

Markus Eder

Strömungstechnische Apparateoptimierung und Numbering up in der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Verfahrenstechnik
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin:

Dipl.-Ing. Dr.techn. Marlene Fritz

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

2011

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die Masterarbeit 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, 2011

Markus Eder

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonders danken möchte ich dem Institutsvorstand Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Weiters bedanke ich mich bei Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Marlene Fritz für die hervorragende Betreuung, ihren Einsatz, ihre Geduld und die vielen hilfreichen Ideen und Anregungen die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Den Mitarbeitern des Instituts möchte ich für ihre Hilfe und der guten Atmosphäre am Institut danken. Ohne sie hätte mich so mancher Versuch mehr Nerven gekostet.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie die mir während meiner gesamten Studienzzeit hilfreich zu Seite stand. Weiters danke ich meiner Freundin Birgit, die mir in jeder Lebenslage eine wichtige Stütze ist.

Kurzfassung

Das Ziel der Arbeit war, die Versuchsanlage zur Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik strömungstechnisch zu optimieren und ein Numbering up durchzuführen.

Die Bestimmung der Verweilzeitverteilung ergab bei einem Volumenstrom von 3 ml/min eine Bodensteinzahl von 93,1, was einer Pfropfenströmung im idealen Rohrreaktor entspricht. Mit zunehmendem Volumenstrom wich das Strömungsverhalten von der gewünschten Pfropfenströmung ab. Ab einem Volumenstrom von 10 ml/min unterscheiden sich die Werte der Bodensteinzahl, welche die Rückvermischung im Apparat charakterisiert, nicht mehr signifikant voneinander.

Durch den Einsatz eines PE-Vlies konnte die Strömung im Apparat einer Pfropfenströmung angenähert werden. Bei anderen Einbauten wurden zusätzliche Verwirbelungen eingebracht und eine Annäherung an die Pfropfenströmung konnte nicht erreicht werden.

Die Stoffaustauschversuche im kontinuierlichen Betrieb der Anlage zeigten, dass der Stoffaustausch bei einem Volumenstrom von 10 ml/min mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ stattfindet. Die kontinuierliche Laboranlage kann mit der Technikumsanlage, welche einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $4,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ besitzt, verglichen werden. Das eingesetzte PE-Vlies, das die Strömungsvergleichmäßigung bewirkt, erhöht den Stoffaustausch trotz längerer Verweilzeit im Apparat nicht.

Das Numbering up der Anlage zeigte, dass eine Verdoppelung der Stoffaustauschfläche bei einem Volumenstrom von 10 ml/min eine Erhöhung des Umsatzes an Zink von 8,3 % auf 17,2 % bringt. Bei der weiteren Vergrößerung der Stoffaustauschfläche wurde ein Membrandurchbruch festgestellt, welcher durch einen unterschiedlichen Druckverlust in den einzelnen Kammern bedingt ist.

Bei dem HTU/NTU-Auslegungskonzept führte die Verwendung des effektiven Diffusionskoeffizienten von $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und der gemessenen Zinkkonzentration zu einer maximalen Abweichung der Austauschhöhe von 0,18 m bei einer tatsächlichen Austauschhöhe von 0,3 m. Ein entsprechender Sicherheitsfaktor ist bei der Anlagenauslegung nach diesem Konzept einzuplanen.

Abstract

The aim of this master thesis was to optimize the fluidic situation and numbering up the device of the flat sheet supported liquid membrane at the Institute of Chemical Engineering and Environmental Technology.

To characterize the existing fluid dynamic of the reactor, the residence time distribution at specific flow rates was determined. The analysis showed that the reactor is working with a Bodenstein number of 93.1 at a flow rate of 3 ml/min. This reflects a good approximation to the ideal plug flow of a tubular reactor, which was the aim of this step.

The Bodenstein number, which is an indicator of the backmixing in the reactor, is going down with an increasing flow rate. At a flow rate higher than 10 ml/min the Bodenstein numbers are not significantly different from each other anymore.

An improvement of the plug flow should be realized with installations in the reaction chamber. An even flow over the width of the membrane could be achieved with the installation of a polyethylene fleece, normally used in waste air purification. All other tested installations added turbulences in the reactor and no better approximation to the plug flow could be achieved.

At a continuous operation mode with a flow rate of 10 ml/min the material exchange is done with an effective diffusion coefficient of $4.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. The material exchange of the pilot plant is working with an effective diffusion coefficient of $4.1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, so the two devices are comparable. The usage of the fleece does not improve the material exchange although the mean residence time is longer.

The numbering up of the application showed that the conversion of zinc, when using twice the exchange area, increases from 8.3 % to 17.2 %. A further numbering up with the threefold magnification of the exchange area is leading towards a membrane breakthrough, due to the different pressure drops in the individual chambers.

The use of the effective diffusion coefficient of $4.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and the concentration of zinc, as determined at the material exchange investigations at a flow rate of 10 ml/min, showed a deviation of the height of the exchange area of 0.18 m at an actual height of 0.3 m. An appropriate safety coefficient for the dimensioning has to be considered.

Inhaltsverzeichnis

1	Stand der Technik.....	1
1.1	Schwermetallabtrennung.....	1
1.2	Flüssigmembranpermeation	4
2	Aufgabenstellung	6
3	Grundlagen.....	7
3.1	Extraktion und Reaktivextraktion.....	7
3.1.1	Verwendetes System $Zn^{2+} HDEHPA H^+$	7
3.1.2	Extraktionsmittel HDEHPA.....	8
3.1.3	Gleichgewicht	8
3.1.4	Kinetik des Systems $Zn^{2+} HDEHPA H^+$	10
3.2	Flüssigmembranpermeation	11
3.2.1	Prinzip der Flüssigmembranpermeation	11
3.2.2	Stofftransportmechanismen in der Flüssigmembran.....	12
3.2.3	Stofftransport bei der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen.....	15
3.3	Strömungsverhalten [13]	17
3.4	Idealer isothermer Rohrreaktor [14].....	18
3.5	Verweilzeitverteilung	19
4	Experimenteller Teil	23
4.1	Versuchsanlage.....	23
4.2	Verwendete Geräte	24
4.3	Verwendete Chemikalien	25
4.4	Analytik.....	26
4.4.1	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	26
4.4.2	Photometrie.....	27
4.4.3	pH-Wert	28
4.5	Verweilzeitverteilung	28
4.5.1	Versuchsparameter und Durchführung.....	28

4.5.2	Auswertung.....	30
4.5.3	Ergebnisse.....	30
4.6	Strömungsoptimierung	33
4.6.1	Versuchsparameter und Durchführung.....	36
4.6.2	Auswertung.....	36
4.6.3	Ergebnisse.....	36
4.7	Stoffaustausch	43
4.7.1	Versuchsparameter und Durchführung.....	43
4.7.2	Auswertung.....	45
4.7.3	Ergebnisse.....	47
4.8	Numbering up.....	51
4.8.1	Versuchsaufbau und Durchführung	51
4.8.2	Auswertung.....	53
4.8.3	Ergebnisse.....	53
4.9	HTU/NTU-Konzept.....	55
4.9.1	Ergebnisse.....	57
5	Zusammenfassung.....	59
6	Verzeichnisse.....	62
6.1	Literaturverzeichnis.....	62
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	64
6.3	Tabellenverzeichnis	66
7	Anhang.....	68
7.1	Verweilzeitverteilung	68
7.2	Strömungsoptimierung	75
7.3	Stoffaustausch.....	85
7.4	Numbering up.....	89

Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
c	Konzentration	[kg/m ³], [mol/m ³]
d	Schichtdicke der Küvette	[m]
	Dicke des Stützkörpers	[m]
h	Apparatehöhe	[m]
k	Stoffdurchgangskoeffizient	[m/s]
	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[(mol/m ³) ⁿ⁻¹ ·s ⁻¹]
n	Gesamtordnung der Reaktion	[-]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/m ³ ·s ⁻¹]
u	charakteristische Geschwindigkeit	[m/s]
x	Weglänge	[m]
A	Strömungsquerschnitt, Fläche	[m ²]
Bo	Bodensteinzahl	[-]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
	Verteilungskoeffizient	[-]
E	Extinktion	[-]
F	Massen-, Volumen-, Molenstrom	[kg/s, m ³ /s, mol/s]
I	Intensität	[-]
J	Stoffstromdichte	[mol/m ² ·s ⁻¹]
K	thermodynamische Gleichgewichtskonstante	[-]
L	charakteristisches Längenmaß	[m]
Re	Reynoldszahl	[-]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
U	Umfang	[m]
V	Kammervolumen	[m ³]
X	Umsatz	[-]

β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
Δc	Konzentrationsdifferenz	[kg/m ³], [mol/m ³]
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	[l/mol·m ⁻¹]
Θ	relative Verweilzeit	[-]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
σ^2	Varianz	[s ²]
τ	Raumzeit	[s]
$\bar{\tau}$	mittlere Verweilzeit	[s]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
FMP	Flüssigmembranpermeation
BLM	Bulk Liquid Membrane
ELM	Emulsion Liquid Membrane
SLM	Supported Liquid Membrane
FSSLM	Flat Sheet Supported Liquid Membrane
HFSLM	Hollow Fibre Supported Liquid Membrane
UV/VIS	Ultraviolet/Visible

1 Stand der Technik

Betrachtet man das gesamte auf der Erde vorkommende Wasser, so sind davon lediglich drei Prozent Süßwasser. Ein Großteil davon liegt in gefrorener Form vor und ist für den Menschen nicht nutzbar.

Für die Versorgung der Menschheit, als Prozesswasser in der Industrie und für die Bewässerung der Agrarflächen bleiben 0,5 % des Wasservorkommens übrig. Davon werden in Industrieländern 59 % für industrielle Zwecke verwendet [1].

Parallel dazu sollte man sich bewusst machen, dass Rohstoffe wie Metalle, Kohle und Erdöl nicht in unbegrenzter Menge auf der Erde vorhanden sind. Der Verbrauch dieser Stoffe ist in den letzten Jahrzehnten einerseits durch das Bevölkerungswachstum, andererseits durch die Industrialisierung einiger Schwellenländer stark gestiegen. Führt man sich vor Augen, dass es für Wasser keine und für andere Elemente nur begrenzt Alternativen gibt, so zeigt sich die Wichtigkeit mit diesen Medien sparsam und verantwortungsvoll umzugehen.

Eine Abtrennung von Schwermetallen aus dem Abwasser, wie sie in dieser Arbeit behandelt wird, kombiniert die für eine weitere Nutzung erforderliche Aufbereitung zweier essentieller Grundelemente.

Das Bewusstsein der Industriebetriebe hat sich in dieser Hinsicht in den letzten Jahren gebessert, sowohl durch strengere Grenzwerte für Schwermetalle im Abwasser als auch durch die Kosteneinsparung beim Schwermetallrecycling aus Prozesswasser. Die Entfernung von Schwermetallen aus dem Abwasser ist, aufgrund der Toxizität, in der heutigen Zeit ein wichtiger Teil des Umweltschutzes geworden.

1.1 Schwermetallabtrennung

Die Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern kann durch eine Vielzahl an Methoden erfolgen. Die im Folgenden genannten Verfahren stellen nur einen Auszug daraus dar.

Fällung:

Das in der Industrie am häufigsten angewendete Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen ist die Fällung. Das unlösliche Fällungsprodukt wird durch mechanische Trennverfahren vom Wasser getrennt und danach als Schlamm deponiert. Entscheidend für die Auslegung des Verfahrens ist das Löslichkeitsprodukt des gelösten Stoffes.

Das im Abwasser vorhandene Zink kann als Hydroxid (Zn(OH)_2), als Sulfid (ZnS) oder als Carbonat (ZnCO_3) gefällt werden. Mit der Sulfidfällung ist es möglich, eine Entfernung des Zinks bis zu kleinen Restkonzentrationen zu erreichen. Auf Grund der Toxizität des Sulfids muss dieses nach der Fällung wieder entfernt werden, was zu erheblichen Mehrkosten führt. Die Fällung als Hydroxid ist derzeitiger Stand der Technik.

Ionenaustauscher:

Ein weiteres Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallen aus Abwässern ist die Verwendung von festen oder flüssigen Ionenaustauschern. Diese tauschen Ionen aus der Lösung gegen Ionen, die an das Austauscherharz gebunden sind. Da die Konzentration der Schwermetalle in der Regel gering ist, werden meist selektive Harze eingesetzt. Die gängigsten Ionenaustauscher in der Abwassertechnik sind:

1. Chelatbildende Ionenaustauscher: Diese Harze weisen eine hohe Selektivität auf und zweiwertige Metalle lassen sich dadurch auf sehr kleine Konzentrationen reduzieren.
2. Kationenaustauscher: Dabei werden positiv geladene Metallionen gegen Ionen des Austauscherharzes ausgetauscht. Ist die Kapazität des Harzes erreicht, kann der Kationenaustauscher regeneriert werden.

Umkehrosmose:

Die Umkehrosmose kann zur Entfernung von gelösten Stoffen aus Abwasser verwendet werden. Durch Aufbringen eines Druckes der höher als der osmotische Druck ist, wird der osmotische Vorgang umgekehrt. Das Lösungsmittel wird durch eine Membran gedrückt, der abzuscheidende Stoff bleibt im Konzentrat zurück.

Nachteilig wirkt sich dabei aus, dass die Membran die Schwermetalle nicht selektiv abtrennen kann.

Elektrodialyse:

Bei der Elektrodialyse erfolgt eine selektive Konzentrierung von Ionen entsprechend ihrer Ladung. Durch wechselweise angebrachte kationen- und anionenselektive Membranen, die von einem elektrischen Feld überlagert werden, entstehen durch die Wanderung der Ionen Kammern mit verdünnter bzw. aufkonzentrierter Lösung. Aufgrund des einfachen Aufbaues und des niedrigen Energieverbrauchs wird dieses Verfahren bereits in Einzelfällen für die Rückgewinnung von Metallen aus Prozesslösungen verwendet.

Adsorption:

Die physikalische Adsorption beruht auf der Wechselwirkung der adsorbierten Komponente und des Adsorbtionsmittels durch Van der Waals Kräfte und elektrostatische Kräfte. Die wesentlichsten Einflussgrößen für die Adsorption sind: Molekülstruktur, Ionisation, Temperatur und das eventuelle Vorliegen eines Mehrkomponentengemisches. Am häufigsten eingesetzt wird dabei Aktivkohle, da sie eine kostengünstige und effektive Reinigungsmöglichkeit für gelöste und ungelöste Substanzen wie Phosphate, Nitrate und auch Schwermetalle ist. Alternativ zur Aktivkohle eignen sich natürliche Materialien, wie z.B. Obstkerne oder Kokosnussschalen, als Adsorbionsmittel. Wilke [2] beschreibt in seiner Arbeit die selektive Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen mit Bioalgen. Dabei werden, je nach verwendetem Algenstamm, sehr gute Abtrennungsraten erzielt.

Beinhaltet das Abwasser höhere Konzentrationen des abzutrennenden Metalls, so reicht die Beladungskapazität der Adsorbentien meist nicht aus und man verwendet wirtschaftlichere Verfahren als die Adsorption.

1.2 Flüssigmembranpermeation

Ein alternatives Verfahren zur Schwermetallabtrennung ist die Flüssigmembranpermeation. Dies ist ein Reaktivextraktionsverfahren bei dem Extraktion und Reextraktion simultan ablaufen.

Der Wert- oder Schadstoff wird selektiv aus der meist wässrigen Feedphase (Phase III) extrahiert, tritt durch eine organische Membranphase (Phase II) hindurch und wird in eine meist wässrige Strippphase (Phase I) abgegeben. Bei einigen wenigen Anwendungen können Feed- und Strippphase auch in organischer Form vorliegen.

Eingeteilt wird die Flüssigmembranpermeation in die Bulk Liquid Membrane (BLM), die Emulsion Liquid Membrane (ELM) und die Supported Liquid Membrane (SLM). Bei den SLMs unterscheidet man zwischen der Flat Sheet Supported Liquid Membrane (FSSLM) und der Hollow Fibre Supported Liquid Membrane (HFSLM), siehe Abbildung 1-1 [3].

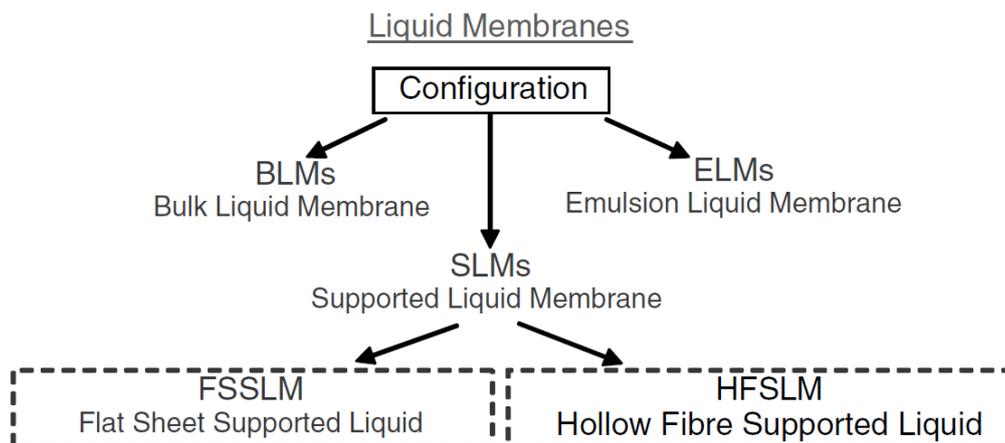


Abbildung 1-1: Einteilung der Flüssigmembranen

In dieser Arbeit wird lediglich die Konfiguration der FSSLM betrachtet. Als Vorteile der FMP sind das geringe Membranphasen-Volumen, die Selektivität und der große Aufkonzentrationsfaktor zu nennen. Die Flüssigmembranpermeation ist eine der effektivsten Trennmethode. Ohne Anlegen einer Spannung oder Aufbringen eines Druckes, lediglich durch das Konzentrationsgefälle in der Membranphase wird das Stoffgemisch aufgetrennt. Das in der Strippphase aufkonzentrierte Metall kann z.B. durch Elektrolyse zurückgewonnen werden.

Das größte Problem dieser Bauform sind Membranstabilitäten. Die Ursachen dafür können sein [4]:

- Druckdifferenz zwischen den beiden wässrigen Phasen
- Auswaschen der Flüssigmembran aus dem Stützkörper durch das vorbeiströmende Fluid
- Emulsionsbildung in der Membranphase
- Ungünstige Löslichkeiten der beteiligten Komponenten in den wässrigen Phasen
- Fällung des Carriers und Verstopfung des Stützkörpers

Beim sogenannten Membranbluten kommt es zum Austreten der Flüssigmembran aus dem porösen Stützkörper. Versagt die Trennung der beiden wässrigen Phasen durch die Membranphase, spricht man vom Membrandurchbruch.

Ein möglicher Lösungsansatz gegen Membranbluten in der FMP mit gestützten Membranen basiert auf der Reimprägnierung des Stützkörpers mit Membranphase. Dabei wird während des Betriebes der FMP kontinuierlich, oder in gewissen Zeitabständen, Membranphase durch eine Pumpe auf den Stützkörper aufgebracht. Der Verlust der Membranphase, welcher in die wässrigen Phasen übergeht, wird dabei akzeptiert [5].

Die Instabilitäten sind dafür verantwortlich, dass die Flüssigmembranpermeation bisher nicht im industriellen Maßstab zum Einsatz kommt. Dennoch werden im Moment einige Anwendungsbereiche der FMP, wie beispielsweise zum Schwermetallrecycling aus wässrigen Prozessströmen, zur Abtrennung von gasförmigen Komponenten aus einem Gasstrom, zur Pharmazeutikherstellung oder der Proteinextraktion, untersucht [3].

2 Aufgabenstellung

Die in einer vorhergehenden Arbeit [6] in Betrieb genommene Anlage zur Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen soll strömungstechnisch optimiert und die Vergrößerung der Stoffaustauschfläche mittels Numbering up überprüft werden.

Im ersten Teil der Arbeit wird das Verweilzeitverhalten der beiden wässrigen Phasen bei unterschiedlichen Volumenströmen bestimmt. Zur Charakterisierung der Strömungssituation wird die Bodensteinzahl herangezogen.

Ausgehend davon, soll im zweiten Teil der Arbeit die Strömung durch apparatebauliche Maßnahmen vergleichmäßig werden. Das Ziel ist, eine Pfropfenströmung mit größtmöglicher Bodensteinzahl zu erhalten.

Im dritten Teil der Arbeit werden kontinuierliche Stoffaustauschversuche durchgeführt. Die Versuchsparameter sind dabei so zu wählen, dass die Ergebnisse der kontinuierlichen Laboranlage mit den Ergebnissen der Technikumsanlage verglichen werden können. Die apparatebaulichen Maßnahmen zur Verbesserung der Strömung sollen hinsichtlich eines verbesserten Stoffaustausches geprüft werden. Die Verbesserungsmaßnahmen sollen auch in der Technikumsanlage umgesetzt werden um die Vergleichbarkeit der beiden Anlagen prüfen zu können.

In einem nächsten Schritt soll die Stoffaustauschfläche verdoppelt und in weiterer Folge zumindest verdreifacht werden. Das Numbering up erfolgt durch den Einbau weiterer Membraneinheiten. Die Versuchsparameter werden dabei so gewählt, dass ein Vergleich mit den Laboranlagen möglich ist.

Für weitere Anlagenauslegungen soll der Stoffaustausch in der Anlage anhand des HTU/NTU-Konzeptes mathematisch modelliert werden. Die Gültigkeit des Konzeptes soll anhand der Versuchsdaten überprüft werden.

3 Grundlagen

3.1 Extraktion und Reaktivextraktion

Als Extraktion wird das Herauslösen eines Wert- oder Schadstoffes aus einem Feststoff- oder einem Flüssigkeitsgemisch mit einem flüssigen Lösungsmittel bezeichnet. Der abzutrennende Stoff geht dabei von der, nicht mit dem Lösungsmittel mischbaren, Raffinatphase in die Extraktphase über. Das Stoffgemisch der Extraktphase wird in einem weiteren Trennschritt, wie z.B. einer Destillation oder Kristallisation, in reines Lösungsmittel und Wert- oder Schadstoff aufgetrennt.

Es ergibt sich die Verteilung des Wert- oder Schadstoffes, Komponente i , zwischen Raffinat- (R) und Extraktphase (E) aus dem Nernstschen Verteilungssatz, siehe Gleichung (3.1).

$$D_i = \frac{c_{i,E}}{c_{i,R}} \qquad \text{Gleichung (3.1)}$$

Bei der Reaktivextraktion wird die Extraktion des verteilten Stoffes von einer chemischen Reaktion überlagert. Dies bedingt, im Vergleich zur konventionellen Extraktion, einen niedrigeren Energieeinsatz. Besonders bei geringen Konzentrationen der abzutrennenden Komponente, wie es z.B. bei Schwermetallen im Abwasser vorkommt, ist dies vorteilhaft. Weiters ist der Bedarf an Extraktionsmittel geringer und es herrscht ein permanentes treibendes Gefälle vor.

Durch die chemische Reaktion wird die Reaktivextraktion selektiv und ist somit in vielen Bereichen der chemischen, biologischen und pharmazeutischen Industrie einsetzbar.

3.1.1 Verwendetes System $\text{Zn}^{2+}|\text{HDEHPA}|\text{H}^+$

Das verwendete Testsystem wurde von der European Federation of Chemical Engineering (EFCE) als Standardtestsystem für die Reaktivextraktion vorgeschlagen. Das System besteht aus ZnSO_4 und H_2SO_4 in den wässrigen Phasen und dem schwachsauren Kationentauscher HDEHPA, verdünnt in einem Lösungsmittel, in der organischen Phase. Die Definition von Testsystemen ermöglicht den Vergleich von unterschiedlichen Anlagen.

3.1.2 Extraktionsmittel HDEHPA

Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure, kurz HDEHPA genannt, ist ein schwachsaurer, flüssiger Kationentauscher. Er tauscht Metallionen gegen H^+ -Ionen der Säuregruppe aus. Abbildung 3-1 zeigt die chemische Struktur des Ionentauschers.

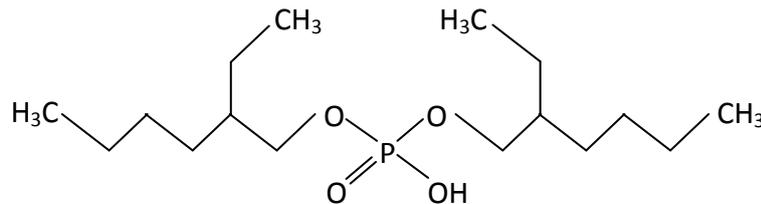


Abbildung 3-1: Struktur von Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure

HDEHPA verhält sich in organischen Lösungsmitteln wie ein Dimer, siehe Gleichung (3.2):



3.1.3 Gleichgewicht

Die Bruttoreaktionsgleichung für die Extraktion von Zink mit Verwendung von HDEHPA als Extraktionsmittel ist in Gleichung (3.3) dargestellt:



Daraus lässt sich das Massenwirkungsgesetz ableiten:

$$K = \frac{[\overline{ZnR_2(RH)_2}] \cdot [H^+]^2}{[Zn^{2+}] \cdot [\overline{(RH)}_2]^2} \quad \text{Gleichung (3.4)}$$

Das in Gleichung (3.4) angegebene Massenwirkungsgesetz zeigt, dass das Gleichgewicht bei geringer H^+ -Konzentration, also größerem pH-Wert, mehr auf der organischen Seite liegt.

Setzt man den Verteilungskoeffizient des Wertstoffes zwischen wässriger und organischer Phase aus Gleichung (3.18) in das Massenwirkungsgesetz, Gleichung (3.4), ein und

logarithmiert diese Gleichung, so erhält man die in Gleichung (3.5) dargestellte Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert.

$$\log D = \log K + 2 \cdot \log[RH] + 2 \cdot pH \quad \text{Gleichung (3.5)}$$

Bei einem zweiwertigen Metallion bewirkt eine Änderung des pH-Wertes um 1 eine Veränderung des Verteilungskoeffizienten um den Faktor 100. In Abbildung 3-2 ist das Verteilungsgleichgewicht von Zink zwischen Wasser und HDEHPA, gelöst in SST, in Abhängigkeit vom pH-Wert zu sehen.

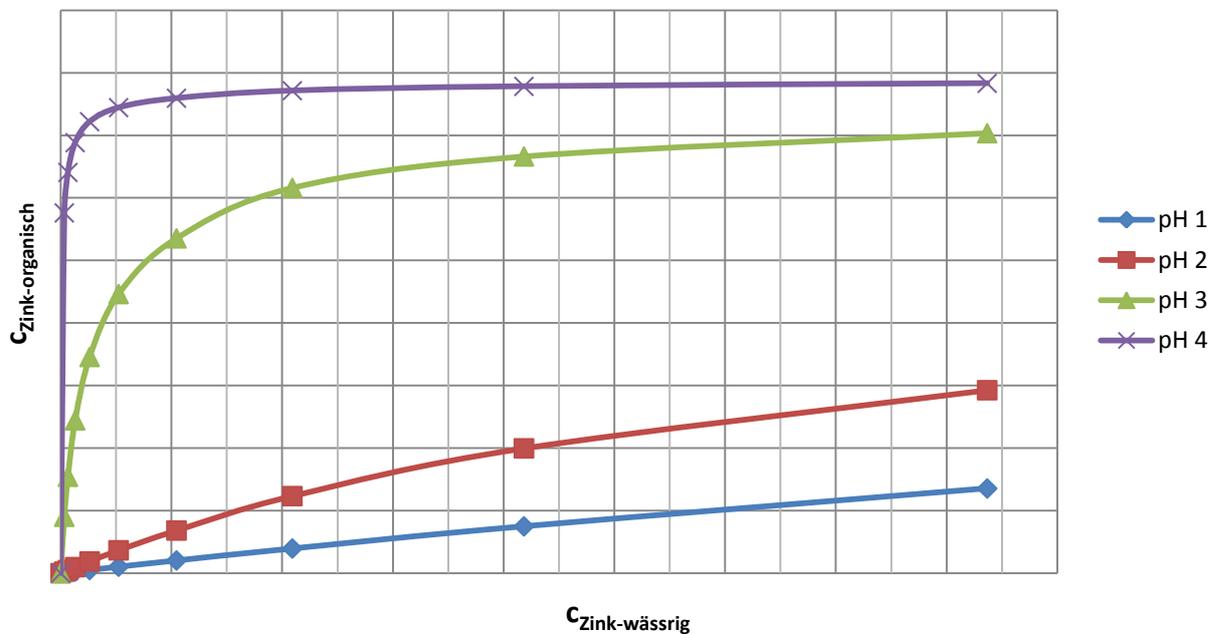


Abbildung 3-2: Verteilungsgleichgewicht von Zink in Wasser und HDEHPA gelöst in SST [7]

3.1.4 Kinetik des Systems $\text{Zn}^{2+} | \text{HDEHPA} | \text{H}^+$

Der allgemeine reaktionskinetische Ansatz für eine Komponente A kann laut Gleichung (3.6) beschrieben werden.

$$r_A = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} \quad \text{Gleichung (3.6)}$$

Sind an der Reaktion mehrere Komponenten beteiligt, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit Gleichung (3.7) angegeben werden.

$$r = k \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma \dots \quad \text{Gleichung (3.7)}$$

Die Gesamtordnung der Reaktion ergibt sich aus der Summe der Exponenten, siehe Gleichung (3.8).

$$n = \alpha + \beta + \gamma + \dots \quad \text{Gleichung (3.8)}$$

Betrachtet man die Reaktion einer Komponente A mit dem stöchiometrischen Faktor 1, welche einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt, so erhält man durch Gleichsetzen von Gleichung (3.6) und Gleichung (3.7) die Gleichung (3.9).

$$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = k \cdot c_A \quad \text{Gleichung (3.9)}$$

Durch Variablentrennung und Integration erhält man:

$$\ln\left(\frac{c_{A,0}}{c_A}\right) = a \cdot k \cdot t \quad \text{Gleichung (3.10)}$$

Trägt man den Term $\ln(c_{A,0}/c_A)$ in einem Diagramm über t auf, so erhält man aus der Steigung die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k. Durch das Entlogarithmieren und

Umformen der Gleichung (3.10) lässt sich der Konzentrationsverlauf der Komponente A berechnen.

$$c_A = c_{A,0} \cdot e^{-k \cdot t} \qquad \text{Gleichung (3.11)}$$

Laut Bart [8] erfolgt die Zinkabtrennung und die Reextreaktion mit einer Reaktion erster Ordnung. Dies kann mit den oben genannten Gleichungen beschrieben werden.

3.2 Flüssigmembranpermeation

Als Flüssigmembranpermeation wird ein Trennverfahren bezeichnet, bei dem simultan ablaufende Extraktions-/Reextraktionsprozesse an selektiv wirkenden Flüssigmembranen zum Abtrennen und Überführen des Permeanden aus dem flüssigen Ausgangsgemisch (Feed) in eine aufnehmende Flüssigphase (Permeatphase) verwendet werden[9].

3.2.1 Prinzip der Flüssigmembranpermeation

Die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen ist ähnlich aufgebaut wie eine Elektrolysezelle. Die im Feedstrom (Phase III) vorkommenden Metallionen werden in die Membranphase extrahiert, treten durch diese hindurch und werden in die Strippphase (Phase I) reextrahiert. Die Membranphase besteht in der Regel aus einem Extraktionsmittel, einem Lösungsmittel und meist einem Modifier, der als Lösungsvermittler wirkt.

Als Extraktionsmittel werden

- Ionenaustauscher
- solvatisierende Extraktionsmittel
- Chelatbildner

eingesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wird mit Ionenaustauscher gearbeitet, diese sollen eine große Reaktionsgeschwindigkeit, eine gute Löslichkeit in der organischen Phase und eine Unlöslichkeit in den wässrigen Phasen besitzen.

Das Funktionsprinzip der Flüssigmembranpermeation ist an dem Beispiel des Zinktransportes in Abbildung 3-3 dargestellt.

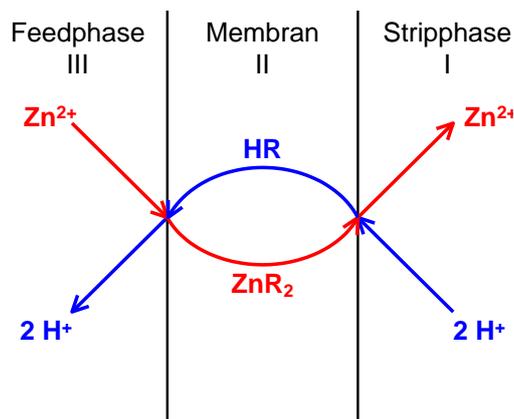


Abbildung 3-3: Prinzip der Flüssigmembranpermeation mit dem Beispielion Zink [6]

Die in der Feedphase (Phase III) vorkommenden Zinkionen reagieren an der Phasengrenze III/II selektiv mit dem Extraktionsmittel, hier mit HR bezeichnet, zu einer Zink-Extraktionsmittelverbindung (ZnR_2). Das Phasengleichgewicht wird dabei nur bei sehr schnellen Reaktionen erreicht. Die Verbindung diffundiert durch die Flüssigmembran (Phase II) an die Phasengrenzfläche II/I, an der die Reextraktion stattfindet. Im Gegenstrom dazu wird der Ionenaustauscher regeneriert. Dabei wandern H^+ -Ionen von der Stripphase (Phase I) über die Membranphase in die Feedphase. Um das für den Stofftransport erforderliche treibende Gefälle in der Membranphase zu erreichen, muss der pH-Wert in der Stripphase niedriger als in der Feedphase sein.

3.2.2 Stofftransportmechanismen in der Flüssigmembran

Der Transport innerhalb der Membranphase kann auf sechs verschiedenen Mechanismen basieren, welche Einfluss auf die Selektivität und auf die Geschwindigkeit haben [10].

Einfache Permeation

Dabei versucht das System, ausgehend von einem Nichtgleichgewichtszustand, durch Stofftransport einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Ist dieser Zustand erreicht, kommt der Stofftransport zum Erliegen. Das Prinzip der einfachen Permeation ist in Abbildung 3-4 dargestellt.

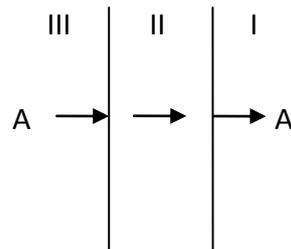


Abbildung 3-4: Einfache Permeation

Einfache Permeation mit chemischer Reaktion

Die abzutrennende Komponente reagiert in der Strippphase irreversibel mit einem zweiten Stoff zu einer membranunlöslichen Verbindung, siehe Abbildung 3-5. Das treibende Gefälle bleibt dadurch erhalten.

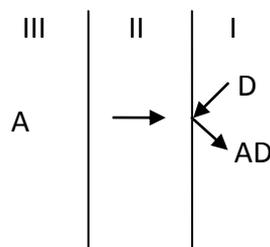


Abbildung 3-5: Einfache Permeation mit chemischer Reaktion

Einfacher Carriertransport

Die Membranphase enthält einen Carrier, der den Stofftransport übernimmt. Der Carrier sollte in der organischen Phase gut löslich, in den beiden wässrigen Phasen unlöslich sein. Beim einfachen Carriertransport wird die abzutrennende Komponente mit Hilfe des Carriers durch die Flüssigmembran transportiert (Abbildung 3-6).

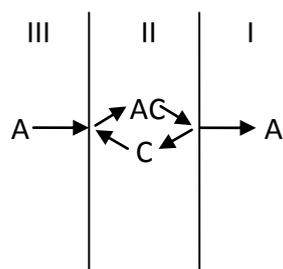


Abbildung 3-6: Einfacher Carriertransport

Einfacher Carriertransport mit chemischer Reaktion

Nachdem die Komponente A mittels Carrier durch die Membranphase transportiert wurde, reagiert sie in der Strippphase mit der Komponente D zu einer in der Membranphase unlöslichen Verbindung. Der Transportmechanismus ist in Abbildung 3-7 skizziert.

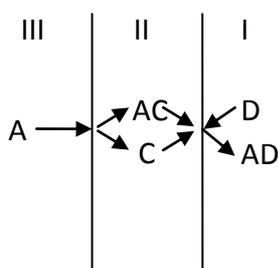


Abbildung 3-7: Einfacher Carriertransport mit chemischer Reaktion

Gekoppelter Stofftransport

Dabei ist der Transport der abzutrennenden Komponente mit dem Transport einer Hilfskomponente gekoppelt. Die Hilfskomponente B wird im Gleich- (Co) oder Gegenstromprinzip (Counter) zur Komponente A durch die Membranphase transportiert, siehe Abbildung 3-8.

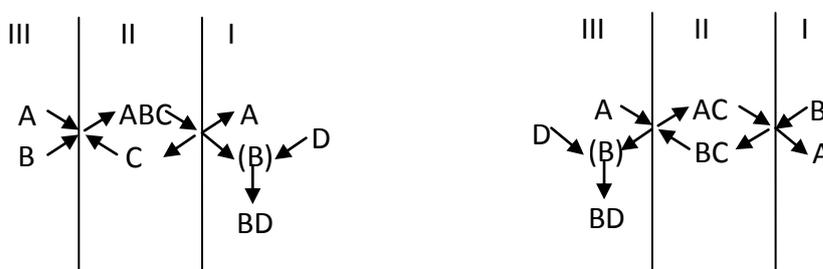


Abbildung 3-8: Gekoppelter Stofftransport im Coprinzip (links) und im Counterprinzip (rechts)

Bei der FMP kommt meist der Counter-Transport zum Einsatz. Der Carrier nimmt an der Phasengrenzfläche III/II das Metallion auf und transportiert es als AC-Komplex durch die Membranphase. An der Phasengrenzfläche II/I wird das Metallion gegen ein H^+ -Ion ausgetauscht. Metallionen und H^+ -Ionen werden in entgegengesetzter Richtung durch die Membranphase transportiert. Als Hilfskomponenten werden meist Säuren oder gelöste Salze verwendet, die zu Beginn des Prozesses in der Strippphase vorliegen.

3.2.3 Stofftransport bei der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen

Der Stofftransport der abzutrennenden Komponente erfolgt vom Feed (Phase III) über die Flüssigmembran (Phase II) in die Strippphase (Phase I). Der Transport setzt sich aus fünf Teilschritten zusammen:

1. Diffusion durch die Flüssigkeitsgrenzschicht der Feedphase
2. Übergang in die Flüssigmembran
3. Diffusion durch die Flüssigmembran
4. Übergang in die Strippphase
5. Diffusion in den Bulk der Strippphase

Der Konzentrationsverlauf von Zink in der FMP ist in Abbildung 3-9 dargestellt.

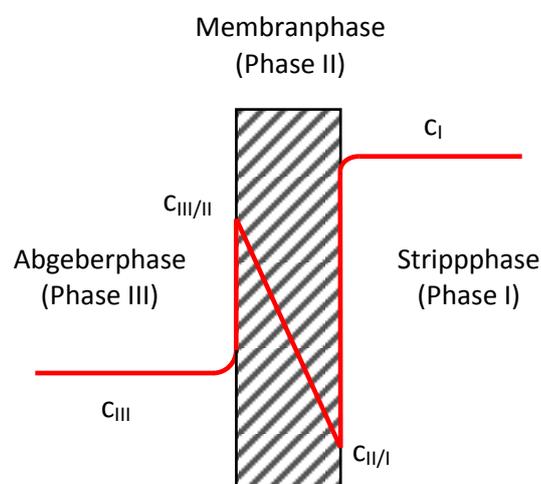


Abbildung 3-9: Konzentrationsverlauf bei der FMP

Die Reaktion an der Phasengrenze läuft viel schneller ab als der Stofftransport durch die Phasengrenzfläche. Deshalb kann für die Beschreibung des Stoffdurchganges die Zweifilmtheorie verwendet werden. Dabei geht man davon aus, dass der Widerstand des Stoffdurchganges in zwei, den Phasengrenzflächen anschließenden, Grenzschichten liegt.

Analog zum Wärmedurchgang setzt sich der Widerstand des Stoffdurchganges aus mehreren Einzelwiderständen zusammen [11]. Der Stoffdurchgangswiderstand kann mit Hilfe von Gleichung (3.12) beschrieben werden.

$$k = \frac{1}{\frac{K}{\beta_{III}} + \frac{d}{D_{eff}} + \frac{K}{\beta_I}} \quad \text{Gleichung (3.12)}$$

In den beiden laminaren Grenzschichten erfolgt der Transport durch molekulare Diffusion und kann durch die Stoffübergangskoeffizienten beschrieben werden. Die Stoffübergangskoeffizienten können mit der Sherwoodbeziehung für Rieselfilme im Bereich von $3 < Re < 3000$ mit Hilfe von Gleichung (3.13) abgeschätzt werden [12].

$$Sh = 0,664 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{1/3} \quad \text{Gleichung (3.13)}$$

Dies erfolgt durch Gleichsetzen mit Gleichung (3.14):

$$Sh = \frac{\beta \cdot L}{D} \quad \text{Gleichung (3.14)}$$

Die Re-Zahl und die dazugehörige charakteristische Länge werden im Kapitel 3.3 erklärt, die Schmidt-Zahl ist in Gleichung (3.15) definiert:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{Gleichung (3.15)}$$

Für die Stoffübergangskoeffizienten β_I und β_{III} ergeben sich Größenwerte von 10^{-5} m/s. Bei einem Diffusionswert von 10^{-10} m²/s und einer Membrandicke von 10^{-3} m ergibt sich,

verglichen mit dem Stoffübergangsterm, ein um zwei Zehnerpotenzen größerer Wert für den Diffusionsterm. Die Diffusion durch die Membran ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Diese wird mit dem 1. Fick'schen Diffusionsgesetz, Gleichung (3.16), beschrieben [9].

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung (3.16)}$$

Innerhalb der Membran kann der Transport mit Hilfe des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} bestimmt werden.

Gleichung (3.12) die den Stoffdurchgang beschreibt, kann entsprechend Gleichung (3.17) vereinfacht werden:

$$k = \frac{D_{\text{eff}}}{d} \quad \text{Gleichung (3.17)}$$

3.3 Strömungsverhalten [13]

Das Strömungsverhalten wird durch die dimensionslose Reynolds-Zahl beschrieben. Sie gibt das Verhältnis zwischen den Trägheitskräften und den Zähigkeitskräften an, siehe Gleichung (3.18), und wird mit Hilfe von Gleichung (3.19) berechnet.

$$\text{Re} = \frac{\text{Trägheitskräfte}}{\text{Zähigkeitskräfte}} \quad \text{Gleichung (3.18)}$$

$$\text{Re} = \frac{u \cdot L}{\nu} \quad \text{Gleichung (3.19)}$$

Die charakteristische Länge L ist von der Geometrie abhängig. Sie kann mit Gleichung (3.20) bestimmt werden, wobei A der durchströmte Querschnitt und U der benetzte Umfang ist.

$$L = \frac{4 \cdot A}{U} \quad \text{Gleichung (3.20)}$$

Bei Überschreitung einer bestimmten, kritischen Reynolds-Zahl erfolgt der Umschlag von laminarer zu turbulenter Strömung. Das Verhalten der Strömung kann mit der Reynoldszahl charakterisiert werden:

- bei $Re \rightarrow 0$ spricht man von einer „schleichenden Strömung“. Die Trägheitskräfte sind gegenüber den Zähigkeitskräften vernachlässigbar und es finden keine Querbewegungen statt. Die Strömung ist laminar und verläuft in Schichten.
- Bei kleinen Re-Zahlen treten keine wahrnehmbaren Querbewegungen auf, man bezeichnet die Strömung als laminar.
- Bei $Re > Re_{krit}$ spricht man von turbulenter Strömung. Die Trägheitskräfte haben starken Einfluss auf die Strömung, es treten Querbewegungen auf.
- Bei $Re \rightarrow \infty$ können die Zähigkeitskräfte gegenüber den Trägheitskräften vernachlässigt werden. Man spricht von reibungsfreier Strömung.

3.4 Idealer isothermer Rohrreaktor [14]

Im kontinuierlichen Rohrreaktor wird ständig Reaktionsmasse zu- und abgeführt. Die Reaktionsmasse bewegt sich als Pfropfen über die Länge des Reaktors, über den Querschnitt erfolgt eine ideale Vermischung.

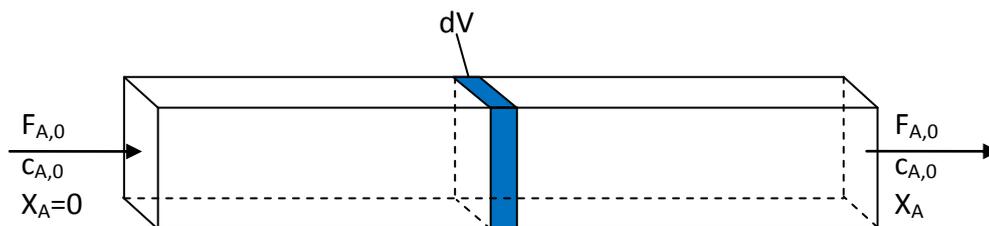


Abbildung 3-10: Prinzipskizze Rohrreaktor

Für ein differenzielles Volumenelement im Rohrreaktor gilt:

zugeführte Menge = abgeführte Menge + durch die Reaktion umgesetzte Menge

$$F_A = F_A + dF_A + (-r_A) \cdot dV \quad \text{Gleichung (3.21)}$$

Die Änderung des Strom F_A kann über den Umsatz ausgedrückt werden, siehe Gleichung (3.22):

$$dF_A = -F_{A,0} \cdot dX_A \quad \text{Gleichung (3.22)}$$

Die Umformung von Gleichung (3.21) und das Einsetzen von Gleichung (3.22) führt zu:

$$-F_{A,0} \cdot dX_A = r_A \cdot dV \quad \text{Gleichung (3.23)}$$

Nach Variablentrennung und Integration von $V = 0$ bis V und $X_A = 0$ bis X_A von Gleichung (3.23) erhält man die in Gleichung (3.24) dargestellte Rohrreaktor-Auslegungsgleichung.

$$\frac{V}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A} \quad \text{Gleichung (3.24)}$$

Führt man die Raumzeit τ , siehe Gleichung (3.25), ein und geht man von einer konstanten Dichte aus, so erhält man die in Gleichung (3.26) dargestellte Auslegungsgleichung für den idealen Rohrreaktor.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad \text{Gleichung (3.25)}$$

$$\tau = - \int \frac{dc_A}{-r_A} \quad \text{Gleichung (3.26)}$$

3.5 Verweilzeitverteilung

Die bei den theoretischen Berechnungen der Reaktorauslegung angenommenen idealen Strömungsbedingungen, wie die vollständige Durchmischung bei einem kontinuierlichen Rührkessel oder die Pfropfenströmung beim Rohrreaktor, werden in der Praxis nicht erreicht. Tatsächlich treten in jedem Apparat Stagnationen, Kurzschlussströmungen und

Kanalbildungen auf. Da eine Simulation des tatsächlichen, nichtidealen Verhaltens eines Reaktors mit dem heutigen Stand der Technik schwer möglich ist, wird der reale Strömungsverlauf mit einer Verweilzeitverteilung charakterisiert. Diese gibt die Aufenthaltszeit von Molekülverbänden oder Teilchenaggregaten im Reaktor an, womit eine Aussage über die reale Reaktorleistung möglich ist.

Zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung wird eine Tracersubstanz in den Eingangsstrom des Reaktors gegeben und am Ausgang die zeitabhängige Konzentration dieses Tracers gemessen.

Die üblicherweise verwendeten Eingangsfunktionen, die Stoss- und die Sprungfunktion, und das dazugehörige Ausgangssignal, sind in Abbildung 3-11 dargestellt.

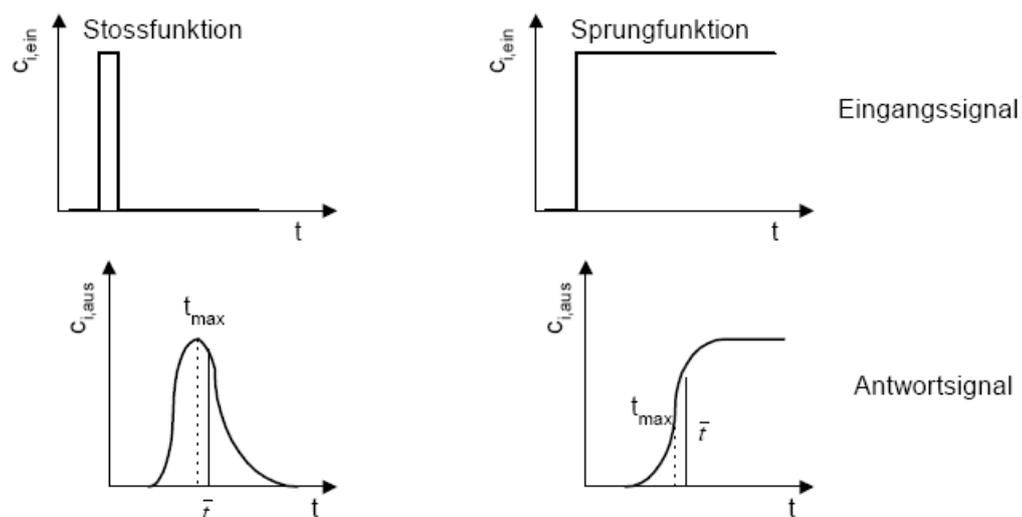


Abbildung 3-11: Eingang- und Ausgangssignale zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung [14]

Als Tracersubstanzen werden inerte Stoffe verwendet. Dafür haben sich Farbstoffe oder Salzlösungen bewährt, wobei die Konzentration dabei über die Lichtadsorption bzw. über die Leitfähigkeit bestimmt wird.

Bei dem betrachteten Apparat kann die Rückvermischung im Eingangs- und Ausgangsbereich des Reaktors vernachlässigt werden. Somit entspricht die Strömung an diesen Stellen der Pfropfenströmung. Diese Annahme nennt man „closed vessel boundary“.

Bodensteinzahl Bo

Die Abweichung von der Idealität der Strömung wird durch die Bodensteinzahl charakterisiert. Diese dimensionslose Kennzahl stellt das Verhältnis von konvektivem Stofftransport zum Stofftransport durch Dispersion dar.

Bei einer großen Bodensteinzahl ($Bo \rightarrow \infty$) ist die Rückvermischung gering, die Strömung entspricht einer Pfropfenströmung wie sie bei einem idealen Rohrreaktor angenommen wird. Ist die Bodensteinzahl gering ($Bo < 100$), so ist die Rückvermischung groß, was der Strömung eines idealen Rührkessels ($Bo \rightarrow 0$) entspricht.

Wird das Signal in diskreten, jedoch konstanten Zeitabständen aufgenommen, so wird die Bodensteinzahl über die mittlere Verweilzeit \bar{t} und die Varianz σ^2 mit den Gleichung (3.27) bis Gleichung (3.29) bestimmt.

$$\bar{t} = \frac{1}{\Delta c_{\max}} \cdot \sum_{i=1}^n t_i \cdot \Delta c_i \quad \text{Gleichung (3.27)}$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 \cdot \Delta c_i}{\Delta c_{\max}} - \bar{t}^2 \quad \text{Gleichung (3.28)}$$

$$\Delta c_i = c_i - c_{i-1} \quad \text{Gleichung (3.29)}$$

Bei einer geringen Abweichung von der Pfropfenströmung kann die Auswertung über das Dispersionsmodell erfolgen, welches von einer Überlagerung der Pfropfenströmung durch einen Dispersionsanteil ausgeht, siehe Abbildung 3-12.

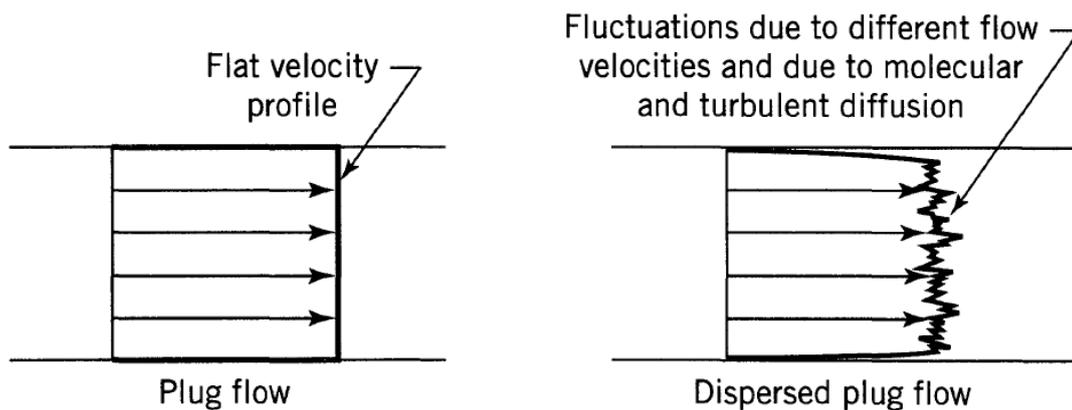


Abbildung 3-12: Pfropfenströmung und Pfropfenströmung mit Dispersionsanteil [15]

Die Modellvorstellung soll helfen, die real vorherrschende Strömung zu beschreiben. Dabei ist es notwendig zu unterscheiden, ob die Abweichung von der Pfropfenströmung groß oder klein ist.

Kleine Abweichung von der Pfropfenströmung, $Bo > 100$

Hierbei kann die Bodensteinzahl über die mittlere Verweilzeit und die Varianz mit Hilfe von Gleichung (3.30) bestimmt werden.

$$Bo = \frac{2 \cdot \bar{t}^2}{\sigma^2} \quad \text{Gleichung (3.30)}$$

Große Abweichung von der Pfropfenströmung, $Bo < 100$

Für die weitere Berechnung muss unterschieden werden, ob closed- oder open vessel boundary vorliegt. Da bei den Messstellen des untersuchten Apparates keine Rückvermischung auftritt und eine Pfropfenströmung vorliegt, wird hier nur closed vessel beschrieben.

In diesem Fall kann mit der Gleichung (3.31) die dimensionslose Varianz und weiters mit Gleichung (3.32) die Bodensteinzahl berechnet werden.

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} \quad \text{Gleichung (3.31)}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} \cdot (1 - e^{-Bo}) \quad \text{Gleichung (3.32)}$$

Das Dispersionsmodell kann prinzipiell bis auf eine Bodensteinzahl von Null extrapoliert werden, Levenspiel [15] empfiehlt bei $Bo < 1$ ein anderes Modell zu verwenden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Versuchsanlage

Die Versuche wurden mit der kontinuierlichen Laboranlage des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der TU Graz durchgeführt. Die kontinuierliche Laboranlage entstand im Rahmen der Diplomarbeit von DI Retschitzegger [6].

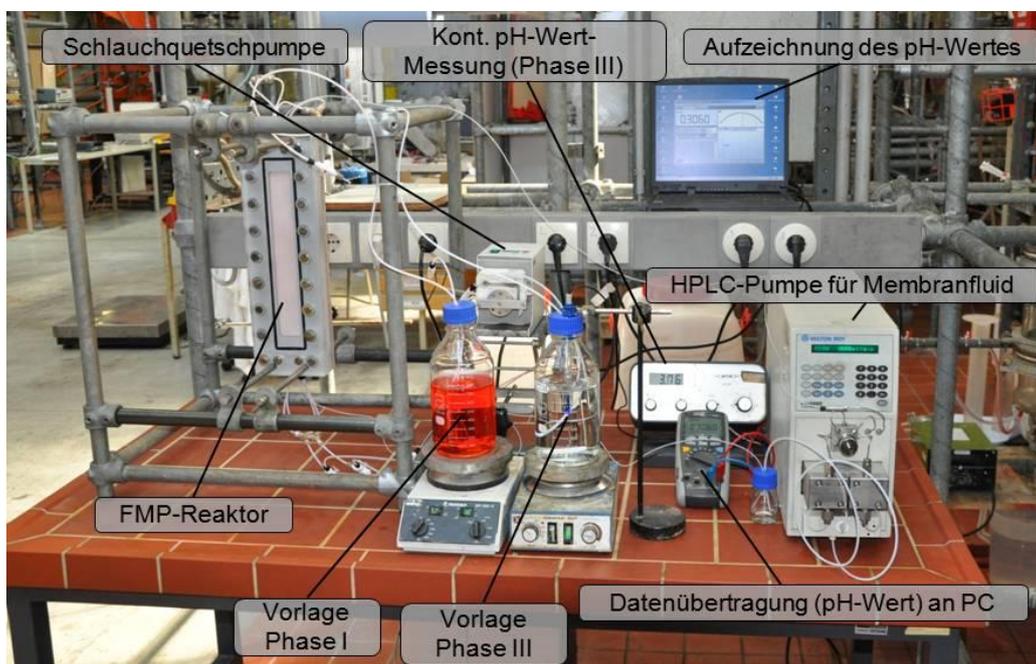


Abbildung 4-1: Kontinuierliche Laboranlage [6]

In Abbildung 4-1 ist die Versuchsanlage, wie sie für die Stoffaustauschversuche verwendet wurde, dargestellt.

Spezifikationen der Anlage:

Membranabmessungen:

Breite:	4 cm
Höhe:	30 cm
Membranfläche:	120 cm ²
Kammertiefe:	0,9 cm
Kammervolumen:	108 cm ³
A/V-Verhältnis:	1,11 cm ⁻¹

Mit der Auswahl des Stützkörpers für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen beschäftigte sich Noll [7] in seiner Diplomarbeit. Für die Versuchsanlage wurde eine hydrophobe PE-Membran mit einer Stärke von 2 mm verwendet. Der Hersteller, Firma Porex Corporation, gibt eine Porosität zwischen 35 % und 37 % und eine Porengrößenverteilung von 7 µm bis 12 µm an.

4.2 Verwendete Geräte

Pumpe

Schlauchquetschpumpe	Ismatec Reglo Digital ISM 834
Schlauchquetschpumpe	Watson Marlow 502S
HPLC-Pumpe	Milton Roy CM4000

Zubehör

Rühr- und Heizelement	Heidolph MR 3001 K
pH-Meter	WTW pH522
pH-Elektrode	Hamilton Liq-Glas

4.3 Verwendete Chemikalien

Bis(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHPA)

Strukturformel	$C_{16}H_{35}O_4P$
Struktur	siehe Abbildung 3-1
Aggregatzustand	flüssig
Molare Masse	322,42 g/mol
Dichte	970 kg/m ³ bei 20 °C
Siedepunkt	48 °C bei 16 hPa
Dampfdruck	< 0,1 hPa bei 20 °C
Löslichkeit in Wasser	< 0,1 g/l
Qualität	p.a.

Cochenillerot A

Summenformel	$C_{20}H_{11}N_2O_{10} Na_3 S_3$
Aggregatzustand	fest
Molare Masse	604,48 g/mol
Absorptionsmaximum in Wasser	507 nm

Shellsol T

Aggregatzustand	flüssig
Molare Masse	171 g/mol
Dichte	761 kg/m ³ bei 15 °C
Siedebereich	187 °C – 215 °C
Dampfdruck	110 Pa bei 20 °C
Oberflächenspannung	24 mN/m bei 20 °C
Qualität	technisch

Zinksulfat-Heptahydrat

Summenformel	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Molare Masse	287,54 g/mol
Dichte	1,97 kg/m ³
Schmelzpunkt	100 °C
Löslichkeit in Wasser	965 g/l bei 20°C
Qualität	p.a.

Schwefelsäure

Summenformel	H_2SO_4
Molare Masse	98,08 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
Qualität	p.a.

4.4 Analytik**4.4.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)**

Verwendetes Gerät: Perkin Elmer AAnalyst 400

In einer Hohlkathodenlampe, die aus dem zu bestimmenden Element besteht, wird Licht mit einem elementspezifischen Spektrum emittiert. Die Probe wird im Atomisator durch eine Energiequelle, z.B. einer Flamme, in freie Atome überführt und vom emittierten Licht durchstrahlt. Die angeregten Atome absorbieren Licht bestimmter Wellenlängen und schwächen die Intensität des eingestrahnten Lichtes ab.

Bevor der Strahl in einem Photomultiplier auftrifft und ausgewertet werden kann, werden störende Molekülbanden, Streulicht und weitere Emissionslinien der Lampe im

Monochromator eliminiert. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes, Gleichung (4.1), wird die Konzentration des zu bestimmenden Elementes berechnet.

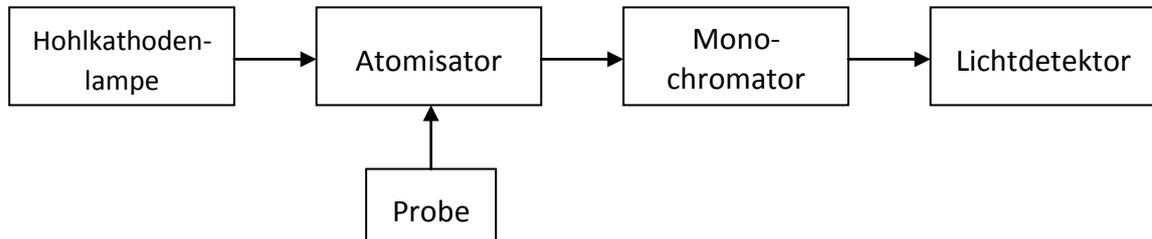


Abbildung 4-2: Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie

Bei dem verwendeten Flammen-AAS wird Acetylen/Luft für die Zerstäubung der Probe verwendet.

4.4.2 Photometrie

Verwendetes Gerät: Shimadzu UV-160 A

Im ultravioletten und sichtbaren Lichtbereich (UV/VIS) können die äußeren Elektronen freier Atome angeregt und durch die Energie des Lichtstrahles aus ihrem Molekülverband herausgelöst werden. Dabei wird Strahlung, entsprechend der benötigten Energie, absorbiert.

Bei der Photometrie wird ein monochromatisches Licht durch eine mit Probe gefüllte Küvette geschickt. Durch Reflexion, Streulicht, Absorption an der Probe und an der Küvette vermindert sich die Lichtintensität nach der Probe. Ein Vergleich mit einer nur mit Lösungsmittel gefüllten Referenzküvette liefert den Schwächungsanteil durch die Absorption.

Die Absorption kann durch die Extinktion E , Gleichung (4.1), charakterisiert werden.

$$E = \lg \frac{I_0}{I} \quad \text{Gleichung (4.1)}$$

I_0 entspricht der Anfangsintensität des Lichtes und I der Intensität des austretenden Lichtes.

Das Lambert-Beersche Gesetz, Gleichung (4.2), beschreibt die Abhängigkeit der Extinktion von der Probenkonzentration und der Schichtdicke der Küvette.

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c \qquad \text{Gleichung (4.2)}$$

Hierbei stellt ε den molaren dekadischen Extinktionskoeffizient, d die Schichtdicke der Küvette und c die Konzentration dar.

4.4.3 pH-Wert

pH-Meter: WTW pH522

pH-Elektrode: Hamilton Liq-Glas

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt mit Hilfe einer Einstabmesskette. Dabei kann an einer Glaselektrode, in Abhängigkeit der H^+ -Ionenkonzentration, eine Spannung gemessen werden.

4.5 Verweilzeitverteilung

In diesem Kapitel werden die Versuche zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung beschrieben und die Ergebnisse dokumentiert. Die mittlere Verweilzeit und die daraus berechnete Bodensteinzahl dienen zur Charakterisierung der Strömungsbedingung im Reaktor. Das Ziel ist, die Verweilzeitverteilung in Abhängigkeit vom Volumenstrom zu erhalten.

4.5.1 Versuchsparemeter und Durchführung

Zu Beginn wurden die Kammern der Feed- und Strippphase mit Wasser gefüllt. Die Membran wurde mit der HPLC-Pumpe mit einem SST/HDEHPA-Gemisch ($c_{\text{DEHPA}}=35$ gew%) imprägniert. Dazu wurde die Flüssigmembran mit einem Volumenstrom von 0,1 ml/min durchgepumpt.

Nach Umschaltung des 3-Wege-Ventils wurde die mit Farbstoff versetzte Feedphase mit einem definierten Volumenstrom in den Apparat gepumpt. Am Ausgang des Apparates wurden in konstanten Zeitabständen Proben genommen, welche anschließend im Photometer vermessen wurden.

Für die Messung der Verweilzeitverteilung wurde der Farbstoff Cochenillerot A als Tracer verwendet. Neben der Verweilzeitverteilung wurde die Einströmsituation in den Apparat beobachtet.

Die Versuchsparameter zur Bestimmung der mittleren Verweilzeitverteilung sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Versuchsparameter zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Bezeichnung	VZV_50	VZV_35	VZV_20	VZV_15	VZV_10	VZV_5	VZV_3
Volumenstrom [ml/min]	50	35	20	15	10	5	3
dyn. Viskosität [Pa·s]	$1,006 \cdot 10^{-6}$						
Reynoldszahl	338,8	237,2	135,5	101,6	67,8	33,9	20,3

Der maximal mögliche Volumenstrom ist durch den Membrandurchbruch begrenzt. Dies war bei einem Volumenstrom von 50 ml/min feststellbar. Bei einer weiteren Steigerung des Volumenstromes konnte kein zuverlässiger Betrieb mehr gewährleistet werden, da aufgrund des Membrandurchbruchs die Trennleistung der Anlage zum Erliegen kam. Ab einem Volumenstrom von 20 ml/min wurde organische Phase aus dem Stützkörper herausgelöst und mit einer der wässrigen Phasen ausgetragen. Wird die Anlage in diesem Zustand betrieben, so muss ein Phasentrenner nach der Anlage vorgesehen werden und die organische Phase muss in den Stützkörper zurückgepumpt werden. Der kleinste Volumenstrom ergab sich einerseits aus der gewünschten Vergleichbarkeit mit den von Retschitzegger [6] an der Technikumsanlage ermittelten Messdaten, andererseits strömte das Fluid bei kleineren Volumenströmen nur noch durch eine der Bohrungen in den Reaktorraum ein, was zu einer unerwünschten Verteilungssituation im Einströmungsbereich führte.

4.5.2 Auswertung

Die Auswertung erfolgte mit den in Kapitel 3.5 beschriebenen Gleichungen. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können wurde die relative Verweilzeit θ , Gleichung (4.3), eingeführt.

$$\theta = \frac{\bar{t}}{\tau} \qquad \text{Gleichung (4.3)}$$

Bei der Berechnung der Bodensteinzahl wurde, je nach Abweichung von der Pfropfenströmung, Gleichung (3.30) beziehungsweise Gleichung (3.32) verwendet.

4.5.3 Ergebnisse

Bei der optischen Betrachtung des Reaktors waren bei Volumenströmen > 5 ml/min sofort nach dem Einströmen Verwirbelungen sichtbar.

Die Konzentration des Tracers am Reaktorausgang wich bei den Versuchen mit einem Volumenstrom > 5 ml/min nach der vierfachen Raumzeit noch von der Eingangskonzentration ab. Dies kann durch Unebenheiten in der Membran, wodurch sich Toträume bilden, erklärt werden. Gebiete mit niedriger Farbintensität lösten sich nur langsam auf. Die Messungen der Verweilzeitverteilung wurden nach der vierfachen Raumzeit abgebrochen, da ab diesem Zeitpunkt die Eingangskonzentration des Tracers am Ausgang beinahe erreicht wurde und der Fehler bei der Berechnung der Bodensteinzahl gering bleibt.

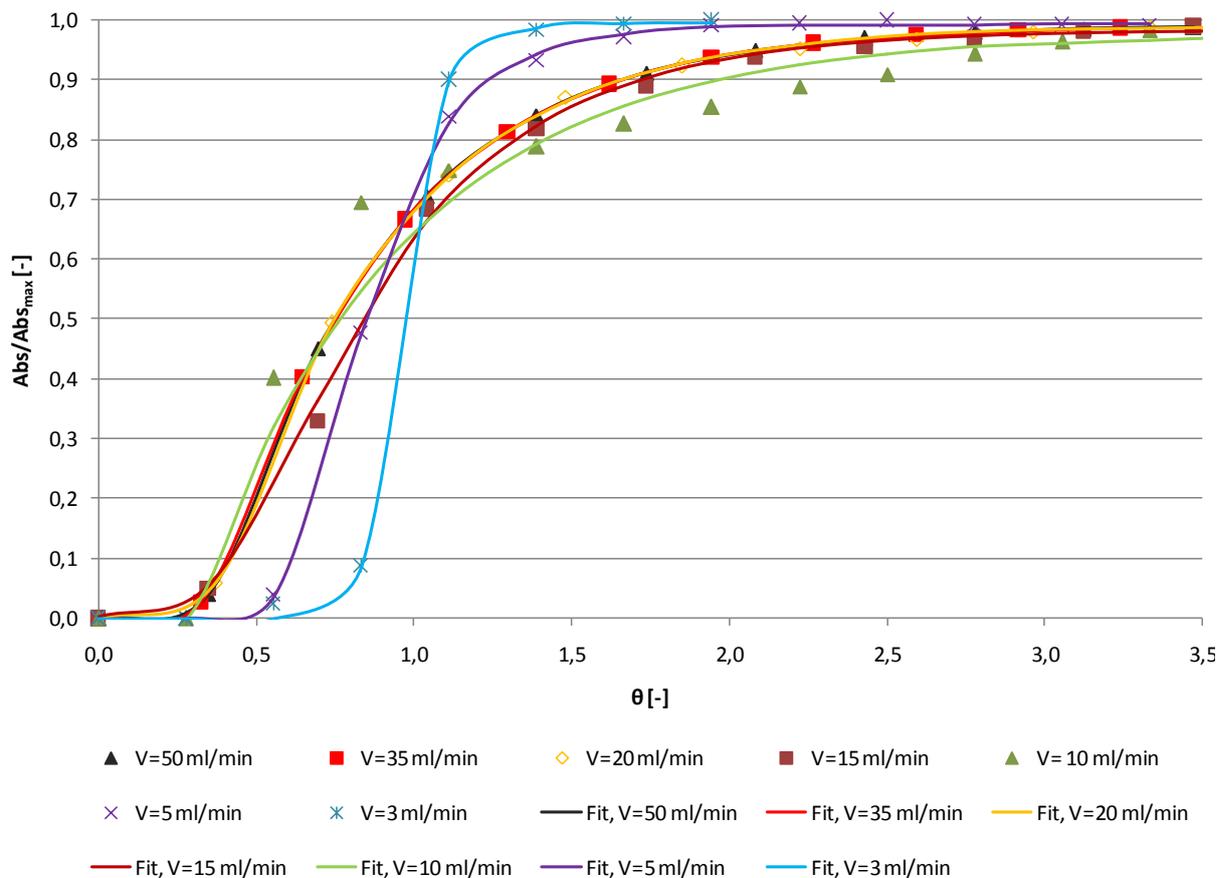


Abbildung 4-3: Konzentrationsverlauf des Tracers am Rektorausgang bei verschiedenen Volumenströmen
 $c_{\text{Farbstoff}}=30 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HDEHPA}}=35 \text{ gew\%}$, $T=20 \text{ °C}$, Umgebungsdruck

Die Messwerte in Abbildung 4-3 wurden mit einer sigmuiden Funktion (Funktion 8091) in TableCurve 2D gefittet. Aus der Kurvenschar ist ersichtlich, dass bei kleinen Volumenströmen die Strömung einer Pfropfenströmung gleicht. Ab einem Volumenstrom von 10 ml/min sind die Verweilzeitverhalten des Reaktors ähnlich und der eintretende Volumenstrom hat keinen wesentlichen Einfluss auf die berechnete Bodensteinzahl. Die größte Abweichung von der Pfropfenströmung ergibt sich im Bereich von 10 ml/min. Hier entstehen im Reaktionsraum Verwirbelungen, die zu einer axialen Rückvermischung führen.

Tabelle 2: Ergebnisse der Messungen der Verweilzeitverteilung

Volumenstrom [ml/min]	Raumzeit τ [min]	m. Verweilzeit \bar{t} [min]	Bodensteinzahl [-]	rel. Abweichung [%]
3	36,0	40,1	93,1	54,1
5	21,6	22,2	32,8	44,9
10	10,8	11,8	3,3	90,9
15	7,2	8,5	5,7	77,7
20	5,4	6,1	5,5	19,5
35	3,1	3,4	6,6	4,9
50	2,2	2,3	8,2	12,7

Tabelle 2 zeigt die berechneten Verweilzeiten und Bodensteinzahlen bei den untersuchten Volumenströmen.

Ab einem Volumenstrom von 10 ml/min unterscheiden sich die Bodensteinzahlen nicht signifikant voneinander. Betrachtet man die relative Abweichung der Messwerte, so sieht man, dass die Messwerte bei den Volumenströmen von 10 ml/min und 15 ml/min am meisten Streuung aufweisen. Dies konnte auch optisch mitverfolgt werden, da sich bei diesen Volumenströmen die Verwirbelungen immer unterschiedlich ausbildeten.

Bei den Volumenströmen von 35 ml/min und 50 ml/min konnte optisch beobachtet werden, dass mehr Turbulenzen im Reaktionsraum vorherrschten und das einströmende Fluid sofort im gesamten Reaktionsraum verwirbelt wurde. Es bildet sich dabei kein bevorzugter Strömungsraum aus wie dies bei den Volumenströmen von 10 ml/min und 15 ml/min der Fall war. Bei den geringeren Strömungsgeschwindigkeiten entstehen kleinräumige Verwirbelungen und das einströmende Fluid breitet sich über die gesamte Stützkörperbreite aus. Es zeigt sich, dass mit abnehmendem Volumenstrom die Rückvermischung abnimmt und die Pfropfenströmung annähernd erreicht wird. Laut Hagen [16] kann das Verhalten eines Reaktors mit einer Bodensteinzahl von $Bo > 7$ als Rohrreaktor angesehen werden.

Stellt man die Bodensteinzahl der kontinuierlichen Laboranlage bei einem Volumenstrom von 3 ml/min ($Bo=93,1$) der von Retschitzegger [6] bestimmten Bodensteinzahl in der Technikumsanlage ($Bo=113$) gegenüber, so erhält man, bei gleicher Reynoldszahl von $Re=20$ und ähnlicher Apparategeometrie, ein vergleichbares Strömungsprofil.

4.6 Strömungsoptimierung

Für eine gleichmäßigere Strömung über die gesamte Stützkörperbreite und Stützkörperlänge sollen verschiedene Einbauten getestet werden. Das Ziel dabei ist, eine größere Bo-Zahl, und daher eine Annäherung an einen idealen Rohrreaktor, zu erhalten.

Variante Verteilervlies:

Das Kammervolumen des Reaktors wird mit einem feinmaschigen Polyethylen-Vlies aufgefüllt. Innerhalb des Vlies soll sich die Strömung über den Querschnitt verteilen und durch das Vlies in Pfropfenströmung über die Apparatelänge bewegen. Als Vlies kommt eine Filtermatte PSB 290S der Firma Viledon (Abbildung 4-4) zum Einsatz, welche üblicherweise in der Abluftreinigung verwendet wird.

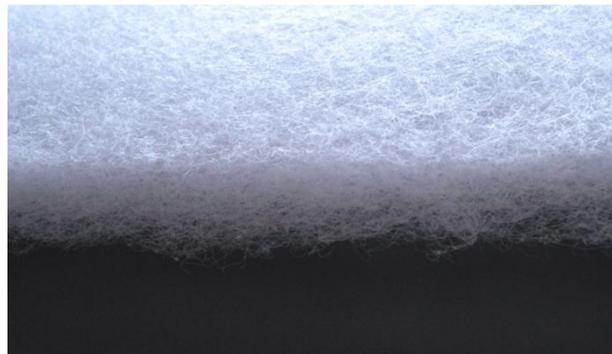


Abbildung 4-4: Filtervlies PSB 290S, Firma Viledon

Variante Schlitzeinlauf:

In dieser, in Abbildung 4-5 dargestellten, Variante wird die Strömung nach den Einlaufbohrungen durch einen horizontalen Schlitz geleitet. Der zwei Millimeter breite Schlitz wird direkt neben der Membran angebracht, sodass die Flüssigkeit direkt an der Membran vorbeiströmen muss.

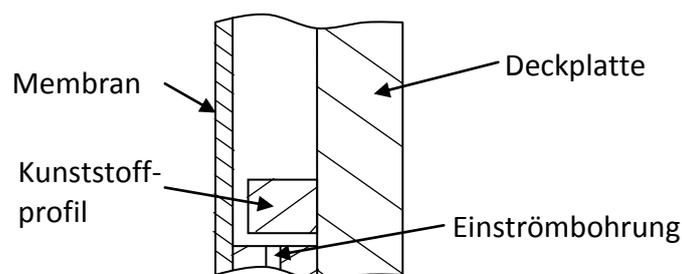


Abbildung 4-5: Skizze Schlitzeinlauf

Variante Überlaufwehr:

Die Strömung soll nach dem Einströmen den gesamten Raum zwischen Einströmbohrung und Kunststoffprofil ausfüllen und erst dann gleichmäßig über die Wehr fließen. Abbildung 4-6 zeigt den Aufbau dieser Variante.

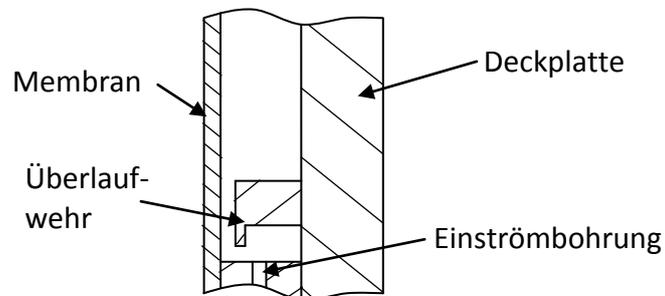


Abbildung 4-6: Skizze Überlaufwehr

Variante Stege:

Pausch [17] stellte an der Technikumsanlage des Instituts fest, dass sich die Membran im Betrieb so stark verformt, dass sie am Plexiglasgehäuse anstößt. Um diesen Effekt zu vermeiden, und auch um die Strömung einer Pfropfenströmung anzupassen, benutzte er fünf über die Apparatelänge verteilte Stege mit Bohrungen. Für die in dieser Arbeit verwendete Laboranlage wurden ähnliche Stege gefertigt und über die Membranlänge gleichmäßig verteilt.

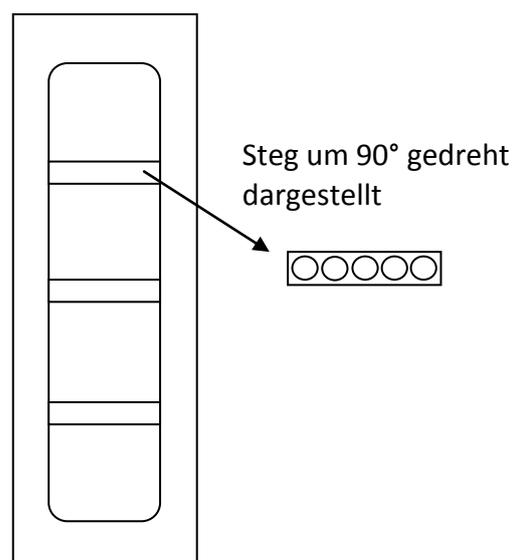


Abbildung 4-7: Skizze Stege

Variante Stahlwolle:

Analog zum Verteilervlies wird getestet, ob eine Annäherung an die Pfropfenströmung durch den Einsatz von Stahlwolle erreichbar ist. Der Vorteil der Stahlwolle gegenüber dem Vlies ist der geringere Druckverlust der Stahlwolle.

Variante Mikrokanäle:

Es wird versucht, ähnlich wie in der Mikroverfahrenstechnik, die Strömung in eine Vielzahl von kleinen Kanälen zu leiten. Innerhalb dieser Kanäle sollten keine Verwirbelungen stattfinden und eine Pfropfenströmung vorliegen. Es werden drei verschiedene Kanalabmessungen (2x2 mm, 1x1 mm, 0,5x0,5 mm) durch Einfräsen in Plexiglasplatten hergestellt. Aufgrund fertigungstechnischer Grenzen können keine Mikrokanäle erzeugt werden. Die Aufteilung der Strömung in die Kanäle wird durch das Einkleben eines Kunststoffquaders im Einströmungsbereich, analog zur Variante Schlitzeinlauf, umgesetzt. Um einen Sammelraum für das Fluid nach der Durchströmung der Kanäle zu erhalten, wird die Kunststoffplatte mit den Strömungskanälen um fünf Millimeter kürzer als die Kammerlänge gefertigt.

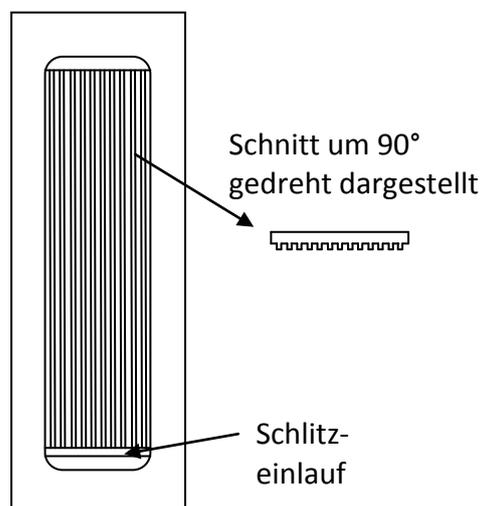


Abbildung 4-8: Skizze Mikrokanäle

4.6.1 Versuchsparemeter und Durchführung

Nach dem Einbau der Strömungsvergleichmäßiger erfolgte die Messung der Verweilzeitverteilung analog zu Kapitel 4.5. Der als Tracer initiierte Farbstoff half dabei die Einlaufsituation optisch zu bewerten. Wurde rein optisch eine ungleichmäßige Verteilung des Farbstoffes oder Verwirbelungen beobachtet, so wurde auf die Messung der Verweilzeitverteilung verzichtet.

Die Versuche wurden mit den Volumenströmen $V=3$ ml/min, $V=5$ ml/min und $V=10$ ml/min, durchgeführt.

4.6.2 Auswertung

Die Auswertung erfolgte analog zu Kapitel 4.5.2.

4.6.3 Ergebnisse

Bei der Variante des eingebauten Überlaufwehrs konnte bereits optisch beobachtet werden, dass keine Vergleichmäßigung der Strömung erreicht wurde. Deshalb wurde auf die Messung der Verweilzeitverteilung verzichtet. Auch die Variante der Stahlwolle konnte ausgeschlossen werden. Aufgrund der unregelmäßigen Struktur bildeten sich Bereiche, in der das Fluid bevorzugt strömte. Eine über die Membranbreite gleichmäßige Strömung wurde nicht erreicht. In Tabelle 3 sind die ermittelten Bodensteinzahlen und mittleren Verweilzeiten der untersuchten Einbauten dargestellt.

Tabelle 3: Mittlere Verweilzeiten und Bodensteinzahlen bei verschiedenen Modifikationen der Anlage

Variante	V=3 ml/min		V=5 ml/min		V=10 ml/min	
	t ⁻ [min]	Bo [-]	t ⁻ [min]	Bo [-]	t ⁻ [min]	Bo [-]
ohne Einbauten	40,1	93,1	22,2	32,8	11,8	3,3
Verteilervlies	43,1	84,9	28,6	60,6	13,9	38,8
Stege	37,0	15,3	21,7	5,0	-	-
Schlitzeinlauf	39,3	13,4	26,8	25,7	-	-
Strukturplatte	6,9	7,6	4,0	8,5	2,0	5,4

Bei einem Volumenstrom von 3 ml/min bewirkte keine der Einbauten eine Verbesserung des Strömungsverhaltens. Bei den beiden größeren Volumenströmen zeigte das Verteilervlies eine erhebliche Steigerung der Bodensteinzahl. Die anderen Varianten führten, auf Grund zusätzlich eingebrachter Verwirbelungen, zu keiner Strömungsvergleichmäßigung.

Die kurze Verweilzeit bei der Variante der Strukturplatte mit den Kanalabmessungen von 2x2 mm ist auf eine Reduzierung des Kammervolumens zurückzuführen. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, müsste der Volumenstrom so reduziert werden, dass man eine ähnliche Verweilzeit wie bei den anderen Varianten erhält. Mit der zur Verfügung stehenden Schlauchquetschpumpe war dies jedoch nicht realisierbar.

Verteilervlies

In Abbildung 4-9 ist das Verweilzeitverhalten mit Verteilervlies bei verschiedenen Volumenströmen dargestellt.

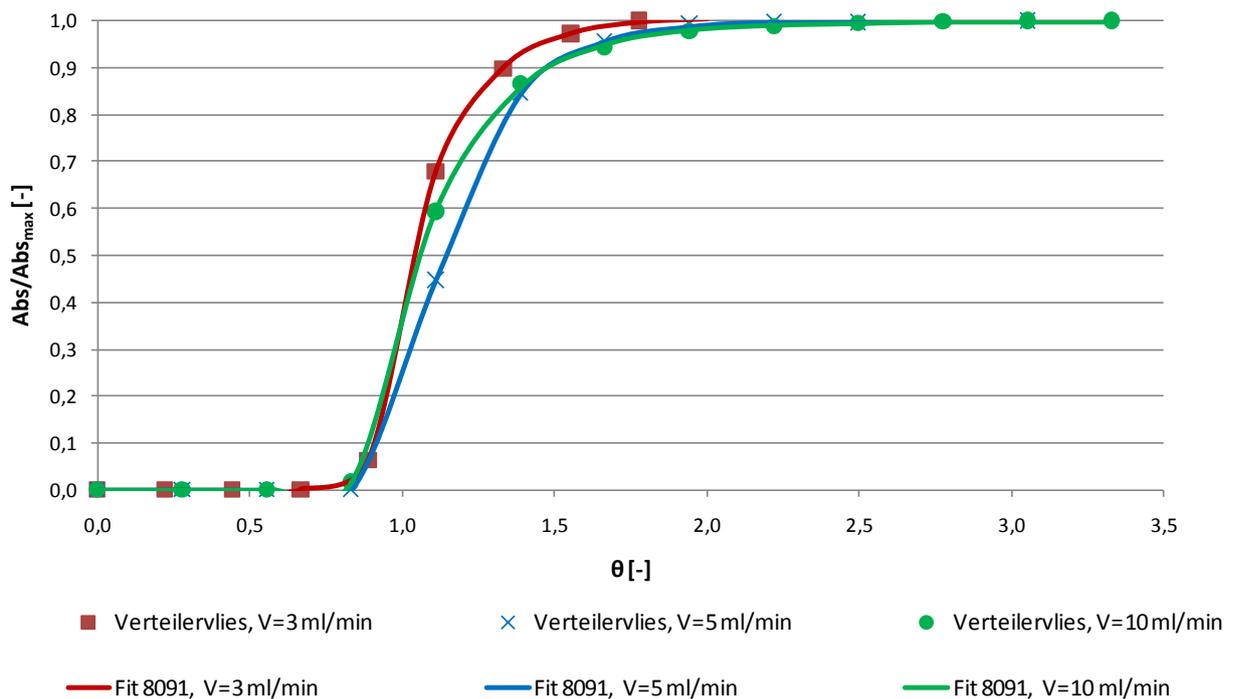


Abbildung 4-9: Vergleich des Verweilzeitverhaltens mit Verteilervlies

$c_{\text{Farbstoff}}=30 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HDEHPA}}=35 \text{ gew\%}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, Umgebungsdruck

Die mittlere Verweilzeit ist bei den untersuchten Volumenströmen mit dem eingebauten Verteilervlies größer als die mittlere Verweilzeit ohne zusätzliche Einbauten, siehe Tabelle 3. Dies kann durch die bessere Verteilung der Flüssigkeit und somit über einen weiter zurückgelegten Weg jedes Moleküls erklärt werden. Die Bodensteinzahl bleibt bei einem Volumenstrom von $V=3 \text{ ml/min}$ durch das Vlies nahezu unbeeinflusst.

Vergleicht man die Kurven mit jenen der Verweilzeitverteilung ohne Einbauten, Abbildung 4-3, so erkennt man, dass durch das Verteilervlies die Strömungsverteilung weitgehend vom Volumenstrom unabhängig ist. Weiters ist bei den beiden größeren Volumenströmen eine Annäherung an die Pfropfenströmung zu erkennen, was durch die berechnete Bodensteinzahl bestätigt wird. Auf weitere Untersuchungen bei größeren Volumenströmen wurde verzichtet, da die Versuche ohne Einbauten zeigten, dass das Strömungsverhalten mit zunehmenden Volumenströmen von der gewünschten Pfropfenströmung abweicht.

Der Druckverlust des Apparates wird durch den Einbau des Vlies nicht messbar erhöht.

Das Vlies nur im Bereich der Einströmungsbohrungen anzubringen brachte nicht die gewünschte Annäherung an die Pfropfenströmung. Sobald das Fluid aus dem Vlies ausgetreten war, bildeten sich Verwirbelungen und die berechneten Bodensteinzahlen waren, gegenüber dem Apparat ohne Einbauten, nicht erhöht.

Mikrokanäle

Durch die Wölbung der Membran trat anfangs das Fluid aus den Kanälen aus und breitete sich über die gesamte Breite des Stützkörpers aus. Dies konnte durch Anbringen einer zusätzlichen Dichtung und durch festeres Anziehen der Schrauben der Anlage beseitigt werden.

Der Schlitzeinlauf teilte das mit Farbstoff gefärbte Fluid gleichmäßig auf die einzelnen Kanäle auf. Bei den Kanälen mit einem Querschnitt von 2x2 mm bildeten sich an den Wänden der Kanäle Gebiete aus, an denen das Fluid bevorzugt strömte, weshalb sich das Fluid nicht als Pfropfen durch den Apparat bewegte. Die bestimmten Bodensteinzahlen bei dieser Variante zeigten keine Verbesserungen verglichen mit dem Reaktor ohne Einbauten.

Bei den Varianten, bei denen die Kanäle eine Querschnittsfläche von 1x1 mm und 0,5x0,5 mm aufwiesen, konnten keine aussagekräftigen Messwerte gewonnen werden da ein Austrag von Membranphase beobachtet wurde. Aufgrund der kleinen Kanalabmessungen war der Strömungswiderstand zu groß, sodass das Fluid über den Stützkörper und in weiterer Folge über den Auslassanschluss der Membranphase den Apparat verließ. Der Strömungswiderstand kann verringert werden, indem man zwischen den Kanälen und dem Stützkörper einen Abstand lässt. Durch die Wölbung des Stützkörpers, welcher die Strukturplatte teilweise berührt, entstehen zusätzliche Verwirbelungen und der erwünschte Effekt der Kanäle geht verloren.

Levenspiel [15] gibt für das Dispersionsmodell eine grafische und eine analytische Lösung für den Umsatz in Abhängigkeit von der Bodensteinzahl für Reaktionen erster Ordnung an. Abbildung 4-10 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes von der Bodensteinzahl bei Reaktionen erster Ordnung in nicht idealen Rohrreaktoren.

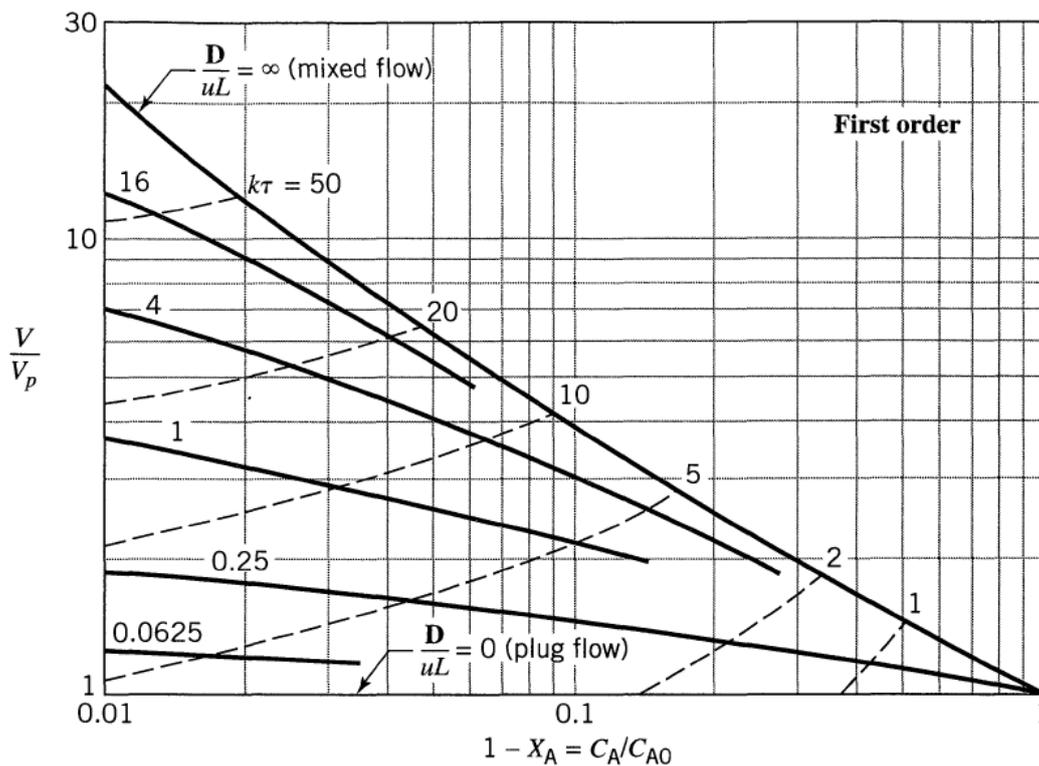


Abbildung 4-10: Umsatz bei nicht idealen Rohrreaktoren mit vernachlässigbarer Volumsänderung bei Reaktionen erster Ordnung [15]

Betrachtet man in Abbildung 4-10 den durch die bestimmten Bodensteinzahlen und berechneten Faktor $k\tau$ relevanten Bereich ($k\tau=0,03 - 0,41$), so erkennt man, dass die durch die Einbauten variierenden Bodensteinzahlen nur eine geringe Änderung beim erreichbaren Umsatz hervorrufen. Eine wesentliche Änderung des Umsatzes ergibt sich, wenn die Faktoren $k\tau$ und $D_{ax}/u \cdot L$ größer werden.

Die analytische Lösung für Reaktionen erster Ordnung bei jeglicher Art von Eingangs- und Ausgangszustand in den Reaktor ist in Gleichung (4.4) angegeben.

$$\frac{c_A}{c_{A0}} = 1 - X_A = \frac{4 \cdot a \cdot \exp\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{u \cdot L}{D_{ax}}\right)}{(1+a)^2 \cdot \exp\left(\frac{a}{2} \cdot \frac{u \cdot L}{D_{ax}}\right) - (1-a)^2 \cdot \exp\left(-\frac{a}{2} \cdot \frac{u \cdot L}{D_{ax}}\right)} \quad \text{Gleichung (4.4)}$$

Wobei der Koeffizient a in Gleichung (4.5) definiert ist.

$$a = \sqrt{1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot \left(\frac{D_{ax}}{u \cdot L}\right)} \quad \text{Gleichung (4.5)}$$

Der in den beiden Gleichungen vorkommende Ausdruck $D_{ax}/u \cdot L$ wird als Dispersionsgruppe bezeichnet und ist der Kehrwert der Bodensteinzahl.

Tabelle 4 zeigt eine Gegenüberstellung der Umsätze in einem idealen Rohrreaktor mit und ohne eingebautem Vlies bei einem Volumenstrom von 5 ml/min. Dabei wurde die bei den Stoffaustauschversuchen mit einem Volumenstrom von 5 ml/min und 15 ml/min bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit von $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ zur Berechnung verwendet.

Tabelle 4: Gegenüberstellung des Umsatzes in einem idealen Rohrreaktor und des Umsatzes mit Dispersionsmodell bei einem Volumenstrom von 5 ml/min

	τ [min]	t^- [min]	Bo [-]	$X_{\text{idealer RR}}$ [%]	$X_{\text{Dis.Modell}}$ [%]	X_{real} [%]
Ohne Einbauten	21,6	22,2	32,8	22,5	21,9	23,0
Mit Vlies	21,6	28,6	60,6	28,0	22,7	23,4

Betrachtet man den mit den Gleichungen des Dispersionsmodells berechneten Umsatz, so sieht man, dass trotz höherer Bodensteinzahl und längerer Verweilzeit, welche jedoch nicht in die Berechnung einfließt, bei der Variante mit Vlies kein wesentlich höherer Umsatz erzielt wird. Der Einfluss der Bodensteinzahl auf den Umsatz bei Reaktionen erster Ordnung mit dieser Reaktionsgeschwindigkeit und diesen Verweilzeiten ist gering.

Lediglich die Variante mit dem Vlies brachte eine verbesserte Annäherung an die Pfropfenströmung. Wie aus der Umsatzberechnung des Dispersionsmodells ersichtlich, wird der Stoffaustausch dadurch aber nicht erhöht. Durch das Numbering up, welches für den Einsatz der FMP in der Industrie unumgänglich ist, können die zusätzlichen Einbauten möglicherweise einen unzulässigen Druckverlust hervorrufen.

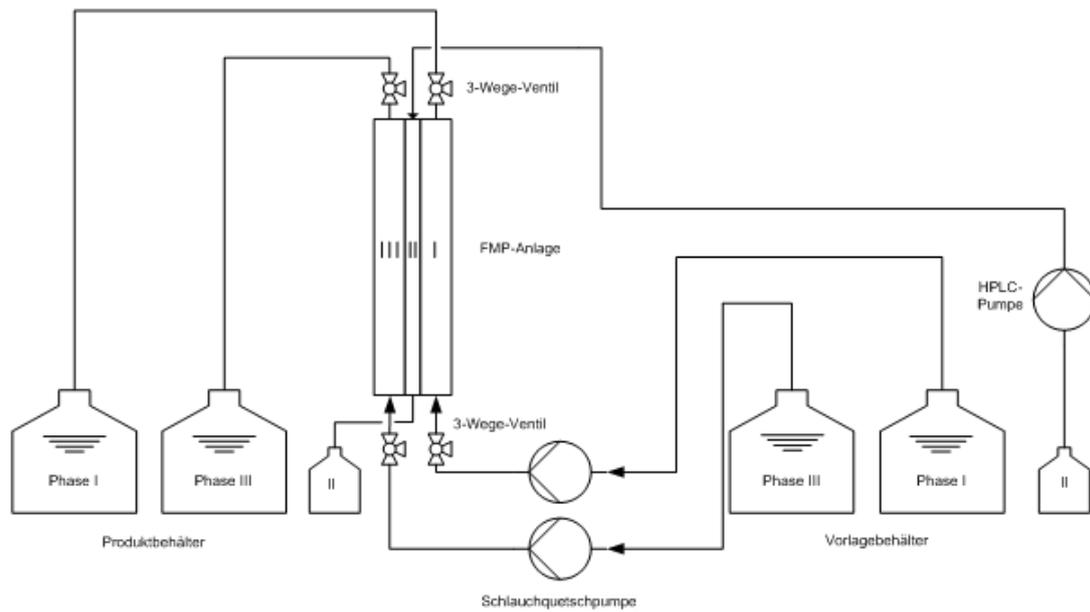
4.7 Stoffaustausch

Das Ziel der stationären Stoffaustauschversuche an der kontinuierlichen Laboranlage ist, den Stoffaustausch mit jenem der Technikumsanlage, der von Retschitzegger [6] gemessen wurde, vergleichen zu können. Dazu muss der effektive Diffusionskoeffizient der Anlage bestimmt werden.

4.7.1 Versuchsparameter und Durchführung

Vor den Versuchen wurde die Anlage mit H_2SO_4 gespült um das von vorhergehenden Versuchen in der Anlage befindliche Zink zu entfernen. Im Anschluss daran wurde der Reaktor entleert und mit Wasser gespült um die Reste der Schwefelsäure zu beseitigen. Das Vorlagevolumen wurde in Schottflaschen eingefüllt und der anfängliche pH-Wert der Phase III gemessen. Um die Zinkkonzentration im stationären Betrieb zu bestimmen, wurde das Doppelte des Reaktorvolumens verworfen und anschließend mit den Messungen begonnen. Die Imprägnierung des Stützkörpers mit Flüssigmembran erfolgte vor dem Versuch mit einer HPLC-Pumpe mit einem Volumenstrom von 0,1 ml/min. Als Flüssigmembran wurde HDEHPA gelöst in SST verwendet. Der Versuchsaufbau der Anlage ist in Abbildung 4-11 schematisch dargestellt.

Bei den Versuchen zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten, in denen ein mehrstufiger Apparat simuliert wurde, wurde das austretende Fluid aufgefangen, gut durchgemischt, eine Probe gezogen und anschließend erneut in den Apparat geleitet.


Abbildung 4-11: Versuchsaufbau Stoffaustauschversuche

Die Versuchsparameter, siehe Tabelle 5, wurden so gewählt, dass der Stoffaustausch in der kontinuierlichen Laboranlage mit und ohne eingebautem Verteilervlies bei verschiedenen Volumenströmen verglichen werden kann.

Tabelle 5: Versuchsparameter Stoffaustauschversuche

	FMP_5	FMPVlies_5	FMP_10	FMPVlies_10	FMP_15
Einbauten	keine	Vlies	keine	Vlies	keine
Volumenstrom Phase I und III	5 ml/min	5 ml/min	10 ml/min	10 ml/min	15 ml/min
Mittlere Verweilzeit	22,2 min	28,6 min	11,8 min	13,9 min	8,5 min
Phase III: $C_{0,Zn,III}$	0,4 g/l	0,4 g/l	0,4 g/l	0,4 g/l	0,4 g/l
Phase I: $C_{0,H_2SO_4,I}$	98,08 g/l	98,08 g/l	98,08 g/l	98,08 g/l	98,08 g/l
$W_{HDEHPA,II}$	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Vorlagevolumen V_0	1 l	1 l	2 l	2 l	1 l
$pH_{0,III}$	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8

4.7.2 Auswertung

Um den effektiven Diffusionskoeffizienten aus den Versuchen bestimmen zu können, wird der Zinkabbau mathematisch beschrieben.

Der allgemeine Ansatz für den zeitlichen Verlauf einer Reaktion erster Ordnung kann mit Gleichung (4.6) beschrieben werden.

$$\frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A \quad \text{Gleichung (4.6)}$$

Führt man den Umsatz der Komponente A ein, Gleichung (4.7), und setzt diesen in Gleichung (4.6) ein, so erhält man Gleichung (4.8):

$$X_A = \frac{c_{A,0} - c_A}{c_{A,0}} \quad \text{Gleichung (4.7)}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k \cdot (1 - X_A) \quad \text{Gleichung (4.8)}$$

Die Integration ergibt

$$\ln(1 - X_A) = k \cdot t \quad \text{Gleichung (4.9)}$$

Gleichung (4.9) gibt den logarithmischen Zusammenhang zwischen Umsatz und Zeit wieder. Das Ziel, den effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, wird durch Gleichsetzen der Stoffstromdichte in der Membranphase, Gleichung (4.10), und in der wässrigen Phase, Gleichung (4.11), erreicht.

$$J = -D \cdot \varepsilon \cdot \frac{\Delta c_{A,org}}{\Delta x} \quad \text{Gleichung (4.10)}$$

$$J = \frac{V}{A} \cdot \frac{dc_{A,III}}{dt} \quad \text{Gleichung (4.11)}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen (4.10) und (4.11) lässt sich die Stoffstromdichte eliminieren und man gelangt durch umformen auf:

$$\frac{dc_{A,III}}{\Delta c_{A,org}} = -\frac{D \cdot A \cdot \varepsilon \cdot dt}{V \cdot \Delta x} \quad \text{Gleichung (4.12)}$$

Dabei stellen Δx aus Gleichung (4.12) die Membrandicke d_M und ε die Membranporosität dar.

Die Konzentrationsdifferenz über die Membran kann mit Gleichung (4.13) beschrieben werden.

$$\Delta c_{A,org} = K_{III/II} \cdot c_{A,III} - K_{I/II} \cdot c_{A,I} \quad \text{Gleichung (4.13)}$$

Durch den niedrigen pH-Wert in Phase I liegt das Gleichgewicht auf Seite der wässrigen Phase. Da an den Grenzflächen Phasengleichgewicht vorausgesetzt wird, kann die Konzentration der Komponente A an der Phasengrenze II/I vernachlässigt werden.

Aus Gleichung (4.12) wird somit:

$$\frac{dc_{A,III}}{K_{III/II} \cdot c_{A,III}} = -\frac{D \cdot A \cdot \varepsilon \cdot dt}{V \cdot d_M} \quad \text{Gleichung (4.14)}$$

Führt man den Umsatz von Gleichung (4.7) ein und integriert Gleichung (4.14) so ergibt sich:

$$\ln(1 - X_A) = \frac{-K_{III/II} \cdot D \cdot A \cdot \varepsilon \cdot t}{V \cdot d_M} \quad \text{Gleichung (4.15)}$$

Da der pH-Wert der Phase III nicht konstant ist, verändert sich der Verteilungskoeffizient $K_{III/II}$ und mit ihm der Diffusionskoeffizient weshalb man diese beiden Größen durch den effektiven Diffusionskoeffizient D_{eff} ersetzt. Dies führt zu Gleichung (4.16):

$$\ln(1 - X_A) = \frac{-D_{eff} \cdot A \cdot \varepsilon \cdot t}{V \cdot d_M} \quad \text{Gleichung (4.16)}$$

Der effektive Diffusionskoeffizient kann durch Auftragen des Termes $-\ln(1-X_A) \cdot \frac{V \cdot d_M}{A \cdot \varepsilon}$ über die Zeit t aus der Steigung, der durch eine Gerade angenäherten Punkte, bestimmt werden.

4.7.3 Ergebnisse

4.7.3.1 Effektiver Diffusionskoeffizient

Zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten der kontinuierlichen Laboranlage im stationären Betrieb wurde diese mit einem Volumenstrom von 10 ml/min und einer Stufenanzahl von 7 betrieben. Die Bestimmung der Steigung, welche zum effektiven Diffusionskoeffizienten führt, ist in Abbildung 4-12 dargestellt.

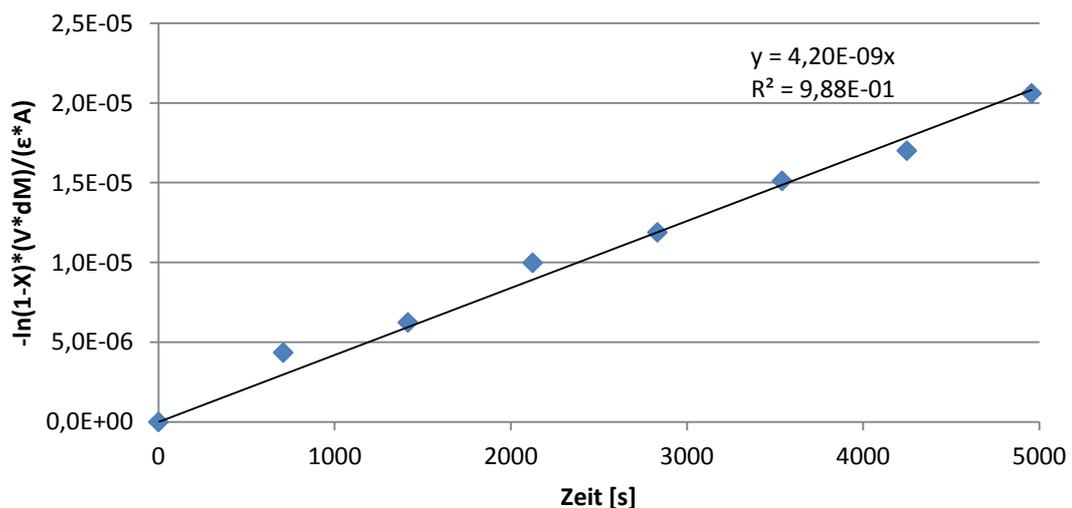


Abbildung 4-12: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Da die Punkte gut durch eine Gerade angenähert werden können, wird bestätigt, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Durch die Steigung der Geraden ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient von $D_{\text{eff}} = 4,20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.7.3.2 Vergleich des Stoffaustausches mit und ohne Vlies

Abbildung 4-13 zeigt die Gegenüberstellung der Zinkabnahme in der kontinuierlichen Laboranlage mit und ohne eingebautem Verteilervlies.

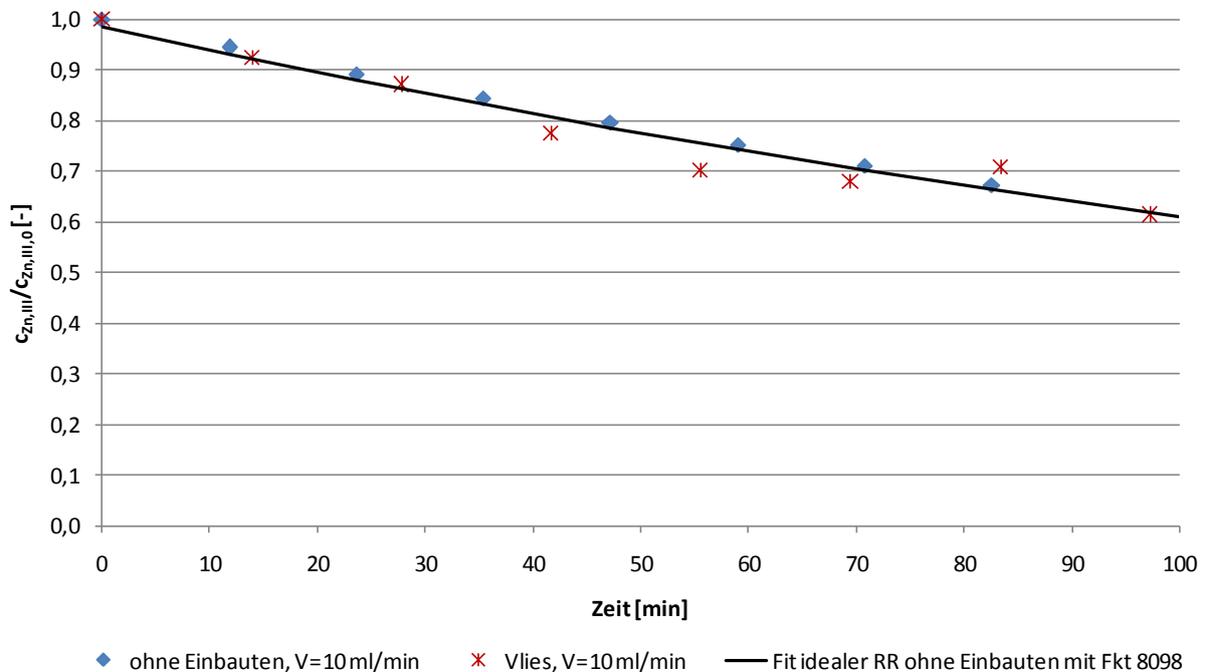


Abbildung 4-13: Konzentrationsverlauf über die Zeit, Vergleich von Messwerten und berechneten Werten des idealen Rohrreaktors, Volumenstrom 10 ml/min, kontinuierliche Laboranlage, stationärer Betrieb

Die Messwerte zeigen eine kontinuierliche Abnahme der Zinkkonzentration mit der Verweilzeit im Reaktor. Die Beschreibung des Umsatzes, beziehungsweise der Zinkabnahme, kann über den effektiven Diffusionskoeffizienten oder über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erfolgen. Dazu wurden die Messwerte der Anlage ohne Einbauten in TableCurve 2D mit dem Fit 8098, der eine Reaktion erster Ordnung beschreibt, angenähert. Der Parameter b dieser Fitfunktion entspricht dabei der Reaktionsgeschwindigkeit, welche in diesem Fall $k=0,0048 \text{ min}^{-1}$ ist.

Wie aus Abbildung 4-13 ersichtlich ist, können die Messwerte des Versuchs mit Vlies ebenfalls durch den Fit gut angenähert werden. Dies bedeutet, dass der effektive Diffusionskoeffizient bzw. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch das Vlies nicht

verändert wird. Das Vlies bewirkt eine längere Verweilzeit im Reaktor weshalb die absolut abgetrennte Zinkmenge größer ist, der Stoffaustausch wird durch das Vlies nicht beeinflusst. Dies bestätigt die Ergebnisse des Dispersionsmodells, welche aussagen, dass der Umsatz durch den Einbau des Vlies nicht erhöht wird.

4.7.3.3 Vergleich des Stoffaustausches mit verschiedenen Volumenströmen

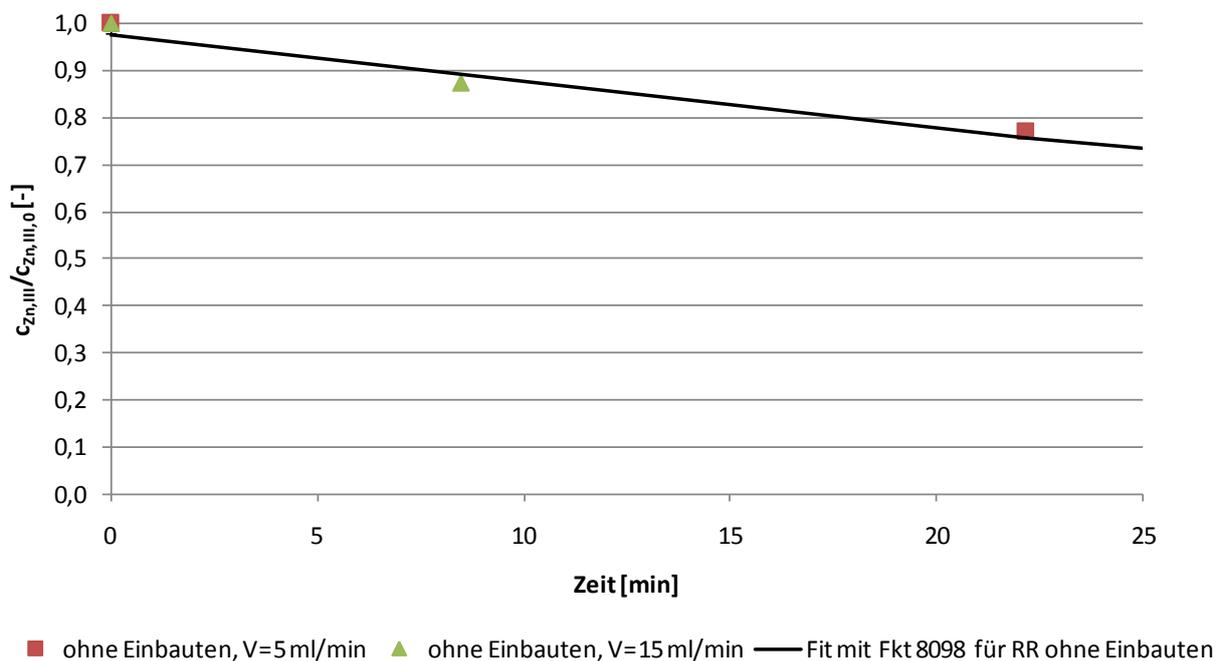


Abbildung 4-14: Konzentrationsverlauf über die Zeit, Vergleich von Messwerten und berechneten Werten des Rohrreaktors, Volumenstrom 5 ml/min und 15 ml/min, kontinuierliche Laboranlage, stationärer Betrieb

Abbildung 4-14 zeigt den Stoffaustausch im stationären Betrieb bei einem Volumenstrom von 5 ml/min und einem Volumenstrom von 15 ml/min im Vergleich zum Stoffaustausch des idealen Rohrreaktors. Berechnet man die Zinkabtrennung im idealen Rohrreaktor mit der für die Volumenströme 5 ml/min und 15 ml/min bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, so sieht man, dass die Messwerte mit der in TableCurve 2D erstellten Fitfunktion (Funktion 8098) gut beschrieben werden können. Würde man den effektiven Diffusionskoeffizienten aus dem Versuch mit einem Volumenstrom von 5 ml/min bestimmen, so erhält man einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $9,83 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei

einem Volumenstrom von 15 ml/min kommt man auf einen effektiven Diffusionskoeffizienten von $2,57 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.7.3.4 Vergleich von kontinuierlicher Laboranlage und Technikumsanlage

Der effektive Diffusionskoeffizient der kontinuierlicher Laboranlage ($D_{\text{eff}}=4,20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) ist vergleichbar mit jenem der Technikumsanlage ($D_{\text{eff}}=4,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$). Mit Hilfe von Gleichung (4.17) kann der Umsatz in Abhängigkeit von anlagenspezifischen Größen wie V , d_M , ε und A für jede beliebige Baugröße vorausberechnet werden.

$$X = 1 - \exp\left(D_{\text{eff}} \cdot \frac{A \cdot \varepsilon}{d_M \cdot V} \cdot t\right) \quad \text{Gleichung (4.17)}$$

Berechnet man den Umsatz eines Reaktors mit den Abmessungen der Technikumsanlage, einer Verweilzeit von $t=200 \text{ min}$ und mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten der kontinuierlichen Laboranlage, so erhält man einen Wert von 0,295. Ermittelt man den Umsatz mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten der Technikumsanlage, so erhält man einen Umsatz von 0,290.

Dies zeigt, dass die beiden Anlagen gut miteinander verglichen werden können und eine Vorausberechnung auf eine andere Apparategröße möglich ist.

4.8 Numbering up

Es soll die Abtrennleistung der Anlage bei einer Vergrößerung der Austauschfläche untersucht werden. In einem ersten Schritt wird die Stoffaustauschfläche verdoppelt, in weiterer Folge verdreifacht. Anschließend erfolgt ein Numbering up der Anlage.

Der Begriff Numbering up stammt aus der Mikroverfahrenstechnik. Durch mehrfache parallele Anordnung von mikrostrukturierten Prozesseinheiten sollen hohe Durchflussraten erzeugt werden. Numbering up kann laut Schenk et al [18] auf zwei Methoden erfolgen:

-Externes Numbering up: Dabei ordnet man eine Vielzahl von meist standardisierten Bauteilen parallel an und speist sie über außenliegende Kanäle an. Die gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung zwischen den einzelnen Elementen stellt dabei ein Problem dar.

-Internes Numbering up: Diese Methode wird auch Equaling up genannt, da bei dieser Methode die Funktionselemente anstatt des gesamten Apparates vervielfältigt werden. Ein Flüssigkeitsverteilungssystem kommt dabei innerhalb des Apparates zum Einsatz. Internes Numbering up ist Stand der Technik bei der Prozessintensivierung von chemischen Verfahren.

4.8.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Durch die modulare Bauweise der Laboranlage läßt sich die Stoffaustauschfläche durch Anbringen von weiteren Modulen vergrößern. Die Module können nacheinander, quasi in Serie, durchströmt werden, was vergleichbar mit internem Numbering up ist. Eine weitere Möglichkeit ist, den Einsatzstrom außerhalb des Apparates auf zwei parallel angeordnete Anlagen aufzutrennen. Dies entspricht dem externen Numbering up, siehe Abbildung 4-15.

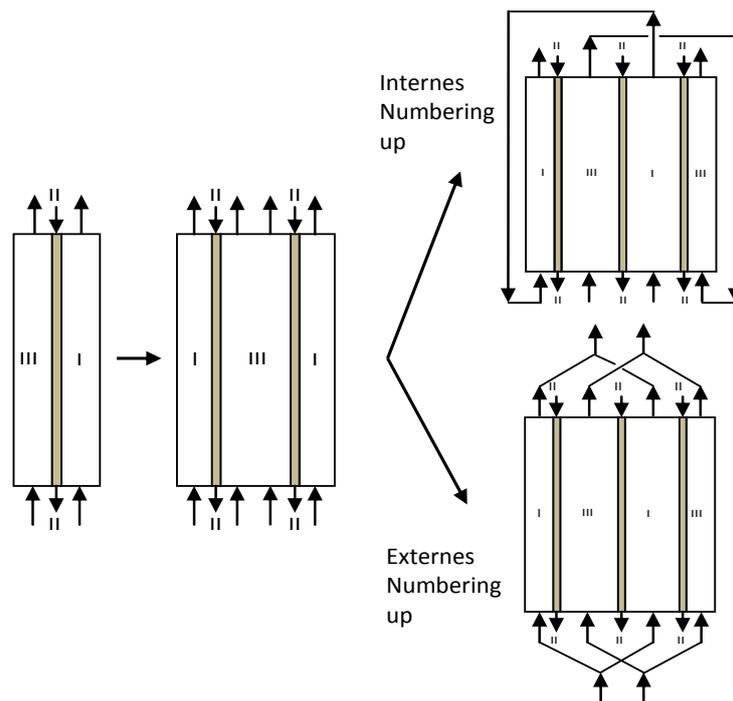


Abbildung 4-15: Nummering up der kontinuierlichen Laboranlage; Links: einfache Stoffaustauschfläche; Mitte: doppelte Stoffaustauschfläche; Rechts: dreifache Stoffaustauschfläche

Bei den gefertigten Modulen ist die Membran zwischen zwei Kunststoffplatten eingeklebt. Ausfräsungen in den Platten ergeben das Kammervolumen. Fügt man mehrere Module zusammen, verdoppelt sich bei den mittleren Modulen das Kammervolumen. Um vergleichbare Ergebnisse zu den Versuchen mit einfacher Stoffaustauschfläche zu erhalten, muss durch entsprechende Anspeisung des verdoppelten Kammervolumens gewährleistet werden, dass die Verweilzeit dieselbe ist.

Die Anströmung beim internen Nummering up bei einer Verdreifachung der Stoffaustauschfläche erfolgt in der mittleren Kammer, da die theoretische Verweilzeit hierbei verdoppelt ist und das gesamte treibende Konzentrationsgefälle zum Stoffaustausch zur Verfügung steht.

Der Stoffaustausch in der modifizierten Laboranlage wurde in den beiden Bauweisen mit einem Volumenstrom von 10 ml/min bestimmt. Die Ergebnisse können so direkt mit den Werten der Stoffaustauschversuche mit einfacher Stoffaustauschfläche verglichen werden.

4.8.2 Auswertung

Die Auswertung der Stoffaustauschversuche beim Numbering up erfolgte analog der Auswertung von Kapitel 4.7.2.

4.8.3 Ergebnisse

Durch die Vervielfachung der Austauschfläche wurde der Betrieb der Anlage instabil. Der hervorgerufene Druckunterschied war von Kammer zu Kammer verschieden, was zu Membraninstabilitäten führte. Beim Betrieb der Anlage wurde nach wenigen Minuten ein Membrandurchbruch festgestellt. Wie Pausch [17] in seiner Arbeit feststellte, kann durch das Verringern des Dichteunterschiedes der beiden wässrigen Phasen ein Membrandurchbruch in bestimmten Fällen verhindert werden. Durch das Ersetzen der einmolaren Schwefelsäure durch eine 0,1-molare Schwefelsäure in Phase I konnte der Membrandurchbruch vermieden werden ohne den Stoffaustausch zu beeinflussen.

Bei einem Volumenstrom von 10 ml/min wurde bei einer Stoffaustauschfläche von 0,012 m² ein Umsatz von 8,3 % ermittelt. Bei gleichbleibender Verweilzeit und Verdoppelung der Austauschfläche auf 0,024 m² wird eine Verbesserung des Stoffaustausches erwartet. Die Versuche zeigten einen Umsatz an Zink von 17,2 %, was einer Steigerung von 107 % entspricht.

Das Numbering up der Anlage mit einer dreifachen Stoffaustauschfläche führte nicht zu einem erhöhten Stoffaustausch. Die Membraninstabilitäten konnten auch durch eine Variation der Molarität der Strippphase nicht in den Griff bekommen werden. Durch den auftretenden Membrandurchbruch wurden keine verwertbaren Messwerte erhalten.

Es konnte gezeigt werden, dass der Stoffaustausch durch das Numbering up der Anlage verbessert wird. Die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen ist im Bereich der Forschung nützlich, im industriellen Einsatz stellen jedoch die auftretenden Membraninstabilitäten, vor allem beim Numbering up, ein Problem dar. Um das Verhältnis

von Oberfläche zu Volumen zu erhöhen, kann eine spiralgewickelte SLM oder Hohlfaser-SLM verwendet werden [19].

4.8.3.1 Vergleich der Versuchsanlage mit der diskontinuierlichen Laboranlage

Bodner [20] untersuchte die Auswirkung des Numbering up in der diskontinuierlichen Laboranlage. Ohne Nachpumpen der Membranphase steigerte sich die Zinkabtrennung bei Verdoppelung der Stoffaustauschfläche um 8 %. Verglichen mit der Zinkabtrennung bei der kontinuierlichen Laboranlage ist die Veränderung durch den Einsatz der zweiten Membran bei den Laborversuchen gering. Bewirkt wird dies dadurch, dass im diskontinuierlichen Betrieb die Zinkionen hauptsächlich durch Diffusion zur Flüssigmembran transportiert werden. Durch die lange Verweilzeit in der Vorratskammer kann ein Großteil der Zinkionen mit dem Ionenaustauscher reagieren und ein Numbering up kann den Umsatz nicht wesentlich erhöhen.

Wie erwartet, verbessert ein Numbering up der kontinuierlich durchströmten FMP-Anlage den Stoffaustausch mehr als bei der diskontinuierlich betriebenen Anlage.

4.9 HTU/NTU-Konzept

Das Ziel ist, mit dem HTU/NTU-Konzept einen Auslegungsalgorithmus für die FMP zur Verfügung zu stellen.

Dabei geht man von einer Bilanz über ein differentielles Volumenelement aus. Es wird angenommen, dass sich die Volumenströme der Phasen durch die übertragene Stoffmenge nicht ändern.

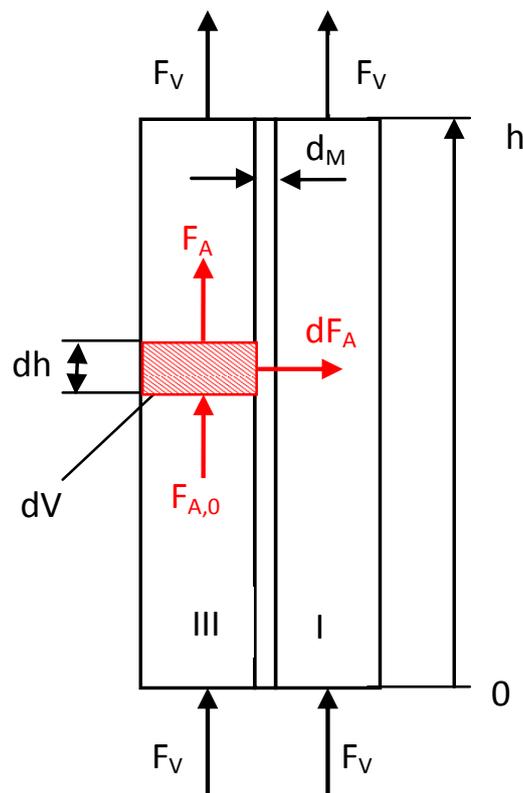


Abbildung 4-16: FMP-Einheit

Der Strom der Komponente A im Apparat kann mit Gleichung (4.18) und die Änderung des Stromes mit Gleichung (4.19) beschrieben werden.

$$F_{A,0} = F_V \cdot c_{A,III,0} \quad \text{Gleichung (4.18)}$$

$$dF_A = F_V \cdot dc_{A,III} \quad \text{Gleichung (4.19)}$$

Die Änderung des Komponentenstromes kann auch über die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit und die Fläche bestimmt werden, siehe Gleichung (4.20).

$$dF_A = r_A'' \cdot dA \quad \text{Gleichung (4.20)}$$

Die Stoffaustauschfläche kann mit Gleichung (4.21) bestimmt werden und setzt sich aus der Breite b der Membran und der Höhe h zusammen.

$$dA = b \cdot \varepsilon \cdot dh \quad \text{Gleichung (4.21)}$$

Da die Diffusion durch die Membran den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, kann die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der Gleichung (4.22) beschrieben werden.

$$r_A'' = -D \cdot \frac{\Delta c_{A,org}}{d_M} \quad \text{Gleichung (4.22)}$$

Setzt man die oben angeführten Gleichungen in Gleichung (4.19) ein, erhält man Gleichung (4.23):

$$F_V \cdot dc_{A,III} = -D \cdot \frac{\Delta c_{A,org}}{d_M} \cdot b \cdot \varepsilon \cdot dh \quad \text{Gleichung (4.23)}$$

Da die Konzentrationsdifferenz der Komponente A in der organischen Phase nicht zugänglich ist, muss sie über die Verteilungskoeffizienten und den Konzentrationen der wässrigen Phasen, analog zu Gleichung (4.13), ausgedrückt werden. Die Konzentration der Komponente A an der Phasengrenzfläche II/I kann vernachlässigt werden, da das Gleichgewicht aufgrund des niedrigen pH-Wertes auf der wässrigen Seite liegt und ein Phasengleichgewicht vorausgesetzt wird. Dies führt zu Gleichung (4.24).

$$F_V \cdot dc_{A,III} = -D \cdot \frac{K_{III/II} \cdot c_{A,III}}{d_M} \cdot b \cdot \varepsilon \cdot dh \quad \text{Gleichung (4.24)}$$

Der Verteilungskoeffizient und der Diffusionskoeffizient können analog zu Gleichung (4.16) zu einem effektiven Diffusionskoeffizienten zusammengefaßt werden, siehe Gleichung (4.25).

$$F_V \cdot dc_{A,III} = -D_{eff} \cdot \frac{c_{A,III}}{d_M} \cdot b \cdot \varepsilon \cdot dh \quad \text{Gleichung (4.25)}$$

Trennen der Variablen führt zur gewünschten Auslegungsgleichung, Gleichung (4.26), für die Apparatehöhe analog dem HTU/NTU-Konzept.

$$\int_0^h dh = -\frac{F_V \cdot d_M}{D_{eff} \cdot \varepsilon \cdot b} \cdot \int_{c_{A,III,0}}^{c_{A,III,aus}} \frac{dc_{A,III}}{c_{A,III}} \quad \text{Gleichung (4.26)}$$

Der erste Term der Gleichung (4.26) beinhaltet apparatespezifische Größen, der zweite Term die Konzentrationsdifferenz der Phase III.

4.9.1 Ergebnisse

Durch die Integration der Gleichung (4.26) kann die Höhe der Austauschfläche berechnet werden, siehe Gleichung (4.27).

$$h = -\frac{F_V \cdot d_M}{D_{eff} \cdot \varepsilon \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{|c_{A,III,aus}|}{|c_{A,III,0}|} \right) \quad \text{Gleichung (4.27)}$$

Tabelle 6 zeigt die mit dem HTU/NTU-Konzept berechnete Apparatehöhe ausgehend von den Konzentrationsdifferenzen an Zink, die bei den Stoffaustauschversuchen mit einem Volumenstrom von 10 ml/min bestimmt wurden. Als effektiver Diffusionskoeffizient wurde $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ verwendet.

Tabelle 6: Berechnete Apparatehöhe mittels HTU/NTU-Konzept

Stufe	$\Delta c_{Zn,III}$ [mg/l]	Apparatehöhe [m]
1	38	0,48
2	15,5	0,21
3	29	0,41
4	14	0,21
5	22,5	0,36
6	12,5	0,21
7	22,5	0,40

Die tatsächlich vorhandene Höhe der Austauschfläche bei der kontinuierlichen Laboranlage beträgt je Stufe 0,3 m. Die Abweichung zwischen der berechneten Höhe und der tatsächlich vorhandenen Höhe der Austauschfläche ist auf die variierende Konzentrationsdifferenz der Phase III zurückzuführen. Verwendet man für die Berechnung der Austauschhöhe die Konzentrationen, die mit dem Fit der Messdaten erhalten werden, so erhält man eine Austauschhöhe von 0,31 m.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit war, die bestehende Anlage der Flüssigmembranpermeation an gestützten Membranen strömungstechnisch zu charakterisieren und zu optimieren. Durch eine bessere Annäherung an die Pfropfenströmung sollte der Stoffaustausch in der Anlage verbessert werden. Ein Numbering up der Anlage sollte die Anwendbarkeit für industrielle Zwecke bestätigen.

Um die Anlage strömungstechnisch charakterisieren zu können, wurde die Verweilzeitverteilung in Abhängigkeit des Volumenstromes bestimmt. Dazu wurde dem Eingangsstrom ein Farbstoff zugegeben und die zeitabhängige Farbstoffkonzentration am Reaktorausgang bestimmt. Zur Charakterisierung des Strömungszustandes wurde die Bodensteinzahl verwendet. Es konnte festgestellt werden, dass die Strömungsbedingung im Reaktor vom Volumenstrom abhängig sind. Je kleiner der Volumenstrom ist, desto geringer ist die Rückvermischung und desto besser ist die Annäherung an die Pfropfenströmung. So konnte bei einem Volumenstrom von 3 ml/min eine Bodensteinzahl von 93,1 ermittelt werden. Je größer der Volumenstrom ist, um so größere Verwirbelungen bilden sich im Reaktionsraum aus und der Reaktor nähert sich dem Verhalten eines kontinuierlichen Rührkessels an. Bei dem maximal möglichen Volumenstrom von 50 ml/min wurde eine Bodensteinzahl von 8,2 bestimmt. Wurde der Volumenstrom vergrößert, führte dies zu einem Membrandurchbruch.

Im Zuge der strömungstechnischen Optimierung der Anlage wurde eine Vielzahl von Einbauten in den Reaktionsraum untersucht um eine bessere Annäherung an die Pfropfenströmung zu erhalten. Das Strömungsverhalten wurde durch die Bestimmung des Verweilzeitverhaltens ermittelt und über die Bodensteinzahl charakterisiert. Die Einbauten sollten das in den Reaktionsraum einströmende Fluid gleichmäßiger verteilen und Verwirbelungen, die im Reaktionsraum entstehen, vermeiden. Durch optische Beurteilung konnte bei einem Großteil der untersuchten Einbauten eine Vergleichmäßigung der Einströmung festgestellt werden, die Verwirbelungen im Reaktor wurden jedoch nicht

verhindert. Die Bodensteinzahlen dieser Varianten unterschieden sich nur geringfügig von jenen ohne Einbauten.

Bei Volumenströmen von 5 bis 20 ml/min konnte gezeigt werden, dass ein eingelegtes PE-Vlies, wie es in der Abluftreinigung verwendet wird, eine Vergrößerung der Bodensteinzahl und eine Erhöhung der mittleren Verweilzeit im Reaktor bewirkt. Der Einfluss des Volumenstromes auf die Verweilzeitverteilung wurde durch den Einbau des Vlies weitgehend aufgehoben.

Die Vorausberechnung des Umsatzes in einem Rohrreaktor, wie sie beim Dispersionsmodell in Levenspiel [15] dokumentiert ist, zeigt, dass bei der vorherrschenden Reaktionsgeschwindigkeit von $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ und bei Verweilzeiten zwischen 6,1 min und 40,1 min, wie sie bei Volumenströmen zwischen 3 ml/min und 20 ml/min in der Laboranlage vorkommen, der Umsatz nur sehr wenig vom vorherrschenden Strömungsverhalten abhängt. Auf einen Einbau eines Strömungsvergleichmäßigers in die Anlage kann daher verzichtet werden.

Bei den Stoffaustauschversuchen wurde ein Feedstrom mit einer Anfangs-Zinkkonzentration von 400 mg/l kontinuierlich durch die Anlage geschickt. Die Zinkkonzentration des austretenden Stromes wurde nach Einstellung des stationären Zustandes am AAS bestimmt. Die Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten in der kontinuierlichen Laboranlage wurde bei einem Volumenstrom von 10 ml/min bestimmt und beträgt $4,20 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Bei der Technikumsanlage wurde bei kontinuierlicher Betriebsweise ein effektiver Diffusionskoeffizient von $4,13 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt. Die Vergleichbarkeit der beiden Anlagen ist gegeben.

Bei den Versuchen mit einem Volumenstrom von 5 ml/min und 15 ml/min war die Zinkabscheidung besser als die mit dem bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten vorausberechnete Abscheidung. Der effektive Diffusionskoeffizient ist vom Strömungsprofil im Reaktionsraum abhängig. Strömt das Fluid annähernd als Pfropfen durch den Apparat, so ist der Stoffaustausch größer als bei niedrigen Bodensteinzahlen. Bei einem Volumenstrom von 5 ml/min müsste er im Bereich von $9,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ liegen damit die Zinkabtrennung mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Die Versuche mit eingelegtem Vlies zeigten, dass der Stoffaustausch, trotz höherer Bodensteinzahl und längerer Verweilzeit, nicht verbessert ist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Diffusion vom Bulk an die Phasengrenzschicht, an der die Zinkionen reagieren, nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die von Levenspiel [15] beschriebene vernachlässigbare Abhängigkeit des Umsatzes vom Strömungszustand bei den gegebenen Versuchsparametern kann bestätigt werden.

Für den industriellen Einsatz muss die FMP-Anlage durch Numbering up erweitert werden, sodass der Volumenstrom des aufzubereitenden Prozesswassers pro Zelle nicht zu groß ist und eine ausreichende Reaktionszeit zur Verfügung steht. Das Numbering up in der bestehenden Anlage geschieht durch die Zugabe von weiteren Membranmodulen, ähnlich wie bei einem Plattenwärmetauscher.

Bei einem Volumenstrom von 10 ml/min konnte der Umsatz durch die Verdoppelung der Stoffaustauschfläche von 8,3 % auf 17,2 % gesteigert werden. Erklärt kann dies dadurch werden, dass die Metallionen durch die Verwirbelungen nicht nur auf einer Seite der Kammer in die Flüssigkeitsgrenzschicht gelangen können.

Eine Verdreifachung der Austauschfläche zeigte die Instabilität dieser Bauart der FMP auf. Durch die unterschiedlichen Druckverluste der einzelnen Kammern kam es schon bei geringen Volumenströmen zu einem Membrandurchbruch. Im industriellen Einsatz, in welchem ein weiteres Numbering up nötig wäre, ist eine andere Bauart der FMP mit gestützten Membranen vorzuziehen.

Ein Auslegungsalgorithmus mit dem HTU/NTU-Konzept ist ein hilfreiches Werkzeug für die Planung weiterer FMP-Anlagen.

Verwendet man für das Konzept den bei den Stoffaustauschversuchen mit 10 ml/min bestimmten, effektiven Diffusionskoeffizienten und die gemessenen Konzentrationsdifferenzen an Zink, so weichen die berechneten Austauschhöhen um bis zu 70 % von der tatsächlichen Höhe ab. Erklärbar ist dies durch die je Stufe variierende Zinkabnahme in der Abgeberphase. Ein entsprechender Sicherheitsfaktor ist für die Anlagenauslegung nach diesem Konzept einzuplanen.

6 Verzeichnisse

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] World Business Council for Sustainable Development. *Water: Facts and Trends*. [Online] August 2009. [Cited: April 12., 2011.] www.wbcsd.org/DocRoot/ID1tMGiLZ7NL9mBOL2aQ/WaterFactsAndTrends-Update.pdf.
- [2] **Wilke, Andreas**. Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse. *Dissertation*. Berlin : Technische Universität Berlin, 2001.
- [3] **San Roman, M. F. et al.** Liquid membrane technology: fundamentals and a review on its applications. *Society of Chemical Industry*. 2009.
- [4] **Kocherginsky, N.M. and Seelam, L.** Recent Advances in Supported Liquid Membrane Technology. *Separation and Purification Technology*. 2007, 53.
- [5] **Fritz, Marlene**. Grundlagen für die industrielle Anwendung der Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. *Dissertation*. Graz : TU Graz, 2009.
- [6] **Retschitzegger, Stefan**. Kontinuierlicher Betrieb einer Versuchsanlage für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. *Diplomarbeit*. Graz : TU Graz, 2010.
- [7] **Noll, Hannes**. Flüssigmembranpermeation-Konstruktion, Bau und Inbetriebnahme einer membrangestützten Laborversuchsanlage. *Diplomarbeit*. Graz : TU Graz, 2008.
- [8] **Bart, Hans Jörg**. *Reactive Extraktion*. Berlin Heidelberg : Springer Verlag, 2001.
- [9] **Vauck, Wilhelm R.A. and Müller, Hermann A.** *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. Stuttgart : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2000.
- [10] **Draxler, J.** *Flüssige Membranen für die Abwasserreinigung*. Graz : dbv-Verlag, 1992.
- [11] **Melin, T. and Rautenbach, R.** *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Berlin Heidelberg : Springer, 2007.
- [12] **Wetzler, Hans**. *Kennzahlen der Verfahrenstechnik*. Heidelberg : Hüthig, 1985.
- [13] **Brenn, Günter and Meile, Walter**. Strömungslehre und Wärmeübertragung I. *Vorlesungsskriptum*. Graz : TU Graz, 2007.
- [14] **Siebenhofer, Matthäus**. *Vorlesungsskriptum Reaktionstechnik 2*. Graz : TU Graz, 2010.

- [15] **Levenspiel, Octave.** *Chemical Reaction Engineering.* Oregon : John Wiley & Sons, 1999.
- [16] **Hagen, Jens.** *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation.* Weinheim : Wiley-VCH, 2004.
- [17] **Pausch, Martin.** Inbetriebnahme und Validierung einer Versuchsanlage für die Flüssigmembranpermeation mit gestützten Membranen. *Diplomarbeit.* Graz : TU Graz, 2009.
- [18] **Schenk, Rainer et al.** Numbering up von Mikroreaktoren: Ein neues Flüssigkeitsverteilssystem. *Chemie Ingenieur Technik.* 76, 2004, Vol. Wiley, 5.
- [19] **Kislik, Vladimir S.** *Liquid Membranes, Principles & Applications in Chemical Applications & Wastewater Treatment.* 1. Amsterdam : Elsevier, 2010.
- [20] **Bodner, Thomas.** Untersuchung des Einflusses der Phasenführung auf den Stoffaustausch im System $Zn^{2+}/DEHPA/H^+$. *Diplomarbeit.* Graz : TU Graz, 2008.

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Einteilung der Flüssigmembranen	4
Abbildung 3-1: Struktur von Di(2-ethylhexyl)-phosphorsäure	8
Abbildung 3-2: Verteilungsgleichgewicht von Zink in Wasser und HDEHPA gelöst in SST [7]... 9	9
Abbildung 3-3: Prinzip der Flüssigmembranpermeation mit dem Beispielion Zink [6]	12
Abbildung 3-4: Einfache Permeation	13
Abbildung 3-5: Einfache Permeation mit chemischer Reaktion	13
Abbildung 3-6: Einfacher Carriertransport.....	14
Abbildung 3-8: Gekoppelter Stofftransport im Coprinzip (links) und im Counterprinzip (rechts)	14
Abbildung 3-7: Einfacher Carriertransport mit chemischer Reaktion	14
Abbildung 3-9: Konzentrationsverlauf bei der FMP	15
Abbildung 3-10: Prinzipskizze Rohrreaktor	18
Abbildung 3-11: Eingangs- und Ausgangssignale zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung [14]	20
Abbildung 3-12: Pfropfenströmung und Pfropfenströmung mit Dispersionsanteil [15].....	22
Abbildung 4-1: Kontinuierliche Laboranlage [6]	23
Abbildung 4-2: Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie	27
Abbildung 4-3: Konzentrationsverlauf des Tracers am Reaktorausgang bei verschiedenen Volumenströmen $c_{\text{Farbstoff}}=30 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HDEHPA}}=35 \text{ gew\%}$, $T=20 \text{ °C}$, Umgebungsdruck.....	31
Abbildung 4-4: Filtervlies PSB 290S, Firma Viledon	33
Abbildung 4-5: Skizze Schlitzeinlauf	33
Abbildung 4-6: Skizze Überlaufwehr	34
Abbildung 4-7: Skizze Stege.....	34
Abbildung 4-8: Skizze Mikrokanäle	35
Abbildung 4-9: Vergleich des Verweilzeitverhaltens mit Verteilervlies $c_{\text{Farbstoff}}=30 \text{ mg/l}$, $c_{\text{HDEHPA}}=35 \text{ gew\%}$, $T=20 \text{ °C}$, Umgebungsdruck.....	38
Abbildung 4-10: Umsatz bei nicht idealen Rohrreaktoren mit vernachlässigbarer Volumsänderung bei Reaktionen erster Ordnung [15].....	40

Abbildung 4-11: Versuchsaufbau Stoffaustauschversuche.....	44
Abbildung 4-12: Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten	47
Abbildung 4-13: Konzentrationsverlauf über die Zeit, Vergleich von Messwerten und berechneten Werten des idealen Rohrreaktors, Volumenstrom 10 ml/min, kontinuierliche Laboranlage, stationärer Betrieb	48
Abbildung 4-14: Konzentrationsverlauf über die Zeit, Vergleich von Messwerten und berechneten Werten des Rohrreaktors, Volumenstrom 5 ml/min und 15 ml/min, kontinuierliche Laboranlage, stationärer Betrieb	49
Abbildung 4-15: Numbering up der kontinuierlichen Laboranlage; Links: einfache Stoffaustauschfläche; Mitte: doppelte Stoffaustauschfläche; Rechts: dreifache Stoffaustauschfläche	52
Abbildung 4-16: FMP-Einheit	55

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Versuchsparameter zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung	29
Tabelle 2: Ergebnisse der Messungen der Verweilzeitverteilung	32
Tabelle 3: Mittlere Verweilzeiten und Bodensteinzahlen bei verschiedenen Modifikationen der Anlage	37
Tabelle 4: Gegenüberstellung des Umsatzes in einem idealen Rohrreaktor und des Umsatzes mit Dispersionsmodell bei einem Volumenstrom von 5 ml/min	41
Tabelle 5: Versuchsparameter Stoffaustauschversuche	44
Tabelle 6: Berechnete Apparatehöhe mittels HTU/NTU-Konzept	58
Tabelle 7: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_50	68
Tabelle 8: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_35	69
Tabelle 9: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_20	70
Tabelle 10: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_15	71
Tabelle 11: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_10	72
Tabelle 12: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_5	73
Tabelle 13: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_3	74
Tabelle 14: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Verteilervlies_10	75
Tabelle 15: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Verteilervlies_5	76
Tabelle 16: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Verteilervlies_3	77
Tabelle 17: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Einlaufschlitz_5	78
Tabelle 18: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Einlaufschlitz_3	79
Tabelle 19: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Stege_5	80
Tabelle 20: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Stege_3	81
Tabelle 21: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Mikrokanäle2mm_10	82
Tabelle 22: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Mikrokanäle2mm_5	83
Tabelle 23: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Mikrokanäle2mm_3	84
Tabelle 24: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage, V=5 ml/min	85
Tabelle 25: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage, V=10 ml/min	85
Tabelle 26: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage, V=15 ml/min	86

Tabelle 27: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage mit Vlies, $V=5$ ml/min..... 87

Tabelle 28: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage mit Vlies, $V=10$ ml/min..... 87

Tabelle 29: Stoffaustausch an der Technikumsanlage mit Vlies, $V=10$ ml/min 88

Tabelle 30: Stoffaustausch bei Verdoppelung der Austauschfläche an der kontinuierlichen Laboranlage, $V=10$ ml/min 89

7 Anhang

7.1 Verweilzeitverteilung

Tabelle 7: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_50

Kammervolumen	108	[ml]
Volumenstrom	50,00	[ml/min]
Raumzeit	129,60	[s]
	2,16	[min]
Re	338,8	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,0000	0,00				0,00
1	0,75	45	0,0060	0,01	0,006	0,27	12,15	0,35
2	1,5	90	0,4200	0,45	0,414	37,26	3353,4	0,69
3	2,25	135	0,6675	0,72	0,2475	33,4125	4510,6875	1,04
4	3	180	0,7890	0,85	0,1215	21,87	3936,6	1,39
5	3,75	225	0,8520	0,92	0,063	14,175	3189,375	1,74
6	4,5	270	0,8875	0,96	0,0355	9,585	2587,95	2,08
7	5,25	315	0,9070	0,98	0,0195	6,1425	1934,8875	2,43
8	6	360	0,9180	0,99	0,011	3,96	1425,6	2,78
9	6,75	405	0,9240	1,00	0,006	2,43	984,15	3,13
10	7,5	450	0,9235	1,00	-0,0005	-0,225	-101,25	3,47
Summe						128,88	21833,55	

verwendetes Modell: Dispersionsmodell $Bo < 100$

mittlere Verweilzeit 139,6 [s]
 2,3 [min]

Varianz 4166,3 [s²]

Bodensteinzahl 8,24 [-]

Tabelle 8: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_35

Kammervolumen	108	[ml]
Volumenstrom	35,00	[ml/min]
Raumzeit	185,14	[s]
	3,09	[min]
Re	237,2	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,0000	0,00				0,00
1	1	60	0,0025	0,00	0,0025	0,15	9	0,32
2	2	120	0,3055	0,34	0,303	36,36	4363,2	0,65
3	3	180	0,5860	0,65	0,2805	50,49	9088,2	0,97
4	4	240	0,7570	0,84	0,171	41,04	9849,6	1,30
5	5	300	0,8050	0,89	0,048	14,4	4320	1,62
6	6	360	0,8330	0,93	0,028	10,08	3628,8	1,94
7	7	420	0,8515	0,95	0,0185	7,77	3263,4	2,27
8	8	480	0,8690	0,97	0,0175	8,4	4032	2,59
9	9	540	0,8845	0,98	0,0155	8,37	4519,8	2,92
10	10	600	0,8995	1,00	0,015	9	5400	3,24
Summe						186,06	48474	

verwendetes Modell: Dispersionsmodell $Bo < 100$

mittlere Verweilzeit 206,8 [s]
 3,4 [min]

Varianz 11103,7 [s²]

Bodensteinzahl 6,57 [-]

Tabelle 9: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_20

Kammervolumen	108	[ml]
Volumenstrom	20,00	[ml/min]
Raumzeit	324,00	[s]
	5,40	[min]
Re	135,5	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,0013	0,00				0,00
1	2	120	0,0548	0,06	0,0535	6,42	770,4	0,37
2	4	240	0,4538	0,49	0,399	95,76	22982,4	0,74
3	6	360	0,6808	0,74	0,227	81,72	29419,2	1,11
4	8	480	0,8010	0,87	0,12025	57,72	27705,6	1,48
5	10	600	0,8485	0,92	0,0475	28,5	17100	1,85
6	12	720	0,8750	0,95	0,0265	19,08	13737,6	2,22
7	14	840	0,8895	0,97	0,0145	12,18	10231,2	2,59
8	16	960	0,9013	0,98	0,01175	11,28	10828,8	2,96
9	18	1080	0,9073	0,99	0,006	6,48	6998,4	3,33
10	20	1200	0,9138	1,00	0,0065	7,8	9360	3,70
11	22	1320	0,9183	1,00	0,0045	5,94	7840,8	4,07
Summe						332,88	156974,4	

verwendetes Modell: Dispersionsmodell $Bo < 100$

mittlere Verweilzeit 363,0 [s]
 6,1 [min]

Varianz 39406,4 [s²]

Bodensteinzahl 5,54 [-]

Tabelle 11: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_10

Kammervolumen	108	[ml]
Volumenstrom	10,00	[ml/min]
Raumzeit	648,00	[s]
	10,80	[min]
Re	67,7	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,0000	0				0
1	3	180	0,0005	0,00	0,0005	0,09	16,2	0,28
2	6	360	0,3400	0,36	0,3395	122,22	43999,2	0,56
3	9	540	0,6310	0,66	0,291	157,14	84855,6	0,83
4	12	720	0,6925	0,73	0,0615	44,28	31881,6	1,11
5	15	900	0,7460	0,79	0,0535	48,15	43335	1,39
6	18	1080	0,7875	0,83	0,0415	44,82	48405,6	1,67
7	21	1260	0,8250	0,87	0,0375	47,25	59535	1,94
8	24	1440	0,8490	0,89	0,024	34,56	49766,4	2,22
9	27	1620	0,8735	0,92	0,0245	39,69	64297,8	2,50
10	30	1800	0,9100	0,96	0,0365	65,70	118260	2,78
11	33	1980	0,9255	0,98	0,0155	30,69	60766,2	3,06
12	36	2160	0,9490	1,00	0,0235	50,76	109641,6	3,33
13	39	2340	0,9345	0,98	-0,0145	-33,93	-79396,2	3,61
14	42	2520	0,9430	0,99	0,0085	21,42	53978,4	3,89
Summe						672,84	689342,4	

verwendetes Modell Dispersionsmodell Bo < 100

mittlere Verweilzeit 709,0 [s]
 11,8 [min]

Varianz 223708,7 [-]

Bodensteinzahl 3,26 [-]

Tabelle 13: Verweilzeitverteilung und Auswertung, VZV_3

Kammervolumen	108	[ml]
Volumenstrom	3,00	[ml/min]
Raumzeit	2160,00	[s]
	36,00	[min]
Re	20,3	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,0000	0,00				0,00
1	10	600	0,0000	0,00	0,00	0	0,0	0,28
2	20	1200	0,0235	0,02	0,02	28,2	33840,0	0,56
3	30	1800	0,0850	0,09	0,06	110,7	199260,0	0,83
4	40	2400	0,8670	0,90	0,78	1876,8	4504320,0	1,11
5	50	3000	0,9460	0,98	0,08	237	711000,0	1,39
6	60	3600	0,9560	0,99	0,01	36	129600,0	1,67
7	70	4200	0,9620	1,00	0,01	25,2	105840,0	1,94
Summe					0,96	2313,9	5683860,0	

verwendetes Modell Dispersionsmodell Bo < 100

mittlere Verweilzeit 2405,3 [s]
 40,1 [min]

Varianz 122903,3 [-]

Bodensteinzahl 93,14 [-]

7.2 Strömungsoptimierung

Verteilervlies

Tabelle 14: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Verteilervlies_10

Kammervolumen	108	[ml]
Volumenstrom	10,00	[ml/min]
Raumzeit	648,00	[s]
	10,80	[min]
Re	67,7	[-]

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,00	0,00				0,00
1	3	180	0,00	0,00	0,00	0	0,0	0,28
2	6	360	0,00	0,00	0,00	0	0,0	0,56
3	9	540	0,01	0,01	0,01	7,02	3790,8	0,83
4	12	720	0,54	0,59	0,53	381,96	275011,2	1,11
5	15	900	0,79	0,87	0,25	224,55	202095,0	1,39
6	18	1080	0,86	0,94	0,07	76,14	82231,2	1,67
7	21	1260	0,90	0,98	0,03	40,95	51597,0	1,94
8	24	1440	0,90	0,99	0,01	12,24	17625,6	2,22
9	27	1620	0,91	0,99	0,01	11,34	18370,8	2,50
10	30	1800	0,92	1,00	0,00	6,3	11340,0	2,78
11	33	1980	0,92	1,00	0,00	2,97	5880,6	3,06
12	36	2160	0,92	1,00	0,00	0	0,0	3,33
Summe						763,47	667942,2	

verwendetes Modell Dispersionsmodell $Bo < 100$

mittlere Verweilzeit 833,0 [s]
 13,9 [min]

Varianz 34861,4 [-]

Bodensteinzahl 38,79 [-]

Tabelle 22: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Mikrokanäle2mm_5

Kammervolumen	16,68	[ml]
Volumenstrom	5,00	[ml/min]
Raumzeit	200,16	[s]
	3,34	[min]
Re im Kanal	3,5	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,00	0,00				0,00
1	1	60	0,03	0,03	0,03	1,68	100,8	0,30
2	2	120	0,17	0,20	0,15	17,58	2109,6	0,60
3	3	180	0,42	0,48	0,24	43,65	7857,0	0,90
4	4	240	0,57	0,66	0,15	35,88	8611,2	1,20
5	5	300	0,67	0,78	0,11	32,4	9720,0	1,50
6	6	360	0,76	0,88	0,09	30,6	11016,0	1,80
7	7	420	0,81	0,94	0,05	22,47	9437,4	2,10
8	8	480	0,85	0,98	0,04	17,04	8179,2	2,40
9	9	540	0,86	1,00	0,01	8,1	4374,0	2,70
10	10	600	0,87	1,00	0,00	1,2	720,0	3,00
11	11	660	0,86	1,00	0,00	-0,99	-653,4	3,30
Summe						209,61	61471,8	

verwendetes Modell Dispersionsmodell Bo < 100

mittlere Verweilzeit 242,6 [s]
4,0 [min]

Varianz 12291,1 [-]

Bodensteinzahl 8,47 [-]

Tabelle 23: Verweilzeitverteilung und Auswertung, Mikrokanäle2mm_3

Kammervolumen	16,68	[ml]
Volumenstrom	3,00	[ml/min]
Raumzeit	333,60	[s]
	5,56	[min]
Re im Kanal	2,1	[-]

Für die Berechnung der Bo-Zahl wurden die Absorptionswerte verwendet

Probe	Zeit [min]	Zeit [s]	Abs	Abs/Abs _{max}	Δc_i	$t_i \cdot \Delta c_i$	$t_i^2 \cdot \Delta c_i$	θ
0	0	0	0,00	0,00				0,00
1	2	120	0,02	0,03	0,02	2,82	338,4	0,36
2	4	240	0,27	0,32	0,25	59,88	14371,2	0,72
3	6	360	0,53	0,62	0,26	93,24	33566,4	1,08
4	8	480	0,69	0,79	0,15	73,68	35366,4	1,44
5	10	600	0,76	0,88	0,08	45,6	27360,0	1,80
6	12	720	0,81	0,93	0,05	33,48	24105,6	2,16
7	14	840	0,84	0,97	0,03	23,52	19756,8	2,52
8	16	960	0,85	0,98	0,01	10,56	10137,6	2,88
9	18	1080	0,87	1,00	0,02	19,44	20995,2	3,24
10	20	1200	0,86	1,00	0,00	-3,6	-4320,0	3,60
11	22	1320	0,87	1,00	0,00	3,96	5227,2	3,96
Summe						362,58	186904,8	

verwendetes Modell Dispersionsmodell Bo < 100

mittlere Verweilzeit 419,2 [s]
7,0 [min]

Varianz 40373,4 [-]

Bodensteinzahl 7,59 [-]

7.3 Stoffaustausch

Stoffaustausch ohne Einbauten

Tabelle 24: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage, V=5 ml/min

Versuch:	FMP_5
Datum:	30.05.2011
Volumenstrom I und III:	5 ml/min
Vorlagevolumen:	1 l

Stufe	Verweilzeit	$c_{Zn,III}$	$c_{Zn,I}$	$c_{Zn,III}/c_{Zn,III,0}$	pH _I	pH _{III}
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
0	0	401,50	0,00	1,00	0,85	5,405
1	22,2	309,00	2,48	0,77	0,815	2,065

Tabelle 25: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage, V=10 ml/min

Versuch:	FMP_10
Datum:	23. + 24.5.2011
Volumenstrom I und III:	10 ml/min
Vorlagevolumen:	2 l

Stufe	Verweilzeit	$c_{Zn,III}$	$c_{Zn,I}$	$c_{Zn,III}/c_{Zn,III,0}$	pH _I	pH _{III}
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
0	0	456,00	0,00	1,00	0,81	5,66
1	11,8	418,00	6,15	0,92	0,815	3,16
2	23,6	402,50	14,25	0,88	0,825	2,925
3	35,4	373,50	31,65	0,82	0,795	2,765
4	47,2	359,50	47,50	0,79	0,795	2,555
5	59	337,00	57,05	0,74	0,765	2,555
6	70,8	324,50	61,00	0,71	0,795	2,53
7	82,6	302,00	77,35	0,66	0,795	2,45

Tabelle 26: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage, V=15 ml/min

Versuch:	FMP_15
Datum:	04.07.2011
Volumenstrom I und III:	15 ml/min
Vorlagevolumen:	1 l

Stufe	Verweilzeit	$c_{Zn,III}$	$c_{Zn,I}$	$c_{Zn,III}/c_{Zn,III,0}$	pH _I	pH _{III}
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
0	0	400,00	0,00	1,00	0,86	5,445
1	6,8	349,50	4,43	0,87	0,785	2,69

Stoffaustausch mit Verteilervlies

Tabelle 27: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage mit Vlies, V=5 ml/min

Versuch:	FMPVlies_5
Datum:	31.05.2011
Volumenstrom I und III:	5 ml/min
Vorlagevolumen:	1 l

Stufe	Verweilzeit	$C_{Zn,III}$	$C_{Zn,I}$	$C_{Zn,III}/C_{Zn,III,0}$	pH _I	pH _{III}
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
0	0	464,50	0,00	1,00	0,86	5,52
1	28,6	356,00	14,95	0,77	0,88	2,43

Tabelle 28: Stoffaustausch an der kontinuierlichen Laboranlage mit Vlies, V=10 ml/min

Versuch:	FMPVlies_10
Datum:	7. + 8.6.2011
Volumenstrom I und III:	10 ml/min
Vorlagevolumen:	2 l

Stufe	Verweilzeit	$C_{Zn,III}$	$C_{Zn,I}$	$C_{Zn,III}/C_{Zn,III,0}$	pH _I	pH _{III}
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
0	0	424,00	0,00	1,00	0,785	5,16
1	13,9	391,50	8,83	0,92	0,75	2,81
2	27,8	369,50	16,83	0,87	0,85	2,81
3	41,7	328,50	28,08	0,78	0,795	2,765
4	55,6	288,00	37,30	0,70	0,795	2,555
5	69,5	288,00	43,80	0,68	0,765	2,555
6	83,4	301,50	53,45	0,71	0,795	2,53
7	97,3	260,50	74,00	0,61	0,795	2,45

Stoffaustausch an der Technikumsanlage**Tabelle 29: Stoffaustausch an der Technikumsanlage mit Vlies, V=10 ml/min**

Versuch:	TechnikumVlies_10
Datum:	30.5. + 1.6.2011
Volumenstrom I und III:	10 ml/min
Vorlagevolumen:	5 l

Stufe	Verweilzeit	$c_{Zn,III}$	$c_{Zn,I}$	$c_{Zn,III}/c_{Zn,III,0}$	pH _I	pH _{III}
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]	[-]	[-]
0	0	411,96	0,00	1,00	0,8	5,8
1	301,6	296,45	5,48	0,72	0,88	3,18

7.4 Numbering up

Verdoppelung der Stoffaustauschfläche

Tabelle 30: Stoffaustausch bei Verdoppelung der Austauschfläche an der kontinuierlichen Laboranlage,
V=10 ml/min

Versuch:	Nup_10
Datum:	07.09.2011
Volumenstrom I und III:	10 ml/min
Vorlagevolumen:	1 l

Stufe	Verweilzeit	$c_{Zn,III}$	$c_{Zn,I}$	$c_{Zn,III}/c_{Zn,III,0}$
[-]	[min]	[mg/l]	[mg/l]	[-]
0	0	435,00	0,00	1,00
1	11,8	360,00	1,83	0,83