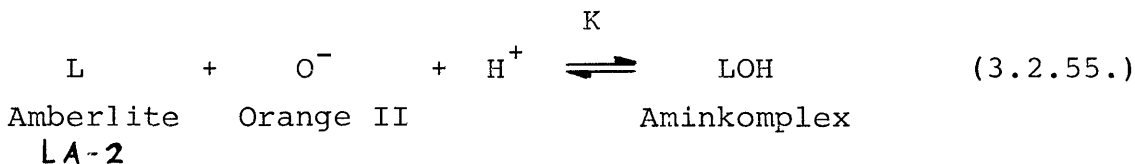


### 3.2.4. Grenzflächenreaktionen

Dieser Reaktivextraktionstyp ist im allgemeinen dadurch gekennzeichnet, daß weder die Übergangskomponente allein im Extrakt physikalisch löslich ist noch die Reaktionskomponente im Raffinat. Eine Extraktion erfolgt somit nur bei Gegenwart der Reaktionskomponenten im Extrakt. Ein Stoff Übergang bedingt durch physikalische Löslichkeit in der Extraktphase ist ausgeschlossen. Die Reaktion kann somit zwangsläufig nur an der Phasengrenzfläche stattfinden. Dieser Mechanismus impliziert bereits, daß Grenzflächenreaktionen mindestens bimolekular oder noch komplexer ablaufen müssen. Die Kopplungsbedingungen für die Konzentrationen an der Phasengrenze werden bei Grenzflächenreaktionen über das Massenwirkungsgesetz abgeleitet. Bei normalen Reaktivextraktionen hingegen ist die Kopplungsbedingung das Konzentrationsverhältnis der Übergangskomponenten an der Phasengrenze, gegeben durch den Henry-Koeffizienten H.

#### 3.2.4.1. Bimolekulare Grenzflächenreaktion

Im folgenden wird als Beispiel für diesen Reaktionstyp die Extraktion des (ausschließlich) wasserlöslichen Farbstoffes 2-Hydroxy-naphthyl-azo(1)-benzol-p-sulfonsäure (Orange II oder O-II) mit dem sekundären aliphatischen Amin Amberlite LA-II angeführt. Der Farbstoff liegt als Natriumsalz vor und besitzt ein Molekulargewicht von 350,33. Der Prozeß wurde in unserer Arbeitsgruppe reaktionskinetisch sowie extraktionstechnisch näher untersucht (22). Die Extraktion erfolgt durch Bildung eines Ionenpaares an der Phasengrenze unter zusätzlicher Beteiligung eines Protons. Folgende Reaktionsgleichung liegt der Ionenpaarextraktion zugrunde:



Die Gleichgewichtskonstante für den Komplexbildungsvorgang beträgt  $1,9 (\pm 0,3) \cdot 10^9 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$  (22). Die Reaktion erfolgt als Satzbildungsvorgang an der Phasengrenze momentan. (Dies zeigt die augenblickliche Extraktion im Schütteltrichter bei extrem hoher Phasengrenzfläche.) Technische Ionenpaarextraktionen sind somit ausschließlich transportkontrolliert. Nachstehende Skizze illustriert die Grenzflächenreaktion anhand der Konzentrationsprofile der beteiligten Komponenten.

$c_0$ ,  $c_L$ ,  $c_{LOH}$  sind die Bulkkonzentration von Farbstoff, LA-2 und Komplex; die zusätzlich mit i indizierten Konzentrationen repräsentieren entsprechende Werte an der Phasengrenze,  $\delta_1$  und  $\delta_2$  sind effektive Diffusionswege. Ein Protonengradient sei hier zu vernachlässigen. Diese Annahme ist im Hinblick auf die experimentellen Randbedingungen (hoher Protonenüberschuß) gerechtfertigt. Die verbleibenden drei Reaktionskomponenten lassen sich über ihre Molenstromdichten bilanzieren.

$$j_O = k_O (c_O - c_{O_i}) \quad (3.2.56a)$$

$$j_C = k_L (c_L - c_{L_i}) \quad (3.2.56b)$$

$$j_{OH} = k_{LOH} (c_{LOH_i} - c_{LOH}) \quad (3.2.56c)$$

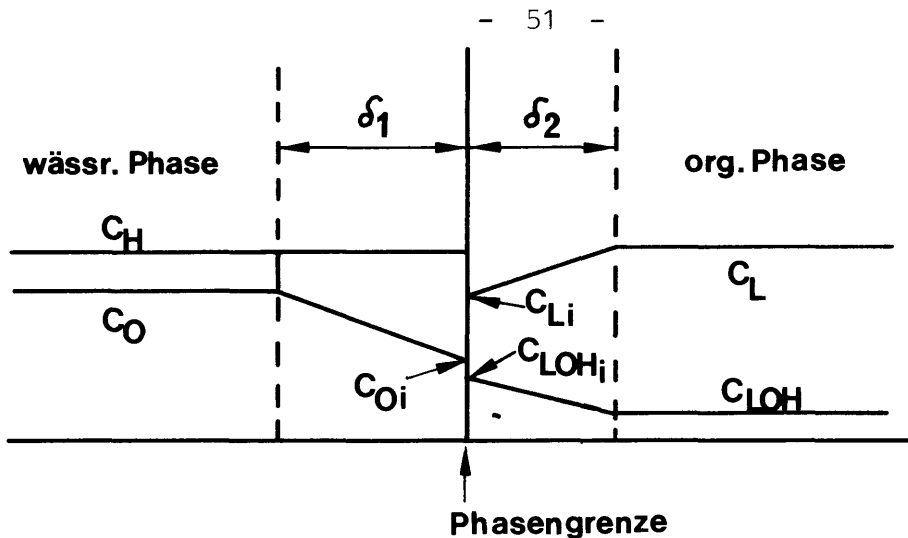


Abb.3.2.17.

Alle drei Flussgleichungen sind über das Massenwirkungsgesetz verknüpft:

$$K = \frac{c_{LOHi}}{c_{Li} \cdot c_{Oi} \cdot c_H} \quad (3.2.57)$$

Kombinieren von 3.2.56a-c und Eliminieren der unbekanntenen Konzentrationen an der Phasengrenzfläche führt zu

$$-\frac{dc_O}{dt} = k_O a_O \left[ c_O + \frac{1}{2} \left( \frac{k_L}{k_{LOH} K C_H} + \frac{k_L c_L}{k_O} - c_O \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{k_L}{k_{LOH} K C_H} + \frac{k_L c_L}{k_O} - c_O \right)^2 + \left( \frac{k_L c_O}{k_{LOH} K C_H} + \frac{k_L c_{LOH}}{k_O K C_H} \right)} \right] \quad (3.2.58.)$$

Gl. 3.2.58. stellt eine quasi-stationäre Lösung für die Ionen-paarextraktion mit organischen Komplexbildnern dar, mit der sich im Hinblick auf die Auslegung von Extraktionsapparaten hervorragend arbeiten läßt, wie noch in Abschnitt 8 gezeigt werden wird. Instationäre Lösungen für Grenzflächenreaktionen sind bislang nicht bekannt. Bei hohem Komplexbildnerüberschuß  $c_L \gg c_O$  geht Gl.3.2.58. über

$$-\frac{dc_O}{dt} = k_O a_O c_O \quad (3.2.59.)$$

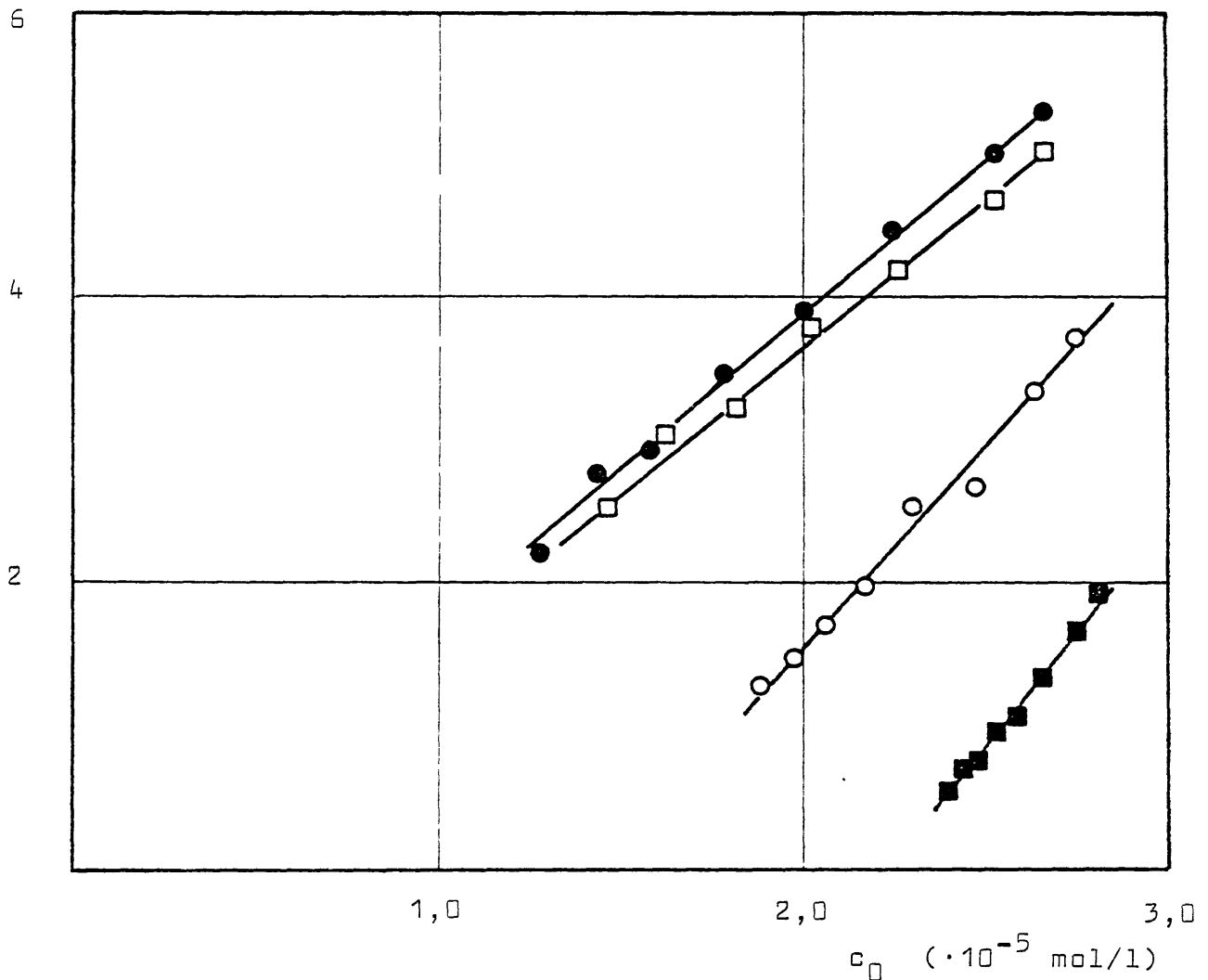
Die Entfernung von Farbstoff aus dem Raffinat ist dann unabhängig von der LA-2 Konzentration. Die Ursache hierfür liegt in der starken Absenkung der Farbstoffkonzentration an der Phasengrenze  $c_{Oi}$  bei hohem LA-2 Überschuss ( $c_{Oi} \approx 0$ ; vgl. auch Massenwirkungsgesetz Gl. 3.2.57.). In diesem Extremfall liegt die gesamte Triebkraft für den Transportprozeß in der wässrigen Phase. Bei hohem Farbstoffüberschuß kehren sich die Verhältnisse entsprechend um; für  $c_O \gg c_L$  gilt

$$-\frac{dc_o}{dt} = k_L a_o c_L \quad (3.2.60.)$$

Die Triebkraft entfällt dann vollständig auf die organische Phase, ersichtlich an  $k_L$ . Die hier abgeleiteten Beziehungen wurden experimentell verifiziert. Dies sei exemplarisch anhand von Ergebnissen gezeigt, die in Abb. 3.2.18. dargestellt sind. Die Extraktionsgeschwindigkeit von O-II ist als Funktion der zu einem bestimmten Zeitpunkt noch vorhandenen Restkonzentration im Raffinat bei verschiedenen Carrierkonzentrationen  $c_L$  aufgetragen. Mit zunehmender Komplexbildnerkonzentration steigt auch  $-dc_o/dt$ , verläuft jedoch bei sehr großen  $c_L$  gegen einen Grenzwert (siehe auch Gl. 3.2.59.).

$$-dc_o/dt \quad (\cdot 10^{-9} \text{ mol/l}\cdot\text{s})$$

$$-dc_o/dt = f(c_o)$$



- :  $c_{L,o} = 7,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
- :  $c_{L,o} = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- :  $c_{L,o} = 2,92 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- :  $c_{L,o} = 7,29 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Abb.3.2.18.: Extraktionsgeschwindigkeit von Orange-II bei verschiedenen LA-2 Konz. (22)

### 3.2.4.2. Grenzflächensorptionsmodell

Treten keine Grenzschichtdiffusionswiderstände auf, wie in Abb. 3.2.17 skizziert, sondern bestimmt die chemische Reaktion selbst den Grenzflächenreaktionsprozeß, so lassen sich Sorptionsmodelle erfolgreich zur Charakterisierung des Gesamtgeschehens heranziehen. Dies sei am Beispiel der Extraktion von Kupferionen aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Flüssigmembranemulsionen unter Zuhilfenahme des komplexbildenden Oxims LIX 64N als Carrier gezeigt. Das Konzentrationsprofil über einer Flüssigmembran für die beteiligten Komponenten kupferfreier Komplexbildner und Komplex kann folgendermaßen schematisch skizziert werden:

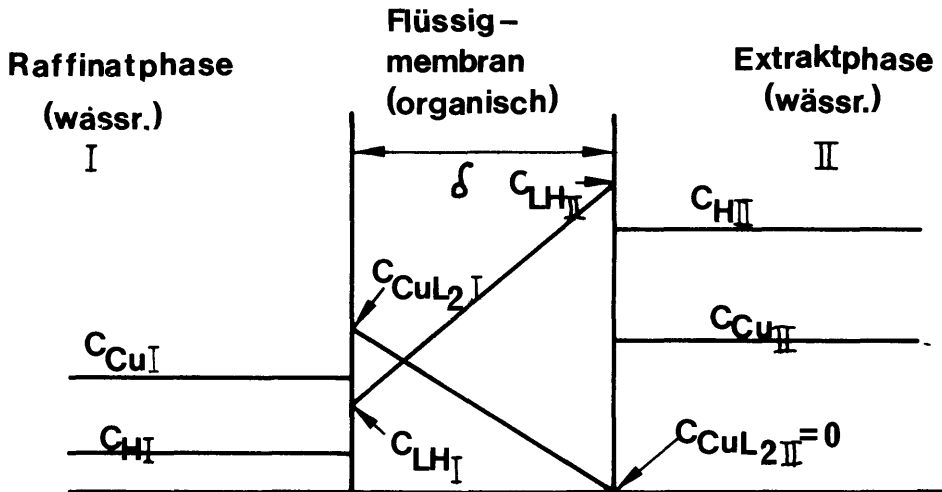
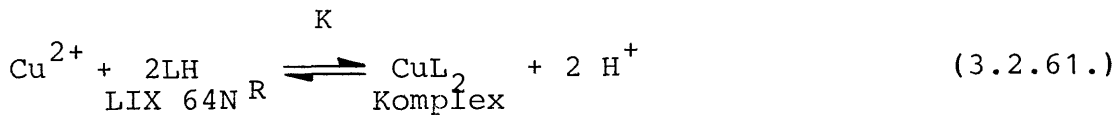


Abb.3.2.19: Konzentrationsprofil durch eine Flüssigmembran für die Kupferextraktion mit LIX 64N

Die Reaktionsgleichung für diesen Prozeß lautet:



Wie schon bei der im letzten Abschnitt diskutierten Farbstoffextraktion, liegt auch hier eine Gleichgewichtsreaktion vor. Die Gleichgewichtskonstante ist jedoch erheblich geringer als für die Farbstoffextraktion mit LA-2 ( $K = 0,46$ ). Auch diese Reaktion wurde in unserem Arbeitskreis untersucht (23).

Die in Abb.3.2.19. eingezeichnete Membrandicke  $S$  ist physikalisch ein effektiver Diffusionsweg. Die extraktseitige Komplexkonzentration verschwindet, da aufgrund des sehr hohen Protonenüberschusses auf der Extraktseite das Gleichgewicht sehr weit in Richtung der Rückreaktion (d.h. freies  $\text{Cu}^{2+}$ ) verschoben ist, so daß der Komplex vollständig gespalten wird.

Die Adsorptionsrate kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$-j_{\text{Ads}} = -\frac{1}{F} \cdot \frac{dn_{\text{CuI}}}{dt} = k_{\text{Ads}} \cdot c_{\text{CuI}} \cdot c_{\text{LHI}}^2 \quad (3.2.62.)$$

Die Desorptionsrate wird gegeben durch

$$j_{\text{Des}} = \frac{1}{F} \cdot \frac{dn_{\text{CuI}}}{dt} = k_{\text{Des}} \cdot c_{\text{CuL}_2\text{I}} \cdot c_{\text{HI}}^2 \quad (3.2.63.)$$

$k_{\text{Ads}}$  und  $k_{\text{Des}}$  bezeichnen hier die Adsorptions- bzw. Desorptionsgeschwindigkeitskonstante. Die Diffusion des Komplexes  $\text{CuL}_2$  in der Membran kann ausgedrückt werden als

$$-j_{\text{Diff}} = -\frac{1}{F} \cdot \frac{dn_{\text{CuL}_2\text{I}}}{dt} = \frac{D}{\delta} \cdot c_{\text{CuL}_2\text{I}} \quad (3.2.64.)$$

Die Gesamtabnahme der Kupferkonzentration im Raffinat (Phase I) gehorcht

$$-j = -j_{\text{Ads}} + j_{\text{Des}} - j_{\text{Diff}} \quad (3.2.65.)$$

Unter der Annahme, daß die Komplexbildung erheblich schneller erfolgt als der Transport innerhalb der Membran (Quasi-Stationarität) gilt:

$$-j = j_{\text{Diff}} \quad (3.2.66.)$$

Wird mit  $\Theta$  das Verhältnis von abreagiertem Carrier in der Membranphase zur Gesamtmenge  $c_{\text{Lo}}$  an vorhandenen Komplexbildnern bezeichnet, gelten ferner die Beziehungen

$$\frac{c_{\text{LH}}}{c_{\text{Lo}}} = 1 - \Theta \quad \text{und} \quad c_{\text{CuL}_2} = \frac{c_{\text{Lo}} - c_{\text{LH}}}{2} = \frac{1}{2} c_{\text{Lo}} \cdot \Theta \quad (3.2.67.)$$

Dann gilt

$$-j = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc_{\text{CuI}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{D}{\delta} \cdot c_{\text{Lo}} \cdot \Theta \quad (3.2.68.)$$

Die Bestimmung von  $\Theta$  aus dem Sorptionsgleichgewicht liefert:

$$-j_{\text{Ads}} = j_{\text{Des}}$$

$$\Theta = 1 + \frac{c_{\text{HI}}^2}{4 Kc_{\text{CuI}}c_{\text{Lo}}} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{8Kc_{\text{CuI}} \cdot c_{\text{Lo}}}{c_{\text{HI}}^2}} \right] \quad (3.2.69.)$$

Die Kombination von Gl. 3.2.68. mit Gl. 3.2.69. liefert die gewünschte Extraktionskinetik für die Kupferentfernung aus dem Raffinat:

$$-\frac{dc_{\text{CuI}}}{dt} = \frac{1}{2} k_t a \cdot c_{\text{Lo}} \left[ 1 + \frac{c_{\text{HI}}^2}{4Kc_{\text{CuI}}c_{\text{Lo}}} \left[ 1 - \sqrt{1 + \frac{8Kc_{\text{CuI}} \cdot c_{\text{Lo}}}{c_{\text{HI}}^2}} \right] \right] \quad (3.2.70.)$$

Zwecks Verifizierung von Gl.3.2.70. mit experimentell gewonnenem Datenmaterial (23) ist eine

numerische Integration erforderlich, da unter technisch relevanten Bedingungen der pH des Raffinates nicht konstant bleiben kann, denn es werden pro extrahiertes Ion  $\text{Cu}^{2+}$  zwei Protonen freigesetzt. Gl.3.2.70. enthält folglich noch die abhängige Variable  $c_{\text{H}^+}$ .

Durch numerische Integration kann die Änderung der Protonenkonzentration im Raffinat in einfacher Weise durch Massenbilanzierung berücksichtigt werden. Es resultieren dann die Konzentrations/Zeitverläufe für Kupfer und Protonen im Raffinat. Diese sind in Abb. 3.2.20. dargestellt. Aus der optimalen Anpassung mit den experimentell gewonnenen Werten kann der  $k_i a$  der Flüssigmembranemulsion ermittelt werden. Die gleichzeitige sehr gute Übereinstimmung von pH-Verlauf und Kupferkonzentrationsverlauf mit den rechnerisch simulierten Kurven zeigt die gute Signifikanz des Sorptionsmodells (Gl. 3.2.70.) für Grenzflächenreaktivextraktionen.

