

6.3. Reaktivextraktion von Kupfer aus verdünnten wässrigen Lösungen mit Flüssigmembranemulsionen

Grundsätzliches zur Extraktion mit Flüssigmembranemulsionen wurde bereits in Abschnitt 5.2. gesagt; im Hinblick auf die Extraktionskinetik von Metallen aus verdünnten wässrigen Lösungen scheinen Grenzflächensorptionsmodelle wie das in Abschnitt 3.2.4.2. diskutierte, die besten theoretischen Ansätze zu bieten, deren Folgerungen im Experiment tatsächlich verifizierbar sind. An dieser Stelle sollen einige charakteristische Eigenschaften von Flüssigmembranemulsionen diskutiert werden, die nicht nur im Hinblick auf Metallextraktionen interessant sind, sondern z.T. auch relevant sind, wenn organische Substanzen als Übergangskomponenten in Frage kommen. Diese Eigenschaften leiten sich ab aus der Herstellung und Zusammensetzung der Flüssigmembran sowie der nachfolgenden Behandlung der Emulsion im Kontaktapparat.

Abb.6.35 zeigt die Extraktion von Kupfer aus verdünnter wässriger Lösung mit einer Anfangskonzentration von 300 ppm in einem Rührkessel-Satzreaktor gemäß Abb.5.8. Um den Einfluß der Carrier-Konzentration auf den Transport durch die Flüssigmembran zu demonstrieren, wurde der Carrier-Gehalt (LIX 64N) variiert; ein Transport von Kupferionen durch die Flüssigmembran ist nur in Gegenwart organischer Chelatkomplexbildner möglich.

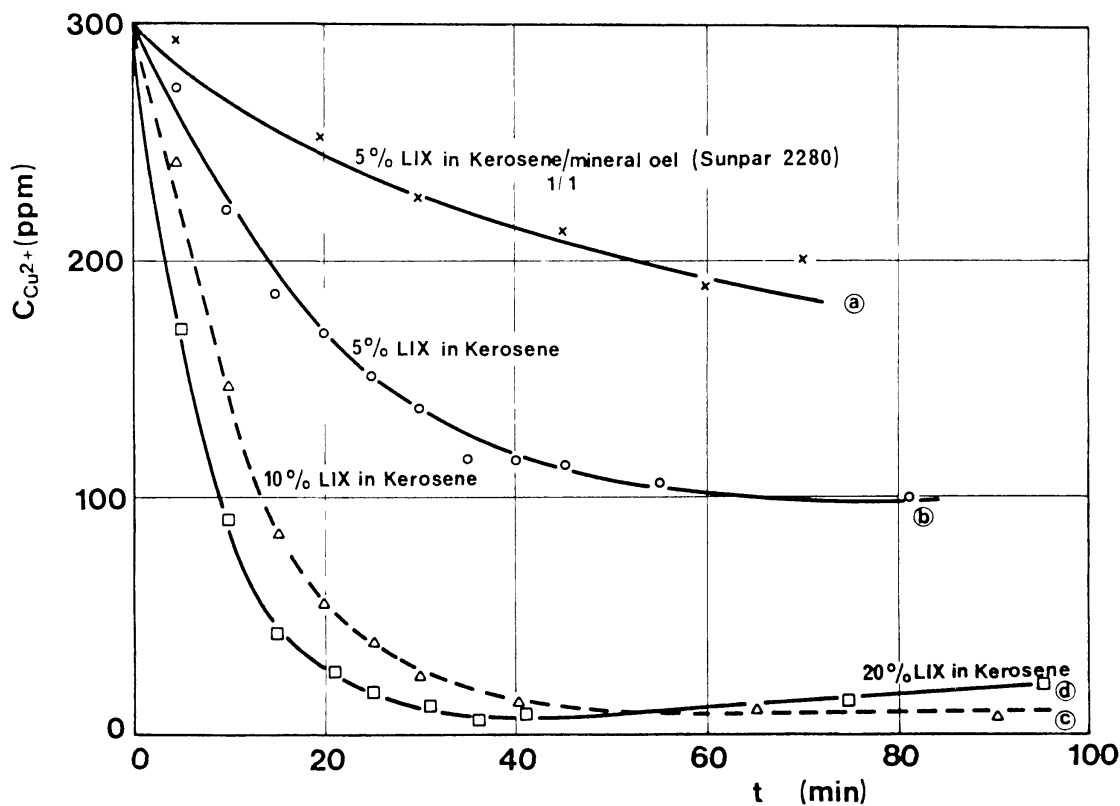


Abb.6.35: Kupferextraktion durch Flüssigmembranemulsionen mit unterschiedlichem Carrier-Gehalt

200 ml wässrige Phase mit einem Anfangs-pH von 2,0 wurden mit 15 ml Flüssigmembranemulsion bei einer Rührergeschwindigkeit von 500 rpm kontaktiert. Diese Versuchsbedingungen gelten auch für die in Abb.6.36, 6.37 und 6.38 dargestellten experimentellen Ergebnisse wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Die Emulsion ihrerseits bestand aus einem 1:1-Gemisch von LIX 64N in Kerosin und 2,3 mol/l H₂SO₄ stabilisiert mit 3 % Span 80.

Mit zunehmendem Carrier-Gehalt in der Membran vergrößert sich die Extraktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Dies deutet auf eine Limitierung des Transports innerhalb der Flüssigmembran hin. Schettler (3) simulierte den Stofftransport in einer Flüssigmembranemulsion durch eine Dreiphasen-Rührzelle (zwei ineinandergestellte Rührzellen, die mit reiner Membranflüssigkeit überschichtet werden). Hierbei erwies sich der Rückextraktionsprozeß, das sogenannte Stripping, als der eigentlich geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Stoffdurchgangs durch die Membran. In Extraktions-Zeit-Kurven äußert sich der limitierende Strip-Prozeß durch eine Abnahme der Steigung zu hohen Extraktionszeiten hin bei halblogarithmischer Auftragung. Dieser Effekt wird jedoch überlagert von Emulsionsbruch und ist insofern aus der Extraktionskurve direkt nicht quantifizierbar.

Mit der verwendeten Flüssigmembran gelang eine Kupferentfernung aus der kontinuierlichen Phase bis hinunter zu 2 % innerhalb von 35 Minuten (Kurve d in Abb.6.35). Nach Aufarbeitung der Flüssigmembranemulsion im Fall c konnte eine Kupferanreicherung um den Faktor 500:1 festgestellt werden: die gefundene Kupferkonzentration betrug 2960 ppm, ein erstaunlich hoher Aufkonzentrierungseffekt.

Häufig beobachtet man einen Emulsionsbruch bei sehr langen Kontaktzeiten (Kurve d). Daß die Geschwindigkeit des Transports innerhalb der Flüssigmembran eine entscheidende Rolle spielt, erkennt man auch bei Vergleich der Kurven a und b; hier wurde die gleiche Carrier-Konzentration verwendet, jedoch wurde im Fall a die Viskosität durch Hinzufügen von Mineralöl vergrößert. Die höhere Membranviskosität vermindert offenbar den Diffusionskoeffizienten des Kupfer/LIX-Komplexes. Hieraus entsteht für den zukünftigen technischen Einsatz von Flüssigmembranemulsionen ein wichtiges Optimierungsproblem, da eine Viskositätsverminderung zwar die Transportgeschwindigkeit erhöht, jedoch die Stabilität der Emulsion herabsetzt. Eine systemgerechte Emulsionsviskosität hat sich dementsprechend nach der von der Emulsion verlangten Kontaktzeit bzw. Standzeit zu richten. Eine kurze Kontaktzeit mit schneller Aufarbeitung ermöglicht eine "schnelle" Flüssigmembran, wohingegen das Erfordernis langer Standzeiten in jedem Fall eine hohe Emulsionsviskosität verlangt.

Wie bei herkömmlichen Solventextraktionsprozessen kann die Extraktion durch Vergrößerung der spezifischen Phasengrenzfläche a vergrößert werden. Im Falle der Flüssigmembrantechnik wird dies erreicht durch eine Vergrößerung der Rührerdrehzahl beim Dispergieren der Emulsion. Hierdurch bilden sich kleinere Emulsionströpfchen.

Abb.6.36 zeigt Extraktions-Zeit-Kurven für die Kupferentfernung für drei verschiedene Rührerdrehzahlen, 250, 500 und 750 rpm. Erwartungsgemäß steigt die Extraktionsgeschwindigkeit stark an mit wachsender Drehzahl; im Falle von 750 rpm tritt jedoch bei großen Extraktionszeiten (> 40 min) zunehmend Emulsionsbruch auf, der die Effizienz der Reaktivextraktion vermindert und zudem zu einem unerwünschten Verlust von Stripsäure führt. Da die spezifische Phasengrenzfläche der Emulsion unbekannt ist, wird zur Charakterisierung des Stofftransports das Produkt aus dem totalen Stoffdurchgangskoeffizienten k_t und der spezifischen Phasengrenzfläche a herangezogen; hierbei betrug der Hold-Up 7 %.

Rührerdrehzahl (rpm)	$k_t \cdot a$ (s^{-1})	
250	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$pH_o = 2,0$
500	$0,57 \cdot 10^{-3}$	$c_o = 300 \text{ ppm Cu}^{2+}$
750	$1,18 \cdot 10^{-3}$	10 vol-% LIX 64N

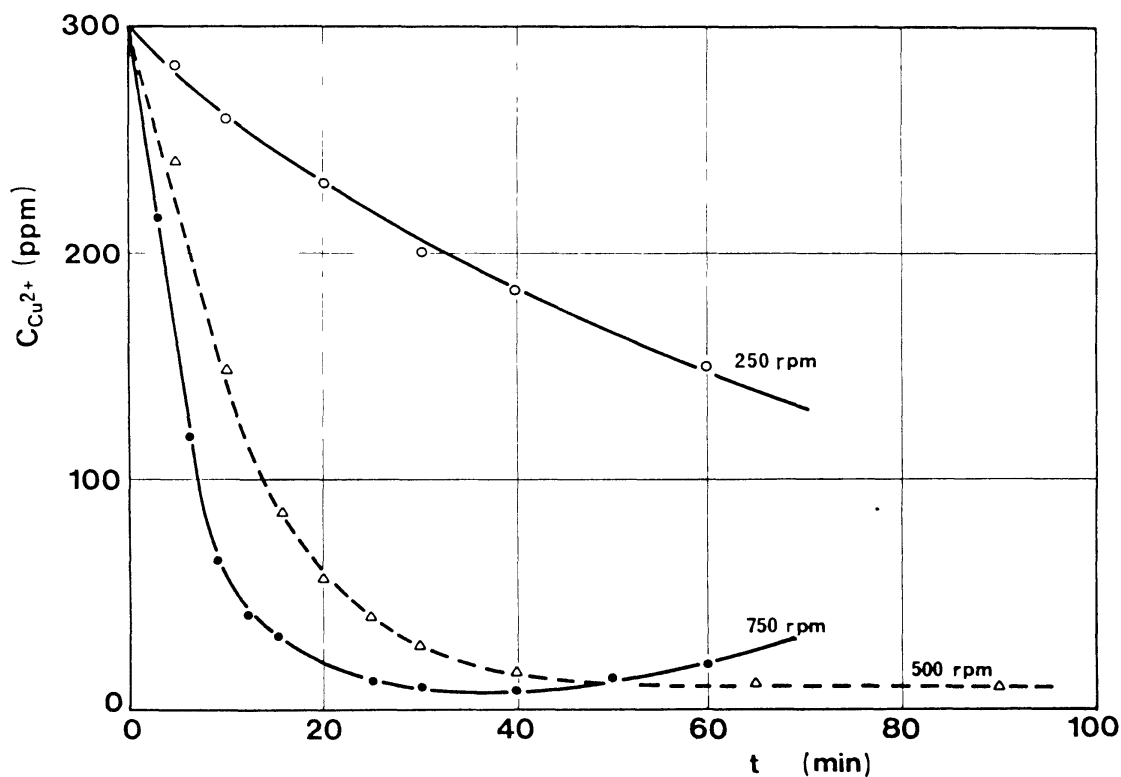


Abb.6.36: Kupferaufkonzentrierung mit Flüssigmembranemulsionen bei unterschiedlicher Rührerdrehzahl

Abb.6.37 zeigt Resultate der Kupferextraktion bei verschiedenen Anfangskonzentrationen. Im oberen rechten Eck dieser Darstellung sind die gleichen Ergebnisse in Form des Restanteils im Kontinuum als Funktion der Zeit halblogarithmisch aufgetragen.

Eine Variation der Stripsäure-konzentration führt zu keiner Veränderung der Anfangsextraktionsgeschwindigkeit (Abb.6.38), da die Extraktion in die Membranphase zu Beginn unabhängig ist von der Stripphase; der Prozeß verhält sich zunächst wie eine reine Solventextraktion. Jedoch ergibt sich aus dem Verlauf der Extraktions-Zeit-Kurven für sehr hohe Zeiten, daß der letztlich erreichbare Extraktionsgrad mit zunehmender Stripsäurekonzentration ansteigt.

Der Extraktionsprozeß ist somit effizienter bei Verwendung höherkonzentrierter Säuren in der dispersen Phase der Emulsion. In diesem Fall wird das Verteilungsgleichgewicht bezüglich Kupfer zwischen der kontinuierlichen Phase, der Membran und der Stripphase in Richtung auf die Stripphase verschoben, verglichen mit der Verwendung geringerkonzentrierter H_2SO_4 -Lösungen (Kurve a und c in Abb.6.38). Nach Aufarbeitung der Emulsionen ergaben sich die folgenden Aufkonzentrierungsfaktoren :

H_2SO_4 -Konzentration (mol/l)	Aufkonzentrierung (-)
0,25	40:1
1,00	360:1
2,30	500:1

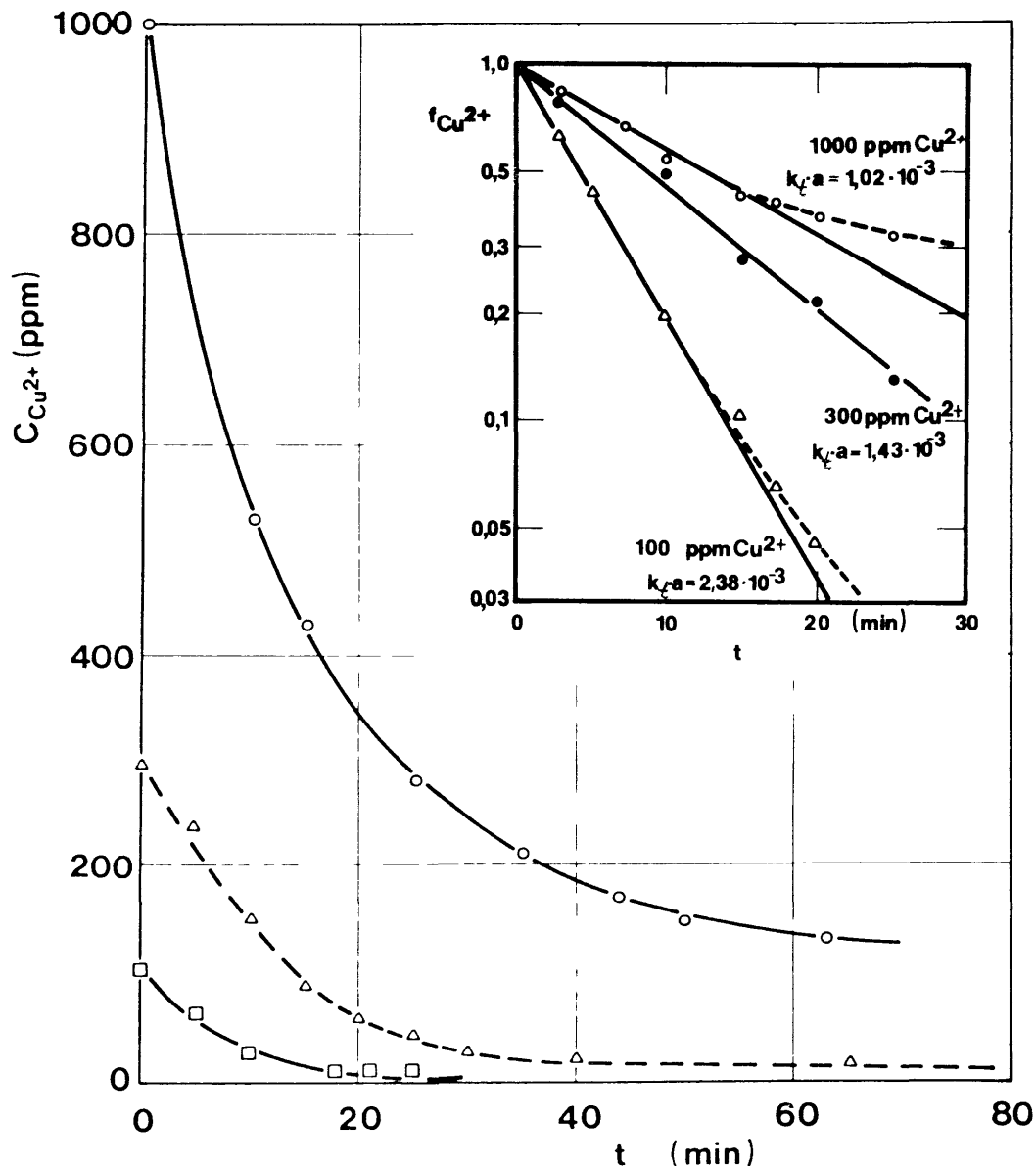


Abb.6.37: Kupferextraktion mit Flüssigmembranemulsionen bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

Die Aufkonzentrierungsfaktoren sind definiert durch das Verhältnis der Endkonzentrationen von Kupfer in der dispersen Phase zur verbliebenen Konzentration im Kontinuum. Aus den Extraktions-Zeit-Kurven bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von Kupfer im Kontinuum resultieren unterschiedliche Steigungen, die jedoch nach Auswertung gemäß Grenzflächensorptionsmodell Gl.(3.2.70) zu ähnlichen $k_L a$ -Werten führen. Dies spricht für die Richtigkeit der Modellannahmen, da in allen drei Fällen der Emulsions-Holdup, die Rührerdrehzahl und der LIX-Gehalt der Emulsion identisch sind.

Daß unterschiedliche Steigungen im halblogarithmischen Restanteil/Extraktionszeit-Plot ähnliche Produkte $k_L a$ liefern können, ist zunächst verblüffend, doch allein eine Folge der Separation von Fluidodynamik und chemischer Kinetik in Gl.(3.2.70); fluiddynamische und chemische Einflußgrößen treten als Produkt auf.

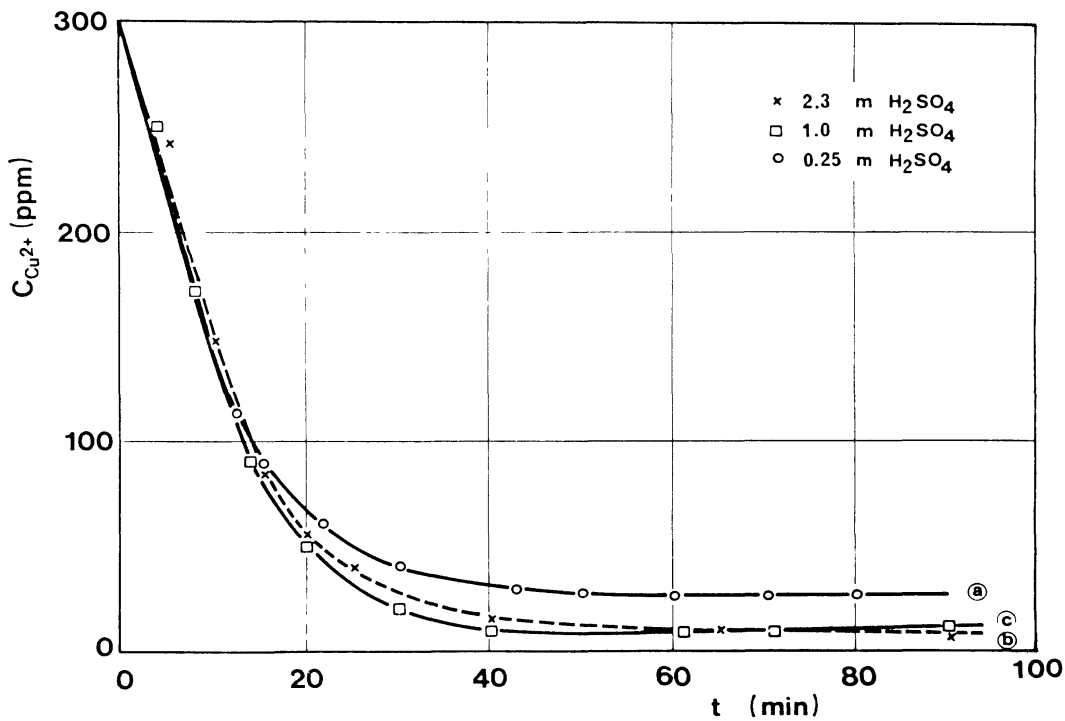


Abb.6.38: Kupferaufkonzentrierung mit Flüssigmembranemulsionen bei Verwendung unterschiedlicher H₂SO₄-Konzentrationen in der Emulsion

Die Auswertung der Extraktions-Zeit-Kurven in Abb.6.35 (unterschiedliche LIX-Konzentrationen) gemäß Gl.(3.2.70) ergibt:

Kupferkonz. c_o (ppm)	$k_t \cdot a$ (s^{-1})	
100	$0,61 \cdot 10^{-3}$	10 vol-% LIX 64N
300	$0,57 \cdot 10^{-3}$	500 rpm
1000	$0,75 \cdot 10^{-3}$	

Erwartungsgemäß resultieren ähnliche Produkte $k_t \cdot a$ für 5 und 10 Vol-% LIX-Gehalt in der Flüssigmembran. Bei 20 % LIX in Kerosin macht sich allerdings die Viskositätszunahme des Gemisches LIX/Kerosin in einer Verminderung von $k_t \cdot a$ bemerkbar. Für die Bestimmung des Produktes aus Stoffdurchgangskoeffizient k_t und spezifischer Austauschfläche a ist die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktion K und der absoluten LIX-Konzentration in mol/l erforderlich. K beträgt 0,46; eine 20 %ige LIX in Kerosin-Lösung erwies sich als $8,8 \cdot 10^{-2}$ M (4).

LIX 64N (Vol.-%)	$k_t \cdot a$ (s^{-1})
5 (in Kerosin/Sunpor)	$0,3 \cdot 10^{-3}$
5 (in Kerosin)	$0,6 \cdot 10^{-3}$
10 (in Kerosin)	$0,57 \cdot 10^{-3}$
20 (in Kerosin)	$0,30 \cdot 10^{-3}$

Die Hauptprobleme bei der Anwendung von Flüssigmembranen in Extraktionsapparaten sind ganz allgemein der Emulsionsbruch, der zum Verlust von unter Umständen wertvollen Extraktionskomponenten führt und die Effizienz des Trennprozesses vermindert, sowie eine allerdings nicht in jedem Falle auftretende Osmolyse der Flüssigmembranemulsionströpfchen. Da in den Emulsionen in der Regel hochkonzentrierte Striplösungen eingekapselt sind, ist die Osmolarität zwischen Striphase und Kontinuum stark unterschiedlich. Häufig tritt dann ein Transport von Wasser (Carrier-Mechanismus) durch die Membran auf mit dem Effekt, daß die Viskosität ansteigt. Dies führt zu einer Erhöhung der Emulsionspartikelgröße bis hin zum totalen Verklumpen der Emulsion.

Das größte und bislang noch nicht überzeugend gelöste Problem der Flüssigmembrantechnik ist allerdings die ökonomische Koaleszenz der Emulsion und Rückgewinnung der dispersen Phase, die bei der großtechnischen Anwendung dieser neuen Technologie zudem noch kontinuierlich durchzuführen ist.

Literatur

1. Treybal, R.E.: Liquid Extraction, 2nd ed., McGraw Hill (1963)
2. Hansel, R.; Schlichting, E.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, UNI Hannover (1981)
3. Schettler, T.: Diplomarbeit, Inst.f.Technische Chemie, UNI Hannover (1981)
4. Völkel, W., Halwachs, W.; Schügerl, K.: J.Membr.Sci. , 6, 19 (1980)

Symbole

c, C	Konzentration	(mol/cm ³)
ϵ_D	Turbulenzanteil der effektiven Diffusionskoeffizienten	(cm ² /s)
La	Lagrange-Zahl = $(D + \epsilon_D) / D$	(-)
Pe_d	Peclet-Zahl (Tropfen) = $Re \cdot Sc$	(-)
Re	Reynolds-Zahl = $2 u \cdot r_T / \nu$	(-)
Sc	Schmidt-Zahl = ν / D	(-)

(alle weiteren Symbole siehe Abschnitt 3.)