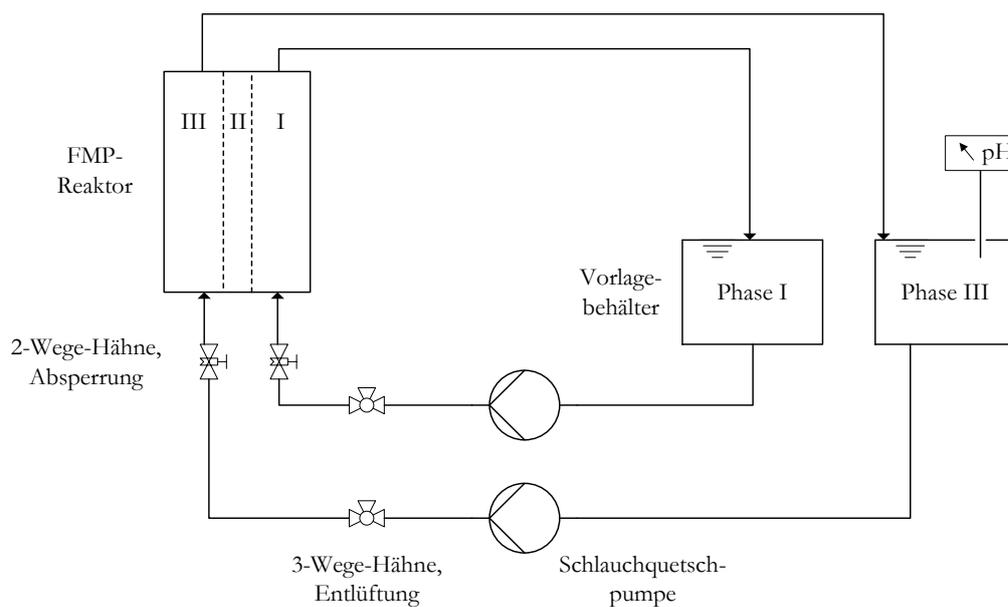


Abbildung 5-5: Schema der Technikumsanlage im Batch-Betrieb

5.4.2.1. Versuchsparameter und Durchführung

Tabelle 5-1: Versuchsparameter für den Batch-Betrieb der Technikumsanlage

Membrantyp	PE, hydrophob
Membrandicke	2 mm
Porengröße	7 – 12 μm
Volumen je Phase	0,300 l
Austauschfläche	$6,65 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
Verhältnis V/A	$4,511 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
Phase III: $c_{0,\text{Zn,III}}$	0,4 g/l
Phase I: $c_{0,\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}}$	98,08 g/l
$w_{\text{DEHPA,II}}$	35 gew%

Der Reaktor wurde vor Beginn des Versuches entleert und mit Schwefelsäure gespült, um Zink aus vorhergehenden Versuchen aus der Membran zu entfernen. Da die Schwefelsäure nachfolgende Versuche beeinflusst hätte, wurde anschließend mit Wasser gespült. Hierzu wurde die 3-fache Menge des Reaktorvolumens eingesetzt.

Aus den Vorlagebehältern, welche je 3000 ml der jeweiligen Phase enthielten, wurde der Reaktor befüllt und das austretende Fluid in die Vorlage zurückgeführt. Die Behälter wurden ständig gerührt um einen Rührkessel, also eine homogen verteilte Konzentration von Zink beziehungsweise Schwefelsäure zu erreichen. In Phase III wurde kontinuierlich der pH-Wert gemessen und aufgezeichnet wodurch der Abtrennungsprozess online verfolgt werden konnte. Des Weiteren bestand dadurch die Möglichkeiten einen eventuell auftretenden Membrandurchbruch zu detektieren.

Die Zinkkonzentration und deren Veränderung in den Vorlagebehältern wurden durch Probenahme und Messung am AAS bestimmt.

5.4.2.2. Auswertung

Die messbare Größe ist durch den Konzentrationsverlauf an Zink in Phase III gegeben. Die Auswertung wird anhand der Methode von Daniesl, Horwitz und Rickert [20] durchgeführt.

Die Stoffstromdichte J ist in Gleichung (5-2) gegeben:

$$J = \frac{dc_{Zn}}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad (5-2)$$

V stellt das Fluidvolumen, A die Membranfläche dar.

Der Stoffdurchgangskoeffizient k wird mit

$$k = -\ln\left(\frac{c_{Zn}}{c_{Zn,max}}\right) \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{1}{t} \quad (5-3)$$

berechnet. Über die Membrandicke d_M und Gleichung (5-3) kann der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} berechnet werden.

$$D_{eff} = \frac{k}{d_M} \quad (5-4)$$

5.4.2.3. Ergebnisse

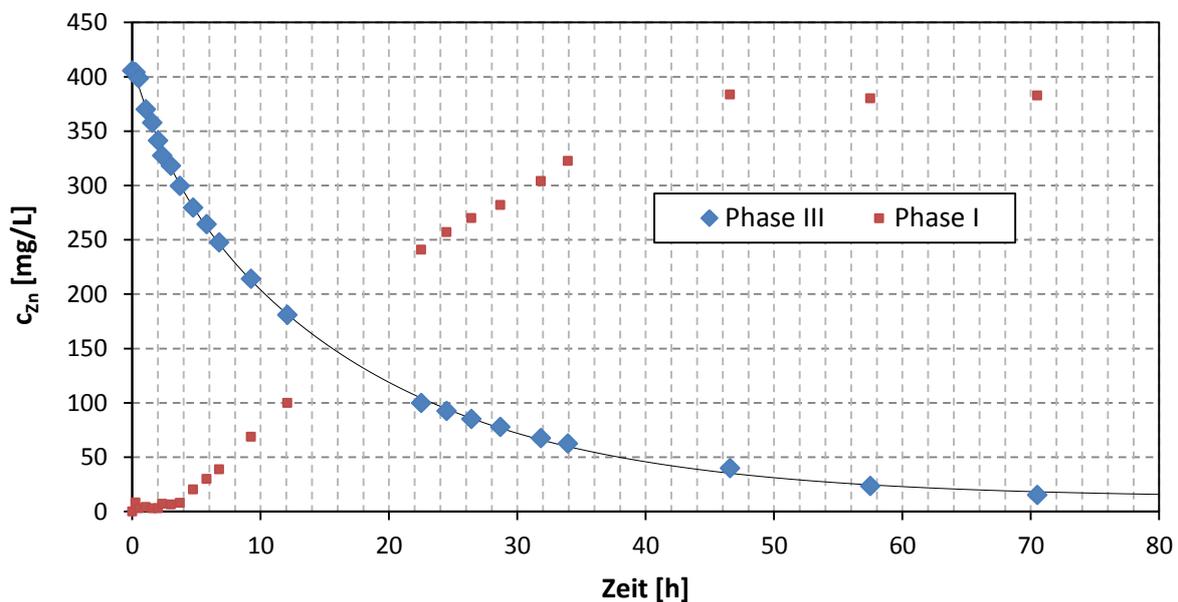


Abbildung 5-6: Verlauf der Zinkkonzentrationen über die Zeit,

Batch: $c_{0,Zn,III} = 0,4$ g/l, $c_{0,H_2SO_4,I} = 98,08$ g/l, $c_{HDEHPA,II} = 35$ gew%, $V_{I,III} = 3,000$ l;

Stützkörper: $d_M = 2$ mm, $d_P = 7-12$ μ m, PE, hydrophob; Umgebungsdruck, $T = 20^\circ$ C

Der Fit für den Verlauf der Zinkkonzentration in Phase III wurde mit dem Programm Table Curve 2D v5.0 erstellt. Für den vorliegenden Fall wurde die Funktion 8145 verwendet. Diese beschreibt eine Reaktion erster Ordnung, welche hier vorliegt [12].

In Abbildung 5-6 ist die Zinkkonzentration über die Versuchszeit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Zinkabnahme in Phase III einer Reaktion erster Ordnung folgt. Betrachtet man die Strippphase, so folgen die Versuchsdaten einem sigmoiden Verlauf. Dieser Verlauf lässt sich durch den Speicherterm in der Membranphase erklären. Zu Beginn der Versuche verändert sich die Zinkkonzentration in der Strippphase nicht. Nach ca. 4 Stunden ist der Speicherterm überwunden und die Zinkanreicherung folgt ebenfalls einer Reaktion erster Ordnung.

Tabelle 5-2: Ergebnisse Batch-Betrieb, Technikumsanlage

Gesamtversuchsdauer	70,5 h
Abgetrennte Menge Zink (Phase III)	96,3 %

In dem Versuch konnten 96,3 % des Zinks aus Phase III abgetrennt werden (Tabelle 5-2). Aus den gemessenen Werten der Zinkkonzentration in Phase III wurden die Stoffstromdichte, der Stoffdurchgangskoeffizient und der effektive Diffusionskoeffizient bestimmt.

Da die Stoffstromdichte eine Funktion der Konzentrationsänderung ist, kann lediglich ein Mittelwert über die gesamte Versuchsdauer angegeben werden, siehe Tabelle 5-3.

Tabelle 5-3: Berechnete Werte auf Basis der Batch-Versuche, Technikumsanlage

mittlere Stoffstromdichte J	$2,63 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2$
Stoffdurchgangskoeffizient k	$1,98 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}	$3,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

5.4.3. Verweilzeitverteilung

Um den Reaktor strömungstechnisch zu charakterisieren wurde die Verweilzeitverteilung bestimmt.

5.4.3.1. Versuchsparameter und Durchführung

Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung befand sich im Reaktor zu Versuchsbeginn reines Wasser. Der Tracer wurde über die Schlauchquetschpumpe in den Reaktor geleitet und die Farbstoffkonzentration am Austritt mittels Fotometer vermessen. Als Tracersubstanz kam der Farbstoff Cochenillerot A zur Anwendung. Die Verweilzeitverteilung wurde bei zwei verschiedenen Volumenströmen gemessen. In Tabelle 5-4 sind die Daten zusammengefasst.

Wird die mittlere Strömungsgeschwindigkeit betrachtet ist anhand der berechneten Reynoldszahlen ersichtlich, dass es sich im Reaktor um laminare Strömungen handelt.

Tabelle 5-4: Parameter Verweilzeitverteilungsmessung, Technikumsanlage

	VZV_1	VZV_2
Kammervolumen	1792 ml	
Strömungsquerschnitt	24,7 cm ²	
hydraulischer Durchmesser	4,08 cm	
Volumenstrom	5,46 ml/min	72,85 ml/min
mittlere Strömungsgeschwindigkeit	$3,68 \cdot 10^{-5}$ m/s	$4,92 \cdot 10^{-4}$ m/s
dynamische Viskosität	$1,004 \cdot 10^{-6}$ Pa·s	
Reynoldszahl	1,49	19,99

5.4.3.2. Auswertung

Anhand der vermessenen Farbstoffkonzentration am Austritt konnte die Bodensteinzahl für beide Versuche berechnet werden.

Abbildung 5-7 zeigt den Konzentrations-, bzw. den normierten Absorptionsverlauf als Funktion der relativen Verweilzeit θ . Diese ist nach Gleichung (5-5) definiert.

$$\Theta = \frac{t}{\tau} \quad (5-5)$$

Die Raumzeit τ wird mit Gleichung (5-6) berechnet.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (5-6)$$

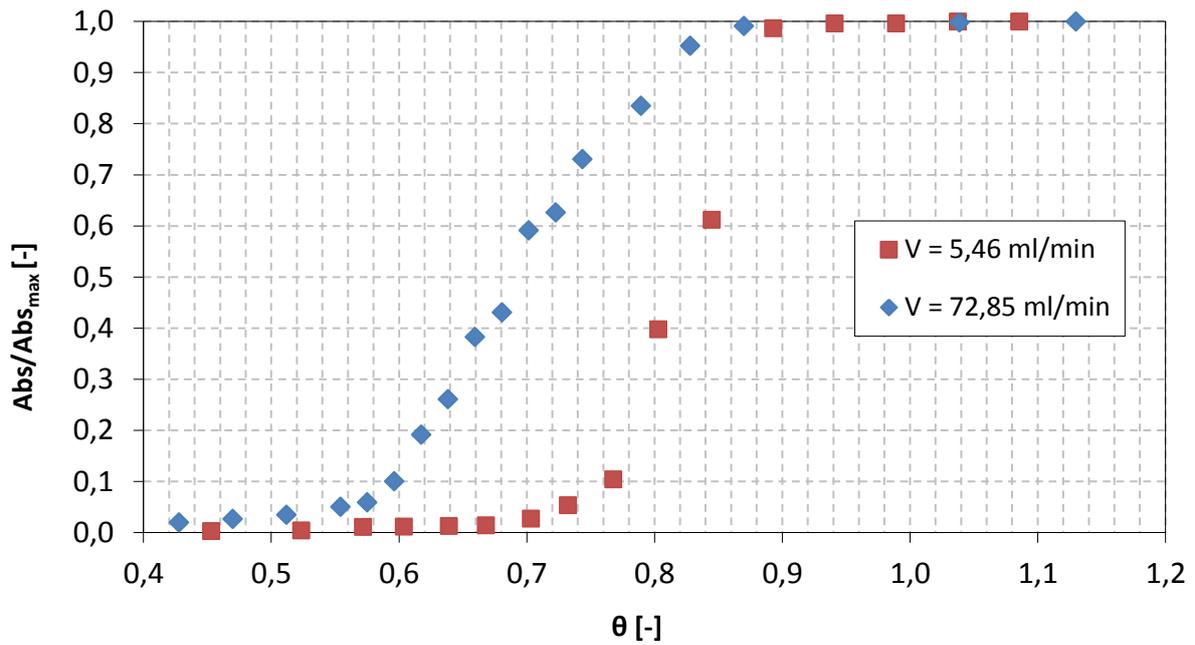


Abbildung 5-7: Konzentrationsverlauf des Tracers am Rektorausstritt, VZV, Technikumsanlage

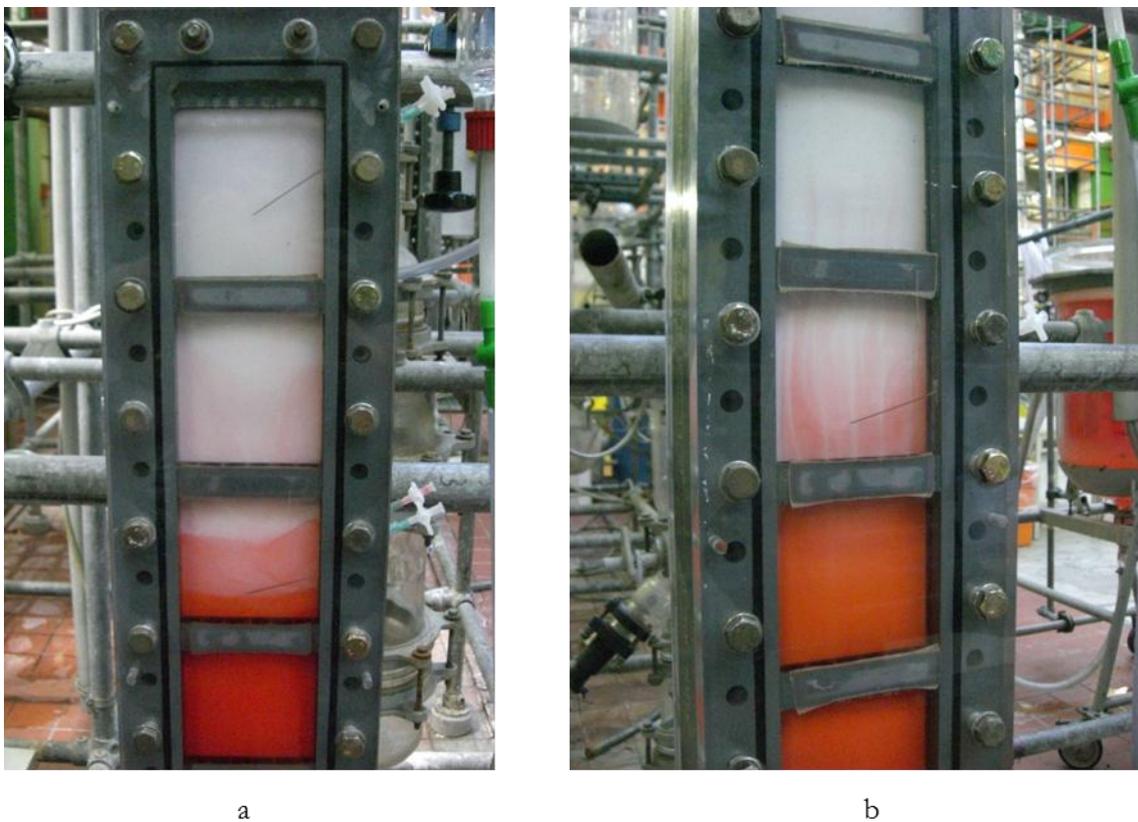


Abbildung 5-8: Vergleich des Strömungsbildes bei unterschiedlichen Durchflussvolumina
(a $\dot{V} = 5,46 \text{ ml/min}$, b $\dot{V} = 72,85 \text{ ml/min}$)

In Abbildung 5-8 sind die Strömungsfronten der Versuche dargestellt. Im Fall der höheren Strömungsgeschwindigkeit, kommt es im Bereich der Einbauten zu Verwirbelungen. Bei dem geringeren Volumendurchsatz bildet sich ein Übergangsbereich, in beiden Fällen liegt keine Pfropfenströmung vor.

Tabelle 5-5: Ergebnisse Verweilzeitverteilung, Technikumsanlage

	VZV_1	VZV_2
mittlere Verweilzeit	261,6 min	16,8 min
Bodensteinzahl	424	113

Aus den Berechnungen der Bodensteinzahlen, siehe Tabelle 5-5, ist ersichtlich, dass in beiden Versuchen der Strömungszustand im Reaktor jenem eines Rohrreaktors entspricht, also eine Quasi-Pfropfenströmung vorliegt. Kriterium hierfür ist, siehe Kapitel 3.5, $Bo > 100$.

Betrachtet man ein Diffusionsmodell, so lässt sich aus einer Materialbilanz eine Verbindung zwischen der Bodensteinzahl und dem axialen Mischkoeffizienten D_{ax} herstellen [21].

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} = \frac{\text{Konvektionsstrom}}{\text{axialer Diffusionsstrom}} \quad (5-7)$$

Aus Gleichung (5-6), ist ersichtlich, dass durch eine Erhöhung des Konvektionsstroms, also der Strömungsgeschwindigkeit, sich eine höhere Bodensteinzahl ergeben müsste.

Im Experiment zeigte sich allerdings der umgekehrte Effekt. Im Fall des kleineren Volumenstroms ergab sich eine größere Bodensteinzahl. Gründe hierfür sind zum einen die im Reaktor eingebauten Abstandhalter für die Membran. An diesen entsteht im Fall des größeren Volumenstroms eine stärkere Rückvermischung wodurch die Strömung erheblich von einer Pfropfenströmung abweicht, was Abbildung 5-8 sehr deutlich zeigt. Ein weiterer Grund für eine starke Rückvermischung bei hoher Durchflussrate ist die Einströmung in den Reaktor, siehe Kapitel 5.4.4.

5.4.4. Einströmung in den Reaktor

In der momentanen Bauweise strömen die Fluide durch jeweils zwei Zulaufkanäle in ein Verteilersystem und weiter in den Reaktorraum ein, wodurch zwei Eintrittsstrahlen entstehen.

Diese verwirbeln im Anschluss und erzeugen eine Rückvermischung. Bei der Bestimmung der Verweilzeitverteilung konnte diese Situation sehr deutlich beobachtet und dokumentiert werden, siehe Abbildung 5-9.

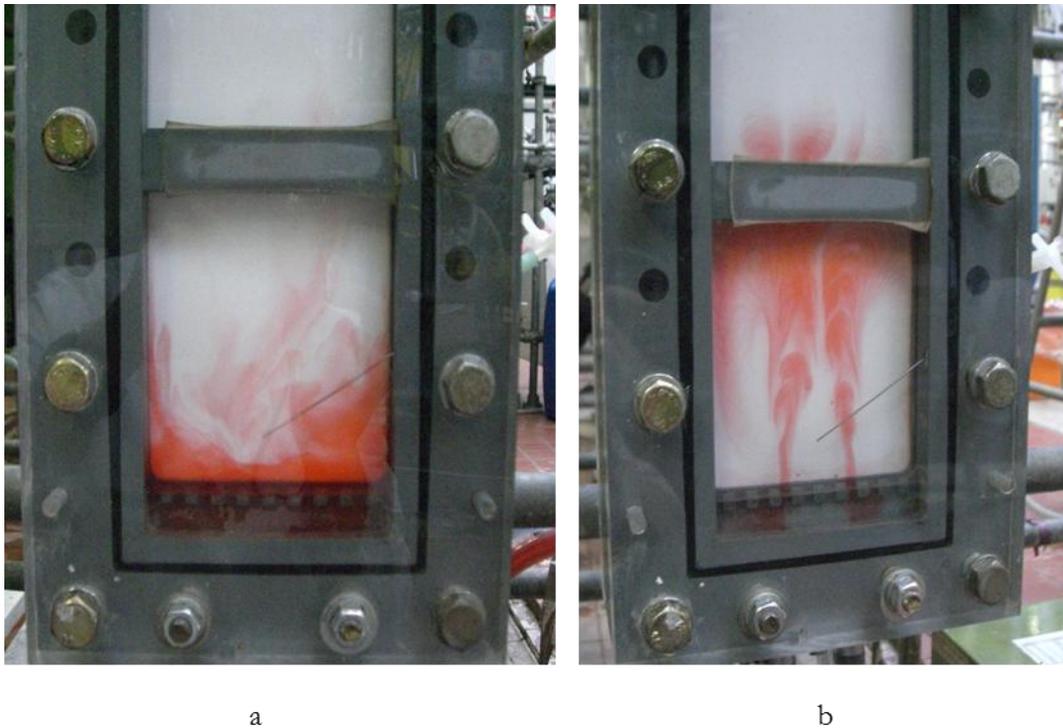


Abbildung 5-9: Einströmung in den Reaktor, Technikumsanlage
(a $\dot{V} = 5,46 \text{ ml/min}$, b $\dot{V} = 72,85 \text{ ml/min}$)

Die Abweichung von der angestrebten Pfropfenströmung ist bei hoher Durchflussmenge ausgeprägter als bei dem geringeren Volumendurchsatz. Eine mögliche Verbesserung der Einströmungssituation wären Strömungsbrecher und Gleichrichter nach den Einlasskanälen, zum Beispiel in Form von Glaswolle oder ähnlichem.

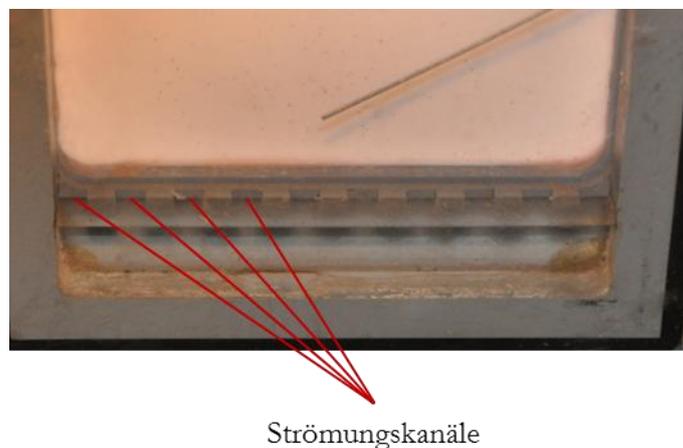


Abbildung 5-10: Verteilersystem der Einströmung in die Technikumsanlage

Weiters könnte durch eine Modifikation des bereits vorhandenen Verteilersystems eine Verbesserung erzielt werden. In dem derzeit eingesetzten Verteilersystem haben alle Strömungskanäle den gleichen Durchmesser, wie in Abbildung 5-10 dargestellt. Eine Variation der Durchmesser (kleine Durchmesser im Bereich der Einströmung) könnte das Strömungsverhalten verbessern. Die Optimierung der Reaktoreinströmung war allerdings nicht Gegenstand dieser Arbeit.

5.4.5. Stationäre Versuche

Ziel dieser Versuchsreihe war, den Dauerbetrieb der FMP-Technikumsanlage zu untersuchen. Die behandelten Fluide wurden aufgefangen und nach Beendigung einer Stufe erneut durch den Reaktor gepumpt. Durch diese Vorgehensweise konnte ein mehrstufiger Reaktor dargestellt und Erkenntnisse über die Abtrennungsleistung bezogen auf die Verweilzeit und die Membranfläche gewonnen werden.

Da der pH-Wert der wässrigen Phasen das Reaktionsgleichgewicht und somit die Abtrennungsleistung in der FMP beeinflusst, wurde dessen Einfluss durch ein weiteres Experiment untersucht.

5.4.5.1. Versuchsparameter

Tabelle 5-6: Parameter der stationären Versuche, Technikumsanlage

Phase III: $c_{0,ZnIII}$	0,4 g/l
Phase I: $c_{0,H_2SO_4,I}$	98,08 g/l
$w_{DEHPA,II}$	35 gew%
$pH_{III,0}$	5,85
Volumenstrom je Phase	≈ 28 ml/min
Mittlere Verweilzeit	64 min
V_0 je Phase	100 l

5.4.5.2. Versuchsaufbau & Durchführung

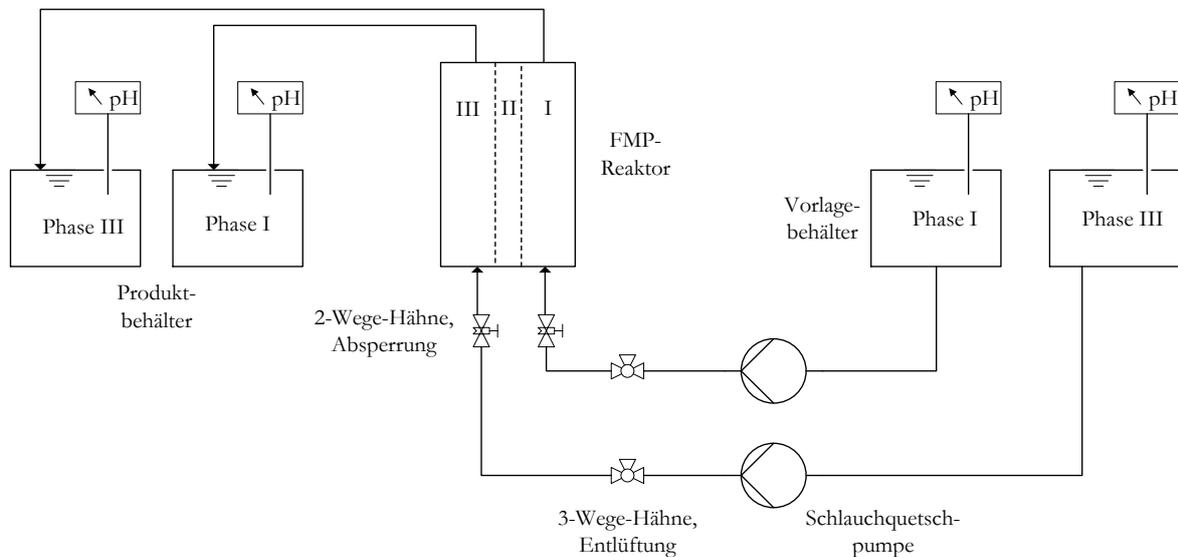


Abbildung 5-11: Versuchsaufbau der Technikumsanlage im kontinuierlichen Betrieb

Für den kontinuierlichen Betrieb wurden je 100 l der Schwefelsäure, $c = 98,08 \text{ g/l}$, bzw. ZnSO_4 -Lösung, $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,4 \text{ g/l}$, hergestellt. Als Behälter hierfür dienen Fässer aus PE-HD. Um einen stationären Zustand im Reaktor zu erreichen, wird als Richtlinie empfohlen das doppelte Kammervolumen durchzupumpen. Das Reaktorvolumen je Phase beträgt 1792 ml, somit wurden unter Berücksichtigung eines Sicherheitszuschlages je die ersten 4000 ml verworfen. Das im Anschluss austretende Fluid wurde in die Behälter geführt, um nach einer gründlichen Durchmischung analysiert und in einer weiteren Stufe erneut durch den Reaktor geleitet zu werden.

Aufgrund des Einstellens eines stationären Zustandes kam es mit jeder Stufe zu einem gewissen Flüssigkeitsverlust. Weitere Verluste wurden durch einen Rückstand in den Vorlagebehältern und leicht unterschiedlichen Durchflussmengen hervorgerufen. Somit war nur eine begrenzte Anzahl von Abtrennstufen durchführbar.

Im ersten Versuch, konnten 14 Stufen mit der vorgelegten Menge realisiert werden.

5.4.5.3. Ergebnisse

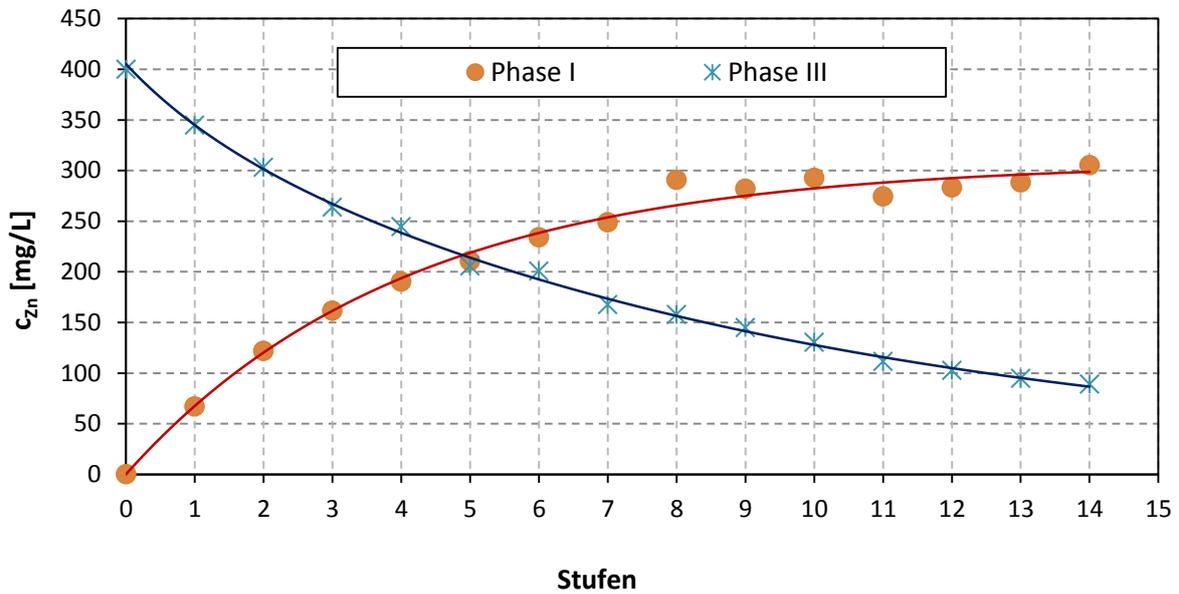


Abbildung 5-12: Konzentrationsverlauf von Zink, stationärer Betrieb,
 $c_{0,Zn,III} = 0,4 \text{ g/l}$, $\dot{V}_{III} = 26,3 \text{ ml/min}$, Fit Phase III mit TableCurve 2D – Fkt: 8145,
 $c_{0,H_2SO_4,I} = 98,08 \text{ g/l}$, $\dot{V}_I = 25,9 \text{ ml/min}$, Fit Phase I mit TableCurve 2D – Fkt: 8145
 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Umgebungsdruck, Technikumsanlage

Mit dem Betrieb von 14 Stufen konnte das primäre Ziel der Arbeit, der kontinuierliche Betrieb eines FMP-Reaktors, erreicht werden. Die Eckdaten der Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5-7 dargestellt.

Tabelle 5-7: Ergebnisse stationäre Durchströmung der Technikumsanlage

Gesamtversuchsdauer	928 h
stationäre Betriebsdauer	412 h
mittlere Verweilzeit je Stufe (Phase III)	1,14 h
effektive Verweilzeit im Reaktor (Phase III)	15,9 h
Gesamtaustauschfläche	0,931 m ²
Umsatz (Phase III)	77,7 %

5.4.5.4. Auswertung

Um den Zinkabbau mathematisch zu beschreiben und einen Kennwert für den Reaktor zu erlangen, wurden die Versuchsdaten reaktionstechnisch betrachtet.

Der Verlauf der Zinkabtrennung folgt einer Reaktion erster Ordnung. Diese wird durch Gleichung (5-8) beschrieben.

$$\frac{d c_A}{d t} = -k \cdot c_A \quad (5-8)$$

Der Umsatz X wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$X = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \quad (5-9)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (5-8), erhält man

$$\frac{d X}{d t} = k \cdot (1 - X) \quad (5-10)$$

Integration ergibt

$$\ln(1 - X) = k \cdot t \quad (5-11)$$

Gleichung (5-11) stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der Zeit und dem Umsatz dar. Ziel ist es, einen reaktorunabhängigen Kennwert zu bestimmen, mit dem sich ein mathematischer Zusammenhang zwischen Umsatz, eingesetztem Volumen und der Membranfläche berechnen lässt.

Die Stoffstromdichte J kann als

$$J = -D \cdot A \cdot \varepsilon \cdot \frac{\Delta c^*}{\Delta x} \quad (5-12)$$

dargestellt bzw. über die wässrige Phase (Gleichung (5-13)) definiert werden.

$$J = V \cdot \frac{d c}{d t} \quad (5-13)$$

Eine Verknüpfung der beiden Gleichungen ergibt:

$$\frac{dc}{\Delta c^*} = -\frac{D \cdot A \cdot \varepsilon}{V \cdot \Delta x} \cdot dt \quad (5-14)$$

ε stellt darin die Porosität der Membran dar. Die Konzentrationsdifferenz Δc bezieht sich auf die organische Phase. Da an der Phasengrenze II/I das Gleichgewicht bei niedrigem pH-Wert fast zur Gänze in der wässrigen Phase liegt, kann $c_1^* \approx 0$ angenommen werden. Weiters gilt für die Phasengrenze III/II bei konstantem pH-Wert:

$$c_{III}^* = K_{III/II} \cdot c_{III} \quad (5-15)$$

Mit diesen Bedingungen kann Gleichung (5-14) folgendermaßen dargestellt werden:

$$\frac{dc}{c_A} = -\frac{K_{III/II} \cdot D \cdot A \cdot \varepsilon}{V \cdot \Delta x} \cdot dt \quad (5-16)$$

Einsetzen von Gleichung (5-9) und anschließende Integration liefert

$$\ln(1 - X) = -\frac{K_{III/II} \cdot D \cdot A \cdot \varepsilon}{V \cdot \Delta x} \cdot t \quad (5-17)$$

Da der pH-Wert in Phase III über die Versuchsdauer nicht konstant ist, wird aus dem Verteilungskoeffizienten $K_{III/II}$ und dem Diffusionskoeffizienten D ein effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} gebildet. Δx entspricht der Membrandicke d_M . Dies liefert:

$$\ln(1 - X) = -D_{eff} \cdot \frac{A \cdot \varepsilon}{d_M \cdot V} \cdot t \quad (5-18)$$

Diese Gleichung liefert analog dem reaktionstechnischen Ansatz aus Gleichung (5-8) einen linearen Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der Verweilzeit.

Um D_{eff} zu bestimmen, wird aus den Versuchsdaten der Term $-\ln(1 - X) \cdot \left(\frac{V}{A \cdot \varepsilon}\right) \cdot d_M$ gegen die Zeit aufgetragen.

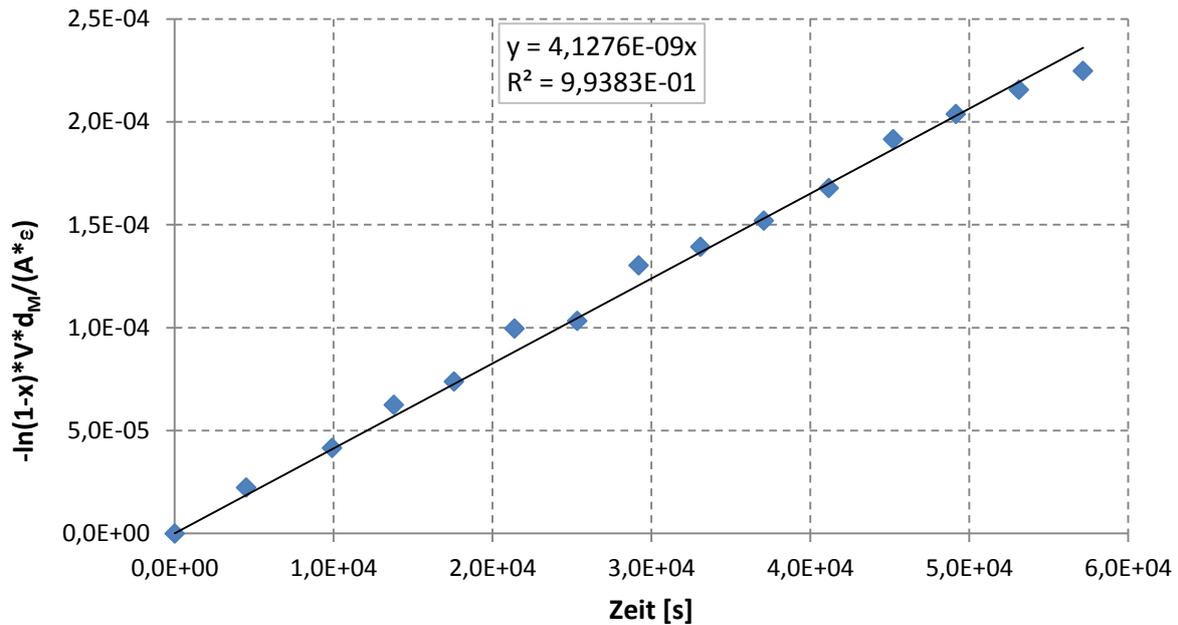


Abbildung 5-13: linearer Zusammenhang zwischen Umsatz und Zeit,
Technikumsanlage, stationärer Betrieb

Aus Abbildung 5-13 ist ersichtlich, dass der Konzentrationsverlauf einer Reaktion erster Ordnung folgt, was bereits durch Noll [22] gezeigt wurde. Der effektive Diffusionskoeffizient errechnet sich zu $D_{\text{eff}} = 4,1276 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Mit den Parametern A , ϵ , d_M und V , welche je nach Versuch und Anlage variabel sind, kann nun der Umsatz als Funktion der Zeit berechnet werden, siehe Gleichung (5-19).

$$X = 1 - \exp\left(D_{\text{eff}} \cdot \frac{A \cdot \epsilon}{d_M \cdot V} \cdot t\right) \quad (5-19)$$

Abbildung 5-14 zeigt, dass der berechnete Verlauf des Umsatzes mit den gemessenen Werten übereinstimmt. Die Vorausberechnung bzw. Auslegung eines Reaktors für den stationären Betrieb ist mit der angewandten Methode möglich.

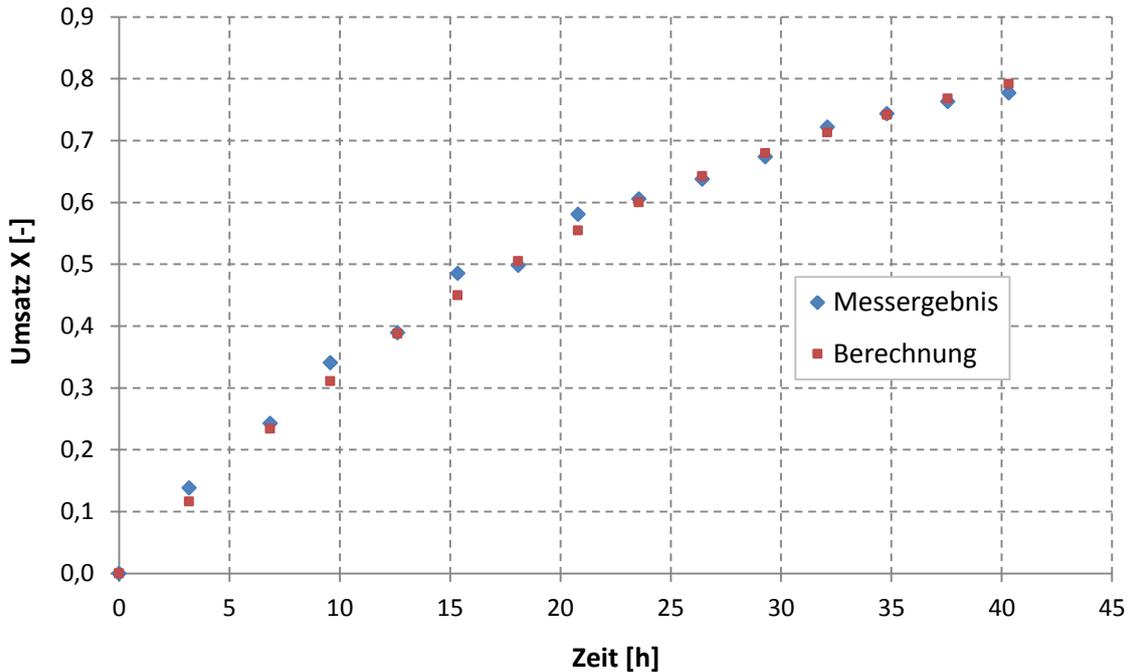


Abbildung 5-14: Verlauf des Umsatzes über die Zeit, Vergleich von Messung und Berechnung, Technikumsanlage, stationärer Betrieb

5.4.5.5. Neutralisation von Phase III

Um den Einfluss des pH-Wertes in der Feedphase auf die Abtrennung zu ermitteln wurde zwischen den einzelnen Schritten mit Natronlauge auf den Lösungs-pH-Wert von Zinksulfat alkalisiert. Dies geschah mittels Natronlauge mit einer Konzentration von $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$. Natronlauge wurde gewählt, da Natrium die Abtrennung von Zink in der FMP nicht beeinflusst. Der pH-Wert von Phase III wurde auf 4,00 eingestellt.

Die Ergebnisse des Versuches mit Zwischenneutralisation wurden mit jenen des Betriebes ohne Alkalisierung verglichen. Abbildung 5-15 zeigt die Konzentrationsverläufe als Funktion der jeweiligen Verweilzeit im Reaktor. Index 1 bezeichnet den Versuch ohne Neutralisation, Index 2 jenen mit Neutralisation.

Aus den theoretischen Überlegungen wurde erwartet, dass die Zinkabtrennung mit Zwischenneutralisation besser funktioniert. D.h. es sollte bei gleicher Verweilzeit in Phase III eine größere Abnahme der Zinkkonzentration messbar sein. Aus den Versuchsdaten konnte dies nicht bestätigt werden. Betrachtet man die Abgeberphase, so stellt sich ein annähernd gleicher Verlauf ein. Die Differenzen der beiden Versuche liegen im Bereich des Messfehlers, welcher aufgrund der Probenahme und der Analytik auftritt.

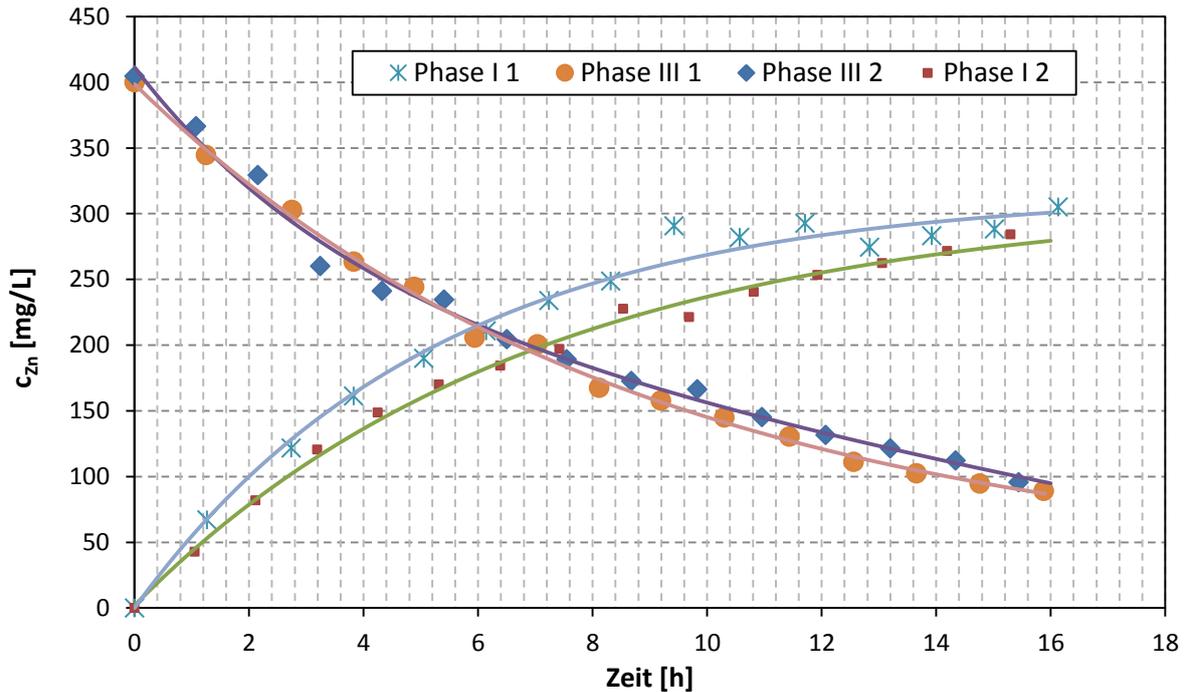


Abbildung 5-15: Vergleich der Konzentrationsverläufe von Zink zwischen den Versuchen mit und ohne Neutralisation von Phase III

$$c_{0,Zn,III} = 0,4 \text{ g/l}, c_{0,H_2SO_4,I} = 98,08 \text{ g/l}, c_{HDEHPA,II} = 35 \text{ gew\%}$$

Stützkörper: $d_M = 2 \text{ mm}$, $d_P = 7\text{-}12 \text{ }\mu\text{m}$, PE, hydrophob; Umgebungsdruck, $T = 20^\circ\text{C}$

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Abtrennleistung und -geschwindigkeit zu quantifizieren, sind daher weitere Untersuchungen notwendig.

5.5. Kontinuierliche Laboranlage

5.5.1. Materialien & Geräte

pH-Wert Messung

pH-Meter:	WTW pH 90 WTW pH 522
pH – Elektroden	Hamilton Liq-Glass pH
Signalverarbeitung	Multimeter, Voltcraft Plus VC 960

Pumpen

Schlauchquetschpumpe	Ismatec REGLO Digital ISM 834
HPLC-Pumpe	Milton Roy CM4000

5.5.2. Batch-Versuche

Der Aufbau und Ablauf der Batch-Versuche entspricht jenem, mit welchem die Versuche der Technikumsanlage durchgeführt wurden. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die Unterschiede angeführt, ansonsten sei auf Kapitel 5.4.2 verwiesen.

5.5.2.1. Versuchsparameter und Durchführung

Tabelle 5-8: Parameter Batch, kontinuierliche Laboranlage

Membrantyp	PE, hydrophob
Membrandicke	2 mm
Porengröße	7 – 12 μm
Membranfläche	$1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$
Volumen je Phase	0,400 l
Verhältnis V/A	$3,704 \cdot 10^{-2} \text{ m}$
Phase III: $c_{0,\text{Zn,III}}$	0,4 g/l
Phase I: $c_{0,\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}}$	98,08 g/l
$w_{\text{DEHPA,II}}$	35 gew%

Der Reaktor wurde vor Versuchsbeginn wiederum zuerst mit Schwefelsäure und danach mit Wasser gespült. In die Vorlagegefäße wurden je 400 ml der Lösungen gefüllt. Im Anschluss konnte der Versuch gestartet werden.

5.5.2.2. Ergebnisse

Die Auswertung der Messdaten erfolgte, wie in Kapitel 5.4.2.2 beschrieben. Abbildung 5-16 zeigt den Verlauf der Zinkkonzentrationen in den jeweiligen Phasen als Funktion der Verweilzeit im Reaktor.

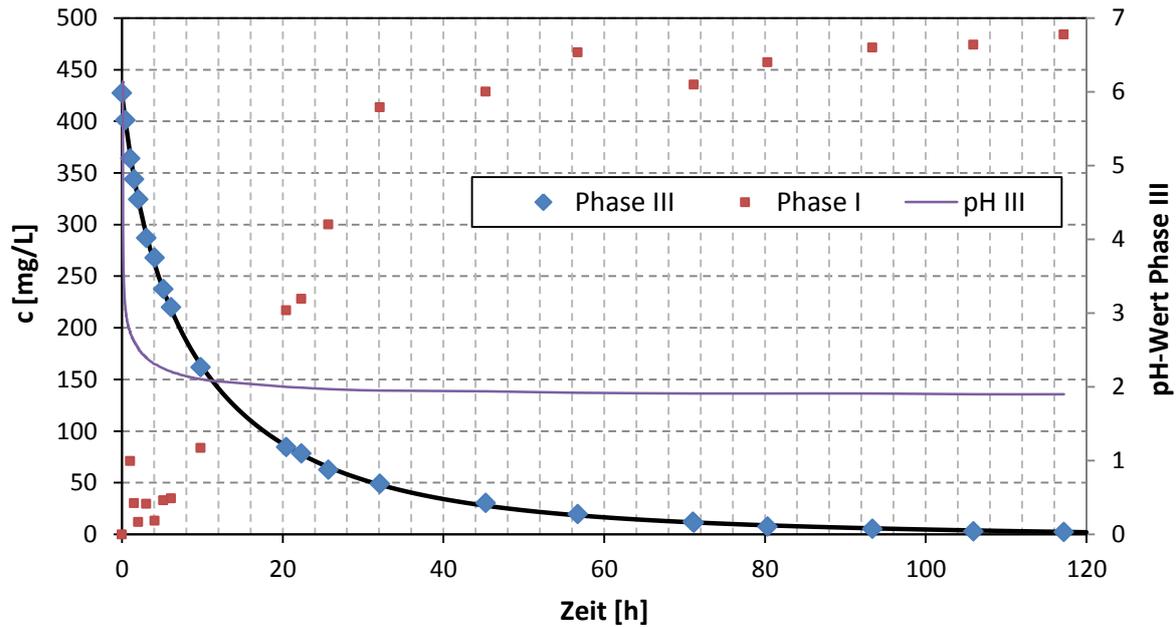


Abbildung 5-16: Verlauf der Zinkkonzentrationen über die Zeit,

Batch: $c_{0,Zn,III} = 0,4 \text{ g/l}$, $c_{0,H_2SO_4,I} = 98,08 \text{ g/l}$, $c_{HDEHPA,II} = 35 \text{ gew\%}$, $V_{I,III} = 0,400 \text{ l}$;

Stützkörper: $d_M = 2 \text{ mm}$, $d_P = 7-12 \text{ }\mu\text{m}$, PE, hydrophob; Umgebungsdruck, $T = 20^\circ\text{C}$

Die Konzentration an Zink in Phase I steigt im Vergleich zu dem Versuch in der Technikumsanlage zu Beginn sehr stark an. Dies und die Tatsache, dass die Endkonzentration in Phase I größer ist als die Startkonzentration in Phase III, deuten auf einen Membrandurch zu Beginn des Versuches hin. Eine Erklärung dafür ist die hohe Einströmgeschwindigkeit der Fluide in den Reaktor zu Beginn des Versuches. Um die Anlage möglichst schnell zu füllen und einen stabilen Betrieb zu erreichen, wurde beim Füllvorgang mit maximaler Pumpenleistung gearbeitet.

Eine permanente Kontrolle des pH-Wertes in Phase III zeigt jedoch, dass es sich um keinen dauerhaften Membrandurchbruch handelte, da der pH an der Abgeberphase ansonsten tiefer gefallen wäre, wie Abbildung 5-16 zeigt. Auch war kein Unterschied in den Volumina der beiden Phasen in den Vorlagegefäßen ersichtlich. Das genaue Volumen der Phasen am Ende des Versuches wurde nicht überprüft, da es während des Betriebes kein Anzeichen für einen Durchbruch gab. Tabelle 5-9 zeigt die Ergebnisse des Versuches.

Tabelle 5-9: Ergebnisse Batch-Betrieb, kontinuierliche Laboranlage

Gesamtversuchsdauer	117 h
Abgetrennte Menge Zink (Phase III)	99,5 %

5.5.2.3. Auswertung

Aus den Messdaten der gezogenen Proben konnte analog zum Vorgehen bei der Technikumsanlage ein effektiver Diffusionskoeffizient bestimmt werden, siehe Tabelle 5-10.

Tabelle 5-10: Ergebnisse der Batch-Versuche, kontinuierliche Laboranlage

mittlere Stoffstromdichte J	$1,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}\cdot\text{m}^2$
Stoffdurchgangskoeffizient k	$1,90 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}	$3,81 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

5.6. Vergleich der Anlagen

Um die beiden Reaktoren zu vergleichen, werden die Versuche im Batch-Modus herangezogen.

Tabelle 5-11: Vergleich der berechneten Werte aus den Batch-Versuchen

	Stoffdurchgangskoeffizient k [m/s]	Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} [m ² /s]
Technikumsanlage	$1,98 \cdot 10^{-6}$	$3,81 \cdot 10^{-9}$
kontinuierliche Laboranlage	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$3,97 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 5-11 zeigt, dass die errechneten Werte für k und D_{eff} übereinstimmen. Die Anlagen sind bezüglich ihres Abtrennverhaltens also vergleichbar und es ist möglich auf Basis der angewandten Methode die Auslegung einer industriellen Anlage durchzuführen.

5.7. Langzeitstabilität

Die Stabilität bzw. Instabilität der Flüssigmembran ist zum momentanen Zeitpunkt der Unsicherheitsfaktor, weshalb die Flüssigmembranpermeation noch keine industrielle Anwendung findet. Um Aussagen über die mögliche Betriebsdauer treffen zu können, wurden Langzeitstabilitätstests durchgeführt.

5.7.1. Technikumsanlage

Tabelle 5-12: Spezifikationen der Membran, Technikumsanlage

Membrantyp	PE hydrophob
Membrandicke	2 mm
Porengröße	7 – 12 μm
Porosität	36 %

Mit der in Tabelle 5-12 spezifizierten Membran konnte folgende Langzeitstabilität erreicht werden:

Tabelle 5-13: Dauer der Membranstabilität, Technikumsanlage

Gesamtdauer des stabilen Betriebes	2369 h
davon durchströmt	915 h
davon stehend	1454 h

Der Begriff durchströmt in Tabelle 5-13 bezieht sich auf die wässrigen Phasen. Die Zeit zeigt also den effektiven Versuchsbetrieb des Reaktors. Die stehende Zeit gibt jene Dauer an, in welcher die wässrigen Phasen ruhten.

Zum Zeitpunkt der Beendigung der vorliegenden Arbeit, war das Membranmodul noch in der Technikumsanlage verbaut und wies kein Anzeichen eines Durchbruches auf. Dadurch lässt sich kein definitiver Wert für die Stabilitätsdauer der Flüssigmembran angeben. Allerdings zeigt Tabelle 5-13, dass ein dauerhafter Betrieb eines FMP-Reaktors bezogen auf die Membran, technisch umsetzbar ist.

5.7.2. Kontinuierliche Laboranlage

Wie in Kapitel 4.2 gezeigt, wurde die kontinuierliche Laboranlage so entworfen, dass die Membran im zusammengebauten Zustand imprägniert und mit Solvent durchströmt werden kann. Die Imprägnierung wurde bei der ersten Inbetriebnahme getestet und wie erwartet konnte der PE-Stützkörper vollkommen mit dem Membranfluid getränkt werden.

Im Weiteren wurde versucht, die Membran von oben nach unten zu durchströmen. Hierbei ergab sich das Problem, dass die organische Phase nicht nur an der Unterseite sondern auch seitlich, in die wässrigen Phasen austrat. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine komplette Durchströmung der Membran von oben nach unten einen höheren Druckverlust hervorruft als ein Austritt an der Außenseite.

Durch mehrmaliges Befüllen und Entleeren des Reaktors, wurde „Organik“ aus dem Membran ausgetragen und es kam im anschließenden Versuch zu einem Membrandurchbruch. Zum Zweck der Regeneration der Flüssigmembran wurde das HDEHPA/SST – Gemisch von oben auf die Membran aufgebracht. Aufgrund der hydrophoben Eigenschaft des Stützkörpers verdrängte die Organik die wässrige Phase und die Flüssigmembran konnte so regeneriert werden. Im weiteren Betrieb erwies sich die Membran als stabil.

6. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit war, die am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik vorhandene Technikumsanlage für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen in den kontinuierlichen Betrieb zu überführen. Zu Beginn der Arbeit war die Technikumsanlage bereits im Batch-Modus erfolgreich in Betrieb. Bei der Anlage handelt es sich um einen Reaktor mit flacher, ebener gestützter Membran. Als Stützkörper kam eine hydrophobe PE-Filterplatte mit einer Dicke von $d_M = 2 \text{ mm}$ und einer Porengröße von $7 - 12 \text{ }\mu\text{m}$ zum Einsatz.

Um die Anlage kontinuierlich durchströmen zu können, musste die Abdichtung der Membran verändert werden. Die vor dieser Arbeit verwendete Abdichtung des Stützkörpers begünstigte Membraninstabilitäten, was vermehrt zu Membrandurchbrüchen führte. Es wurde, analog zu den vorhandenen Laboranlagen, ein zweiteiliges Membranmodul aus PVC gefertigt, in welches der Stützkörper mit einem 2-Komponenten-Polyester-Harz eingeklebt wurde. Der Kleber verband die unregelmäßige Oberfläche der PE-Platte mit der Halterung und es wurde eine zufriedenstellende Abdichtung der Membran erreicht.

Um die Technikumsanlage im Batchbetrieb zu betreiben, wurden die Vorlagevolumina der wässrigen Phasen im Kreis geführt. Hierzu wurde als Abgeberphase eine Zinklösung mit einer Konzentration von $c_{\text{Zn}^{2+}} = 0,4 \text{ g/l}$ und als Stripphase Schwefelsäure mit einer Konzentration von $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,08 \text{ g/l}$ verwendet. Es konnten über einen Zeitraum von $70,5 \text{ h}$ ein Zinkanteil von $96,3 \%$ aus der Feedphase abgetrennt werden.

Um die Technikumsanlage strömungstechnisch zu charakterisieren, wurden Verweilzeitverteilungsmessungen durchgeführt. In den mit Wasser gefüllten Reaktor wurde mittels Sprungfunktion eine mit Cochenillerot A eingefärbte Lösung aufgegeben. Aus der Messung der Farbstoffkonzentration am Austritt wurde eine Verweilzeitverteilungskurve erstellt. Mit diesen Daten konnte in weiterer Folge die Bodensteinzahl berechnet werden. Die Versuche wurden für Volumenströme von $5,46 \text{ ml/min}$ und $72,85 \text{ ml/min}$ durchgeführt. Im Fall des kleineren Flusses errechnete sich eine Bodensteinzahl von $Bo = 424$, im größeren ergab sich $Bo = 113$. Für beide Volumenströme entspricht die Anlage einem laminar durchströmten Rohrreaktor. Diese Charakterisierung ist durch den Grenzwert $Bo > 100$ gegeben.

Theoretisch müsste die Bodensteinzahl mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit steigen. Durch die Einströmung in den Reaktor und durch Einbauten entstehen im vorliegenden Fall bei höherer Durchströmungsgeschwindigkeit größere Rückvermischungen, wodurch sich entgegen den Erwartungen geringere Bodensteinzahlen ergeben.

Um eine technische Anlage zu beschreiben, die einen kontinuierlichen Feedstrom gleicher Schwermetallbelastung reinigen soll, wurde die Technikumsanlage im stationären Zustand betrieben. Es wurden 100 l je wässriger Phase mit der gleichen Zusammensetzung wie im Batchbetrieb hergestellt und in den Reaktor eingeleitet. Nach Einstellen eines stationären Zustandes wurden die behandelten Fluide aufgefangen und nach Beendigung eines Zyklus erneut durch den Reaktor gepumpt. Durch diese Vorgehensweise konnte ein mehrstufiger Reaktor dargestellt und Aussagen über die Abtrennungsleistung bezogen auf die Verweilzeit und die Membranfläche gewonnen werden. Es wurde ein effektiver Diffusionskoeffizient für die Anlage berechnet, welcher den Apparat unabhängig von Fläche und Volumen beschreibt. Dieser wurde zu $D_{\text{eff}} = 4,1276 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt.

Da der pH-Wert das Reaktionsgleichgewicht zwischen wässriger und organischer Phase beeinflusst, wurde untersucht, ob durch Neutralisation von Phase III die Abtrennleistung gesteigert werden kann. Analog zum vorigen Versuch wurden 100 l je wässriger Phase hergestellt und der Reaktor stationär betrieben. Zwischen den einzelnen Stufen wurde die Abgeberphase mit Natronlauge alkalisiert.

Um den pH-Wert für die Neutralisation festzulegen wurden im Vorfeld Versuche zur Löslichkeit des Membranfluides beziehungsweise des Ionentauschers durchgeführt. Diese ergaben, dass sich mit steigendem pH-Wert mehr Ionentauscher im Wasser löst. Die absoluten Werte für HDEHPA steigen von 33,7 mg/l bei $\text{pH} = 1$ bis 68,3 mg/l bei $\text{pH} = 6$. Um die Stabilität der Membran nicht zu beeinträchtigen und den Einfluss der Konzentration der H^+ -Ionen feststellen zu können wurde auf $\text{pH} = 4,00$ neutralisiert.

Entgegen der theoretischen Annahme konnte im Experiment keine Steigerung der Abtrennungsleistung durch die Zwischenneutralisation festgestellt werden. Die gemessenen Differenzen schwankten und lagen im Bereich der Versuchsfehler.

Um eine Vergleichbarkeit der gemessenen Daten bzw. die Auslegung eines Reaktors anderer Größe zu testen, wurde eine weitere Anlage zur Flüssigmembranpermeation mit gestützter Membran geplant und gebaut. Als Auslegungsziele hierfür wurden folgende Punkte bzw. Eigenschaften festgesetzt:

- Gleiches Strömungsverhalten wie in der Technikumsanlage: Hierzu wurde die Abmessungen des Reaktors aufgrund strömungstechnischer Berechnungen festgelegt. Als Parameter für das Strömungsverhalten diente die Reynoldszahl.
- Möglichkeit zur Imprägnierung und Regeneration der Membran im zusammengebauten Zustand und somit während des Betriebes. Wie in der Dissertation von Frau Dr. Fritz [9]

schon beschrieben, wurde das Membranmodul mit einem Zulauf versehen, der direkt die Membran anspeist.

- Möglichkeit zum Numbering Up, d.h. Vergrößerung der Austauschfläche. Der Reaktor wurde modular, ähnlich einem Plattenwärmetauscher ausgeführt. Es lassen sich mehrere Membranmodule parallel zusammenbauen.
- Einfaches und sicheres Anschlussystem für die einzelnen Phasen. Für die Ein- und Auslässe in den Reaktor wurden Gewinde in die entsprechenden PVC-Teile geschnitten. Mit diesen lässt sich mittels Hohlschrauben und Schneidringen ein Schlauchsystem verwenden, das in der HPLC gebräuchlich ist. Es bietet sehr hohe Dichtheit und vielfältige Einsatzmöglichkeiten von Ventilen und Verteilerstücken.
- Eine geringere Anzahl an Einzelteilen gegenüber der Technikumsanlage. Dadurch wurde die Anzahl an potentiellen Leckstellen reduziert. Die Abdichtung mittels Nut und O-Ring hat sich in der Praxis als sehr effektiv herausgestellt.

Bei der Inbetriebnahme des neu gebauten Reaktors, im Folgenden als kontinuierliche Laboranlage bezeichnet, konnte im Batchbetrieb eine Abtrennung von 99,5 % an Zink über eine Dauer von 117 h realisiert werden.

Um die Technikumsanlage und die kontinuierliche Laboranlage vergleichen zu können, wurde nach der Methode von Danesl, Horwitz und Rickert [20] der effektive Diffusionskoeffizient berechnet. Dieser wurde in der Technikumsanlage zu $D_{\text{eff}} = 3,81 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und in der kleineren Anlage zu $D_{\text{eff}} = 3,97 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt. Dies zeigt, dass eine mathematische Vergleichbarkeit von Reaktoren unterschiedlicher Größe möglich ist.

Primäres Ziel der Arbeit war der kontinuierliche Betrieb eines FMP-Reaktors mit gestützter Membran. Das Hauptproblem hierfür stellte die Membraninstabilität dar. In den Versuchen konnte die Technikumsanlage mit einer hydrophoben PE-Membran ($d_M = 2 \text{ mm}$, $\epsilon = 36 \%$, $d_p = 7 - 12 \text{ }\mu\text{m}$) eine stabile Anwendungszeit von 2369 h erreicht werden. Hiervon wurde der Reaktor 915 h mit den wässrigen Phasen durchströmt. Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit war der Reaktor noch in Betrieb, weshalb kein Wert für die Dauer der Membranstabilität angegeben werden kann. Die Stabilitätszeit zeigt, dass ein dauerhafter Betrieb eines FMP-Reaktors bezogen auf die Membran, technisch umsetzbar ist.

7. Verzeichnisse

7.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Allgemeine Einteilung der Flüssigmembrantechnologien	2
Abbildung 3-1: Prinzip der FMP am Beispiel Zink [9].....	7
Abbildung 3-2: Struktur von monomerem HDEHPA.....	8
Abbildung 3-3: Verteilung von Zink zwischen H ₂ O und HDEHPA/Dodecan in Abhängigkeit vom pH-Wert [9].....	9
Abbildung 3-4: Darstellung einer gestützten Membran [9].....	10
Abbildung 3-5: Schematischer Konzentrationsverlauf von Zink in der FMP laut Zweifilmtheorie [9]	11
Abbildung 3-6: Eingangs- und Antwortsignal bei der Verweilzeitverteilungsmessung [17]	14
Abbildung 4-1: Abdichtung der Membran mittels EPDM-Kantenschutzdichtung.....	16
Abbildung 4-2: Aufbau des Membranmoduls, Bauteile 1 und 2 aus PVC, Membran: PE, $d_p = 7 - 12 \mu\text{m}$, $d_M = 2 \text{ mm}$	17
Abbildung 4-3: Skizze vom Aufbau der Technikumsanlage.....	18
Abbildung 4-4: Technikumsanlage	19
Abbildung 4-5: Aufbau des Membranmoduls der kontinuierlichen Laboranlage, Membranhalterung: PVC, Membran: PE, $d_p = 7 - 12 \mu\text{m}$, $d_M = 2 \text{ mm}$	22
Abbildung 4-6: Abdichtung und Gesamtaufbau der kontinuierlichen Laboranlage	23
Abbildung 4-7: Schlauchanschluss mit Hohlschraube und Schneidring.....	23
Abbildung 4-8: Kontinuierliche Laboranlage mit Gerüst.....	24
Abbildung 4-9: Kontinuierlichen Laboranlage im Betrieb	25
Abbildung 5-1: Struktur von Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure.....	26
Abbildung 5-2: Schematischer Aufbau eines AAS-Gerätes [18]	28
Abbildung 5-3: Aufbau eines Fotometers (a Lichtquelle, b Monochromator, c Spalt, d Küvette, e Fozelle, f Verstärker, g Anzeige) [19]	29

Abbildung 5-4: Löslichkeit der Flüssigmembran in der wässrigen Phase DEHPA/SST: $w_{\text{DEHPA}} = 35 \text{ gew}\%$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Umgebungsdruck.....	30
Abbildung 5-5: Schema der Technikumsanlage im Batch-Betrieb.....	31
Abbildung 5-6: Verlauf der Zinkkonzentrationen über die Zeit, Batch: $c_{0,\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/l}$, $c_{0,\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}} = 98,08 \text{ g/l}$, $c_{\text{HDEHPA}} = 35 \text{ gew}\%$, $V_{\text{I,III}} = 3000 \text{ ml}$; Stützkörper: $d_{\text{M}} = 2 \text{ mm}$, $d_{\text{p}} = 7-12 \text{ }\mu\text{m}$, PE, hydrophob; Umgebungsdruck, $T = 20^\circ\text{C}$	33
Abbildung 5-7: Konzentrationsverlauf des Tracers am Reaktoraustritt, VZV, Technikumsanlage	36
Abbildung 5-8: Vergleich des Strömungsbildes bei unterschiedlichen Durchflussvolumina (a $V = 5,46 \text{ ml/min}$, b $V = 72,85 \text{ ml/min}$).....	36
Abbildung 5-9: Einströmung in den Reaktor, Technikumsanlage (a $V = 5,46 \text{ ml/min}$, b $V = 72,85 \text{ ml/min}$).....	38
Abbildung 5-10: Verteilersystem der Einströmung in die Technikumsanlage.....	38
Abbildung 5-11: Versuchsaufbau der Technikumsanlage im kontinuierlichen Betrieb.....	40
Abbildung 5-12: Konzentrationsverlauf von Zink, stationärer Betrieb, $c_{0,\text{Zn,III}} = 400 \text{ mg/l}$, $V_{\text{I,III}} = 26,3 \text{ ml/min}$, Fit Phase III mit TableCurve 2D – Fkt: 8145, $c_{0,\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}} = 1 \text{ mol/l}$, $V_{\text{I}} = 25,9 \text{ ml/min}$, Fit Phase I mit TableCurve 2D – Fkt: 8145 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, Umgebungsdruck, Technikumsanlage.....	41
Abbildung 5-13: linearer Zusammenhang zwischen Umsatz und Zeit, Technikumsanlage, stationärer Betrieb	44
Abbildung 5-14: Verlauf des Umsatzes über die Zeit, Vergleich von Messung und Berechnung, Technikumsanlage, stationärer Betrieb	45
Abbildung 5-15: Vergleich der Konzentrationsverläufe von Zink zwischen den Versuchen mit und ohne Neutralisation von Phase III $c_{0,\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/l}$, $c_{0,\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}} = 98,08 \text{ g/l}$, $c_{\text{HDEHPA}} = 35 \text{ gew}\%$ Stützkörper: $d_{\text{M}} = 2 \text{ mm}$, $d_{\text{p}} = 7-12 \text{ }\mu\text{m}$, PE, hydrophob; Umgebungsdruck, $T = 20^\circ\text{C}$	46
Abbildung 5-16: Verlauf der Zinkkonzentrationen über die Zeit, Batch: $c_{0,\text{Zn,III}} = 0,4 \text{ g/l}$, $c_{0,\text{H}_2\text{SO}_4,\text{I}} = 98,08 \text{ g/l}$, $c_{\text{HDEHPA}} = 35 \text{ gew}\%$, $V_{\text{I,III}} = 400 \text{ ml}$; Stützkörper: $d_{\text{M}} = 2 \text{ mm}$, $d_{\text{p}} = 7-12 \text{ }\mu\text{m}$, PE, hydrophob; Umgebungsdruck, $T = 20^\circ\text{C}$	48

7.2. Tabellenverzeichnis

Tabelle 5-1: Versuchsparameter für den Batch-Betrieb der Technikumsanlage.....	32
Tabelle 5-2: Ergebnisse Batch-Betrieb, Technikumsanlage	34
Tabelle 5-3: Berechnete Werte auf Basis der Batch-Versuche, Technikumsanlage.....	34
Tabelle 5-4: Parameter Verweilzeitverteilungsmessung, Technikumsanlage	35
Tabelle 5-5: Ergebnisse Verweilzeitverteilung, Technikumsanlage	37
Tabelle 5-6: Parameter der stationären Versuche, Technikumsanlage	39
Tabelle 5-7: Ergebnisse stationäre Durchströmung der Technikumsanlage	41
Tabelle 5-8: Parameter Batch, kontinuierliche Laboranlage.....	47
Tabelle 5-9: Ergebnisse Batch-Betrieb, kontinuierliche Laboranlage.....	48
Tabelle 5-10: Ergebnisse der Batch-Versuche, kontinuierliche Laboranlage	49
Tabelle 5-11: Vergleich der berechneten Werte aus den Batch-Versuchen.....	49
Tabelle 5-12: Spezifikationen der Membran, Technikumsanlage.....	50
Tabelle 5-13: Dauer der Membranstabilität, Technikumsanlage	50
Tabelle 8-1: Löslichkeitsdaten von DEHPA/SST und SST als Funktion des pH-Wertes	60
Tabelle 8-2: Auswertung des Batch-Versuches der Technikumsanlage	61
Tabelle 8-3: Auswertung des Batch-Versuches der kontinuierlichen Laboranlage	62
Tabelle 8-4: Daten und Auswertung VZV_1	63
Tabelle 8-5: Daten und Auswertung VZV_2.....	64
Tabelle 8-6: Daten desstationärer Betriebs ohne Zwischenneutralisation, Technikumsanlage	65
Tabelle 8-7: Daten des stationärer Betriebs mit Zwischenneutralisation, Technikumsanlage.....	65
Tabelle 8-8: Stabilitätsdauer der Membran, Betriebsdaten und -dauer, Technikumsanlage.....	66

7.3. Literaturverzeichnis

- [1]. **RWI-Essen, Fraunhofer-Institut für Wirtschaftsforschung, BGR.** *Trends der Angebots- und Nachfragesituation bei mineralischen Rohstoffen.* s.l. : Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2005.
- [2]. **Hartinger.** *Handbuch der Abwasser und Recycling-Technik.* München : Carl Hanser Verlag, 1991.
- [3]. **Gohlke U.** *Verfahren zur Schwermetallabtrennung.* München : Pfenning Meinig & Partner GbR, 2000.
- [4]. **Barakat M.A.** *New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.* Jeddah, Saudi Arabia : Kind Saud University, 2010.
- [5]. **San Roman M.F. et al.** *Liquid membrane technology: fundamentals and review of its application.* s.l. : Society of Chemical Industry, 2009.
- [6]. **Kocherginsky N.M., Seelam L.** Recent Advances in Supported Liquid Membrane Technology. *Separation and Purification Technology.* 53, 2007.
- [7]. **Yang et al.** *Stabilization of supported liquid membranes by plasma polymerisation surface coating.* Sydney : Journal of Membrane Science, 1999.
- [8]. **Ren et al.** *Mass transfer characteristics of citric acid extraction by hollow fibre renewal liquid membrane.* s.l. : Chem Eng, 2009.
- [9]. **Fritz M.** *Grundlagen für die industrielle Anwendung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen.* Graz : TU-Graz, 2009.
- [10]. **Pausch M.** *Inbetriebnahme und Validierung einer Versuchsanlage für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen.* Graz : TU-Graz, 2009.
- [11]. **Marr R.** *Thermische Verfahrenstechnik 1.* Graz : TU-Graz, 2007.
- [12]. **Bart H.-J.** *Reactive Extraction.* Kaiserslautern : Springer-Verlag, 2000.
- [13]. **Marr R.** *Grundlagenuntersuchung über die Möglichkeiten der Metallrückgewinnung aus Abwässern unter besonderer Berücksichtigung der Flüssigmembranpermeation (und Solventextraktion).* Graz : Studie für Bundesministerium für Handel, Gewerbe und Industrie, 1980.
- [14]. **Melin, R.** *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlageauslegung.* Berlin, Heidelberg : Springer Verlag , 2007.
- [15]. **Wetzler H.** *Kennzahlen der Verfahrenstechnik.* Heidelberg : Dr. Alfred Hüttrig Verlag, 1985.

- [16]. **Brenn G., Meile W.** *Vorlesungsskript, Strömungslehre und Wärmeübertragung I.* Graz : TU-Graz, 2006.
- [17]. **Siebenhofer M.** *Skript Reaktionstechnik II.* Graz : TU-Graz, 2007.
- [18]. **Berger A.** *Arbeitsbuch für analytische Chemie und das analytisch-chem. Laboratorium, Band 3.* Wien : BM. f. U. K. u. Sp., 1989.
- [19]. **Jander Jahr.** *Maßanalyse.* Berlin : de Gruyter, 1989.
- [20]. **Daniesl P. R., Horwitz E.P., Rickert P. G.** Rate and Mechanism of Facilitated Americum(III) Transport through a Supported Liquid Membrane Containig a Organophosphorus Mobile Carrier. *The Journal of Physical Chemistry.* 1983, Bd. 87, No. 23.
- [21]. **Hagen J.** *Chemiereaktoren - Auslegung und Simulalation.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004.
- [22]. **Noll H.** *Flüssigmembranpermeation – Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme einer membrangestützten Laborversuchsanlage.* Graz : TU-Graz, 2008.

8. Anhang

8.1. Löslichkeit des Membranfluides

Tabelle 8-1: Löslichkeitsdaten von DEHPA/SST und SST als Funktion des pH-Wertes

Versuchsparameter		SST/DEHPA wDEHPA = 35 gew ⁰ %		SST wDEHPA = 0 gew ⁰ %		
		pH	TOC [mg/l]	pH	TOC [mg/l]	
			1,042	39	1,043	5,3
V(wässrig)	50 ml		1,929	46	2,821	2,2
V(org)	1 ml		3,006	60	3,954	2,0
T	20 °C		4,190	72	6,037	2,7
p	1 atm		4,981	69		
			5,980	71		
Mischungsdauer	12 h		6,915	75		
Absetzdauer	12 h					

8.2. Berechnung der Diffusionskoeffizienten im Batch-Betrieb

Tabelle 8-2: Auswertung des Batch-Versuches der Technikumsanlage

$$V = 3,00E-03 \text{ m}^3$$

$$A = 6,65E-02 \text{ m}^2$$

ID	Phase III [mg/l]	Zeit [h]	V/A [m]	c Phase III [mol/m ³]	Δc	Δt [s]	J [mol/s*m ²]	P [m/s]	D_{eff} [m ² /s]
III 0	405,6	0,00	1,25E-01	6,205					
III 1	404,0	0,25	1,25E-01	6,180	0,024	900	3,41E-06	5,50E-07	1,10E-09
III 2	398,4	0,50	1,25E-01	6,095	0,086	900	1,19E-05	1,25E-06	2,49E-09
III 3	370,0	1,07	1,25E-01	5,660	0,434	2040	2,67E-05	3,00E-06	6,00E-09
III 4	357,6	1,55	1,25E-01	5,470	0,190	1740	1,37E-05	2,83E-06	5,66E-09
III 5	341,2	2,02	1,25E-01	5,220	0,251	1680	1,87E-05	2,98E-06	5,97E-09
III 6	327,6	2,33	1,25E-01	5,011	0,208	1140	2,29E-05	3,19E-06	6,37E-09
III 7	318,0	3,00	1,25E-01	4,865	0,147	2400	7,67E-06	2,82E-06	5,65E-09
III 8	299,6	3,72	1,25E-01	4,583	0,281	2580	1,37E-05	2,84E-06	5,67E-09
III 9	279,6	4,75	1,25E-01	4,277	0,306	3720	1,03E-05	2,73E-06	5,45E-09
III 10	264,4	5,80	1,25E-01	4,045	0,233	3780	7,71E-06	2,57E-06	5,14E-09
III 11	247,6	6,77	1,25E-01	3,788	0,257	3480	9,25E-06	2,54E-06	5,08E-09
III 12	214,0	9,25	1,25E-01	3,274	0,514	8940	7,20E-06	2,41E-06	4,81E-09
III 13	180,8	12,08	1,25E-01	2,766	0,508	10200	6,24E-06	2,33E-06	4,66E-09
III 14	99,9	22,50	1,25E-01	1,528	1,238	37500	4,14E-06	2,17E-06	4,34E-09
III 15	92,4	24,50	1,25E-01	1,413	0,115	7200	2,00E-06	2,10E-06	4,20E-09
III 16	85,2	26,42	1,25E-01	1,303	0,110	6900	2,00E-06	2,06E-06	4,11E-09
III 17	77,8	28,68	1,25E-01	1,190	0,113	8160	1,74E-06	2,00E-06	4,01E-09
III 18	67,5	31,83	1,25E-01	1,033	0,158	11340	1,74E-06	1,96E-06	3,92E-09
III 19	62,5	33,93	1,25E-01	0,956	0,076	7560	1,27E-06	1,92E-06	3,84E-09
III 20	40,0	46,58	1,25E-01	0,612	0,344	45540	9,47E-07	1,73E-06	3,46E-09
III 21	23,4	57,50	1,25E-01	0,358	0,254	39300	8,10E-07	1,73E-06	3,45E-09
III 22	15,2	70,50	1,25E-01	0,233	0,125	46800	3,36E-07	1,62E-06	3,24E-09
					Mittelwert über Fit		2,63E-06	1,98E-06	3,97E-09

Tabelle 8-3: Auswertung des Batch-Versuches der kontinuierlichen Laboranlage

$$V = 4,00E-04 \text{ m}^3$$

$$A = 1,00E-02 \text{ m}^2$$

$$\varepsilon = 0,36$$

ID	Phase III [mg/l]	Zeit [h]	V/A [m]	c Phase III [mol/m ³]	Δc	Δt [s]	J [mol/s*m ²]	P [m/s]	D_{eff} [m ² /s]
III 0	427,6	0,00	1,11E-01	6,541					
III 1	401,2	0,42	1,11E-01	6,137	0,404	1500	2,99E-05	4,72E-06	9,44E-09
III 2	364,0	1,02	1,11E-01	5,568	0,569	2160	2,93E-05	4,89E-06	9,78E-09
III 3	344,0	1,52	1,11E-01	5,262	0,306	1800	1,89E-05	4,43E-06	8,85E-09
III 4	324,4	2,02	1,11E-01	4,963	0,300	1800	1,85E-05	4,23E-06	8,45E-09
III 5	287,2	3,03	1,11E-01	4,393	0,569	3660	1,73E-05	4,05E-06	8,10E-09
III 6	268,0	4,05	1,11E-01	4,100	0,294	3660	8,92E-06	3,56E-06	7,12E-09
III 7	237,6	5,13	1,11E-01	3,635	0,465	3900	1,32E-05	3,53E-06	7,07E-09
III 8	220,0	6,12	1,11E-01	3,365	0,269	3540	8,45E-06	3,35E-06	6,71E-09
III 9	162,0	9,80	1,11E-01	2,478	0,887	13260	7,43E-06	3,06E-06	6,11E-09
III 10	84,6	20,43	1,11E-01	1,294	1,184	38280	3,44E-06	2,45E-06	4,89E-09
III 11	78,4	22,33	1,11E-01	1,199	0,095	6840	1,54E-06	2,34E-06	4,69E-09
III 12	62,6	25,67	1,11E-01	0,957	0,242	12000	2,25E-06	2,31E-06	4,62E-09
III 13	49,1	32,08	1,11E-01	0,750	0,207	23100	9,93E-07	2,08E-06	4,17E-09
III 14	30,4	45,25	1,11E-01	0,464	0,286	47400	6,71E-07	1,80E-06	3,61E-09
III 15	19,6	56,72	1,11E-01	0,299	0,165	41280	4,45E-07	1,68E-06	3,36E-09
III 16	12,3	71,05	1,11E-01	0,188	0,111	51600	2,39E-07	1,54E-06	3,08E-09
III 17	11,3	71,17	1,11E-01	0,172	0,016	420	4,25E-06	1,58E-06	3,16E-09
III 18	7,6	80,32	1,11E-01	0,116	0,056	32940	1,90E-07	1,55E-06	3,10E-09
III 19	5,5	93,38	1,11E-01	0,084	0,032	47040	7,59E-08	1,44E-06	2,88E-09
III 20	3,1	105,95	1,11E-01	0,047	0,036	45240	8,90E-08	1,44E-06	2,87E-09
III 21	2,3	117,20	1,11E-01	0,035	0,012	40500	3,32E-08	1,38E-06	2,75E-09
Mittelwert über Fit							1,67E-06	1,90E-06	3,81E-09

8.3. Verweilzeitverteilung

Tabelle 8-4: Daten und Auswertung VZV_1

Vorlaufzeit: Zeit zw. Vorlagebehälter und Reaktor = 12 min

Für Bo-Berechnung wird nur die Absorption (Abs) und keine explizite Konzentration (c) verwendet.

Probe	t [h:min)	t [s]	t,korr [s]	Abs,gem	Verdünnung	Abs	Abs/Abs _{max}	Δci	t _i *Δc _i	t _i ² *c _i	θ	V [ml]	1729
												V [ml/min]	5,46
1	02:10	7800	7080	0,012	1	0,012	0,00224				0,379	τ [s]	18681
2	02:33	9180	8460	0,015	1	0,015	0,00280	0,003	25,4	214715	0,453	t _{quer} [s]	15698
3	02:55	10500	9780	0,021	1	0,021	0,00392	0,006	58,7	573890	0,524		
4	03:10	11400	10680	0,057	1	0,057	0,01063	0,036	384,5	4106246	0,572	σ ²	1162642
5	03:20	12000	11280	0,06	1	0,060	0,01119	0,003	33,8	381715	0,604		
6	03:31	12660	11940	0,069	1	0,069	0,01287	0,009	107,5	1283072	0,639	Bo	424
7	03:40	13200	12480	0,075	1	0,075	0,01399	0,006	74,9	934502	0,668		
8	03:51	13860	13140	0,147	1	0,147	0,02743	0,072	946,1	12431491	0,703		
9	04:00	14400	13680	0,286	1	0,286	0,05336	0,139	1901,5	26012794	0,732		
10	04:11	15060	14340	0,556	1	0,556	0,10373	0,270	3871,8	55521612	0,768		
11	04:22	15720	15000	0,213	10	2,130	0,39739	1,574	23610,0	354150000	0,803		
12	04:35	16500	15780	0,328	10	3,280	0,61194	1,150	18147,0	286359660	0,845		
13	04:50	17400	16680	0,529	10	5,290	0,98694	2,010	33526,8	559227024	0,893		
14	05:05	18300	17580	0,534	10	5,340	0,99627	0,050	879,0	15452820	0,941		
15	05:20	19200	18480	0,534	10	5,340	0,99627	0,000	0,0	0	0,989		
16	05:35	20100	19380	0,536	10	5,360	1,00000	0,020	387,6	7511688	1,037		
17	05:50	21000	20280	0,536	10	5,360	1,00000	0,000	0,0	0	1,086		
Summe						33,398			83954,5	1324161230			

Tabelle 8-5: Daten und Auswertung VZV_2

Vorlaufzeit: Zeit zw. Vorlagebehälter und Reaktor = 01:01 [min:s]
 Für Bo-Berechnung wird nur die Absorption (Abs) und keine explizite Konzentration (c) verwendet.

Probe	t [h:min)	t [s]	t,korr [s]	Abs,gem	Verdünnung	Abs	Abs/Abs _{max}	Δci	t _i *Δc _i	t _i ² *c _i	θ	V [ml]	1729
												V [ml/min]	72,85
1	09:30	570	509	0,016	1	0,016	0,007				0,357	τ [s]	1424
2	11:10	670	609	0,045	1	0,045	0,020	0,029	17,661	10756	0,428	t _{quer} [s]	1008
3	12:10	730	669	0,061	1	0,061	0,027	0,016	10,704	7161	0,470		
4	13:10	790	729	0,079	1	0,079	0,034	0,018	13,122	9566	0,512	σ ²	17957
5	14:10	850	789	0,115	1	0,115	0,050	0,036	28,404	22411	0,554		
6	14:40	880	819	0,135	1	0,135	0,059	0,02	16,38	13415	0,575	Bo	113
7	15:10	910	849	0,023	10	0,230	0,100	0,095	80,655	68476	0,596		
8	15:40	940	879	0,044	10	0,440	0,191	0,21	184,59	162255	0,617		
9	16:10	970	909	0,060	10	0,600	0,261	0,16	145,44	132205	0,638		
10	16:40	1000	939	0,088	10	0,880	0,383	0,28	262,92	246882	0,659		
11	17:10	1030	969	0,099	10	0,990	0,430	0,11	106,59	103286	0,680		
12	17:40	1060	999	0,136	10	1,360	0,591	0,37	369,63	369260	0,702		
13	18:10	1090	1029	0,144	10	1,440	0,626	0,08	82,32	84707	0,723		
14	18:40	1120	1059	0,168	10	1,680	0,730	0,24	254,16	269155	0,744		
15	19:45	1185	1124	0,192	10	1,920	0,835	0,24	269,76	303210	0,789		
16	20:40	1240	1179	0,219	10	2,190	0,952	0,27	318,33	375311	0,828		
17	21:40	1300	1239	0,228	10	2,280	0,991	0,09	111,51	138161	0,870		
18	25:40	1540	1479	0,230	10	2,295	0,998	0,015	22,185	32812	1,039		
19	27:50	1670	1609	0,230	10	2,300	1,000	0,005	8,045	12944	1,130		
20	30:00	1800	1739	0,230	10	2,300	1,000	0,000	0	0	1,221		
Summe									2302,4	2361973			

8.4. Stationärer Betrieb

Tabelle 8-6: Daten des stationären Betriebs ohne Zwischenneutralisation, Technikumsanlage

Stufe	c(Zn) [mg/l] Phase I	Verweilzeit [min]	Gesamtzeit [h]	c(Zn) [mg/l] Phase III	Verweilzeit [min]	Gesamtzeit [h]
0	0,0	0	0	400,0	0	0
1	67,1	76,1	3,2	344,7	75,0	3,1
2	121,7	88,3	6,8	302,9	89,9	6,9
3	161,4	65,3	9,6	263,6	64,8	9,6
4	190,1	73,4	12,6	244,3	63,3	12,2
5	210,8	65,4	15,4	205,8	63,2	14,8
6	234,0	65,6	18,1	200,6	65,8	17,6
7	248,8	65,0	20,8	167,6	64,7	20,3
8	290,9	66,2	23,6	157,8	64,7	23,0
9	282,0	68,9	26,4	144,9	66,4	25,7
10	292,8	68,4	29,3	130,4	68,4	28,6
11	274,4	67,6	32,1	111,3	67,4	31,4
12	283,2	64,9	34,8	102,5	65,8	34,1
13	288,4	65,9	37,5	94,8	66,1	36,9
14	305,2	66,6	40,3	89,1	67,4	39,7

Mittelwert Fluss [ml/min] Phase I 25,9

Phase III 26,3

Tabelle 8-7: Daten des stationären Betriebs mit Zwischenneutralisation, Technikumsanlage

Stufe	Gesamtzeit I [h]	c(Zn) [mg/l] Phase I	Gesamtzeit III [h]	c(Zn) [mg/l] Phase III
0	0,0	0,0	0,0	404,7
1	2,6	42,9	2,7	366,5
2	5,3	81,8	5,4	329,3
3	8,0	120,4	8,1	260,2
4	10,6	148,7	10,8	241,2
5	13,3	170,1	13,5	234,5
6	16,0	184,3	16,3	204,5
7	18,6	197,0	18,9	189,1
8	21,3	227,5	21,7	172,7
9	24,2	221,2	24,6	166,5
10	27,0	240,4	27,4	145,2
11	29,8	253,3	30,2	131,8
12	32,6	262,4	33,0	121,5
13	35,5	271,6	35,8	112,3
14	38,3	284,1	38,6	95,7

Mittelwert Fluss [ml/min] Phase I 27,1

Phase III 27,6

8.5. Stabilität der Membran

Tabelle 8-8: Stabilitätsdauer der Membran, Betriebsdaten und -dauer, Technikumsanlage

Betriebszeiten der Technikumsanlage

Versuch	Stufe	Beginn Datum	Zeit	Ende Datum	Zeit	Betriebsdauer [h]	Gesamtdauer [h]	Betriebsdauer ges [h]	Standdauer ges [h]
FMP_14	1	12.Jul	19:00	15.Jul	09:30	62,5	62,5	62,5	0,0
	2	19.Jul	07:30	22.Jul	09:10	73,7	230,2	136,2	94,0
	3	22.Jul	11:00	24.Jul	11:30	48,5	280,5	184,7	95,8
	4	26.Jul	14:30	28.Jul	10:30	44,0	375,5	228,7	146,8
	5	28.Jul	14:30	30.Jul	08:00	41,5	421,0	270,2	150,8
	6	03.Aug	09:00	04.Aug	23:05	38,1	556,1	308,3	247,8
	7	05.Aug	10:00	06.Aug	10:30	24,5	591,5	332,8	258,7
	8	09.Aug	12:30	10.Aug	10:10	21,7	687,2	354,4	332,7
	9	11.Aug	14:25	12.Aug	08:00	17,6	733,0	372,0	361,0
	10	12.Aug	19:00	13.Aug	09:05	14,1	758,1	386,1	372,0
	11	17.Aug	07:00	17.Aug	17:50	10,8	862,8	396,9	465,9
	12	18.Aug	09:10	18.Aug	17:00	7,8	886,0	404,8	481,2
	13	19.Aug	09:30	19.Aug	14:30	5,0	907,5	409,8	497,7
	14	20.Aug	08:15	20.Aug	10:55	2,7	927,9	412,4	515,5
FMP_15	Batch	24.Aug	09:15	27.Aug	08:00	70,8	1093,0	483,2	609,8
FMP_16	1	27.Aug	09:05	29.Aug	18:15	57,2	1151,3	540,3	610,9
	2	30.Aug	13:30	01.Sep	17:00	51,5	1222,0	591,8	630,2
	3	06.Sep	09:30	08.Sep	10:00	48,5	1383,0	640,3	742,7
	4	08.Sep	13:00	10.Sep	08:45	43,8	1429,8	684,1	745,7
	5	13.Sep	16:50	15.Sep	07:05	38,3	1548,1	722,3	825,7
	6	15.Sep	10:10	16.Sep	20:15	34,1	1585,3	756,4	828,8
	7	20.Sep	11:40	21.Sep	16:15	28,6	1701,3	785,0	916,2

	8	22.Sep	11:30	23.Sep	12:55	25,4	1745,9	810,4	935,5
	9	28.Sep	13:30	29.Sep	11:30	22,0	1888,5	832,4	1056,1
	10	30.Sep	15:30	01.Okt	10:15	18,8	1935,3	851,2	1084,1
	11	04.Okt	17:02	05.Okt	08:36	15,6	2029,6	866,7	1162,9
	12	06.Okt	08:30	06.Okt	18:55	18,9	2063,9	885,7	1178,3
	13	07.Okt	10:14	07.Okt	17:25	17,4	2086,4	903,1	1183,3
	14	08.Okt	08:04	08.Okt	12:20	12,3	2105,3	915,4	1189,9
Standzeit bis				15.Okt	12:00		2369,0	915,4	1453,6