

8. Ausrüstung und Berechnung von Reaktivextraktions-Apparaten

Dieser Abschnitt befaßt sich mit der Ausrüstung, die für Reaktivextraktionsprozesse erforderlich ist sowie mit der Auslegungsproblematik von transportgekoppelten Reaktionen in Flüssig-Flüssig-Systemen. Zur Berechnung einer Gegenstrom-Rührkesselkaskade, deren Dispersionseigenschaften auch einer realen Extraktionskolonne entsprechen, wird ein Fließschema angegeben.

8.1. Extraktoren

Ziel der Extraktortypwahl muss es sein, einen möglichst knapp dimensionierten Apparat einzusetzen, um Investitions- und Betriebskosten gering zu halten. Der bisherige Kenntnisstand der Extraktionstechnik läßt eine Extraktorwahl ohne Hinzuziehen semiempirischer Versuchsergebnisse nicht zu. Eine Vorauswahl ist jedoch möglich (1,2). Weiterhin existieren Entscheidungsdiagramme, die dem Extraktionstechniker eine Grobauswahl des Extraktortyps ermöglichen (3). Diese besitzen jedoch eher didaktischen Wert und sind insbesondere für den Personenkreis geeignet, der einen Einstieg in die Extraktionstechnologie sucht.

Technische Extraktoren werden gewöhnlich bis zu maximal 10-15 Stufen realisiert (3) - wenn man speziellen Anwendungen bei der Trennung von Selten Erden und der Uranisotopentrennung von U-235 und U-238 absieht. Diese im Vergleich zur Destillation geringe theoretische Trennstufenzahl beruht auf der Tatsache, dass die Diffusionskoeffizienten von gelösten Stoffen in Flüssigkeiten um den Faktor 10^3 bis 10^4 geringer sind als in Gasen. Die geringen Diffusionskoeffizienten sind gleichbedeutend mit einem hohen Widerstand gegen den Stoffübergang von gelösten Stoffen zwischen flüssigen Phasen. Aus diesem Verhalten resultiert ein geringer Stufenwirkungsgrad, der in erster Näherung eine Funktion der spezifischen Austauschfläche zwischen beiden Phasen, dem Vermischungszustand sowie der Verweilzeitcharakteristik ist. Er kann durch große und turbulente Grenzflächen, die sich ständig neu bilden, gesteigert werden. Die Grenzflächenenerneuerung wird durch Einbauten und Zufuhr mechanischer Energie gefördert.

Die einfachsten Extraktionsapparate sind Mischer/Abscheider. Abb.8.1 zeigt das Prinzip des Lurgi-Turmextraktors (3), der sich u.a. durch einen niedrigen Grundflächenbedarf auszeichnet.

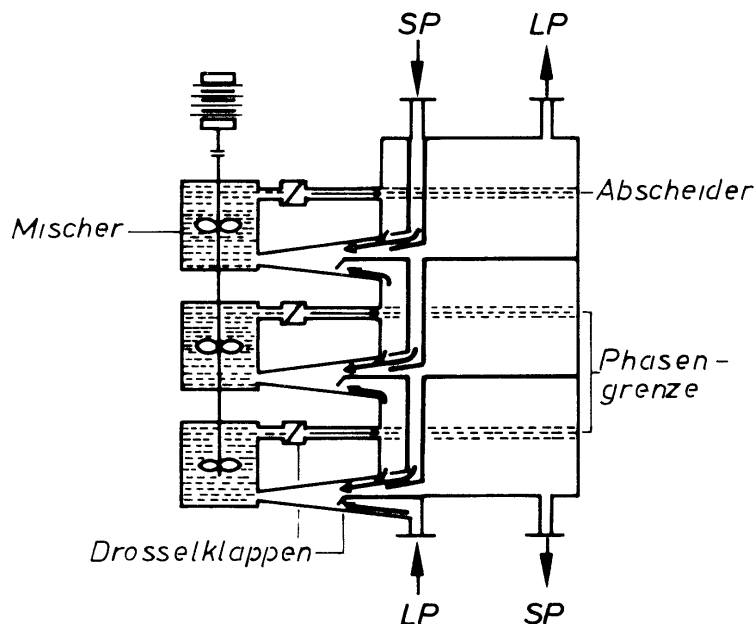


Abb.8.1.: Prinzip des Lurgi-Turmextraktors (3)

Die über Zentrifugalrührer gemischten Phasen werden vor Eintritt in den eigentlichen Abscheide-
raum durch eine Koaleszenzschicht geleitet. Ein interner Kreislauf wird durch Drosselklappen
geregelt. Im Mischaggregat muss eine optimale Tropfengröße eingestellt werden, die einen geeig-
neten Kompromiß zwischen kleinen Tropfen für einen hohen Stoffaustausch (große spezifische
Austauschfläche) und großen Tropfen, die sich günstig auf die Abscheidezeit auswirken, darstellt.
Die Abscheideleistung ist der Fläche der Phasengrenzschicht proportional. Der Belastungsbereich
des Mischer/Abscheiders ist hoch.

Im Separator nach Abb.8.2 erfolgt die Phasentrennung durch Zentrifugalkräfte. Derartige Apparate
sind besonders zur Verarbeitung von Flüssig/Flüssig-Systemen mit geringen Dichtedifferenzen
geeignet ($\Delta\gamma < 0,02 \text{ g/cm}^3$).

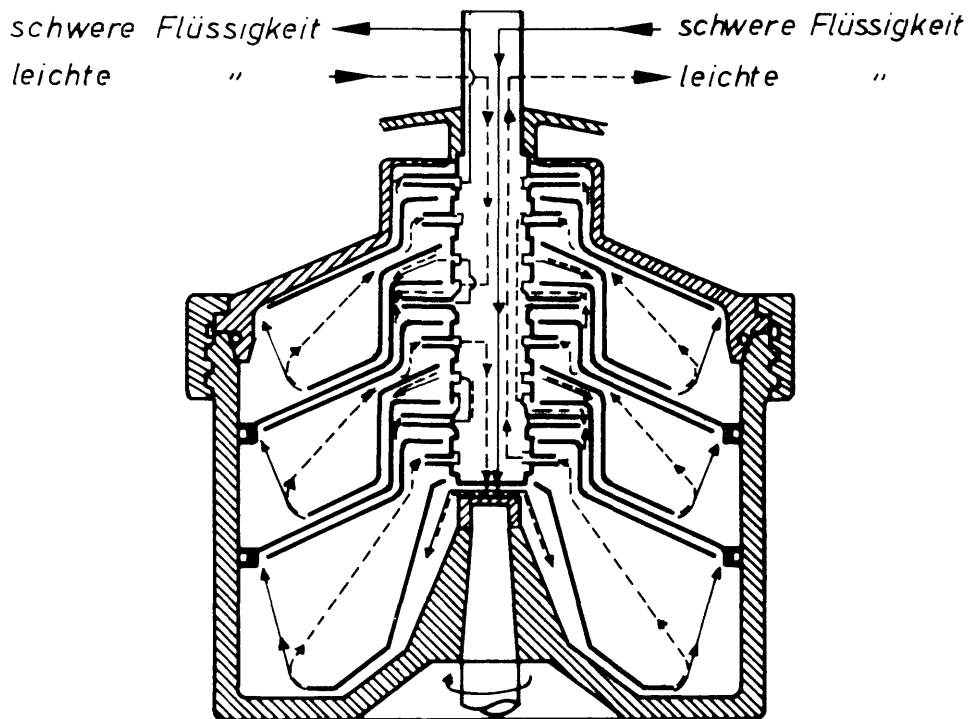


Abb.8.2: Mehrstufiger Zentrifugal-Extraktors (z.B. Tellerseparator Alfa-Laval)

Durch Löcher in den Tellern werden Steigkanäle für die nach oben strömende Flüssigkeit erzeugt.
Die Apparate werden in der pharmazeutischen Industrie zur Extraktion von Aromen und Antibiotika
eingesetzt. Sie sind durch ihren komplexen Aufbau mehr- oder weniger stör anfällig, besitzen aber
einen geringen Betriebsinhalt bei gleichzeitig hohem Durchsatz.

Der Podbielniak-Extraktor (Abb. 8.3.) nimmt als "rotierende Siebbodenkolonne" eine Zwischen-
stellung zwischen Mischer/Abscheidern und Kolonnen-Extraktoren ein. Er muss mit einem
Vordruck von 4-7 bar betrieben werden.

Kennzeichnend für Kolonnenextraktoren ist die vertikale Gegenströmung, die durch Dichtedifferenz
und Schwerkraft ermöglicht wird. Kolonnen ohne Energiezufuhr arbeiten ohne äußere
Beeinflussung der Flüssigkeitsströmung und Tropfenverteilung (4,5). Sprühkolonnen sind der
einfachste Extraktortyp dieser Art. Der Durchsatz ist jedoch sehr stark Stoffsystemabhängig
(Dichtedifferenz, Viskosität). Die axiale Vermischung durch Zirkulation ist sehr hoch, der Extraktor
verhält sich in reaktionstechnischer Hinsicht wie ein Rührkessel mit 1 bis 1,5 Stufen.

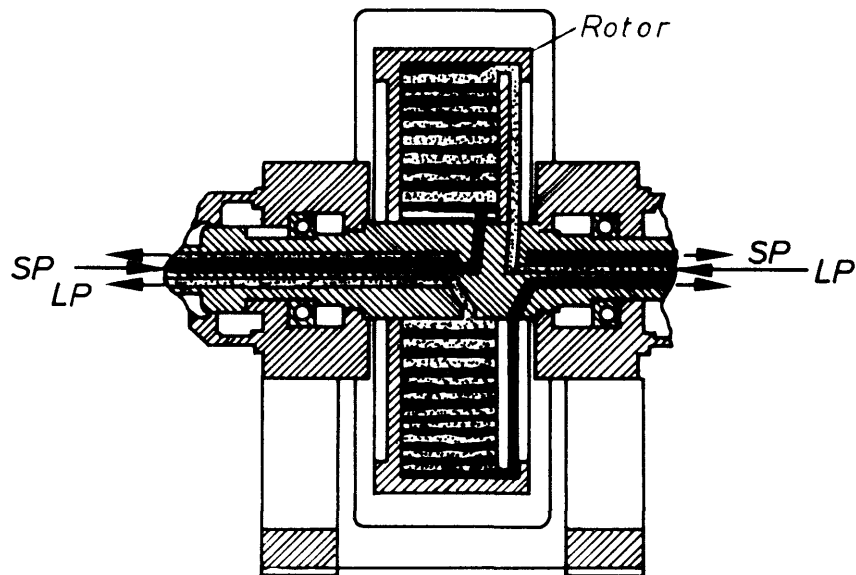


Abb.8.3.: Podbielniak-Extraktor

Bei Siebboden-Kolonnen wird der disperse Tropfenschwarm an jedem Boden neu gebildet, da die disperse Phase sich an den Böden aufstaut und zu einer geschlossenen Schicht koalesziert. Der Durchsatz hängt von der Dichtedifferenz der beiden Phasen und der Stauschichthöhe unter den Böden ab.

Füllkörperkolonnen bestehen aus einem mit 15-20 mm Durchmesser großen inerten Füllkörpern gefüllten Rohr; dies ist der in betriebswirtschaftlicher Hinsicht preiswerteste Kolonnentyp, der sich industriell am einfachsten realisieren lässt. Die Benetzbarkeit der Füllkörper übt einen sehr starken Einfluß auf die Wirksamkeit der Kolonne aus. Die Vergrößerung des Durchmessers im industriellen Einsatz kann allerdings eine Verschlechterung der Wirksamkeit pro Bauhöheinheit durch Kanalbildung zur Folge haben.

Grundsätzlich bewirkt der Eintrag mechanischer Energie in ein flüssiges Zweiphasensystem eine verbesserte Tropfenneubildung und eine erhöhte Grenzflächenturbulenz, verbunden mit einer Steigerung des Stufenwirkungsgrades. Die erforderliche Energie kann über Rührer oder Pulsation des Fluids oder der Einbauten in die Kolonne eingetragen werden. Sie stellt eine elegante Methode dar, unabhängig von Stoffeigenschaften, den Dispersionsgrad des Systems frei variieren zu können.

Die älteste Kolonne dieser Bauart ist die Scheibel-Kolonne gemäß Abb.8.4. Mischzonen und Koaleszenzzonen wechseln sich alternierend ab. Die Absetzzone besteht bei der Scheibelkolonne aus einer Füllkörperschicht.

Bei der Oldshoe-Rushton-Kolonne (Abb.8.4) ist sie durch eine hydrodynamische Ruhezone ersetzt, die durch Statorringe erzeugt wird. Die Scheibelkolonne besitzt 3-5 theoretische Trennstufen pro Meter, die Oldshoe-Rushton-Kolonne je nach Öffnung der Statorringe 0,8 - 3 (3).

Ähnlich der Oldshoe-Rushton-Kolonne sind im Kühni-Extraktor die Statorringe durch Lochscheiben ersetzt (Abb.8.5). Die Dispersion wird durch Zentrifugalrührer hergestellt. Der freie Querschnitt der Trennscheiben bestimmt den Durchsatz sowie die Verweilzeit der dispersen Phase und kann dem flüssigen Mehrphasensystem angepaßt werden (durch Einsatz unterschiedlicher Lochscheiben).

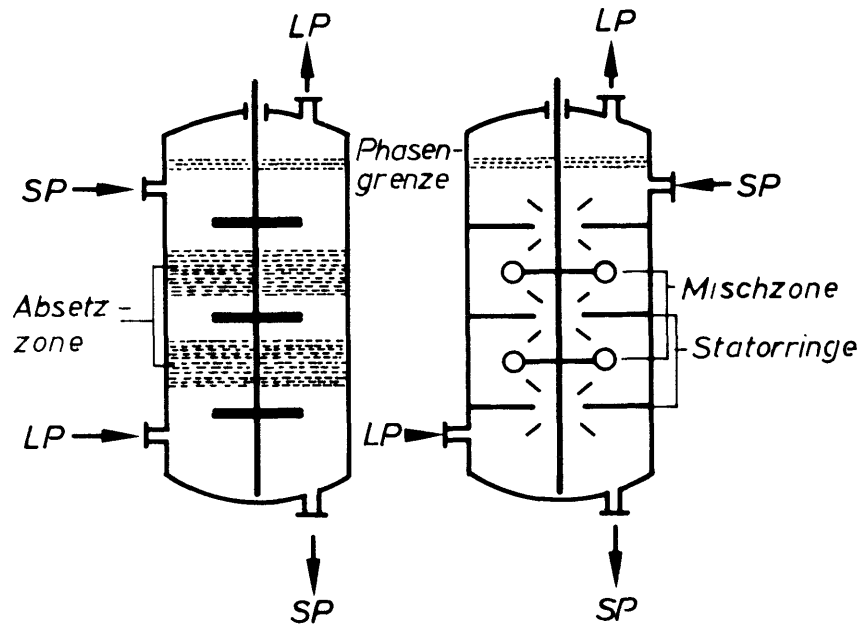


Abb.8.4.: Gerührte Extraktionskolonnen älterer Bauart (3)

Der Kühni-Extraktor ist hierdurch besonders für Extraktionen in Verbindung mit chemischen Reaktionen sowie für extreme Phasenverhältnisse geeignet. Bis zu 10 theoretische Trennstufen pro Meter sind erreichbar.

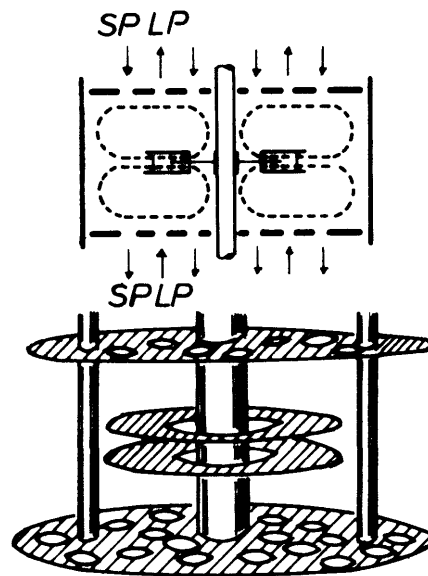


Abb.8.5.: Kühni-Extraktor

Der bekannteste gerührte Extraktor vom Kolonnen-Typ ist der Rotating-Disk-Contactor (RDC) gemäß Abb.8.6. (6). Als Rührer werden Scheiben verwendet, die an einer vertikalen Welle angebracht sind. Die Öffnung der Statorringe ist größer als der Durchmesser der Scheiben, wodurch eine leichte Montage gegeben ist. Für die Dispergierung ist eine minimale Viskosität der

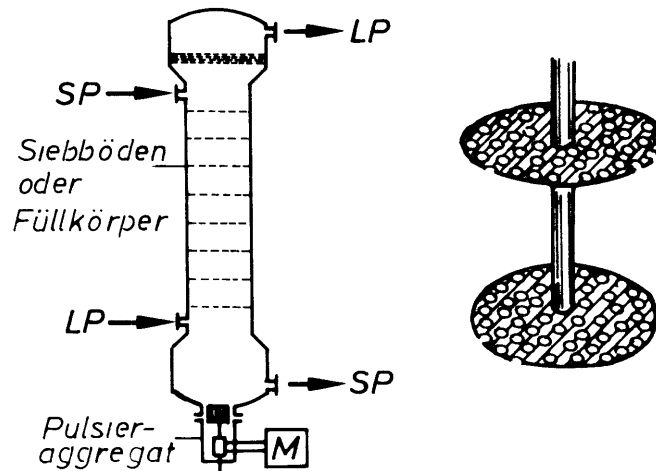


Abb.8.8.: Pulsierte Extraktionskolonne

brochen, so dass beide Flüssigkeiten die Löcher durchströmen müssen: die leichtere während des Aufwärtshubs, die schwerere während des Abwärtshubs; dies bewirkt eine ständige Grenzflächenerneuerung. Die Arbeitsfrequenzen betragen 0,5 -2 Hz bei Amplituden zwischen 0,5 und 2 cm. Der Belastungsbereich ist klein. Man unterscheidet den sogenannten Mixer/Settler-Bereich und den Dispersionsbereich. Geht man von einer mittleren Belastung aus, so ist im ersten Fall das Produkt aus Amplitude und Hubfrequenz erheblich kleiner als 1. Während des Abwärtshubs bildet sich unterhalb einer jeden Lochplatte eine koaleszierte Stauschicht aus, die beim Aufwärtshub wiederum redispergiert wird. Im Dispersionsbereich beobachtet man dagegen im gesamten Extraktionsapparat eine gleichmäßige Dispersion.

Im Gegensatz zu PFK und PSE werden bei der Extraktionskolonne mit pulsierten Siebböden (EPS) nicht das Fluid selbst sondern die Siebbodeneinbauten, die an einer Welle befestigt sind, bewegt. Dieser Kolonnentyp wird bei gewisser apparativer Dimensionierung auch als Carr-Kolonne bezeichnet.

Dieser Apparatetyp scheint ähnlich der PSE für den Einsatz als Reaktivextraktor am geeignetsten zu sein, da die Dispergierung der einen flüssigen Phase sehr vorsichtig erfolgen kann und nicht wie bei gerührten Kolonnen eine gewisse Mindestdrehzahl erfordert, damit es überhaupt zu einer Dispergierung kommt. Gegenüber der PSE besitzt die Kolonne mit pulsierten Einbauten den entscheidenden Vorteil, dass das gesamte Einbautensystem in sehr kurzer Zeit komplett gewechselt werden kann und sich somit zumindest im Versuchs- und Scale-up Stadium eines Reaktivextraktionsprozesses ganz beträchtliche zeitliche Einsparungen ergeben. Insbesondere sollte die Kolonne mit pulsierten Einbauten im Hinblick auf ihre leichte Zerlegbarkeit und Veränderung der Einbauten im Bereich der sicherheitskritischen nuklearen Verfahrenstechnik entscheidende Vorteile gegenüber der Kolonne mit pulsierter Flüssigkeit besitzen. In der vorliegenden Publikation wurde eine derartige Kolonne zur Extraktion des wasserlöslichen Farbstoffs Orange II mit dem flüssigen Ionenaustauscher Amberlite LA-2 herangezogen, um die Vorgehensweise bei der Auslegung einer Gegenstrom-Rührkessel-Kaskade darzulegen.

8.2. Berechnung von Reaktivextraktionsapparaten vom Kolonnentyp

Jeder unter technisch relevanten Bedingungen betriebene Kolonnenextraktor weist ein hohes Maß an axialer Rückvermischung auf, das sich am einfachsten im Rahmen eines Rührkesselkaskadenmodells erfassen läßt. Diese haben im Hinblick auf Reaktivextraktionsprozesse gegenüber Dispersionsmodellen den Vorteil, dass analytische Lösungen für das Prozeßmodell meistens zugänglich sind, die Lösung entsprechender Dispersionsmodelle jedoch die numerische Integration mindestens einer partiellen Differentialgleichung erfordert und damit den Zeitaufwand zur Lösung des Prozeßmodells auf einem (Groß-)Rechner um die Größenordnung 10^3 - 10^6 erhöht. Damit sind Dispersionsmodelle den Zellenmodellen für regelungstechnische Anwendungen an Reaktivextraktionskolonnen in jedem Falle unterlegen.

Wie wird nun zweckmäßigerweise zur Berechnung eines Reaktivextraktionsprozesses in einer Gegenstromrührkesselkaskade vorgegangen ?

Zunächst müssen Verweilzeitverteilungsuntersuchungen zeigen, mit welcher theoretischen Trennstufenzahl der Kolonnenextraktor unter fluid-dynamisch technisch relevanten Bedingungen am besten charakterisiert werden kann. Im Anschluß daran ist die CSTR-Bilanzgleichung für den vorliegenden Reaktivextraktionsprozeß durch Kopplung des Konvektions- und Reaktionsterms zu lösen.

Der Reaktionsterm für die Extraktion des Farbstoffes Orange-II aus verdünnter wässriger Lösung mit Amberlite LA-2 in Xylol wird repräsentiert durch Gl.3.2.58. Damit lautet die vollständige Materialbilanz eines CSTR:

$$(c_{O,O} - c_O) = \tau k_O a_O \left[c_O + \frac{1}{2} \left(\frac{k_L}{k_{LOH} K c_H} + \frac{k_L c_L}{k_O} - c_O \right) - \sqrt{\frac{1}{4} (\sim)^2 + \left(\frac{k_L c_O}{k_{LOH} K c_H} + \frac{k_L c_{LOH}}{k_O K c_H} \right)} \right] \quad (8.2.1.)$$

mit den Nebenbedingungen

$dn_L = dn_O$	Indizierung:	O	Orange-II
$dn_{LOH} = -dn_L$		L	LA-2
$dn_H = dn_O$		LOH	Komplex
		H	Protonen

Durch Berücksichtigung der Nebenbedingungen gelingt es, die unbekanntenen Konzentrationen c_L , c_{LOH} und c_H zu eliminieren und durch die Konzentration von Orange-II als Übergangskomponente auszudrücken (Gl.8.2.2.).

Nach Gl.8.2.2. kann der Arbeitspunkt eines CSTR der Gegenstromrührkesselkaskade ohne Schwierigkeiten gelöst werden, denn außer der aktuellen Konzentration der Übergangskomponenten im Raffinat finden nur Anfangskonzentrationen bzw. Stoffübergangsparameter und Extraktorengrößen Verwendung. Gl. 8.2.2. bildet das Kernstück der Suchstrategie zur Ermittlung des Arbeitspunktes der Gegenstrom-Rührkesselkaskade.

$$\begin{aligned}
(c_{O,O} - c_O) = \sqrt{k_O a_O} & \left[c_O + \frac{1}{2} \left(\frac{k_L}{k_{LOH} K (c_{H,O} + c_O - c_{O,O})} + \frac{k_L (c_{LO} + \frac{V_w}{V_{org}} (c_O - c_{O,O}))}{k_O} \right) \right. \\
& \left. - c_O - \sqrt{\frac{1}{4} (\sim)^2 + \left(\frac{k_L c_O}{k_{LOH} K (c_{H,O} + c_O - c_{O,O})} + \frac{(c_{LOH,O} + \frac{V_w}{V_{org}} (c_O - c_{O,O})) k_L}{k_O K (c_{H,O} + c_O - c_{O,O})} \right)} \right]
\end{aligned}
\tag{8.2.2.}$$

Die Verwendung eines Intervallschachtelungsverfahrens gestaltet die Suche nach dem Betriebspunkt besonders übersichtlich, schnell und erfolgreich. Derartige Optimierstrategien werden vom Autor immer dann verwendet, wenn eine implizit definierte Bestimmungsgleichung eine und nur eine Lösung besitzt.

Die Vorgehensweise ist so, dass das gesamte Intervall, in dem die Lösung liegen kann, in eine normierte Strecke 0 - 1 überführt wird (der Arbeitspunkt eines CSTR liegt natürlich zwischen 0 und c_0). Danach beginnt die Intervallschachtelung mit einer Versuchslösung, dem dimensionslosen Wert 0,5 entsprechend. Liegt dieser Arbeitspunkt zu niedrig, was sich leicht durch Einsetzen der Parameter in Gl.8.2.2. bzw. allgemein durch Einsetzen der Parameter in die CSTR-Bilanzgleichung feststellen lässt, so wird die nächste Arbeitspunktberechnung am Punkt 3/4 des dimensionslosen Suchintervalls durchgeführt. Lag der Arbeitspunkt hingegen zu hoch, wird die Suche bei 1/4 fortgesetzt.

Der i-te Intervallschachtelungsschritt bringt somit gegenüber dem vorangegangenen Schritt eine Veränderung des Arbeitspunktes um $\pm 2^{-i}$. Hierdurch wird bereits bei 10 Intervallschachtelungsschritten eine Genauigkeit der Lösung von 1 %o erreicht; bei 20 Schritten beträgt die Abweichung der numerisch erarbeiteten Lösung von der wirklichen Lösung der Bilanzgleichung weniger als 1 ppm. 10 Schritte sind im allgemeinen bei der Berechnung von Gegenstrom-Rührkesselkaskaden als ausreichend zu betrachten.

In Abb.8.9. ist ein allgemeines Fließschema angegeben, das zur Berechnung von Reaktivextraktionen in Gegenstrom-Rührkesselkaskaden nach der Intervallschachtelungsmethode herangezogen werden kann. Die Suchstrategie zum Auffinden des Arbeitspunktes ist so aufgebaut, dass die Extraktor-Austrittskonzentration von LA-2 am Eintritt des Farbstoffs in den Extraktor gemäß dem Intervallschachtelungsverfahren geschätzt wird. Diese kann maximal bei verschwindender Farbstoffextraktion der Eintrittskonzentration entsprechen.

Die Rechnung wird nun solange durchgeführt, bis die numerisch ermittelte Konzentration am Eintrittsort des LA-2 in den Extraktor bzw. Austritt des Farbstoffes aus dem Extraktor der tatsächlich eingesetzten LA-2-Anfangskonzentration entspricht. Damit ist die Gegenstromreaktivextraktionskolonne berechnet. Anhand der Konzentrationen der Reaktionskomponenten in den einzelnen theoretischen Trennstufen zwischen Extraktoreintritt und Austritt kann man sich ein Bild über den Konzentrationsverlauf innerhalb der Gegenstromextraktionskolonne verschaffen.

Die von Reschke (7) durchgeführten Untersuchungen zur Ionenpaarextraktion mit LA-2 in einer Extraktionskolonne mit pulsierten Einbauten lieferten eine recht gute Übereinstimmung des verwendeten Modells Gl.3.2.58 und der gemessenen Daten. Der experimentelle Aufbau wurde bereits in Abschnitt 5.1.3. erläutert.

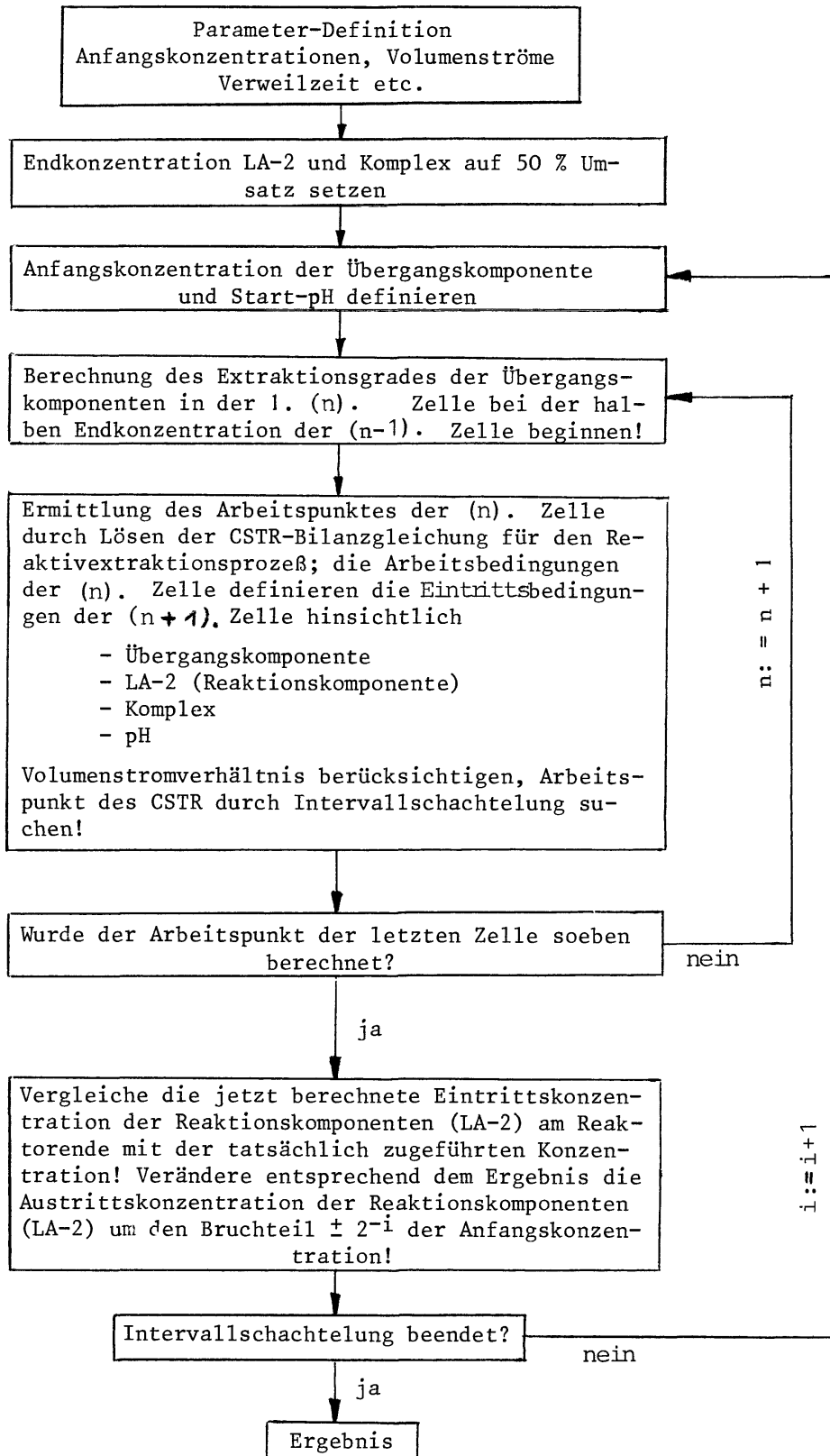


Abb.8.9.: Berechnung einer Reaktivextraktion in einer Gegenstrom-Rührkesselkaskade (n Zellen) durch Intervallschachtelung. Genauigkeit: $2^{-i} \cdot 100\%$!

Folgende Parameter erwiesen sich als optimal im Sinne des besten Fits von Modell und Messung:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{O}} &= 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\
 k_{\text{L}} &= 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\
 k_{\text{LOH}} &= 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s} \\
 a_{\text{O}} &= 2,5 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

Für die Gleichgewichtskonstante wurde in getrennten Untersuchungen der Wert $K = 1,9 \cdot 10^9 \text{ l}^2/\text{mol}^2$ bestimmt; die mittlere Verweilzeit des Farbstoffs lag zwischen 5 und 10 min. Das gefundene Extraktionsverhalten wird sowohl bei Farbstoff wie auch bei Carrierüberschuß recht gut beschrieben, nur im stöchiometrischen Bereich treten Abweichungen auf.

Die Abbildungen 8.10 - 8.12 zeigen den Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Farbstoffeintrittskonzentration und als Funktion des Volumenstroms der Farbstofflösung bei zwei verschiedenen Carrier-Konzentrationen.

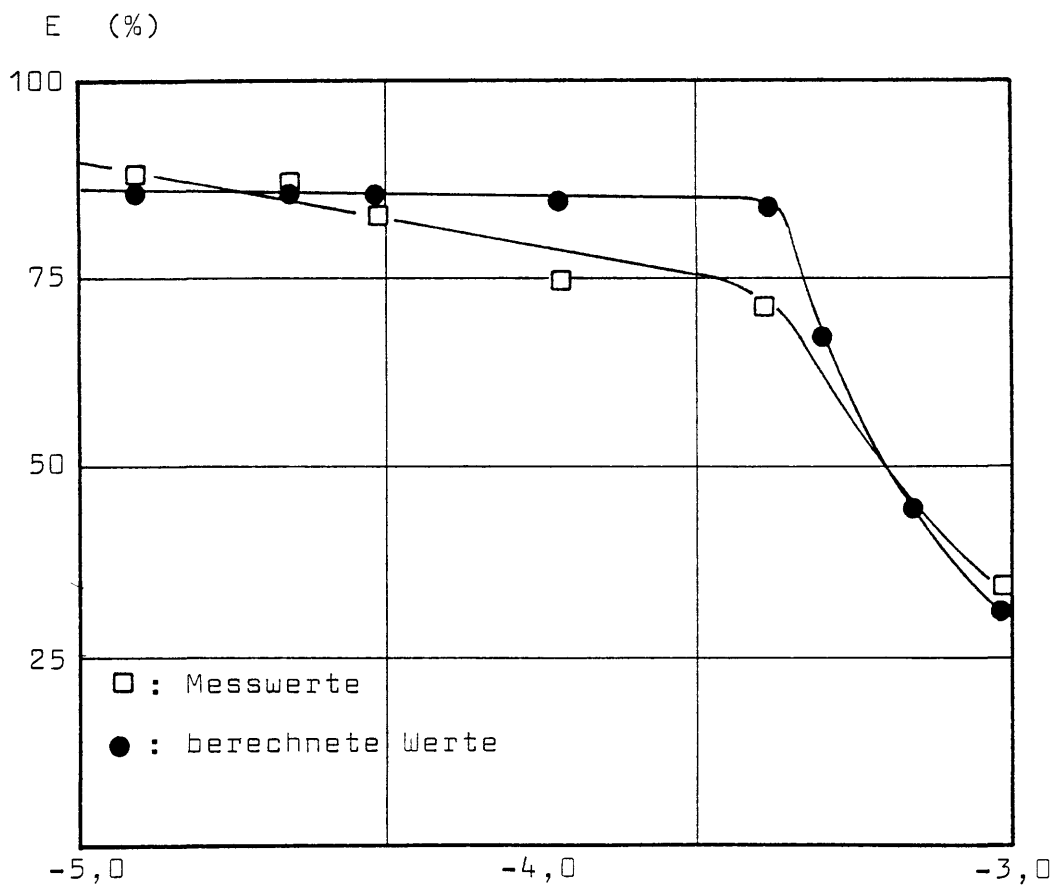


Abb.8.10.: Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Farbstoffeintrittskonzentration (lg c)

Den in Abb.8.10. verzeichneten Daten liegen Volumenströme von 1 l/h für die organische Phase und 16,1 l/h für die wässrige Farbstofflösung zugrunde. Die LA-2-Konzentration der organischen Phase beträgt $4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ und ist so gewählt, dass sie einen Bereich von Carrier- bis zu Farbstoffüberschuß erfaßt. Die organische Phase wurde mit 12 l/h umgepumpt (s. auch Abb.5.5.). Gleicher Durchfluß und Umlauf an organischer Phase gilt auch in Abb.8.11 und 8.12 entsprechend. Die Extraktoreintrittskonzentration an Farbstoff beträgt in beiden Fällen $28,5 \text{ } \mu\text{M}$.

Die Abbildungen 8.13 und 8.14 repräsentieren Ergebnisse zur numerischen Simulation des Extraktionsgradprofils in einer Gegenstrom-Rührkesselkaskade. Parameter ist das Verhältnis der Molenströme von Farbstoff und LA-2.

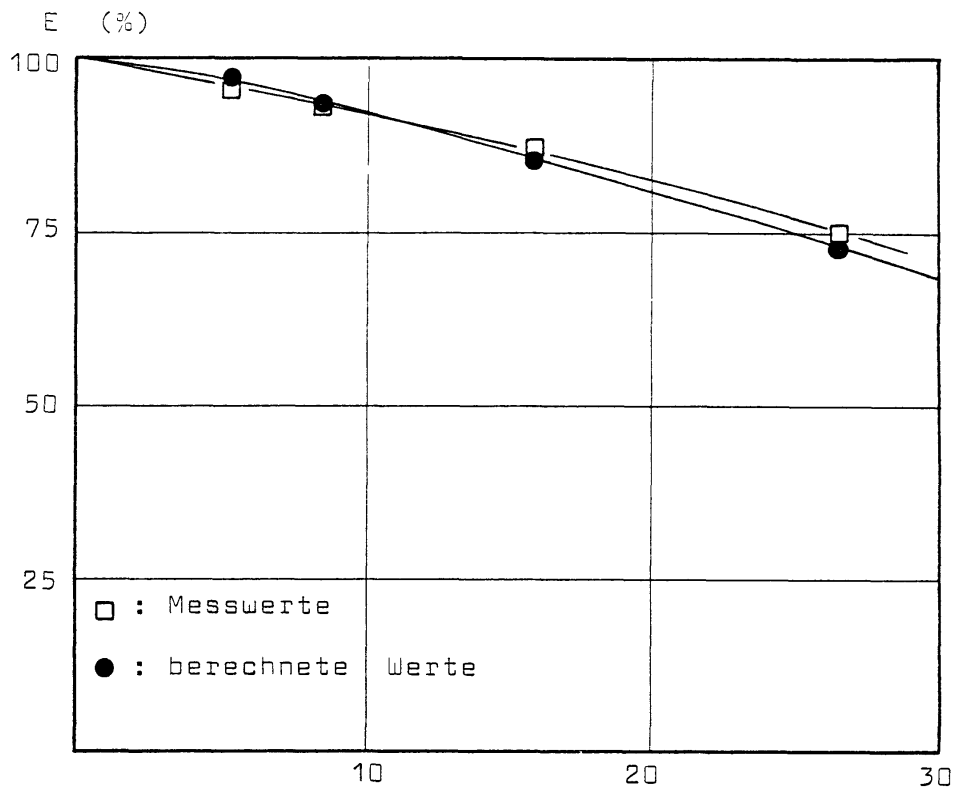


Abb. 8.11.: => Durchfluss (l/h); $c_{L,0} = 4,37 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

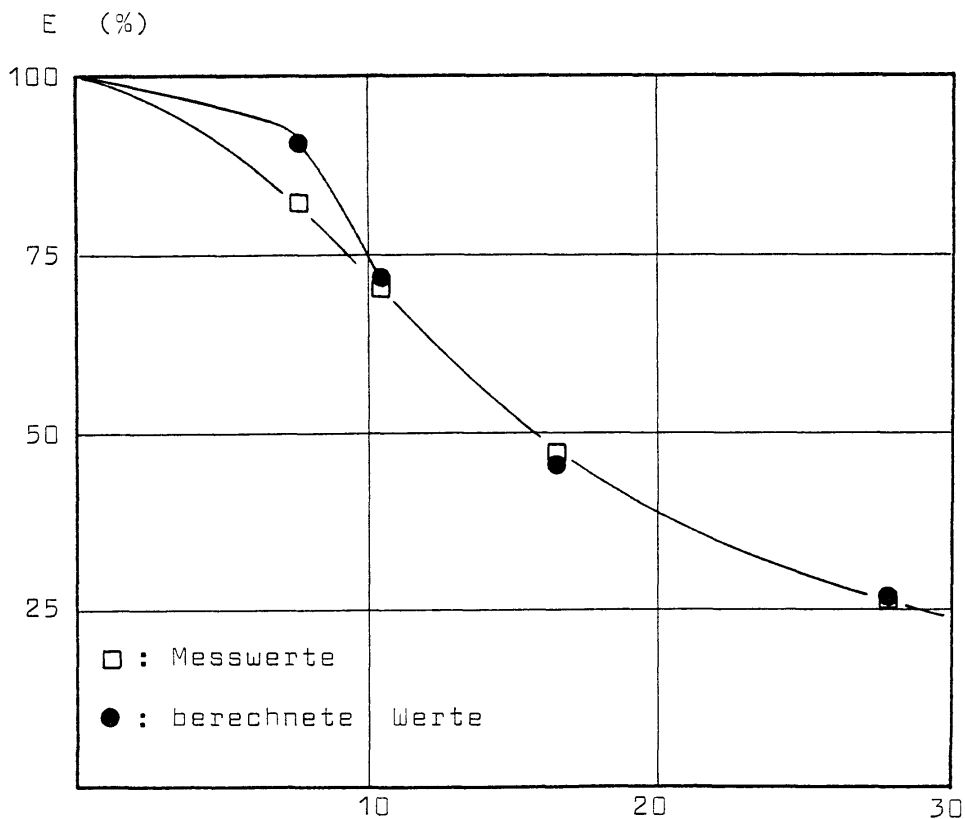


Abb. 8.12.: => Durchfluss (l/h); $c_{L,0} = 2,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Verlauf des Extraktionsgrades in der Kolonne nach den berechneten Werten für die einzelnen Stufen der Rührkesselkaskade bei verschiedenen Farbstoff/Amin-Verhältnissen.

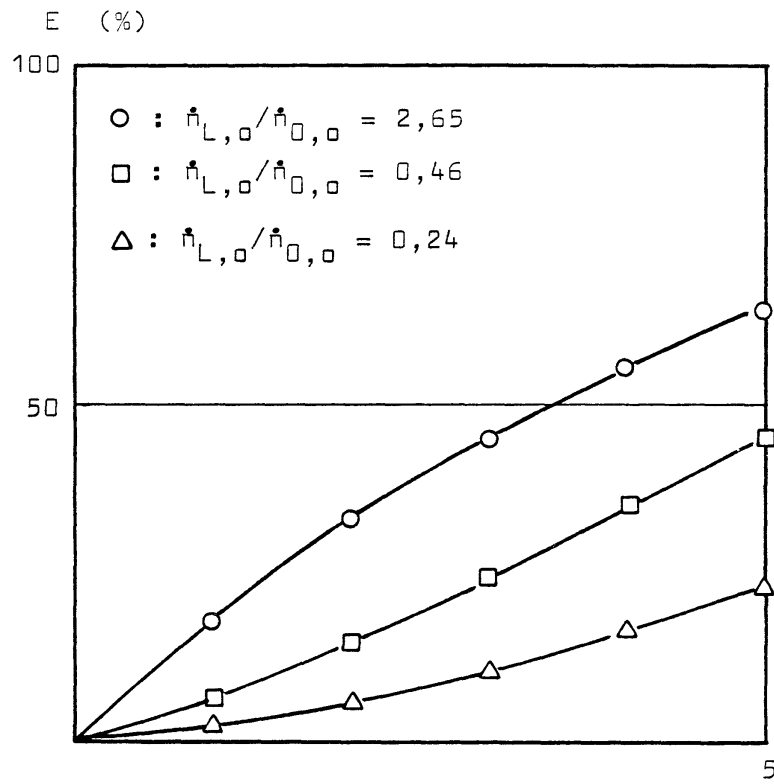


Abb.8.13.: => betr. Stufe der Zellenmodells

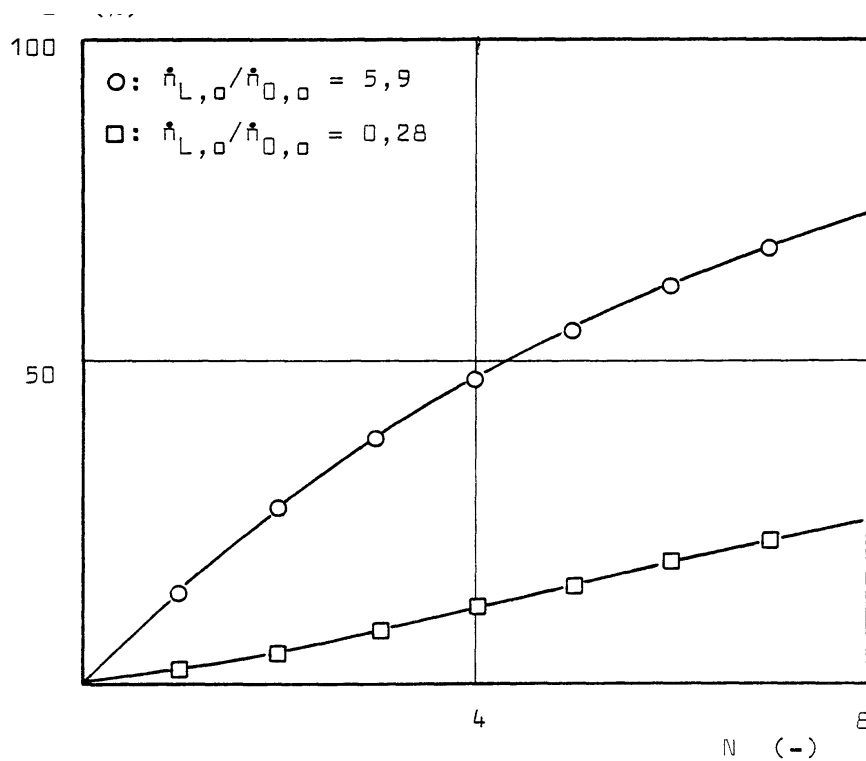


Abb.8.14.: => betr. Stufe der Zellenmodells

Die notierten Symbole bezeichnen jeweils den Arbeitspunkt des entsprechenden CSTR innerhalb der Kaskade. Anhand der Ergebnisse ist deutlich zu erkennen, dass bei einem Aminüberschuß die Menge extrahierten Farbstoffs in der ersten Zelle am größten ist; bei einem Farbstoffüberschuß hingegen wächst der jeweilige Teilextraktionsgrad und erreicht im letzten Kessel sein Maximum, der Eintrittsstelle der Reaktionskomponenten.

Literatur

1. Hanson, C.: Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Verlag Sauerländer, Aarau (1979)
2. Hanson, C.: Chem.Eng., 26, 76 (1968)
3. Brandt, H.W.; Reissinger, K.-H.; Schröter, J.: Chem. Ing. Tech., 50, 345 (1978)
4. Müller, E.: Flüssig-Flüssig-Extraktion, Ullmann, Bd.2, Verlag Chemie, Weinheim (1972)
5. Treybal, R.E.: Liquid-Liquid-Extraction, McGraw Hill, New York (1963)
6. Möhring, D.; Weiss, S.: Chem.-Techn. (Leipzig), 262 (1977)
7. Reschke, M.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, Universität Hannover (1980)

Symbole

a	spez. Austauschfläche	(cm)
E	Extraktionsgrad	(%)
K	Reaktionsgleichgewichtskonstante für die Ionenpaarextraktion	(cm ⁶ /mol ²)
M	Konzentration	(mol/l)