

koordinate z , der vorletzte Term den Austauschstrom \dot{N}_i^L in die Flüssigphase über die linke und rechte Ionenaustauscher-Membran und der letzte Term den Austausch zwischen der Flüssigphase und der Ionenaustauscher-Schüttung. Triebkraft dafür ist die Konzentrationsdifferenz zur Gleichgewichtskonzentration (c_i^{GG}). Als Transportwiderstand wurde ein (äußerer) Diffusionsfilm der Dicke δ postuliert; D_{ID} kennzeichnet den Interdiffusionskoeffizienten des Stoffaustauschs.

Solid-Phase:

$$(1 - \varepsilon) dV \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = \frac{D_{ID} dA^{IA T}}{\delta} (c_i - c_i^{GG}) + (\dot{N}_{i,\alpha}^S - \dot{N}_{i,\omega}^S) dA^M \quad (2)$$

Für die ortsfeste Ionenaustauscher-Phase mit der Ionenkonzentration \bar{c}_i wird ebenfalls ein direkter Austauschstrom \dot{N}_i^S von den bzw. in die seitlich angrenzenden Ionenaustauscher-Membranen angesetzt.

Gemäß Abb. 2 wird der aufgeprägte Elektrodenstrom I zum einen in Form der Ionenströme \dot{N}_i^S durch die Ionenaustauscher-Schüttung, zum anderen in Form der Ionenströme \dot{N}_i^L durch die die Ionenaustauscher-Körner umgebenden Flüssigkeit transportiert. Maßgebend für die Aufteilung des Stromes I sind die Ohmschen Widerstände in der Parallelschaltung von Solid- und Liquid-Phase, die wiederum von den Ionenkonzentrationen und den Ionenbeweglichkeiten in den jeweiligen Phasen abhängen. Zur Ableitung des Zusammenhangs ist es zweckmäßig, die Abhängigkeit der Ionenströme \dot{N}_i jeder Phase von der elektrischen Stromdichte $i(z)$ zunächst mit der formal definierten Transportzahl t_i zu beschreiben:

$$\text{L-Phase: } \dot{N}_i^L = \frac{t_{i,L} i(z)}{z_i F} \quad (3)$$

$$\text{S-Phase: } \dot{N}_i^S = \frac{t_{i,S} i(z)}{z_i F} \quad (4)$$

wobei für die Transportzahl gilt [1]:

$$\text{L-Phase: } t_{i,L} = \frac{z_i^2 u_i c_i}{\sum_{i=1}^3 (z_i^2 u_i c_i) + \sum_{i=1}^2 (z_i^2 \bar{u}_i \bar{c}_i) + \bar{u}_0 X} \quad (5)$$

$$\text{S-Phase: } t_{i,S} = \frac{z_i \bar{c}_i (z_i \bar{u}_i + \bar{u}_0)}{\sum_{i=1}^3 (z_i^2 u_i c_i) + \sum_{i=1}^2 (z_i^2 \bar{u}_i \bar{c}_i) + \bar{u}_0 X} \quad (6)$$

Darin sind u_i , \bar{u}_i die Ionenbeweglichkeiten in Liquid- und Solid-Phase und $X = \sum_{i=1}^n z_i \bar{c}_i$ die Festionenkonzentration des Ionenaustauschers. Dabei wird vorausgesetzt, daß nur Gegenionen (Cu^{2+} und H^+) den Stromtransport im Ionenaustauscher übernehmen.

Für den Gesamtstrom I gilt:

$$I = b \int_0^l i(z) dz \quad (7)$$

mit der Kammerbreite b bzw. der Membranfläche $dA = b dz$.

Die Stromdichte $i(z)$ berechnet sich nach dem Ohmschen Gesetz aus der Leitfähigkeit $\kappa_{p,z}$ des Abschnitts dz (Ionenaustauscher-Harz plus Liquid-Phase) multipliziert mit dem Potentialgradienten $\partial \varphi / \partial x$ senkrecht zur Strömungsrichtung:

$$i(z) = -\kappa_{p,z} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (8)$$

Daraus folgt:

$$I = -b \int_0^l \kappa_{p,z} \frac{\partial \varphi}{\partial x} dz \quad (9)$$

Mit der Annahme, daß der Potentialabfall $\partial \varphi / \partial x$ in der Kammer über der Verfahrenslänge konstant bleibt, erhält man aus den Gln. (8) und (9) die Gleichung zur Berechnung der Stromdichte $i(z)$ bei vorgegebenem Gesamtstrom I :

$$i(z) = \kappa_{p,z} \frac{I}{b \int_0^l \kappa_{p,z} dz} \quad (10)$$

Die Leitfähigkeit der Ionenaustauscher-Packung $\kappa_{p,z}$ setzt sich additiv aus den Leitfähigkeiten von L-Phase (Flächenanteil ζ) und S-Phase (Flächenanteil $(1 - \zeta)$) zusammen:

$$\kappa_{p,i} = \zeta \kappa_{L,i} + (1 - \zeta) \kappa_{S,i} \quad (11)$$

Die Leitfähigkeiten von Liquid- und Solid-Phase lassen sich wiederum aus den Ionenbeweglichkeiten und den Ionenkonzentrationen bestimmen:

$$\text{L-Phase: } \kappa_{L,i} = F \sum_{i=1}^3 z_i^2 u_i c_i \quad (12)$$

$$\text{S-Phase: } \kappa_{S,i} = F \sum_{i=1}^3 (z_i^2 \bar{u}_i \bar{c}_i + \bar{u}_0 X) \quad (13)$$

Für den Interdiffusionskoeffizienten D_{ID} folgt nach [6]:

$$D_{ID} = D_1 D_2 \frac{z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2 + z_3^2 c_3}{D_1 z_1^2 c_1 + D_2 (z_2^2 c_2 + z_3^2 c_3)} \quad (14)$$

und für die Grenzschichtdicke δ gilt nach [8]:

$$\delta = 0,1 r \text{Re}^{-0,84} \quad (15)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen c_i^{GG} an der äußeren Oberfläche der Ionenaustauscher-Körner können aus der formalen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes beim Ionenaustausch-Prozeß nach [7] berechnet werden.

Aus den Gln. (4) bis (15) erhält man auf diese Weise für den Konzentrationsverlauf von Cu^{2+} (Index $i = 1$) in L-Phase und S-Phase die nachstehenden Modellgleichungen:

L-Phase:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \frac{v}{\varepsilon} \frac{\partial c_1}{\partial z} - \frac{D_1}{\varepsilon} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} = (t_{1,L}^a - t_{1,L}^0) \kappa_{p,z} \frac{I}{(b \int_0^l \kappa_{p,z} dz) z_1 F d\varepsilon} - \frac{D_{ID} a_v}{\delta \varepsilon} (c_1 - c_1^{GG}) \quad (16)$$

Die Randbedingungen lauten im Zulauf: $c_1(t, z = 0) = c_{1,zu}$,

im Auslauf: $\left. \frac{\partial c_1}{\partial z} \right|_{z=1} = 0$.

Als Anfangsbedingung gilt: $c_1(t = 0, z) = c_{1,0}$.

S-Phase:

$$\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial t} = \frac{D_{ID} a_v}{\delta(1-\varepsilon)} (c_1 - c^{1,GG}) + \frac{I}{(b \int_0^l \kappa_{p,z} dz) z_1 F d(1-\varepsilon)} \quad (17)$$

Anfangsbedingung: $\bar{c}_1(t=0, z) = \bar{c}_{1,0}$. Desweiteren wird angenommen, daß kein Cu^{2+} -Transport über die Kationenaustauscher-Membran KI (Abb. 2) stattfindet. Hieraus folgt: $i_{1,L}^a = i_{1,S}^a = 0$.

3 Ergebnisse

In Ionenaustauscher-Schüttungen ohne elektrisches Feld wandert die Konzentrationsfront mit einer gleichmäßigen Frontwanderungsgeschwindigkeit durch das gesamte Bett, Abb. 3. Sobald die Ablaufkonzentration einen bestimmten Grenzwert überschreitet, muß die Schüttung regeneriert werden. Ein stationärer Zustand stellt sich nicht ein.

Im Unterschied hierzu wird bei Einschalten eines Elektrodenstromes die Frontwanderungsgeschwindigkeit v^F mit fortschreitender Versuchsdauer kleiner, Abb. 4. Die Front wandert nicht mehr aus der Schüttung heraus, sondern stabilisiert sich. Die übertragene Cu-Menge ist dabei abhängig von der eingestellten Stromdichte.

Wie ein Vergleich von Abb. 3 und 4 erkennen läßt, ist die Betriebszeit des Ionenaustauschers bis zum Durchbruch bei einer mittleren Stromdichte von 10 mA/cm^2 um den Faktor 2 größer geworden.

Eine vollständige Überführung der Cu-Ionen gelingt bei höheren Stromdichten. Abb. 5 zeigt einen Vergleich zwischen Rechnung und Messung für einen Versuch bei einer mittleren Stromdichte von $i = 16,7 \text{ mA/cm}^2$.

Unter diesen Bedingungen stellt sich nach längerer Betriebszeit ein stationärer Zustand ein, bei dem die Cu-Konzentration im

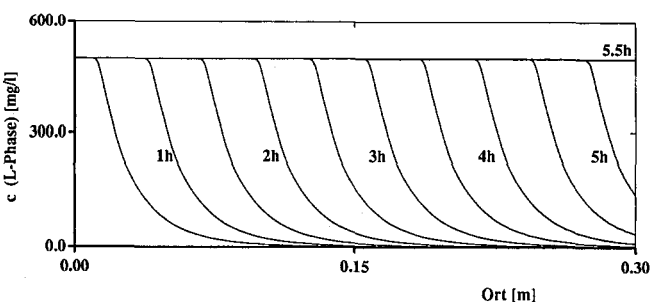


Abb. 3. Ortsprofile in einer Ionenaustauscher-Schüttung ohne elektrisches Feld.

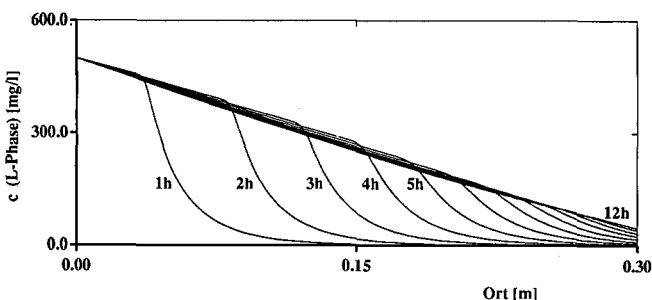


Abb. 4. Ortsprofile der Cu-Ionenkonzentration in der Flüssigphase, mittlere Stromdichte $i = 10 \text{ mA/cm}^2$.

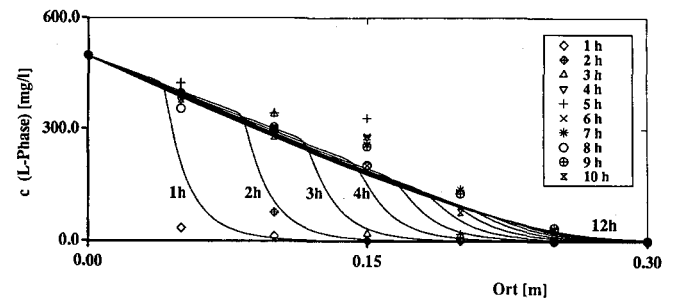


Abb. 5. Cu-Konzentrationsprofile (L-Phase) bei einer mittleren Stromdichte $i = 16,7 \text{ mA/cm}^2$; Vergleich zwischen Rechnung (durchgezogene Linien) und Messung (Symbole).

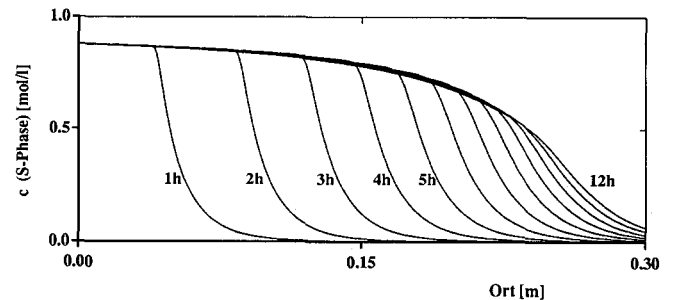


Abb. 6. Cu-Beladungsprofile in der Ionenaustauscher-Schüttung.

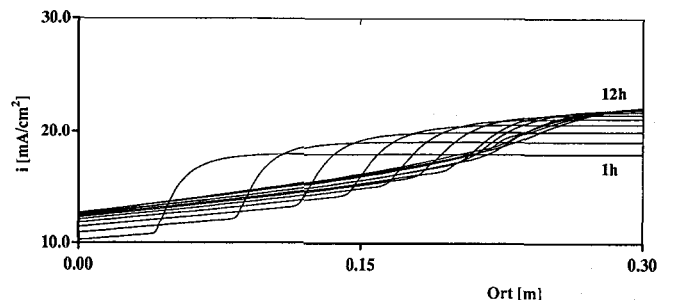


Abb. 7. Berechnete Stromprofile in der Ionenaustauscher-Schüttung.

Ablauf nahezu Null beträgt. Die gesamte Cu-Menge wird innerhalb der Schüttung übertragen. Abb. 6 zeigt die dazugehörigen gerechneten Beladungsprofile des Ionenaustauschers. Die Cu-Beladung am Ende der Schüttung ist deutlich geringer als im vorderen Teil.

Aus den gerechneten Stromprofilen in Abb. 7 erkennt man, daß die Stromdichte am Ende der Schüttung stark ansteigt. Grund hierfür ist die hohe elektrische Leitfähigkeit des Harzes in der H^+ -Form.

Die hohe Stromdichte am Ende des Verfahrensweges bewirkt eine ständige Regenerierung des Harzes und verhindert somit einen Durchbruch der Cu-Front.

Eingegangen am 13. Januar 1992 [K 1399]

Formelzeichen

A	[m]	Membranfläche
c	[mol/m ³]	Ionenkonzentration, L-Phase
\bar{c}	[mol/m ³]	Ionenkonzentration, S-Phase

D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
F	[A s/val]	Faraday-Konstante
i	[A/m ²]	Stromdichte
\dot{N}	[mol/(m ² s)]	Molen- bzw. Ionenstrom
r	[m]	Kornradius
Re	[-]	Reynolds-Zahl
t	[s]	Zeit
t	[-]	Transportzahl
u	[m ² /(V s)]	Ionenbeweglichkeit, L-Phase
\bar{u}	[m ² /(V s)]	Ionenbeweglichkeit, S-Phase
v	[m/s]	Konvektionsgeschwindigkeit
V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
w	[-]	Porenanteil im Ionenaustauscher
x	[-]	Koordinate senkrecht zur Strömungsrichtung
z	[-]	Koordinate in Strömungsrichtung
z	[-]	Wertigkeit
X	[mol/m ³]	Kapazität des Ionenaustauschers (= $\sum_{i=1}^n z_i \bar{c}_i$)
δ	[m]	Grenzschichtdicke
ε	[-]	Leerraumanteil
φ	[V]	Potential
κ	[1/(Ω m)]	Leitfähigkeit
ρ	[kg/(m ³ s)]	spezifischer Strömungswiderstand
ω	[-]	Vorzeichen der Festionenladung
ζ	[-]	Flächenanteil der L-Phase

Indices

GG	im Gleichgewicht
i	Ionensorte (1, 2, 3)
ID	Interdiffusion im Ionenaustauscher
L	L-Phase
M	Membran
S	S-Phase
0	in der Ionenaustauscherpore
α	linke Membran
ω	rechte Membran

Literatur

- [1] Helfferich, F.: Ionenaustauscher, Band I, VCH, Weinheim 1959.
- [2] Korngold, E.: Desalination 16 (1975) S. 225/233.
- [3] Strathmann, H.; Kock, K.: Effluent Free Electrolytic Regeneration of Ion Exchange Resins, Polymerseparation Media (Ed. Cooper, A. R.), Plenum Press, New York 1982.
- [4] Deutsche Offenlegungsschrift DE 40 16 000 A 1, Anmeldetag: 18. 5. 1990 (Erfinder: J. Johann).
- [5] Glabiszewski, F.: Chemie-Technik (Heidelberg) 18 (1989) Nr. 1, S. 23/25.
- [6] Turner, J. C. R.; Snowdon, C. B.: Chem. Eng. Sci. 23 (1968) S. 221/230.
- [7] Loureiro, J. M.; Costa, C. A.; Rodrigues, A. E.: Chem. Eng. Sci. 43 (1988) S. 1115/1123.
- [8] Gilliland, E. R.: Ind. Eng. Chem. 45 (1953) S. 330.
- [9] Johann, J.: Dissertation, Universität Stuttgart 1992.