



# **Elektromigration und Schalenmechanismus bei der Regeneration von Ionenaustauscherharzen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

**-Dr. rer. nat.-**

vorgelegt

dem Fachbereich Chemie und Chemietechnik

der Universität Paderborn

von

**Guido Koschut**

Paderborn, September 2001

19. Dezember 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1997 bis September 2001 im Institut für Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik im Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität Paderborn angefertigt.

Referent: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke  
Universität Paderborn  
Fachbereich Chemie und Chemietechnik  
Institut für Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. J. Prüss  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Fachbereich Mathematik und Informatik  
Institut für Analysis

Datum der Abgabe: 26. September 2001

Datum der mündlichen Prüfung: 26. Oktober 2001

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die durch ihre sowohl fachliche als auch moralische Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt

Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke für die interessante, fachübergreifende Themenstellung, seine stete Diskussionsbereitschaft und insbesondere für sein Vertrauen, das mir die freiheitliche Gestaltung und Umsetzung der wissenschaftlichen Ziele dieser Arbeit ermöglichte,

Prof. Dr. rer. nat. J. Prüss für die Übernahme des Korreferates und die wertvolle Hilfe bei der mathematischen Modellierung und Lösung numerischer Probleme,

Dr. rer. nat. D. Bothe für seinen großen Einsatz bei der Implementierung der mathematischen Modelle und seine unverzichtbare Unterstützung bei allen mathematischen Problemstellungen,

Prof. Dr. rer. nat. M. Grote aus dem Arbeitskreis Analytische Chemie des Fachbereiches Chemie und Chemietechnik der Universität Paderborn für die Unterstützung in chemisch-analytischen Fragestellungen,

Dipl.-Math. Matthias Kotschote vom Institut für Analysis der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die Nutzung seines Programmcodes,

sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachbereiches Technische Chemie und Chemische Verfahrenstechnik, die durch das hervorragende Arbeitsklima ihren Beitrag zum erfolgreichen Abschluß dieser Arbeit geleistet haben.

## Meinen Eltern

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1. Herstellung, Struktur und Wirkungsweise organischer Ionenaustauscher . . . . .	5
2.2. Das Ionenaustauschgleichgewicht . . . . .	11
2.3. Stofftransport in elektrolytischen Systemen . . . . .	18
2.4. Die Kinetik des Ionenaustausches . . . . .	25
2.5. Der Schalenmechanismus . . . . .	29
<b>3. Mathematische Modellierung</b>	<b>32</b>
3.1. Modellierung von Ionenaustauschprozessen . . . . .	32
3.2. Das Shrinking-Core Modell . . . . .	36
3.2.1. Beschreibung des Modellsystems . . . . .	37
3.2.2. Shrinking-Core Modell mit instationärer Filmdiffusion . . . . .	39
3.2.3. Shrinking-Core Modell mit stationärer Filmdiffusion . . . . .	43
3.2.4. Modell 1: Stofftransport durch Diffusion . . . . .	46
3.2.5. Modell 2: Stofftransport durch Diffusion und Elektromigration	47
<b>4. Numerische Simulationsberechnungen</b>	<b>49</b>
4.1. Modellvergleich . . . . .	50
4.2. Sensitivitätsanalyse . . . . .	57
4.2.1. Einfluß der Systemparameter auf die Dynamik der Reaktionsfront . . . . .	57

*Inhaltsverzeichnis*

---

4.2.2. Einfluß der Systemparameter auf die Bulkonzentration der Spezies P . . . . .	63
<b>5. Experimenteller Teil</b>	<b>68</b>
5.1. Vorbehandlung des Harzes . . . . .	69
5.2. Messung des Quellverhaltens . . . . .	70
5.3. Messung des freien Randes . . . . .	71
5.4. Messung der Bulkzusammensetzung . . . . .	75
5.5. Bestimmung der Harzkapazität . . . . .	76
<b>6. Validierung der mathematischen Modelle</b>	<b>77</b>
6.1. Validierung der Dynamik der Reaktionsfront . . . . .	77
6.2. Validierung des Konzentrationsverlaufes der Kupferionen im Bulk . . . . .	79
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>81</b>
<b>8. Symbolverzeichnis</b>	<b>84</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>88</b>
A.1. Dimensionslose Formulierung des stationären Modells . . . . .	88
A.2. Das implizite Differenzenverfahren . . . . .	90
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>95</b>

# **1. Einleitung und Problemstellung**

Seit über 60 Jahren werden Ionenaustauscherharze in der Separationstechnologie eingesetzt und spielen insbesondere in der industriellen Wasseraufbereitung, wie der Enthärtung, Entcarbonisierung, Entfärbung sowie der Entsalzung eine herausragende Rolle.

Die Reinigung von industriellen Brauch- und Abwässern ist die zweitwichtigste Anwendung von Ionenaustauschern. Vorwiegend werden aus Spülwässern und Bädern der galvanischen Industrie die häufig toxischen Ionen von Schwer- und Buntmetallen sowie Cyanide und Metallkomplexe entfernt, durch Regeneration der Austauscher unschädlich gemacht und teilweise wiedergewonnen. Zur Dekontaminierung radioaktiver Abwässer, wie sie in Kernkraftwerken, kerntechnischen Laboratorien und Betrieben zur Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen auftreten können, sind Ionenaustauschverfahren besonders geeignet.

Die Festbett-Kolonnen-technik ist seit Beginn der technischen Anwendung des Ionenaustausches, damals zur Enthärtung von Speisewasser für Dampfkessel, bis heute die bevorzugte Verfahrenstechnik. Je nach Anwendung werden Einzelkolonnen sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich betrieben oder als Kaskade (sogenannte *Straße*) eingesetzt. Die Regeneration, d.h. die Aufarbeitung des erschöpften Austauscherharzes, ist stets ein bedeutender Verfahrensschritt in der Ionenaustauschtechnologie, da sie einen hohen Chemikalienverbrauch sowie erhebliche Investitionskosten verursachen kann und somit die Ökonomie und Ökologie des Gesamtprozesses mitbestimmt.

Obwohl die Auslegung sowie der technische Betrieb von Ionenaustauschverfahren

## 1. Einleitung und Problemstellung

---

in der Praxis keinerlei Probleme mehr bereitet, besteht nach wie vor ein großer Bedarf in der Erforschung der an dem heterogenen Prozeß beteiligten chemisch-physikalischen Vorgänge [18]. Die Effektivität eines Austauscherbetts ist abgesehen von der Fluidodynamik maßgeblich von der Austauschkinetik abhängig. Die Intensivierung und Optimierung bestehender sowie die Implementierung neuer Trennverfahren kann nur dann gelingen, wenn die fundamentalen Prinzipien von Austauschprozessen erkannt und verstanden werden. Insbesondere der Transport der ionischen Spezies innerhalb und zwischen Fluid- und Festphase sowie der Einfluß elektrischer Felder auf diesen Stofftransport steht dabei im Vordergrund heutiger Untersuchungen.

Zum besseren Verständnis verfahrenstechnischer Prozesse ist die numerische Simulation auf der Grundlage mechanistisch-mathematischer Modelle in zunehmendem Maße ein nützliches Werkzeug geworden, nicht zuletzt aufgrund der Entwicklung immer leistungsfähiger Computer. Darin begründet sich das aktuelle wissenschaftliche Interesse an der mathematischen Modellierung und numerischen Simulation von Ionenaustauschprozessen [14].

In dieser Arbeit wird die Regeneration des mit zweiwertigen Kupferionen beladenen, schwach sauren Kationenaustauscherharzes Amberlite IRC-86® mittels *HCl* im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (*Batch Reactor*) untersucht. Die regenerierenden Austauscherpellets zeigen den Spezialfall eines reaktionsgekoppelten Ionenaustausches. Neben dem klassischen Austausch der Gegenionen findet eine chemische Reaktion zwischen den eintretenden Gegenionen und den immobilen Festionen der Polymermatrix statt. Aufgrund der großen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante werden die Gegenionen bei ihrem Eintritt in die sphärische Festphase unmittelbar verbraucht und infolgedessen bildet sich eine scharfe Reaktionsfront aus. Dieser freie Rand trennt die regenerierte Produktphase von der noch unverbrauchten Eduktphase ab und wandert im zeitlichen Verlauf des Regenerationsprozesses in Richtung Pelletzentrum. Das zu beobachtende Phänomen wird *Schalenmechanismus* und in der englischsprachigen Literatur *shrinking-core* oder *shell-progressive process* genannt.

## 1. Einleitung und Problemstellung

---

Helfferich postulierte schon 1965 aufgrund rein theoretischer Überlegungen das Auftreten eines Schalenmechanismus bei Ionenaustauschprozessen mit nachgeschalteter schneller irreversibler chemischer Reaktion [13], was einige Jahre später auch experimentell bestätigt wurde [61], [59], [42].

Derartige Prozesse mit einer dynamischen Phasengrenze werden in der Mathematik als *freie Randwertprobleme* bezeichnet. Sie finden sich in einer Vielzahl von chemischen und verfahrenstechnischen Anwendungen, wie z.B. bei Feststoff-Feststoff-Reaktionen zur Herstellung keramischer Materialien, Gas-Feststoff-Reaktionen wie das Abbrennen von Kohlepartikel, bei der Katalysatordesaktivierung, der Absorption von Gasblasen in Flüssigkeiten sowie bei Phasenumwandlungen wie Schmelz-, Verdampfungs- oder Kristallisierungsvorgängen. In Prozessen mit fluiddurchströmten Festbetten und wandernden Konzentrations- und Temperaturfronten spielen sie ebenfalls eine große Rolle. Dabei erfolgt im Bereich der Front in einem kleinen Ortsbereich eine starke Änderung mindestens einer Zustandsgröße. Eine typische Beispielklasse stellen Speicherprozesse wie Regenerator-Wärmetauscher, Festbett-adsorber, Chromatographie-Säulen, Ionenaustauscher und Festbettreaktoren mit periodischem Wechsel der Strömungsrichtung dar. In diesen Fällen wird das Festbett zur Zwischenspeicherung von Stoff und/oder Energie genutzt, so daß der Betrieb in zyklisch wechselnde Speicher- und Entladungsphasen aufgeteilt ist. In jeder dieser Phasen ist der Prozeß dadurch gekennzeichnet, daß sich eine Beladungs- oder Entladungsfront in Strömungsrichtung durch den Reaktor bewegt. Eine zweite Prozeßklasse ist für den stationären Betrieb mit konstanter Durchströmung ausgelegt. Dazu gehören unter anderem konventionell betriebene Festbettreaktoren. Durch das Wechselspiel der beteiligten Transport- und Reaktionsvorgänge können sich auch hier ausgeprägte Fronten einstellen. Sie sind jedoch in der Regel ortsfest und bewegen sich nur, wenn durch Änderung der Betriebsparameter instationäre Bedingungen entstehen.

Bei der bisherigen mathematischen Modellierung solcher Systeme mit freien Rändern erfolgt die Formulierung des Stofftransportes ausschließlich durch *Fick'sche*

## 1. Einleitung und Problemstellung

---

Diffusion, obwohl bekannt ist, daß elektromotorische Kräfte in ionischen Systemen zu sogenannter *Elektromigration* führen. Diese bewirkt insbesondere eine Kopplung aller Transportgleichungen und erschwert dadurch die numerische Behandlung solcher Systeme.

In der vorliegenden Arbeit wird dieser Einfluß der elektrischen Felder auf den Schalenmechanismus und das makroskopische Verhalten regenerierender Ionenaustauschpellets untersucht. Dabei ist das Ziel, herauszufinden in welchen Situationen Elektromigration einen signifikanten Effekt hat.

Zu diesem Zweck wird die mathematische Modellierung mit und ohne Elektromigration durchgeführt. Die numerischen Simulationsrechnungen des rein diffusiven Modellansatzes erfolgen auf der Basis eines neuartigen numerischen Lösungsansatzes, der die Berechnung des freien Randes als explizite Systemvariable erlaubt. Durch Sensitivitätsanalyse sollen die für das Systemverhalten signifikanten Modellparameter identifiziert werden. Experimentelle Messungen des freien Randes an regenerierenden Einzelpellets des schwach sauren Kationenaustauscherharzes Amberlite IRC-86® sollen Informationen über den Stofftransport der mobilen Spezies innerhalb der Austauschermatrix liefern. Die abschließende Modellvalidierung erfolgt durch Vergleich der numerischen Simulationsberechnungen beider mathematischer Modelle mit experimentell bestimmten Konzentrationsverläufen des im Regenerationsverlaufes freiwerdenden Gegenions. Es soll gezeigt werden, inwieweit die Elektromigration das makroskopische Systemverhalten beeinflußt und zur korrekten Modellierung solcher Prozesse mit berücksichtigt werden muß.

## **2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens**

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Phänomen Ionenaustausch, das in zahlreichen natürlichen und technischen Prozessen eine wichtige Rolle spielt aber bis heute noch nicht vollständig erforscht ist. Im Hinblick auf die spätere Formulierung eines mathematischen Modells sollen zunächst die zentralen Fragen erörtert werden:

Was sind Ionenaustauscherharze und wie funktionieren sie?

Welche Teilprozesse laufen ab, wenn ein Ionenaustauscher einer Elektrolytlösung ausgesetzt wird?

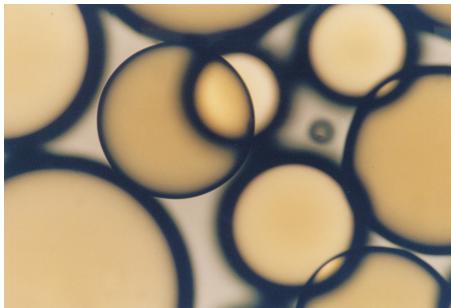
### **2.1. Herstellung, Struktur und Wirkungsweise organischer Ionenaustauscher**

Ionenaustauscher sind anorganische oder organische, makromolekulare Elektrolyte, die eine gebundene Ionenart gegen eine andere gleichen Ladungsvorzeichens austauschen können. Je nach Ladungsvorzeichen der ausgetauschten Ionen spricht man von Kationen- oder Anionenaustauschern. Die Gruppe der anorganischen Ionenaustauscher umfaßt Alumosilicate mit Schicht- oder Käfigstruktur, die teils natürlichen Ursprungs sind und deren bekannteste Vertreter die Zeolithe darstellen. Weitaus größere Bedeutung haben die synthetischen, organischen Ionenaustauscherharze erlangt, welche im weiteren ausschließlich behandelt werden sollen. Die Abbildung 2.1 zeigt Pellets eines solchen Kationenaustauscherharzes unter dem Lichtmikroskop bei einer Vergrößerung von 80:1. Die oftmals kugelsymmetrischen Austauscherpartikel bestehen aus einer durch ein regelloses, dreidimensionales Netzwerk von Kohlenwasserstoffketten aufgebauten Matrix, die dem Harz zunächst einen hydrophoben

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

und quellungsunfähigen Charakter verleiht.



**Abbildung 2.1.:** Amberlite IRC-86®

Die Umwandlung des ursprünglich wasserunlöslichen Grundgerüsts in einen elektrolytischen Ionenaustauscher findet schließlich durch den Einbau von ionogenen, hydrophilen Gruppen statt. Ladungstragende Gruppen, sogenannte Festionen, werden in dem Netzwerk verankert und bewirken je nach Funktionalität eine positive oder negative Gerüstladung. Aufgrund der Elektroneutralität des gesamten Austauscherpartikels wird diese durch eine äquivalente Menge an locker gebundenen Ionen entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert. Diese mobilen Ionen können nun gegen andere gleichsinnig geladene Ionen der umgebenden Flüssigkeit ausgetauscht werden, d.h. durch den Einbau der Festionen wurde der makromolekulare Werkstoff in ein reaktives Polymer umgewandelt. Je nach Vorzeichen der Gegenionen und Dissoziationsstärke der entstandenen Festsäure oder -base unterscheidet man einerseits zwischen stark- und schwachsauren Kationenaustauschern andererseits zwischen stark- und schwachbasischen Anionenaustauschern.

Im folgenden werden die gebräuchlichsten funktionalen Gruppen aufgeführt, die den Austauscherharzen ihre charakteristische Acidität oder Basizität verleihen.

**Tabelle 2.1.:** Funktionalität von Austauschertypen

Austauschertyp	Funktionalität
Stark saure Kationenaustauscher	$-SO_3^- H^+$
Schwach saure Kationenaustauscher	$-COO^- H^+$
Stark basische Anionenaustauscher	$-R_3^a N^+ Cl^-$
Schwach basische Anionenaustauscher	$-R_3^b N^+ Cl^-$

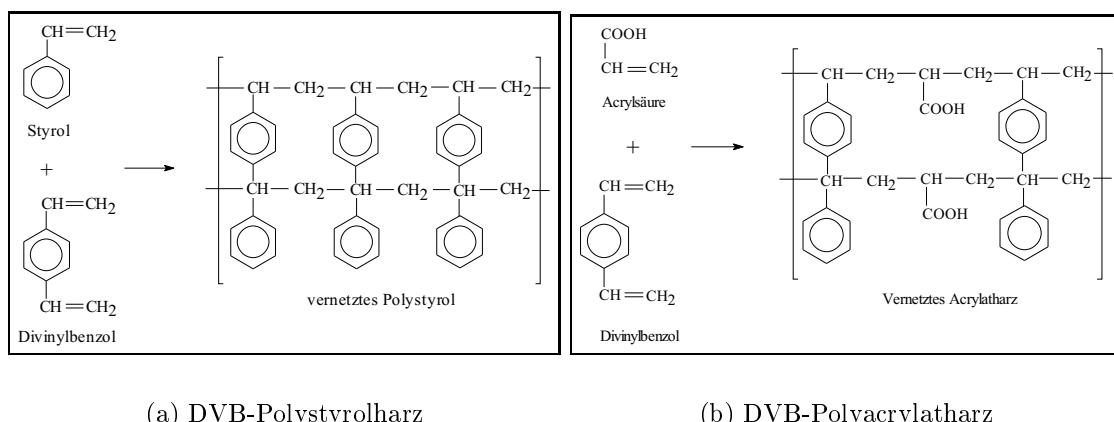
<sup>a</sup> Mit den organischen Resten  $R = -CH_3, -CH_2CH_2OH$ .

<sup>b</sup> Mit den organischen Resten  $R = -H, -CH_3, -CH_2CH_2OH$ .

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

Für Sonderzwecke und Spezialanwendungen stehen Harze mit einer unüberschaubaren Vielfalt an Festionen wie z.B. Phosphonsäure-Gruppen, heterocyclischen Aminogruppen oder chelatbildenden Iminodiacetatgruppen zur Verfügung (Übersicht in [55]).

Das Grundgerüst kommerzieller Ionenaustauscherharze entsteht durch Copolymerisation von Styrol mit vernetzendem Divinylbenzol (siehe Abbildung 2.2a), wobei die Herstellung durch Suspensionspolymerisation in wässrigen Lösungen oder durch Perlpolymerisation erfolgt. Je nach Mengenverhältnis der eingesetzten Monomere entsteht ein dreidimensionales Gefüge aus Kohlenwasserstoffketten mit charakteristischem Vernetzungsgrad. Die erzielte Vernetzung ist im Hinblick auf die Morphologie und den daraus resultierenden chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Porosität, Löslichkeit, Beständigkeit, Quellverhalten und Selektivität des Endprodukts von grundlegender Bedeutung. In der Regel müssen Polystyrolharze nach erfolgter Polymerisation chemisch modifiziert werden. Durch Sulfonieren mit Schwefelsäure oder durch Chloromethylierung mit anschließender Aminierung werden funktionale, dissoziationsfähige Gruppen in das Grundgerüst eingebaut, die dem Harz erst seine ionenaustauschenden Eigenschaften verleihen. In der Synthe-



**Abbildung 2.2.:** Das Polymergerüst gebräuchlicher Austauscherharze

se von schwachsäuren Kationenaustauschern werden Acryl- oder Methacrylsäure als Reaktionspartner des Divinylbenzol eingesetzt (Abbildung 2.2b). Sie sind ein

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

Beispiel dafür, daß die funktionale Gruppe bereits im Monomerenmolekül enthalten oder vorgebildet sein kann. An die Synthese schließen sich kontinuierliche oder diskontinuierliche Trocknungsverfahren, Siebprozesse zur Klassifizierung und eine Nachbehandlung der Endprodukte in Waschtürmen an.

Die Art des Herstellungsverfahrens und die Auswahl der monomeren Edukte entscheiden über die Morphologie der Polymermatrix und klassifizieren die folgenden Harztypen:

- **Mikroretikulare, gelartige Austauscher:**

Acrylatharze mit makroskopisch homogenem Netzwerk ohne definierte Porenstruktur und mit geringem Vernetzungsgrad. Sie schwellen in wässrigen Medien oft stark an, so daß die Diffusion von Ionen in die Polymermatrix beschleunigt wird. Daraus resultiert eine hohe Austauschgeschwindigkeit.

- **Makroretikulare Ionenaustauscher:**

Im Verlauf der Polymerisation von Styrol und Divinylbenzol wird ein flüchtiges Lösungsmittel verwendet, das beim Verdampfen ein makroporöses Gerüst mit einem Porendurchmesser von mehreren hundert Nanometern entstehen läßt. Die Harze sind mechanisch und chemisch stabiler als die Geltypen und weisen ein geringes Quellvermögen auf.

- **Isoporöse Harze:**

Durch einen speziellen Herstellungsprozeß entsteht ein Polymertyp mit im wesentlichen einheitlicher Porengröße. Im Gegensatz zu makroretikularen Austauschern besitzen sie höhere Kapazitäten und zeigen eine bessere Regenerationsfähigkeit.

- **Pellikulare Austauscher:**

Das Austauscherharz wird in Form von dünnen Schichten oder Filmen an inerte Materialien gebunden. Dieser Harztyp wurde insbesondere für spezielle chromatographische Zwecke in der Analytik entwickelt.

- **Monodisperse Ionenaustauscher:**

Eine neue Generation von Harztypen, die aufgrund ihrer engen Pelletgrößen-

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

verteilung und ihrer modifizierten Polymerstruktur eine höhere mechanische Stabilität und bessere Austauschereigenschaften zeigt ([33] und [30]). Hiermit kann die Verfahrenstechnik in der Wasserbehandlung intensiver und zugleich kostengünstiger gestaltet werden.

Die jeweilige Kombination von Morphologie der Austauschermatrix und Funktionalität ihrer Festionen bestimmt das Austauschverhalten eines Harzes und somit den technischen Verwendungszweck. Ionenaustauscher können auch als reaktive Polymere bezeichnet werden, deren maßgeschneiderte chemisch-physikalische Eigenschaften eine gezielte Anwendung für Problemstellungen in der präparativen, analytischen und technischen Chemie ermöglichen. Die technische Nutzung von Ionenaustauscherharzen lässt allgemein drei Aufgabengebiete erkennen:

1. **Substitution:** Ein Ion wird gezielt aus einer Lösung entfernt und durch ein Ion gleicher Ladung ersetzt.
2. **Chromatographische Trennung:** Eine Lösung mit unterschiedlichen Ionen wird über eine Austauschersäule gegeben und diese werden gemäß ihrer Affinität zum Ionenaustauscherharz getrennt.
3. **Elimination aller Ionen:** Benutzt man nacheinander oder gleichzeitig Austauscherharze in der  $H^+$ - und der  $OH^-$ -Form, so gewinnt man durch Entfernung der ionischen Wasserinhaltsstoffe aus einer Elektrolytlösung deionisiertes Wasser.

Industriell wird der größte Teil der produzierten Ionenaustauscher für die Wasserbehandlung verwendet: Bei der Enthärtung d.h. beim Austausch von den härtebildenden Ionen  $Ca^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  gegen  $Na^+$ , beim Entsalzen von Wasser und der Herstellung von ultrareinem Wasser in der Halbleiterindustrie, bei der Nitratreduktion im Trinkwasser, bei der Behandlung von Kondensaten in Kraftwerken und der Dekontamination von Wasser in der Atomindustrie. Spezielle Anwendungen finden sich in der Nahrungsmittel- und Pharmaindustrie, in der Galvanotechnik, bei Katalysereaktionen sowie bei der Herstellung und Reinigung von chemischen Produkten und in der chemischen Analytik. Die zahlreichen, breitgefächerten Anwendungsbeispiele können an dieser Stelle nicht detailliert aufgeführt werden, so

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

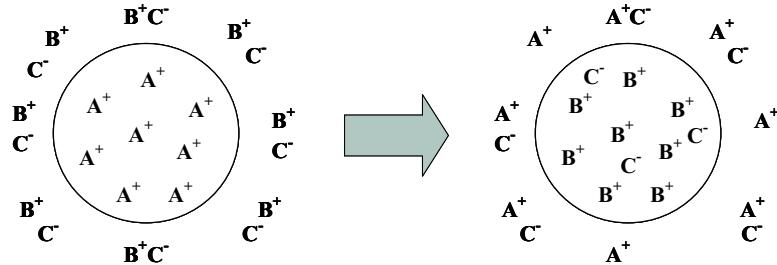
daß die folgende Tabelle 2.2 nur einen allgemeinen Überblick gibt.

**Tabelle 2.2.:** Technische Anwendungsbereiche von Ionenaustauscherharzen

Ionenaustausch	Wasseraufbereitung (Enthärtung, Entsalzung), Abwasserbehandlung (Galvano-, Kerntechnik), Metallgewinnung (Hydrometallurgie), Reinigung von Lösungen (Zucker, Chemieprodukte), Produktherstellung (Solen).
Adsorption	Reinigung von Trink-, Roh- und Abwasser, Reinigung von Haushalts- und Abluft.
Katalyse	Funktion als Wirkstoff (Säure-, Base- und Enzymkatalyse) oder Träger.
Chromatographie	Trennmittel für Organika (Glukose/Fruktose), Ionenausschluß, Ionenverzögerung, Ionenaffinität.
Pharmazie	Funktion als Wirkstoff oder Träger (Depotpräparate).
Analytik	Säulen-, Papierchromatographie, HPLC.

## 2.2. Das Ionenaustauschgleichgewicht

Grundlegend für das Verständnis des Austauschvorganges ist die Frage, welche Prozesse ablaufen, wenn wie in Abbildung 2.3 dargestellt, ein Ionenaustauscherkorn der Beladungsform  $A^+$  mit einer wässrigen Lösung des dissozierten Elektrolyten  $B^+C^-$  in Kontakt tritt. Im Detail betrachtet ist der Ionenaustausch ein Gesamt-



**Abbildung 2.3.:** Kationenaustausch

prozeß in dem das Wechselspiel unterschiedlicher physikalischer Phänomene die Verteilung der frei beweglichen Ionen  $A^+$ ,  $B^+$  und  $C^-$  innerhalb des Zweiphasensystems bestimmt. Die auftretenden Teilprozesse werden im folgenden zunächst isoliert erläutert:

### 1. Quellung:

Jede Einzelpore der Austauschermatrix enthält in hoher Konzentration hydrophile Gruppen wie Kationen  $A^+$  und negativ geladene Festionen, die ein hohes Solvatisierungsbestreben aufweisen. Dadurch bildet sich zwischen der freien Lösung und der Porenlösung eine osmotische Druckdifferenz aus, die einen konvektiven Wasserzufluß in Richtung Pelletzentrum induziert und damit die Aufnahme von Elektrolytlösung in das Porengerüst bewirkt. Je nach Vernetzungsgrad des Polymers und daraus resultierender Elastizität der Matrix führt dies zu einer Vergrößerung der Porenradien und zur makroskopischen Quellung des Harzgerüsts. Dieser Effekt wird durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Festionen unterstützt. Als kolligativer Effekt hängt die Osmose von der Anzahl der in der Festphase verfügbaren, osmotisch aktiven Spezies ab und wird zusätzlich durch die Morphologie der Matrix limitiert. Der osmotische Druck wird durch die Kapazität des Harzes, durch den Dissoziationsgrad der Fixgruppen und durch die Konzentration

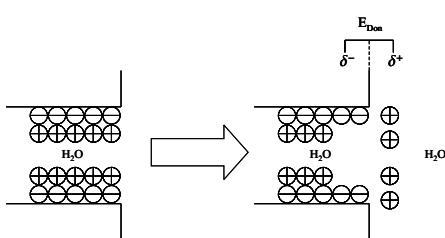
der Elektrolytlösung sowie der Valenzen der hydratisierten Gegenionen beeinflußt. Diese Gesetzmäßigkeiten sind nicht nur von akademischen Interesse, sondern auch für die Praxis von Bedeutung. Die in Ionenaustauschern auftretenden Quellungsdrucke sind gewöhnlich sehr groß und können eine mit Austauscherpellets gefüllte Säule sprengen. Demgegenüber würde ein starkes Schrumpfen des Austauscherbetts zu Randgängigkeiten oder Kanalbildung führen.

## 2. Adsorption:

Der Austauscher kann an seiner äußeren und inneren Oberfläche die im Elektrolyten gelösten Spezies  $B^+$  und  $C^-$  adsorbieren. Das Adsorptionsbestreben ist von der Morphologie des Austauschers, der Konzentration der Lösung und der Temperatur abhängig.

## 3. Donnan-Potential:

Tritt der nur mobile Ionen des Typs  $A^+$  enthaltende Kationenaustauscher mit reinem Wasser in Berührung, so diffundieren die  $A^+$ -Ionen in die freie Lösung und führen zur Bildung einer diffusen Doppelschicht (Modelle nach Helmholtz, Gouy-Chapman und Stern) an der Phasengrenze.



**Abbildung 2.4.:** Donnan-Potential

Die Triebkraft des Massentransports ist der Konzentrationsgradient zwischen freier Lösung und Porenlösung. Als Folge baut sich ein elektrisches Potentialgefälle an der Phasengrenze auf, welches dem Diffusionsbestreben der Kationen entgegenwirkt, indem es die  $A^+$ -Ionen wieder in das Harz zieht. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Harzphase und Doppelschicht

ein, in dem sich die entgegenwirkenden Kräfte kompensieren. Befindet sich nun in der freien Lösung das dissozierte Salz  $B^+C^-$ , so nehmen die Ionen  $B^+$  an dem Verteilungsgleichgewicht mit den Kationen  $A^+$  der Doppelschicht und nachfolgend mit denen der Harzphase teil, was letztlich einen Kationenaustausch  $A^+ \leftrightarrow B^+$  bewirkt. Die hydratisierten Anionen  $C^-$  werden durch die diffuse Doppelschicht analog einer semipermeablen Membran, die sogenannte *Donnan'sche Membran*, an einem Transport in das Harzinnere gehindert. Die Ausbildung des sogenannten

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

*Donnan-Potentials*  $E_{Don}$  an der Phasengrenze sorgt in Ionenaustauschprozessen für teilweisen oder weitestgehenden Coionenausschluß. Dieser wird durch eine geringe Konzentration der freien Lösung, eine hohe Kapazität und Vernetzung des Harzes und einen hohen Dissoziationsgrad der funktionalen Gruppen begünstigt. Eine starke Affinität des Harzes für ein Ion der freien Elektrolytlösung wirkt dem *Donnanausschluß* entgegen. Das *Konzept von Donnan* spielt insbesondere in der Theorie von Membranpotentialen eine wichtige Rolle ([6], [7]).

### 4. Ionenaustausch:

Aufgrund der Konzentrationsunterschiede der ionischen Spezies  $A^+$ ,  $B^+$  und  $C^-$  zwischen der Polymermatrix und freier Lösung entstehen Stoffströme, die eine Umverteilung der Gegenionen zwischen Fest- und Fluidphase bewirken. Die Lage des Austauschgleichgewichtes hängt von den Eigenschaften des Harzes und der gelösten Elektrolyte, der Konzentration der Lösung und der Temperatur ab. Die quantitative Beschreibung der Gleichgewichtslage erfolgt mit Hilfe des Gleichgewichtskoeffizienten, der Gleichgewichtskonstante und des Selektivitätsfaktors. Diese Begriffe werden im folgenden erläutert.

In der Literatur findet sich häufig der Begriff "Ionenaustauschreaktion". Der Austausch von Ionen hat mit chemischer Reaktionskinetik im üblichen Sinne nichts zu tun, sondern ist ein rein statistischer Prozeß der Umverteilung der geladenen Spezies zwischen einem festen Austauscherharz und der umgebenden Elektrolytlösung.

Wie oben erwähnt zeigen Ionenaustauschprozesse auch Adsorptionsphänomene. In diesem Fall verläuft der Vorgang streng stöchiometrisch, da die Aufnahme einer Komponente in die Festphase stets durch die Abgabe einer gleichsinnig geladenen Spezies in die Lösung begleitet wird. Die Gleichung (2.1) beschreibt den binären Kationenaustausch von Ionen  $A^+$  gegen  $B^+$  bei Anwesenheit des Anions  $C^-$ . Die zwischen Harz- und Fluidphase austauschenden Ionen  $A^+$  und  $B^+$  werden unabhängig von ihrem Lagungsvorzeichen als Gegenionen bezeichnet. Die entgegengesetzt geladenen Spezies werden im Austauscher aufgrund ihrer Immobilität Festionen und im freien Elektrolyten Coionen genannt. Der Balken kennzeichnet im folgenden die

an die Festionen der Polymermatrix gebundene Spezies:



Die Lage des reversiblen Austauschgleichgewichts lässt sich nach dem *Prinzip von Le Chatelier* verschieben, was letztlich zur wirtschaftlichen Rentabilität von Ionenaustauschern führt. Ein erschöpfter Ionenaustauscher kann durch Regeneration in seinen ursprünglichen Zustand versetzt werden.

Die empirische Beschreibung des Austauschgleichgewichts mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes ergibt einen molaren *Gleichgewichtskoeffizienten*  $K_B^A$ :

$$K_B^A = \frac{c_A^{|z_a|} \cdot \bar{c}_B^{|z_b|}}{c_B^{|z_b|} \cdot \bar{c}_A^{|z_a|}} \quad (2.2)$$

mit den Konzentrationen  $c_i$  und den Absolutbeträgen der Ladungszahlen  $|z_i|$ . Der *Gleichgewichtskoeffizient*  $K_B^A$  ist keine konstante Größe sondern insbesondere von den Gegenionenkonzentrationen, den Harzeigenschaften und der Temperatur abhängig. Ebenfalls vorhandene Coioneneffekte, z.B. durch chemische Reaktionen, werden meist vernachlässigt.

Die thermodynamische Formulierung liefert unter Berücksichtigung von Aktivitäten die *Gleichgewichtskonstante*  $K_{th}$ :

$$K_{th} = \frac{a_A^{|z_a|} \cdot \bar{a}_B^{|z_b|}}{a_B^{|z_b|} \cdot \bar{a}_A^{|z_a|}} \quad \text{mit} \quad a_i = c_i \cdot \gamma_i \quad (2.3)$$

und dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  der Spezies  $i$ .

Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen *Gleichgewichtskonstante*  $K_{th}$  ist gegeben durch:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{th}, \quad (2.4)$$

mit der freien Gibb'schen Enthalpie  $G^0$  und der allgemeinen Gaskonstante  $R$ .

In den meisten Anwendungen ist die Temperaturabhängigkeit des Austauschgleichgewichts nur von untergeordneter Bedeutung, kann aber in Einzelfällen eine nicht

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

zu vernachlässigende Rolle spielen, wie die Beispiele in [18] verdeutlichen.

Im Gleichgewichtszustand ist das Mengenverhältnis der austauschbaren Gegenionen  $A^+$  und  $B^+$  im Austauscher gewöhnlich nicht dasselbe wie in der Lösung. Spezielle Wechselwirkungskräfte führen zu einer gewissen Affinität des Ionenaustauschers bezüglich einer bestimmten Sorte von Gegenionen und bewirken damit den Nutzen dieser Harze. Befinden sich mehrere Ionenarten in einer Lösung, so entsteht eine Konkurrenz dieser Gegenionen um die verfügbaren Sorptionsplätze in der Harzmatrix.

Die Unterschiede in den Raten, mit denen einzelne Ionensorten aufgenommen werden, bezeichnet man als *Selektivität* des Ionenaustauschers. Diese hat verschiedene physikalische Ursachen:

- I. **Elektroselektivität:** Ionenaustauscher bevorzugen Gegenionen mit höherer Wertigkeit. Das durch die entgegengesetzte Diffusion von Gegen- und Cationen induzierte *Donnan-Potential* ist proportional der Ladung und zieht somit Ionen hoher Wertigkeit stärker in die Matrix.
- II. **Ionengröße:** Gegenionen mit im solvatisiertem Zustand kleineren Äquivalentvolumina werden bevorzugt.
- III. **Siebeffekt:** Große organische Ionen und Komplexionen können je nach Vernetzungsgrad des Polymers teilweise oder vollständig aus der Matrix ausgeschlossen werden.
- IV. **Spezifische Wechselwirkungen im Austauscher:** Ein Austauscher wirkt selektiv für solche Ionen, die bevorzugt mit den Festionen assoziieren oder Ionenpaare bilden (*Prinzip von Le Chatelier*). Beispiele sind starke Komplexe wie Chelate oder die Protonen-Affinität von schwach sauren Harzen.
- V. **Elektrostatische Anziehung:** Die Stärke der Wechselwirkung zwischen gegensinnig geladenen Ionen richtet sich nach ihrer Ladung und dem kürzesten Abstand, auf den sie sich einander nähern können. Dabei spielt auch die größere Polarisierbarkeit eines Gegenions eine Rolle, welche Ausnahmen der

Selektivitätsregel erklärt, z.B. bevorzugen stark saure Kationenaustauscher  $Ag^+$  gegenüber Alkaliionen trotz nahezu gleicher Ionenradien.

- VI. **Van der Waals Kräfte:** Der Austauscher bevorzugt Gegenionen, die den Baugruppen der Matrix chemisch ähnlich sind. Eine Matrix auf Styrolbasis hat eine Affinität gegenüber Gegenionen mit aromatischen Resten, vorausgesetzt der Siebeffekt wirkt dieser nicht entgegen.
- VII. **Spezifische Wechselwirkung in der Lösung:** Kationenaustauscher bevorzugen das Kation, das in der Lösung mit den Anionen keinen oder den schwächeren Komplex oder den stärker positiv oder schwächer negativ geladenen Komplex bildet.
- VIII. **Vernetzungsgrad:** Die Selektivität eines Austauscherharzes nimmt im allgemeinen mit dem Vernetzungsgrad des Polymergerüstes zu.

Je nach Art des vorliegenden Ionenaustauschsystems treten Kombinationen der zuvor genannten Phänomene mit unterschiedlicher Gewichtung auf und resultieren in einer ionenspezifischen Selektivität des Harzes. Der sogenannte *Selektivitätsfaktor*  $K_{A/B}$  eines Austauschers bezüglich zweier Spezies  $A$  und  $B$  liefert einen quantitativen Zusammenhang

$$K_{A/B} = \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_B} / \frac{c_A}{c_B}, \quad (2.5)$$

mit den Konzentrationen  $\bar{c}_A$  und  $\bar{c}_B$  in der Matrix und den Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  in der Lösung. Er ist ein Quotient der Mengenverhältnisse in Austauscher und Lösung und wird insbesondere bei der Beurteilung der praktischen Wirksamkeit eines Austauschers in durchströmten Packungen benutzt.

Wenn  $K_{A/B} > 1$  ist, so besteht eine Selektivität bezüglich des Ions  $A$ , ist  $K_{A/B} < 1$  bevorzugt das Harz die Spezies  $B$  und im Fall  $K_{A/B} = 1$  tritt keine Selektivität auf. Die Größe  $K_{A/B}$  ist eine Funktion der Konzentrationen in der Bulkphase, des Verhältnisses der Ionenkonzentrationen in beiden Phasen und der Präsenz von anderen Ionenarten.

Eine experimentelle Methode, das Austauschgleichgewicht eines binären Systems bei festgelegten Bedingungen und konstanter Temperatur zu untersuchen, ist die Konstruktion einer *Austauschisotherme*. Diese stellt den Äquivalentanteil  $x_A$  eines Gegenions  $A$  im Harz als Funktion des Äquivalentanteils  $y_A$  des Ions in der Lösung dar und kann Auskunft über das Selektivitätsverhalten liefern.

Der Äquivalentanteil im Harz ist definiert durch

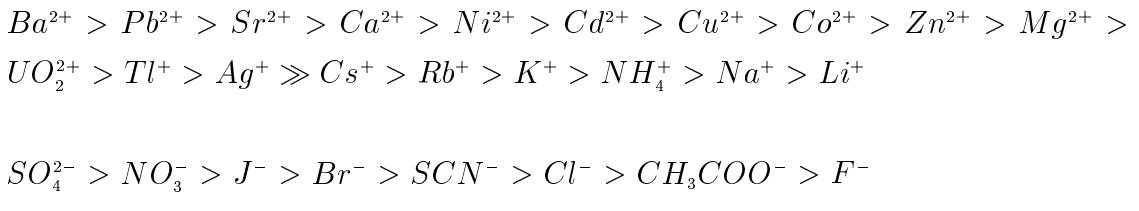
$$x_A = z_A \overline{m}_A / (z_A \overline{m}_A + z_B \overline{m}_B) \quad (2.6)$$

mit den Massen  $\overline{m}_A$  sowie  $\overline{m}_B$  der Komponenten  $A$  und  $B$  im Harz und analog definiert sich der Äquivalentanteil in der Lösung durch

$$y_A = z_A m_A / (z_A m_A + z_B m_B). \quad (2.7)$$

mit den Massen  $m_A$  sowie  $m_B$  der Komponenten  $A$  und  $B$  in der Lösung.

Für die häufigsten in wässrigen Lösungen anzutreffenden Ionen lässt sich bezüglich handelsüblicher Austauscherharze eine Selektivitätsreihe mit nach rechts fallender Selektivität erstellen:



Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung von Ionenaustauscherharzen ist die Anzahl der austauschbaren Ionen in der Harzmatrix, die direkt proportional zur Menge der Festionen ist. Die sogenannte *Kapazität*  $Q$  stellt das Verhältnis der Masse oder der Stoffmenge der Gegenionen zur Masse oder Stoffmenge der Fixgruppen pro Gewichtseinheit des Materials dar. Die Kapazitätsangaben beziehen sich oft auf das Feuchtgewicht oder das Trockenvolumen eines in der  $H^+$ - oder  $Cl^-$ -Form vorliegenden Kationen- oder Anionenaustauschers.

## 2.3. Stofftransport in elektrolytischen Systemen

Ein Ionenaustauschsystem besteht grundsätzlich aus zwei Phasengebieten. Neben der freien Elektrolytlösung existiert die feste Austauscherphase, welche aus einer porösen Polymermatrix und der darin enthaltenen Elektrolytlösung besteht und somit ein eigenes heterogenes System darstellt. Allein die räumliche Vernetzung der Makromoleküle sorgt für die Unlöslichkeit der Matrix in dem Lösungsmittel. Die Fluidphase setzt sich innerhalb des Polymers fort und die Phasengrenze stellt einen nur geringen Widerstand für den Transport der mobilen Ionen dar.

Untersuchungen des Ionentransportes in der Austauscherphase erfordern somit die Kenntnis der Morphologie des Ionenaustauscherharzes. Ein betrachtetes Einzelpellet ist ein Polymerkorn mit einer je nach Herstellungsprozeß charakteristischen inneren Porenstruktur in die Wasser oder eine Elektrolytlösung eindringen kann. Der Transport der hydratisierten Ionen in diesen Porenkanälen ist von essentieller Bedeutung für alle Ionenaustauschprozesse.

Im Gegensatz zu den anorganischen Zeolithen besitzen organische Ionenaustauscherharze selten eine regelmäßige, annähernd periodische Struktur. Die Porenweite ist oftmals uneinheitlich und die Matrix kann somit als heterokapillar angesehen werden. Zudem differieren gelartige von makroporösen Austauscherharzen stark in ihrem Vernetzungsgrad und zeigen höchst unterschiedliche Porendurchmesser, wie ein Vergleich in Tabelle 2.3 zeigt.

**Tabelle 2.3.:** Porendurchmesser im Vergleich

Mikroporöse, gelartige Polymerisationsharze	$d = 0.5 - 2.0 \text{ nm}$
Mesoporöse Aktivkohle	$d = 2.0 - 5.0 \text{ nm}$
Makroporöse Polymerisationsharze	$d > 10 \text{ nm}$

Die Beschreibung makroporöser Harze ist besonders kompliziert, da aufgrund ihrer Morphologie der Stofftransport sowohl in Mikro- als auch in den Makroporen

betrachtet werden muß. Der diffusive Transport innerhalb des betrachteten Austauscherkorns kann einerseits durch alleinige Mikroporendiffusion (Gelharze) und andererseits durch einen Folge- oder Parallelmechanismus aus Mikro- und Makroporendiffusion (Makroporöse Harze) erfolgen. Je breiter die Porengrößenverteilung in einem Feststoff ist, umso wichtiger wird die Unterscheidung zwischen interkristalliner Diffusion (Makroporendiffusion) und intrakristalliner Diffusion (Mikroporendiffusion). In [19] findet sich eine aktuelle Übersicht von mathematischen Modellierungsansätzen für poröse Medien und deren technische Anwendung auf z.B. heterogene Katalyseprozesse.

Bei der Modellierung von Ionenaustauscherharzen wird allerdings meistens der Einfluß der Porengometrie nicht berücksichtigt, indem die Austauscherphase als sogenanntes *Quasi-Fluid* betrachtet und mit dem gesamten Pelletvolumen identifiziert wird.

Den diffusiven Stoffstrom  $J_i$  einer Komponente  $i$  in einem isotropen Medium in Richtung der Ortskoordinate  $x$  formulierte A. Fick [9] als

$$J_i = -D_i \left( \frac{dc_i}{dx} \right), \quad (2.8)$$

das *1. Fick'sche Gesetz* mit der Konzentration  $c_i$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D_i$  der Komponente  $i$ .

Die *Fick'sche* Diffusionsgleichung sieht den individuellen Diffusionskoeffizienten  $D_i$  einer Komponente  $i$  unter gegebenen physikalischen Bedingungen als Stoffkonstante an, und die Transportrichtung der Komponente  $i$  ist ihrem Konzentrationsgradienten stets entgegengesetzt.

In direkter Analogie zur Gleichung für die Wärmeleitung nach *Fourier* ergibt sich bei Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentration  $c_i$  die folgende Diffusionsgleichung als das *2. Fick'sche Gesetz*:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[ D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} \right] \quad (2.9)$$

mit  $D_i = D_i(x, y, z, c_i)$ .

Es berücksichtigt die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und die Anisotropie der Festphase, für welche  $D_i$  eine Funktion des Ortes  $x, y, z$  ist.

Für isotrope Transportmedien und ohne Konzentrationsabhängigkeit der  $D_i$  liefert (2.9) die folgende Gleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right), \quad (2.10)$$

die sich im eindimensionalen Fall zu

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

vereinfacht. Dieses Gesetz beschreibt mathematisch den Effekt, daß örtliche Schwankungen der Stoffverteilung durch die ungeordnete Bewegung der Teilchen ausgeglichen werden.

Radiale Diffusion in zylindrischen Gebieten mit  $D_i = \text{const}$  wird nach [3] formuliert als

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad \text{mit der radialen Ortskoordinate } r. \quad (2.12)$$

In kugelsymmetrischen Geometrien lässt sich diffusiver Stofftransport in radialer Richtung beschreiben als

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad \text{mit der radialen Ortskoordinate } r. \quad (2.13)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_i$  beschreibt die *Arrhenius-Gleichung*:

$$D_i = \mathcal{A} \exp(-E_A/RT) \quad (2.14)$$

mit der Aktivierungsenergie  $E_A$ . Beispielsweise gilt für Ionenaustauscherharze  $E_A \approx 20 - 30 \text{ kJ/Mol}$  bei einem Vernetzungsgrad der Matrix von 8 bis 16% [32]. Somit

bewirkt eine Temperaturerhöhung ausgehend von physikalischen Standardbedingungen um 30°C eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten um 10%.

Generell ist der diffusive Transport in der Harzmatrix langsamer als in der freien Elektrolytlösung, da ein Teil der Matrix nicht für Diffusion zugänglich ist, was die Diffusionswege verlängert. Je nach hydrodynamischer Größe eines Ions und Poren durchmesser wird die Mobilität außerdem durch Wechselwirkungen zwischen den Porenwänden und den Ionen gehemmt. Zusätzlich wird sie durch interionische Kräfte, wie *Coulomb'sche* Anziehungs- oder Abstoßungskräfte beeinflußt.

Eine empirische Relation zwischen dem effektiven Diffusionskoeffizienten  $\bar{D}$  im Harzinnern und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  in der Lösung ergibt nach [8] einen sogenannten *Hinderungsfaktor*:

$$q = \frac{\bar{D}}{D} = \left( \frac{\epsilon_p}{(2 - \epsilon_p)} \right)^2 \quad \text{mit der Porosität } \epsilon_p. \quad (2.15)$$

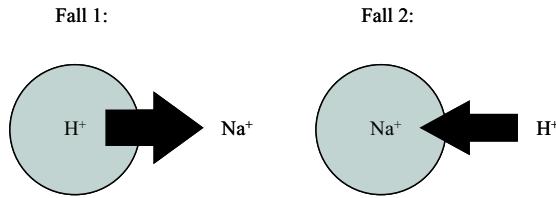
Während der diffusive Transport von ungeladenen Spezies zumindest in binären Stoffsystemen in adäquater Weise durch das *Fick'sche Gesetz* modelliert wird, reicht dieser Ansatz zur Beschreibung von Ionenaustauschprozessen nicht aus. Die folgenden Beispiele verdeutlichen, daß beim Transport geladener Spezies zusätzliche Mechanismen zu berücksichtigen sind.

### **Beispiel 1: Asymmetrischer Ionenaustausch**

Die Austauschprozesse  $H^+ \rightarrow Na^+$  (Fall 1) und  $Na^+ \rightarrow H^+$  (Fall 2) verlaufen asymmetrisch, obwohl beide Spezies jeweils dieselbe Konzentration sowohl im Bulk als auch im Pellet besitzen. Die folgende Abbildung 2.5 veranschaulicht den Sachverhalt. Bei kleinen Ionenkonzentrationen im Bulk ist der Austausch generell schneller, wenn das eintretende Ion das langsamere diffundierende von zwei gegebenen Gegenionen ist, bei höheren Konzentrationen umgekehrt.

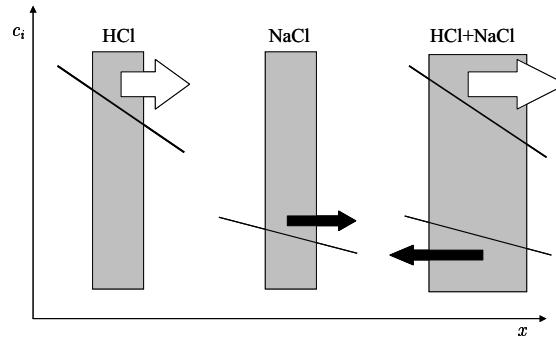
### **Beispiel 2: Transport entgegen der diffusiven Triebkraft**

Betrachtet man einzelne  $HCl$ - und  $NaCl$ -Lösungen, so zeigt sich Stofftransport nach dem *Fick'schen* Gesetz, da die Ionen in beiden Fällen der Triebkraft ihres



**Abbildung 2.5.:** Asymmetrischer Ionenaustausch

Konzentrationsgradienten folgend diffundieren. Diese Situation wird in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Im Falle einer Mischung aus beiden Elektrolyten wandern die  $\text{Na}^+$ -Ionen in die ihrem Konzentrationsgradienten entgegengesetzte Richtung und zeigen Nicht-Fick'sche Diffusion. Die wesentlich schnelleren  $\text{H}^+$ -Ionen bewirken ein elektrisches Feld, das aufgrund der Elektroneutralität die  $\text{Na}^+$ -Ionen in die Gegenrichtung zwingt. In elektrolytischen Systemen wandern die unterschiedlich geladenen Teilchen, Gegenionen und Coionen, entsprechend ihrem Konzentrationsgradienten analog dem *Fick'schen* Gesetz. Die Diffusion eines jeden Ladungsträgers induziert allerdings ein elektrisches Feld (Diffusionspotential), das auf alle anderen Ionen einwirkt. Der Stofftransport verschiedener geladener Spezies in einem Elektrolyten ist somit durch elektromotorische Kräfte gekoppelt. Abweichungen des Systems von einem elektrisch neutralen Zustand bewirken große elektromotorische Kräfte, die ein schnelles Abklingen dieser Abweichungen bewirken bzw. die Ausbildung signifikanter Abweichungen von vornherein verhindern. Überall im Innern der einzelnen Phasen ist das System daher in sehr guter Näherung im Zustand der



**Abbildung 2.6.:** Nicht-Fick'sche Diffusion in einer Elektrolytmischung

denen Teilchen, Gegenionen und Coionen, entsprechend ihrem Konzentrationsgradienten analog dem *Fick'schen* Gesetz. Die Diffusion eines jeden Ladungsträgers induziert allerdings ein elektrisches Feld (Diffusionspotential), das auf alle anderen Ionen einwirkt. Der Stofftransport verschiedener geladener Spezies in einem Elektrolyten ist somit durch elektromotorische Kräfte gekoppelt. Abweichungen des Systems von einem elektrisch neutralen Zustand bewirken große elektromotorische Kräfte, die ein schnelles Abklingen dieser Abweichungen bewirken bzw. die Ausbildung signifikanter Abweichungen von vornherein verhindern. Überall im Innern der einzelnen Phasen ist das System daher in sehr guter Näherung im Zustand der

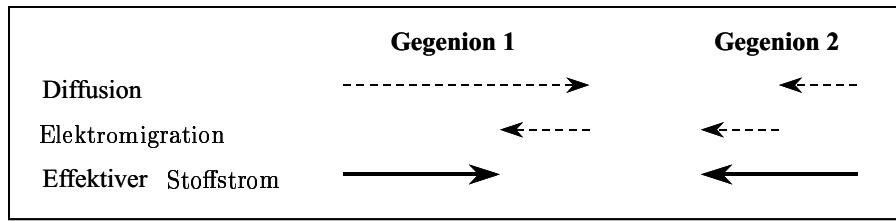
## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

Elektroneutralität, d.h. es gilt

$$\sum_i z_i c_i = 0. \quad (2.16)$$

Wie die Abbildung 2.7 veranschaulicht, werden schnell diffundierende Ionen (Gegenion 1) durch das elektrische Feld gebremst, während die langsameren Gegenionen 2 eine Beschleunigung erfahren. Die daraus resultierenden äquivalenten aber entgegengesetzten Massenflüsse der Gegenionen kompensieren sich.



**Abbildung 2.7.:** Kopplung von Diffusion und elektrischem Feld nach [8]

Der zusätzliche Einfluß des elektrischen Feldes auf die Diffusion von Ionen wird Elektromigration genannt und mathematisch durch die sogenannte *Nernst-Planck-Gleichung* [27] beschrieben:

$$J_j^k = -[D_j^k \nabla c_j^k + m_j^k F z_j c_j^k \nabla \Phi] \quad (j = H, C, P \text{ und } k = P, F). \quad (2.17)$$

Hier bezeichnet  $F$  die Faraday-Konstante,  $\Phi$  das elektrische Potential,  $z_j$  die Ladungszahl und  $m_j^k$  die Mobilität der Spezies  $j$  in den jeweiligen Phasen  $k$ . Mit der *Nernst-Einstein-Gleichung*

$$D_j^k = RT m_j^k,$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur ist, folgt mit der Abkürzung  $\lambda = F/RT$

$$J_j^k = -D_j^k [\nabla c_j^k + \lambda z_j c_j^k \nabla \Phi] \quad (j = H, C, P \text{ und } k = P, F). \quad (2.18)$$

Es wird deutlich, daß die reine Diffusion einer Spezies  $i$  ein statistischer Vorgang ist und von ihrem Konzentrationsgradienten abhängt. Dagegen ist der von dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  herrührende Anteil von  $J_i$  proportional zur Konzentration  $c_i$ . Der

Einfluß des elektrischen Felds wirkt somit vorwiegend auf die in der Überzahl vorliegenden Ionen, während die Ionen in der Minderheit nahezu unbeeinflußt durch reine Diffusion wandern.

Gleichung (2.17) ist für den Stoffstrom in verdünnten Lösungen eine gute Näherung, da nur die Wechselwirkungen zwischen den Gegenionen und dem Solvent Wasser berücksichtigt sind. Werden die Coionen durch ein an der Phasengrenze auftretendes *Donnan-Potential* weitestgehend aus der Matrix ausgeschlossen, so kann die *Nernst-Planck-Gleichung* auch bei höheren Konzentrationen als brauchbare Näherung zur Beschreibung des Ionentransportes in Ionenaustauscherharzen verwendet werden [35].

Die Gültigkeit der Elektroneutralität kann als gerechtfertigte und ausreichend genaue Näherung in elektrolytischen Systemen angesehen werden. In exakterer Betrachtung (unter Vernachlässigung des Einflusses von magnetischen Feldern) gilt die *Poisson'sche Gleichung* [27]:

$$\Delta\Phi = \frac{F}{\epsilon} \sum_i z_i c_i \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\epsilon}{F} \Delta\Phi = \sum_i z_i c_i; \quad (2.19)$$

dabei ist  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  mit der allgemeinen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}$   $\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$  und der materialabhängigen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$ .

Als Näherung wird die linke Seite gleich Null gesetzt, da der Proportionalitätsfaktor  $F/\epsilon$  sehr groß ist, selbst für  $\epsilon_r = 78.3$  in Wasser bei  $T = 298K$ , und folglich bereits geringe Ladungstrennung ein sehr großes elektrisches Feld erzeugen würde. Zudem wird durch die hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten jegliches auftretendes Ladungsgefälle sehr schnell ausgeglichen. Also gilt in guter Näherung (2.16), d.h. Elektroneutralität. In elektrischen Doppelschichten an Phasengrenzflächen können örtlich große Ladungsschwankungen auftreten, so daß die Approximation hier nicht mehr uneingeschränkt gilt.

Die in der Praxis auftretenden Elektrolytlösungen weisen insbesondere innerhalb der Austauscherphase meist Konzentrationen auf, die größer als 1 mol/L sind. So-

mit treten in verstärktem Maße auch interionische Wechselwirkungen auf, die in der *Nernst-Planck-Gleichung* vernachlässigt werden [22].

Einen mathematischen Ansatz unter Berücksichtigung von äußerer Zwängen und thermodynamischen Nichtidealitäten, der Transportvorgänge in elektrolytischen und nichtelektrolytischen Systemen wesentlich genauer beschreiben kann, formulierten Maxwell und Stefan 1870. Dieser Modellansatz wurde in verschiedenen Ionenaustausch- und Membranprozessen verwendet ([50], [51], [34], [21], [20], [57], [26], [45]). In der vorliegenden Arbeit wird er nicht berücksichtigt, da hier nicht die Wechselwirkung der Systemspezies sondern die Elektromigration im Vordergrund der Untersuchungen steht.

## 2.4. Die Kinetik des Ionenaustausches

Der Begriff der *Ionenaustauschkinetik* umfaßt alle ablaufenden Prozesse, wenn ein Ionenaustauscherharz einer Elektrolytlösung ausgesetzt wird und teilweise oder vollständig in eine andere ionische Form übergeht. Der Ionenaustausch darf, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde, nicht im Sinne der herkömmlichen Reaktionskinetik verstanden werden. Trotzdem hat sich der Begriff *Ionenaustauschkinetik* in der Literatur eingebürgert.

Zur Vereinfachung werden in der vorliegenden Arbeit Austauschprozesse in festen, kugelsymmetrischen Austauscherpartikeln betrachtet, die sich in ideal durchmischten Elektrolytlösungen befinden. In den verfahrenstechnisch relevanten Austauscherkolonnen und Festbett-Reaktoren hängt die Zusammensetzung der Stoffströme von der Flüssigkeitsdynamik sowie einer Vielzahl von Reaktorparametern ab, auf die hier nicht näher eingegangen wird.

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, ist der Ionenaustausch ein diffusionsdominanter Prozeß in einem heterogenen Fest-Fluid-System. Er kann zusätzlich von einer chemischen Reaktion zwischen mobilen Ionen und/oder Festionen in einer der beiden Phasen begleitet werden. Die Modellierung des Transportes der Ionen in einem be-

trachteten System erfordert die Bilanzierung ihrer Stoffmengen.

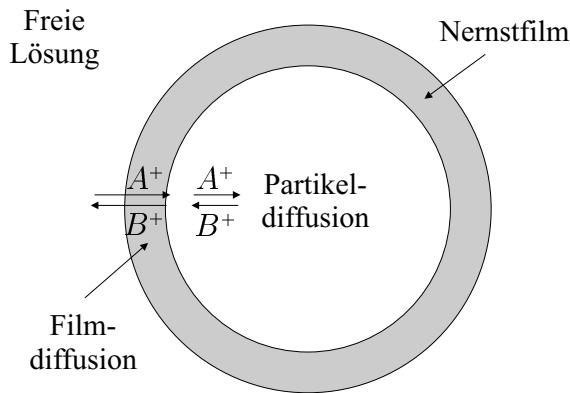
Die allgemeine Stoffmengenbilanz für eine Komponente  $i$  im Inneren eines Phasengebietes lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i = \mathcal{R}_i \quad (2.20)$$

Akkumulation      Stoffströme      chemische Reaktion

Tritt kein Stofftransport durch Konvektion auf, so kann  $J_i$  im einfachsten Fall durch das *Fick'sche Gesetz*, bei Berücksichtigung elektrischer Potentiale in verdünnten Elektrolyten durch die *Nernst-Planck-Gleichung* modelliert werden. In diesem Fall ist die Elektroneutralität im Inneren der Phasen eine zusätzliche Bedingung.

In Abbildung 2.8 wird deutlich, daß sich der Massentransport zwischen freier Lösung und Ionenaustauscher aus der Diffusion der Ionen im freien Elektrolyten und durch Diffusion im Partikelinneren zusammensetzt. Je nachdem in welchem Phasengebiet der größere Transportwiderstand vorliegt, kann einer der Teilprozesse dominieren. Tritt zusätzlich eine langsame chemische Reaktion zwischen den Systemspezies auf, so kann sie die *Ionenaustauschkinetik* bestimmen.



**Abbildung 2.8.:** Massentransport zwischen Austauschkorn und freier Lösung

Das Zusammenwirken von chemischer Reaktion und Transportvorgängen in heterogenen Systemen wird im allgemeinen unter dem Begriff *Makrokinetik* erfaßt. Die

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

Theorie des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ist bei der Beurteilung der Makrokinetik eines Reaktions-Diffusions-Systems eine wichtige Hilfe. In der Polymermatrix, deren Struktur den Transport durch Konvektion ausschließt, beruht der Stofftransport allein auf *Fick'scher* Diffusion und Elektromigration. In der Lösung tragen Diffusion und Konvektion zum Stofftransport bei.

Anstelle einer exakten Beschreibung der Hydrodynamik in der freien Lösung wird häufig das *Nernst'sche Filmodell* benutzt, das den Transportwiderstand in der Fluidphase ausschließlich durch Diffusion durch einen fiktiven Film beschreibt. Die Dicke des das Harzkorn umgebenden Filmes  $\delta$  ist ein unbekannter Parameter, der z.T. empirisch abgeschätzt oder auf der Basis experimenteller Daten durch Anpassung bestimmt werden kann. Für grobe Abschätzungen der Filmdicke findet sich in der Literatur eine Korrelation mit der Sherwood-Zahl  $Sh$  [35]:

$$\delta = \frac{2r}{Sh} \quad (2.21)$$

Der diffusive Transport zwischen freier Lösung und Pelletinneren setzt sich aus Film- und Partikeldiffusion zusammen. Ist die Filmdiffusion der langsamste Teilschritt, so spricht man von *Filmdiffusionskontrolle*. Die Wahrscheinlichkeit, daß dieser Fall vorliegt, wächst nach [8] im allgemeinen mit

- steigender Verdünnung der Lösung  $\Rightarrow$  geringer Konzentrationsgradient, kleine Triebkraft im Film,
- Verringerung der Korngröße  $\Rightarrow$  kurzer Transportweg im Pellet,
- höherer Austauschkapazität und Selektivität  $\Rightarrow$  große Triebkraft im Korn,
- niedrigem Vernetzungsgrad  $\Rightarrow$  geringe Diffusionshemmung im Korn,
- ineffektivem Rühren der Lösung  $\Rightarrow$  große Filmdicke.

Eine sogenannte *Partikeldiffusionskontrolle* liegt dementsprechend bei hohen Bulk-konzentrationen, niedriger Ionenaustauschkapazität, großem Partikeldurchmesser, hohem Vernetzungsgrad und effektivem Rühren der Lösung vor. Die Festphasendiffusion kann auch bei geringen Fluidkonzentrationen als geschwindigkeitsbestimmend

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

der Schritt auftreten, wenn große Ionen diffundieren oder wenn durch eine sich anschließende chemische Reaktion in der Matrix eine Irreversibilität des Massentransfers entsteht. Liegt eine hohe Selektivität des Harzes bezüglich eines der Gegenionen  $A^+$  oder  $B^+$  vor, so kann (trotz identischer Bedingungen in beiden Systemen) der Austausch  $A^+ \leftrightarrow B^+$  partikelkontrolliert ablaufen, während der Regenerationsprozeß  $B^+ \leftrightarrow A^+$  eine Filmkontrolle zeigt [11].

Die Ionemigration kann wie beschrieben zusätzlich mit einer chemischen Reaktion zwischen Gegen-, Co- oder Festionen der Matrix gekoppelt sein. Beispiele sind Neutralisationen, Komplexierungen und Redox-Reaktionen. Da diese Reaktionen oft eine große Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aufweisen (z.B. haben Protonenübertragungen laut [16] Halbwertszeiten von  $10^{-10}$ s), scheiden sie in einem ionischen Reaktions-Diffusions-System als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt aus, was in einigen Modellvorstellungen nicht berücksichtigt wird (Beispiele zeigt [14] auf). Nur sehr langsam verlaufende Komplexierungsreaktionen bilden eine Ausnahme.

Helfferich führte in [13] die Einteilung von Ionenaustauschprozessen unter Berücksichtigung von chemischen Reaktionen in folgende Klassen ein:

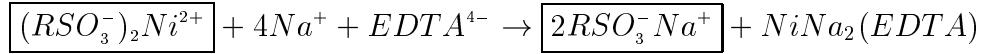
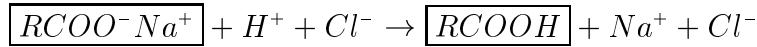
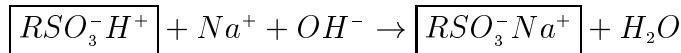
I. Ionenaustausch ohne Reaktion

- a) Geschwindigkeitskontrolle durch Partikeldiffusion aller Ionen
- b) Geschwindigkeitskontrolle durch Filmdiffusion aller Ionen

II. Ionenaustausch mit chemischer Reaktion

- a) Geschwindigkeitskontrolle durch Filmdiffusion aller Ionen
- b) Geschwindigkeitskontrolle durch Partikeldiffusion aller Ionen  
→ *Schalenmechanismus*
- c) Geschwindigkeitskontrolle durch Partikeldiffusion der Gegenionen
- d) Geschwindigkeitskontrolle durch Partikeldiffusion des Coions  
→ *Schalenmechanismus*

Konkrete Beispiele für Ionenaustausch mit chemischer Reaktion sind (der Rahmen symbolisiert die Austauscherphase):



## 2.5. Der Schalenmechanismus

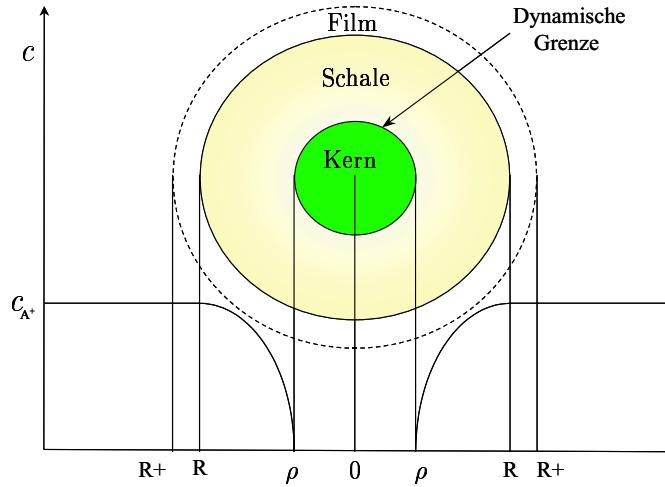
Wie in der vorausgegangenen Klassifizierung bereits angedeutet, kann bei Kopplung von Ionenaustausch mit einer chemischen Reaktion ein sogenannter *Schalenmechanismus* (in der englischsprachigen Literatur *shrinking-core process* oder *shell-core behaviour* genannt) in Austauscherpellets beobachten werden, wodurch ein dreiphasiges Diffusions-Reaktionssystem entsteht.

Die in das sphärische Harzkorn der Beladung  $A^+$  eintretenden Gegenionen  $B^+$  reagieren, sobald sie mit dem Gegenion ausgetauscht haben, in einer chemischen Reaktion mit den Festionen  $\overline{R^-}$  der Matrix unter Bildung eines immobilen Produktes  $P$  ab:



Die Reaktion ist im Vergleich zum diffusiven Stofftransport der Spezies sehr schnell und entfernt die Ionen  $B^+$ . Dieses unmittelbare Wegfangen der eintretenden Ionen führt zur Ausbildung einer scharfen Grenze innerhalb des Austauscherpellets, welche die Matrix in zwei Phasengebiete trennt: Die abreagierte Schale mit dem Produkt  $\overline{P}$ , durch die neueintretende Ionen  $B^+$  hinein- und freigewordene Ionen  $A^+$  hinausdiffundieren, sowie das noch unverbrauchte Kerngebiet mit der Spezies  $\overline{R^- A^+}$ . Die Phasengrenzfläche wandert im zeitlichen Prozeßverlauf in Richtung Pelletzentrum bis das Harzkorn vollständig abreagiert ist. Bei kugelförmigen Pellets und rotationssymmetrischen Bedingungen ist die Phasengrenzfläche sphärisch und

damit zur Zeit  $t$  an einer durch  $r = \rho$  bestimmten Stelle, die während des Prozesses wandert.



**Abbildung 2.9.:** Der *Schalenmechanismus* im sphärischen Pellet

Der in Abbildung 2.9 dargestellte *Schalenmechanismus* tritt auch bei Ionenaustauschprozessen ohne chemische Reaktion auf, wenn ein im Harz befindliches, sehr schnell diffundierendes Gegenion (z.B.  $H^+$ ) durch ein vergleichsweise langsam wanderndes Gegenion aus der Lösung ersetzt wird. Hier sorgt das induzierte elektrische Feld für das sofortige Wegfangen der in die Matrix eintretenden Gegenionen, da in dem System die Elektroneutralität erhalten bleibt [35]. Allgemein lässt eine hohe Selektivität des Austauschers bezüglich des in die Harzmatrix hineindiffundierenden Gegenions einen *Schalenmechanismus* erwarten.

Ursprünglich wurde dieses Phänomen bei nichtkatalytischen Gas-Feststoff-Reaktionen in nichtporösen Teilchen wie z.B. bei der Verbrennung von Kohlepartikeln und dem Rösten von Metallerzen beobachtet (Übersicht in [23]). Die in diesen Systemen ablaufenden Reaktionen haben aber in der Regel wesentlich geringere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als die Ionenreaktionen in Austauscherharzen. Vielmehr liegen nahezu unporöse Feststoffpartikel vor, die den Gasmolekülen einen extrem hohen inneren Transportwiderstand bieten und die Abreaktion nur an der äußereren Peripherie zulassen. Durch eine sich bildende, poröse Produktschicht (*ash-*

## 2. Theoretische Grundlagen und Stand des Wissens

---

*layer)* gelangen dann weitere Reaktanden an das noch unverbrauchte Kerngebiet und bewirken ein Fortschreiten der Reaktionsfront. Modellansätze derartiger Gas-Feststoff-Systeme sind in [60], [39] und [2] zu finden.

Helfferich postulierte Anfang der sechziger Jahre in [13] aufgrund theoretischer Überlegungen, daß auch Ionenaustauscherharze unter bestimmten Voraussetzungen einen *Schalenmechanismus* zeigen können. Diese These wurde mehrfach experimentell bestätigt ([46], [47] und [49]), was intensive Forschungstätigkeiten auslöste.

Nach eingehender Betrachtung der theoretischen Grundlagen ist es nun möglich ein Modell zu formulieren, das die komplexen Vorgänge in einem Ionenaustauscherharz beschreibt. Im Zusammenspiel mit validierenden Experimenten kann dann beurteilt werden, welche Teilprozesse für das Gesamtsystem wichtig sind und welche Phänomene vereinfacht dargestellt werden können oder sollen.

## 3. Mathematische Modellierung

In der Technischen Chemie und Chemischen Verfahrenstechnik sind mathematische Modellierung und numerische Simulation wichtige Werkzeuge zur Analyse komplexer Prozesse. Sie dienen neben der Intensivierung und Optimierung von bestehenden Produktionsprozessen auch der Erschließung innovativer Verfahren sowie dem Erlangen neuer Erkenntnisse in der Grundlagenforschung. Sowohl ökonomische Ziele als auch die stetig wachsenden ökologischen Anforderungen spielen dabei eine wichtige Rolle.

### 3.1. Modellierung von Ionenaustauschprozessen

Die Modellierung dynamischer Systeme beruht grundsätzlich auf einem Kompromiß zwischen Realitätsnähe und vertretbarem Aufwand insbesondere bezüglich numerischer Simulation. Aufgrund der in Kapitel 2 beschriebenen Komplexität der Makrokinetik werfen Ionenaustauschprozesse bis heute eine Vielzahl von Fragen auf, so daß ein allgemein anwendbares Modell, das den Stofftransport in elektrolytischen Fest-Fluid-Systemen beliebiger Zusammensetzung exakt beschreibt, bis heute nicht existiert. Der interphasige Ionentransfer und der Massentransport innerhalb der Polymermatrix sowie insbesondere der Einfluß selbstinduzierter, elektrischer Felder auf diesen Massentransport ist noch nicht vollständig geklärt.

Betrachtet man die vorhandenen Modellansätze für Ionenaustauschsysteme, so kann man zwischen rein anwendungsbezogener, verfahrenstechnischer Modellierung bestehender Industrieprozesse und eher grundlagenorientierter Modellierung unterscheiden. Während sich erstere auf die Betrachtung von Mehrkomponentensystemen

### 3. Mathematische Modellierung

---

in technischen Realreaktoren bezieht, behandelt letztere Teilespekte der Austauschkinetik, wie etwa Porendiffusion oder Elektromigration, in idealen Modellreaktoren (*Batch, CSTR*).

Eine wichtige Modellklasse stellen die *Homogenen* und *Quasi-Homogenen Modelle* dar, die die Harzmatrix als homogene Phase ansehen und den Stofftransport der geladenen Spezies unter Beachtung elektrischer Felder mit Hilfe des *Nernst-Planck-Ansatzes* formulieren ([54], [36], [11], [12], [43], [37], [28], [5]) oder die *Stefan-Maxwell-Gleichung* anwenden ([50], [51], [34], [22], [57], [45], [26]). Letztere erfasst zusätzlich interionische Wechselwirkungen und Druckdiffusion.

Dagegen berücksichtigen *Heterogene Modelle* wie [62] und [38] die Porösität der polymeren Austauscherphase. Die numerische Lösung der Transportgleichungen ist aufgrund der komplexen Geometrie des Porengerüstes sehr aufwendig. Meist werden dann Näherungen an anderen Stellen gemacht, wie z.B. eine vereinfachte Beschreibung des Stofftransports der Systemspezies in den Porenkanälen durch *Fick'sche Diffusion*.

Andere Untersuchungen konzentrieren sich auf die Modellierung des Austauschgleichgewichtes der Spezies an der Phasengrenze zwischen freier Lösung und Austauschermatrix. Hier sind das *Oberflächenkomplex-Modell* für binäre Stoffsysteme ([63], [64] und [65]) sowie Modelle, welche auf Adsorptionsisothermen nach *Langmuir* und *BET* basieren, ([58], [25]) zu nennen.

Eine allgemeine Übersicht der homogenen Modellansätze für Ionenaustauschprozesse mit und ohne anschließende Reaktion in der Austauscherphase findet sich in [29]. Es werden sieben Modelltypen vorgestellt, die die Austauschkinetik mit Partikeldiffusionskontrolle für verschiedene Situationen beschreiben. Bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ionenaustauschprozeß tritt zusätzlich der in Kapitel 2 beschriebene *Schalenmechanismus* auf. Dabei ist neben einer chemischen Reaktion der Systemspezies auch das Auftreten einer bewegten Phasengrenze als zusätzliches Phänomen zu berücksichtigen.

Es finden sich bis dato die folgenden Modellansätze, die den *Schalenmechanismus* in einem Austauscherkorn beschreiben:

- I. Modell aus [13]: Erster theoretischer Modellansatz, der den binären Stofftransport ungeladener Spezies in der Austauscherphase mit einer schnellen chemischen Reaktion in der Festphase koppelt. Die Ausbildung eines freien, dynamischen Randes wird aufgrund rein theoretischer Überlegungen postuliert; der experimentelle Nachweis fehlt.
- II. Modell aus [61]: Beschreibung des Stofftransportes in der Austauscherphase eines ternären Systems nach *Fick*; *Donnan-Ausschluß* der Coionen; Gleichung für den freien Rand aus Massenbilanz; stationäre Diffusion ohne Elektromigration; Simulation und gute Validierung des freien Randes mittels Mikrophotographie; keine Simulation oder Messung von Konzentrationsprofilen im Pellet.
- III. Modell aus [59] und [31]: Beschreibung des binären Stofftransportes in der Austauscherphase nach *Fick*; Pseudo-Gleichgewichtsansatz nach [1] (Geschwindigkeit des Voranschreitens der Reaktionsfront ist klein im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit der eintretenden Gegenionen in der Produktschale); geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Diffusion der Spezies in der Schale; keine Simulation von radialen Konzentrationsprofilen und der Reaktionsfront; Modellvalidierung durch Umsatz-Zeit-Messungen von vier unterschiedlichen Ionenaustauschprozessen mit chemischer Reaktion in der Austauschermatrix; keine Messung des freien Randes.
- IV. Modell aus [42]: Beschreibung des binären Stofftransportes in der Austauscherphase nach *Fick*; instationäre Partikeldiffusion der Spezies; der freie Rand wird näherungsweise aus Konzentrationsprofilen der abreakierenden Spezies berechnet; gute Validierung des freien Randes mittels Mikrophotographie.
- V. Modell aus [56]: Binärer Kationenaustausch mit Neutralisationsreaktion; Beschreibung des Stofftransportes in der Austauscherphase durch *Fick'sche* Diffusion.

### 3. Mathematische Modellierung

---

fusion; kein freier Rand aufgrund endlicher Reaktionsgeschwindigkeit; Berücksichtigung der Größenänderung der Pellets aufgrund Quellung; stationäre Diffusion in der Schale; Validierung durch vergleichende Bulkmessungen des Ionenaustausch- und Regenerationsprozesses.

- VI. Modell aus [52]: Binärer Kationenaustausch mit Komplexierungsreaktion; Stofftransport durch *Fick'sche* Diffusion; Simulation des Verlaufs des freien Randes, von Bulkkonzentrationen und von Konzentrationsprofilen im Pellet; gute Validierung des freien Randes mittels Mikrophotographie; indirekte Modellvalidierung durch Bulkmessungen.
- VII. Modell aus [53]: Ternärer Kationenaustausch mit Komplexierungsreaktion; Ausbildung zweier Reaktionsfronten im Pellet; Beschreibung des Stofftransports durch *Fick'sche* Diffusion; Annahme eines Gleichgewichtszustandes an der Pelletoberfläche; Gleichungen für beide Fronten aus Massenbilanzen; Validierung des freien Randes mittels Mikrophotographie mit unbefriedigender Übereinstimmung; keine Simulation von Konzentrationsprofilen der Komponenten im Pellet oder Bulkkonzentrationen.

In allen oben genannten Publikationen wird der Stofftransport durch *Fick'sche* Diffusion modelliert. Eine grundlegende Arbeit zur Modellierung von Mehrkomponentensystemen in Ionenaustauschern und Membranen mit chemischen Reaktionen ist [37]. Dort wird der Stofftransport unter Berücksichtigung von Elektromigration durch die *Nernst-Planck-Gleichung* beschrieben. Es werden schnelle reversible Reaktionen betrachtet, die lokal im Gleichgewicht sind. Aufgrund der Reversibilität dieser Reaktionen tritt hier allerdings kein freier Rand auf. Eine Modellierung von Ionenaustauschprozessen mit *Schalenmechanismus* bei gleichzeitiger Berücksichtigung von Elektromigration scheint in der Literatur bisher nicht zu existieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist diese Lücke zu schließen und den Effekt der Elektromigration auf das makroskopische Systemverhalten durch Vergleich mit rein diffusivem Stofftransport zu untersuchen.

Die präzise mathematische Formulierung des *Schalenmechanismus* in reaktiven Ionenaustauscherharzen führt auf ein *freies Randwertproblem*, im vorliegenden Fall mit dynamischem Rand (englisch: *moving boundary*).

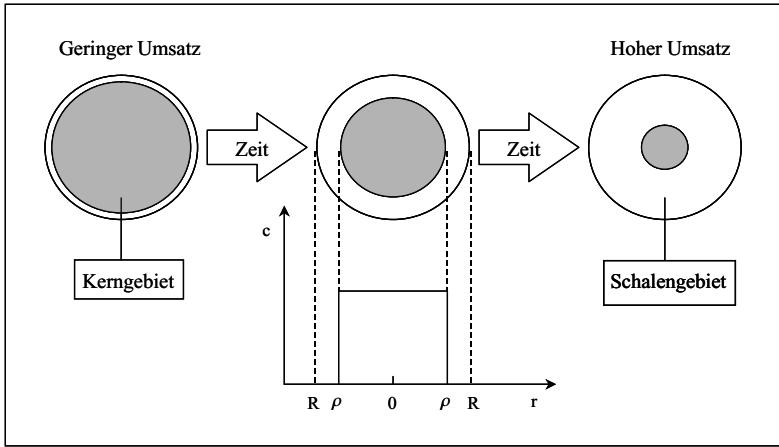
Einerseits wird ein *shrinking-core Modell* aus [40] verwendet, das den Stofftransport ungeladener Systemspezies durch *Fick'sche* Diffusion beschreibt. Es erlaubt die Berechnung des freien, dynamischen Randes als explizite Systemvariable und liefert sowohl die Bulkonzentrationen als auch die entsprechenden Konzentrationsprofile aller mobilen Komponenten in einem betrachteten Austauscherkorn. Durch den Vergleich dieses Modellansatzes mit einem durch die *Nernst-Planck-Gleichung* erweiterten, zweiten Modell, kann der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Ionentransport und auf die wandernde Reaktionsfront untersucht werden.

## 3.2. Das Shrinking-Core Modell

Das in dieser Arbeit entwickelte mathematische Modell beschreibt den in Abbildung 3.1 veranschaulichten *Schalenmechanismus* in einem regenerierenden Ionenaustauscherkorn. Nach der Beschreibung des betrachteten Modellsystems, der Vorstellung der dem Modell zugrundeliegenden Annahmen und Definitionen wird das allgemeine *shrinking-core Modell* mit instationärer Filmdiffusion formuliert. Dieses wird dann für im Fluidfilm stationären Stofftransport aller mobilen Systemspezies modifiziert.

Nachfolgend werden die Differentialgleichungen des sogenannten *Modell 1* mit den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen formuliert. Dieses sieht die mobilen Systemspezies als ungeladene Komponenten an und beschreibt den Stofftransport ausschließlich durch *Fick'sche* Diffusion.

Diesem wird das sogenannte *Modell 2* gegenübergestellt, welches die Systemspezies als ladungstragende Ionen ansieht und deren Stofftransport unter dem Einfluß elektrischer Potentialgradienten mit Hilfe der *Nernst-Planck-Gleichung* formuliert.



**Abbildung 3.1.:** Schalenmechanismus im sphärischen Austauscherpellet

### 3.2.1. Beschreibung des Modellsystems

Als Modellsystem dient die Regeneration des schwach sauren, mit  $Cu^{2+}$ -Ionen beladenen Kationenaustauscherharzes Amberlite IRC-86® mittels  $HCl$  im kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor (*Continuous-flow Stirred Tank Reactor, CSTR*). Der Austausch der Kationen  $H^+$  und  $Cu^{2+}$  ist mit einer nachfolgenden Neutralisationsreaktion zwischen den in die Festphase eintretenden Protonen und den Festionen  $\overline{COO^-}$  gekoppelt und lässt sich wie folgt formulieren:



Die an den Acrylat-Gruppen der Polymermatrix assoziierten  $Cu^{2+}$ -Ionen werden jeweils durch zwei in die Matrix eintretende  $H^+$ -Ionen ausgetauscht. Beim Übergang von der  $Cu^{2+}$ - zur  $H^+$ -Beladung tritt ein Wandel in der Art der chemischen Bindung zwischen Festion und Gegenion ein. Im ersten Fall liegt eine Ionenbindung zwischen Gegenion und Festion vor, während die entstehende Polyacrylsäure eine nahezu homöopolare Bindung zeigt ( $pK_s = 4 - 5$  nach [24]).

Somit tritt im vorliegenden Reaktions-Diffusionssystem simultan zum Austausch der Gegenionen  $H^+$  und  $Cu^{2+}$  eine chemische Reaktion (Neutralisationsreaktion)

ein, die zu einer erhöhten Selektivität des Harzes bezüglich der  $H^+$ -Ionen führt und eine Verschiebung des Austauschgleichgewichtes auf die Produktseite (regeneriertes Harz) bewirkt. Die in das Pellet diffundierenden Protonen werden durch die stattfindende Neutralisationsreaktion mit den Acrylat-Gruppen umgehend abgefangen. Als Folge entsteht eine scharfe Beladungsfront bei  $r = \rho(t)$  innerhalb der Polymermatrix, welche die abreagierte Schalenregion von dem unverbrauchten Kern trennt und mit der Zeit in Richtung Pelletzentrum wandert. Im zeitlichen Verlauf des Regenerationsprozesses bildet sich die ursprüngliche Acrylsäure-Funktionalität in der Harzmatrix zurück, d.h. es entsteht eine feste Polysäure.

Für die mathematische Formulierung der Modellgleichungen werden folgende Annahmen und Definitionen gemacht:

- Ideal durchmischter, isothermer Durchflußrührkessel (*CSTR*) mit dem Bulkvolumen  $V_L$ .
- Konstanter Feedvolumenstrom  $\dot{V}_L^f$  an  $HCl$ .
- Vollständige Dissoziation von  $HCl$  in der wässrigen Bulkphase in  $H^+$  und  $Cl^-$  ( $pK_s = -7$  relativ zu  $H_2O$  nach [24]).
- Anzahl  $N$  an sphärischen Austauscherpellets mit dem Radius  $R$ .
- Ausbildung eines *Nernst'schen* Fluidfilms der Dicke  $\delta$  an der Pelletoberfläche.
- Homogene und isotrope Harzmatrix.
- Die auf dem freien Rand  $r = \rho(t)$  lokalisierte chemische Reaktion (3.1) ist irreversibel und unendlich schnell.
- Kein *Donnan-Ausschluß* des Coions  $Cl^-$  aufgrund der nur schwach dissozierten Schalenregion ( $pK_s = 4 - 5$  relativ zu  $H_2O$  nach [24]).
- *Modell 1:* Die stöchiometrische Gleichung des Regenerationsprozesses wird vereinfacht als



### 3. Mathematische Modellierung

formuliert, d.h. die Systemkomponenten  $H^+$ ,  $Cl^-$  und  $Cu^{2+}$  werden als ungeladene Spezies  $H$ ,  $C$  und  $P$  angesehen. Der Stofftransport wird durch Diffusion nach *Fick* beschrieben.

- *Modell 2:* Es gilt Gleichung (3.1) und die Komponenten  $H^+$ ,  $Cl^-$  und  $Cu^{2+}$  werden als ladungstragende Ionen betrachtet. Der Stofftransport der Spezies erfolgt durch Kopplung von Diffusion und Elektromigration und wird durch die *Nernst-Planck-Gleichung* beschrieben.

Das Modellsystem lässt sich unter den getroffenen Annahmen schematisch wie folgt darstellen:

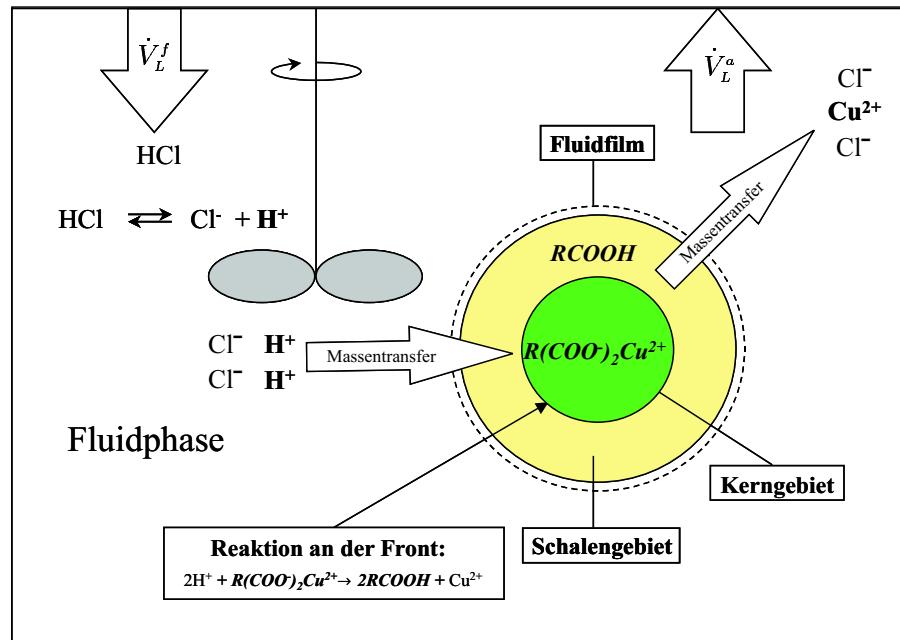


Abbildung 3.2.: Prozeßrelevante Effekte im *CSTR*

#### 3.2.2. Shrinking-Core Modell mit instationärer Filmdiffusion

Wie die Abbildung 3.2 veranschaulicht, besteht das vorliegende heterogene Reaktions-Diffusions-System aus einer ideal durchmischten, flüssigen Bulkphase in der kugelsymmetrische Austauscherpellets suspendiert sind. Die Bilanzierung der

### 3. Mathematische Modellierung

---

Phasengebiete muß die Kopplung der Transportvorgänge aller mobilen Spezies innerhalb und zwischen den Bilanzräumen mit einer chemischen Reaktion der Komponenten  $H^+$  und  $\overline{COO^-}$  in der Festphase berücksichtigen. Da alle Austauscherpartikel als gleichartig betrachtet werden, reicht für die Formulierung der Modellgleichungen die Betrachtung eines Einzelpellets aus. In den Bilanzgleichungen werden die folgenden Bezeichnungen für die in Gleichung (3.1) aufgeführten Systemspezies verwendet:  $H = H^+$ ,  $C = Cl^-$ ,  $B = \overline{(COO^-)_2Cu^{2+}}$  und  $P = Cu^{2+}$ .

Das mathematische Modell entsteht durch Bilanzierung der Stoffmengen aller beteiligter Systemspezies. Dabei ist auch die immobile Spezies  $B$  zu berücksichtigen, da die entsprechende Bilanz die Dynamik des freien Randes beschreibt. Aufgrund der unendlichen schnellen irreversiblen Reaktion  $2H + \overline{B} \rightleftharpoons P + \overline{BH}$  bei  $r = \rho(t)$  gilt:

Rate der Änderung der Stoffmenge von  $B$  =

$$\frac{1}{2} \times \text{Rate mit der } H \text{ zur Reaktionsfront transportiert wird}$$

wobei der Faktor  $\frac{1}{2}$  aus den stöchiometrischen Koeffizienten folgt.

Da die Spezies  $B$  zur Zeit  $t > 0$  nur im Kernbereich  $0 \leq r < \rho(t)$  vorhanden ist, bedeutet dies

$$\frac{d}{dt} \frac{4}{3} \pi \rho(t)^3 c_B^0 = \frac{1}{2} 4\pi \rho(t)^2 J_H^P(t, \rho(t)+), \quad t > 0,$$

mit der Konzentration  $c_B^0$  der Spezies  $B$  in der Austauschermatrix und dem Stoffstrom  $J_H^P$  der Komponente  $H$  im Pelletinneren. Nach Umformung erfolgt die Gleichung für den

freien Rand:

$$\dot{\rho}(t) = \frac{1}{2c_B^0} J_H^P(t, \rho(t)+), \quad t > 0. \quad (3.3)$$

Alle weiteren Differentialgleichungen ergeben sich durch Bilanzierung der Stoffmengen der mobilen Spezies  $H, C, P$ . Dabei bezeichnet der obere Index  $P$  die Pelletphase,  $b$  die ideal durchmischte Bulkphase und  $F$  den *Nernst'schen* Fluidfilm.

Pellet:

$$\partial_t c_H^P + \operatorname{div} J_H^P = 0 \quad t > 0, \rho(t) < r < R, \quad (3.4)$$

$$\partial_t c_P^P + \operatorname{div} J_P^P = 0 \quad t > 0, 0 < r < R, r \neq \rho(t), \quad (3.5)$$

$$\partial_t c_C^P + \operatorname{div} J_C^P = 0 \quad t > 0, 0 < r < R. \quad (3.6)$$

Film:

$$\partial_t c_j^F + \operatorname{div} J_j^F = 0 \quad t > 0, R < r < R + \delta \quad (j = H, C, P). \quad (3.7)$$

Bulk:

$$V_L \dot{c}_j^b = \dot{V}_L^f (c_j^f - c_j^b) + A J_j^F (R + \delta) \quad t > 0, \quad (j = H, C, P). \quad (3.8)$$

Randbedingungen:

$$\partial_r c_j(t, 0) = 0 \quad (j = C, P; \text{ zusätzlich } j = H \text{ falls } \rho(t) = 0) \quad (3.9)$$

$$c_H(t, \rho(t)) = 0 \quad (3.10)$$

$$J_P^P(t, \rho(t)-) - J_P^P(t, \rho(t)+) = \frac{1}{2} J_H^P(t, \rho(t)+) \quad (3.11)$$

$$c_j^P(R) = c_j^F(R), J_j^P(R) = J_j^F(R), c_j^F(R + \delta) = c_j^b \quad (j = H, C, P) \quad (3.12)$$

Hierbei folgt (3.9) aus der Rotationssymmetrie der Konzentrationsprofile und (3.10) aus der instantanen Reaktion bei  $r = \rho(t)$ . Aufgrund der unendlich schnellen Reaktion sind die Stoffströme der beteiligten mobilen Spezies  $H, P$  bei  $r = \rho(t)$  nicht stetig. Da andererseits  $2c_H^P + c_P^P$  bei der Reaktion erhalten bleibt, ist  $2J_H^P + J_P^P$  stetig. Daraus folgt (3.11), da  $J_H^P(t, \rho(t)-) = 0$  wegen  $c_H^P(t, r) = 0$  in  $0 < r < \rho(t)$  gilt. An den Phasengrenzen bei  $r = R$  und  $r = R + \delta$  sind die Konzentrationen und Stoffströme stetig, woraus (3.12) folgt. Dabei beruht die Stetigkeit der Konzentrationen an der Pelletoberfläche auf der Annahme, daß dort kein *Donnan-Potential* aufgebaut wird.

Das mathematische Modell (3.3)-(3.12) ist durch konstituierende Gleichungen für die Stoffströme zu vervollständigen, wobei hier zwei verschiedene Situationen betrachtet werden.

### 3. Mathematische Modellierung

---

Im ersten Fall werden elektromotorische Kräfte nicht berücksichtigt, d.h. alle Spezies werden als ungeladen angesehen. Unter der Annahme *Fick'scher Diffusion* sind die Stoffströme dann durch

$$J_j^k = -D_j^k \nabla c_j^k \quad (j = H, C, P \text{ und } k = P, F) \quad (3.13)$$

mit Diffusionskoeffizienten  $D_j^k$  gegeben.

Das reale System besteht aus geladenen Komponenten. Deshalb wird im zweiten Fall die Wirkung des elektrischen Feldes auf das Multi-Ionen-System berücksichtigt. Dies geschieht durch Modellierung der Stoffströme mittels der *Nernst-Planck-Gleichung*

$$J_j^k = -[D_j^k \nabla c_j^k + m_j^k F z_j^k c_j^k \nabla \Phi], \quad (j = H, C, P, k = P, F). \quad (3.14)$$

Hier bezeichnet  $F$  die Faraday-Konstante und  $m_j^k$  die Mobilitäten der Spezies in den jeweiligen Phasen. Mit der *Einstein-Einstein Gleichung*

$$D_j^k = RT m_j^k, \quad (3.15)$$

wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur ist, folgt mit der Abkürzung  $\lambda = F/RT$

$$J_j^k = -D_j^k [\nabla c_j^k + \lambda z_j^k c_j^k \nabla \Phi], \quad (j = H, C, P, k = P, F). \quad (3.16)$$

In diesem Fall fehlt eine weitere Gleichung zur Bestimmung des elektrischen Potentials  $\Phi$ . Hierzu kann mit (2.16) die Elektroneutralitätsbedingung (nach [27])

$$z_H c_H^k + z_C c_C^k + z_P c_P^k = 0 \quad (k = P, F, b) \quad (3.17)$$

verwendet werden, durch die  $\Phi$  implizit gegeben ist.

Die für das hier untersuchte System relevanten Anfangsbedingungen sind

$$\rho(0) = R, \quad c_j^P(0, \cdot) = 0, \quad c_j^F(0, \cdot) = 0, \quad c_j^b(0) = c_j^{b,0}. \quad (3.18)$$

### 3.2.3. Shrinking-Core Modell mit stationärer Filmdiffusion

Die Dicke  $\delta$  des Fluidfilms ist in dem konkreten Prozeß wesentlich kleiner als der Pelletradius  $R$ . In diesem Fall kann der Stofftransport im Film in guter Näherung als stationär betrachtet werden, d.h. (3.7) wird durch

$$\operatorname{div} J_j^F = 0 \quad t > 0, R < r < R + \delta \quad (j = H, C, P) \quad (3.19)$$

ersetzt.

Für rein diffusiven Stofftransport im Film bedeutet dies

$$\partial_r(r^2 \partial_r c_j^F) = 0 \quad t > 0, R < r < R + \delta \quad (j = H, C, P) \quad (3.20)$$

und damit

$$\partial_r c_j^F = \frac{a_j}{r^2} \quad t > 0, R < r < R + \delta \quad (j = H, C, P) \quad (3.21)$$

mit gewissen Integrationskonstanten  $a_j = a_j(t)$ . Integration über den Film unter Berücksichtigung von (3.12) liefert

$$c_j^b - c_j^P(R) = a_j \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R + \delta} \right) \quad (j = H, C, P), \quad (3.22)$$

also

$$a_j = R(R + \delta) \frac{c_j^b - c_j^P(R)}{\delta} \quad (j = H, C, P). \quad (3.23)$$

Daraus folgt

$$J_j^F(r) = -D_j^F \partial_r c_j^F(r) = -D_j^F \frac{R(R + \delta)}{r^2} \frac{c_j^b - c_j^P(R)}{\delta} \quad (j = H, C, P), \quad (3.24)$$

was die Eliminierung der Filmbilanz ermöglicht. In dem resultierenden quasistationären Modell entfällt (3.7), die Bulkbilanz lautet

$$\dot{c}_j^b = \frac{1}{\tau} (c_j^f - c_j^b) - a D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) (c_j^b - c_j^P(R)) \quad t > 0 \quad (j = H, C, P) \quad (3.25)$$

mit der hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau = V_L / \dot{V}_L^f$  und der spezifischen Pelletoberfläche  $a = N4\pi R^2 / V_L$ , und die Randbedingungen (3.12) sind durch

$$J_j^P(R) = -D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) (c_j^b - c_j^P(R)) \quad (j = H, C, P) \quad (3.26)$$

zu ersetzen.

Erfolgt der Stofftransport im Film durch Diffusion und Elektromigration, so liefert Integration der Filmbilanzen

$$\partial_r c_j^F + \lambda z_j c_j^F \partial_r \Phi = \frac{a_j}{r^2} \quad t > 0, R < r < R + \delta \quad (3.27)$$

mit Integrationskonstanten  $a_j$ , die von den Konzentrationen an den Rändern des Filmes abhängen. Die Gleichungen in (3.27) sind über den Gradienten des elektrischen Potentials gekoppelt, wobei  $\partial_r \Phi$  aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung wie folgt eliminiert werden kann. Aus der Bulkbilanz (3.8) erhält man

$$V_L \frac{d}{dt} \sum_j z_j c_j^b = \dot{V}_L^f \sum_j z_j (c_j^f - c_j^b) + A \sum_j z_j J_j^F(R + \delta),$$

und damit

$$\sum_j z_j J_j^F(r) = 0 \quad R < r < R + \delta$$

aufgrund von (3.17) und (3.19). Einsetzen der Stoffströme liefert

$$\lambda \partial_r \Phi = - \frac{\sum_j D_j z_j \partial_r c_j^f}{\sum_j D_j z_j^2 c_j^f} \quad R < r < R + \delta. \quad (3.28)$$

Ersetzt man den Potentialgradienten in (3.27) mittels (3.28), so resultiert ein gekoppeltes nichtlineares Differentialgleichungssystem, das nicht geschlossen lösbar ist. Im Gegensatz zum Fall rein diffusiven Stofftransports ist somit eine vollständige Elimination der Filmbilanzen—zumindest exakt—nicht möglich.

Allerdings kann durch die im folgenden beschriebene Näherung ein sinnvoll vereinfachtes quasistationäres Modell abgeleitet werden, was insbesondere zur Reduktion des Aufwandes für die numerische Lösung wichtig ist.

Grundlegend ist dafür die Annahme, daß die Konzentrationsprofile im Film in guter Näherung durch

$$c_j^F(r) = c_j^b - \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{R+\delta}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R+\delta}} (c_j^b - c_j^P(R)), \quad R < r < R + \delta \quad (3.29)$$

gegeben sind. Diese Gleichung beschreibt einen näherungsweise linearen Übergang von  $c_j^P(R)$  zu  $c_j^b$  innerhalb des Filmes, was im Fall  $\delta \ll R$  sinnvoll ist. Die konkrete Form von (3.29) berücksichtigt die hier vorliegende rotationssymmetrische Geometrie: Summiert man (3.27) für alle Spezies so folgt durch Integration über den Film

$$\sum_j c_j^F(r) = \sum_j c_j^b - \frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{R+\delta}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R+\delta}} \sum_j (c_j^b - c_j^P(R)), \quad R < r < R + \delta, \quad (3.30)$$

wozu (3.29) konsistent ist. Weiterhin ist (3.29) für binäre Systeme exakt.

Auf der Basis dieser Annahme erhält man mit (3.28) als Näherung für die Stoffströme

$$J_j^F(r) = -\frac{D_j}{\delta} - \frac{R(R+\delta)}{r^2} \left[ c_j^b - c_j^P(R) - z_j c_j^F(r) \frac{\langle z, D^F(c^b - c^P(R)) \rangle}{\langle z, ZD^F c^F(r) \rangle} \right]; \quad (3.31)$$

hierbei bedeuten die Abkürzungen

$$\langle z, D^F(c^b - c^P(R)) \rangle := \sum_j D_j^F z_j (c_j^b - c_j^P(R)) \quad \text{und}$$

$$\langle z, ZD^F c^F(r) \rangle := \sum_j D_j^F z_j^2 c_j^F(r).$$

Da diese Stoffströme nur näherungsweise divergenzfrei sind, muß bei Beibehaltung der Transmissionsbedingung  $J_j^P(R) = J_j^F(R)$  wegen Massenerhaltung der Stoffaustauschterm in (3.8) gemäß  $A^F J_j^F(R + \delta) = A^P J_j^F(R)$  ersetzt werden. Somit lautet die Bulkbilanz des vereinfachten quasistationären Modells

$$\begin{aligned} \dot{c}_j^b &= \frac{1}{\tau} (c_j^f - c_j^b) - a D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) \\ &\quad \left( c_j^b - c_j^P(R) - z_j c_j^P(R) \frac{\langle z, D^F(c^b - c^P(R)) \rangle}{\langle z, ZD^F c^P(R) \rangle} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

für  $t > 0$  und  $j = H, C, P$ .

In den folgenden Abschnitten werden beide mathematischen Modelle zusammenfassend aufgeführt.

### 3.2.4. Modell 1: Stofftransport durch Diffusion

Durch Einsetzen der diffusiven Stoffströme in die Bilanzgleichungen (3.3)-(3.6), (3.9)-(3.11), (3.13), (3.25) ergibt sich folgendes mathematisches Modell.

Freier Rand:

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{D_H^P}{2c_B^0} \partial_r c_H^P(t, \rho(t)+) \quad t > 0. \quad (3.33)$$

Pellet:

$$\partial_t c_H^P = D_H^P \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r c_H^P) \quad t > 0, \rho(t) < r < R, \quad (3.34)$$

$$\partial_t c_C^P = D_C^P \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r c_C^P) \quad t > 0, 0 < r < R, \quad (3.35)$$

$$\partial_t c_P^P = D_P^P \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r c_P^P) \quad t > 0, 0 < r < R, r \neq \rho(t). \quad (3.36)$$

Bulk:

$$\dot{c}_j^b = \frac{1}{\tau} (c_j^f - c_j^b) - a D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) (c_j^b - c_j^P(R)) \quad t > 0, (j = H, C, P). \quad (3.37)$$

Randbedingungen:

$$c_H(t, \rho(t)) = 0 \quad (3.38)$$

$$\partial_r c_j(t, 0) = 0 \quad (j = C, P; \text{ zusätzlich } j = H \text{ falls } \rho(t) = 0) \quad (3.39)$$

$$D_P^P \partial_r c_P(t, \rho(t)-) - D_P^P \partial_r c_P(t, \rho(t)+) = \frac{1}{2} D_H^P \partial_r c_H(t, \rho(t)+) \quad (3.40)$$

$$D_j^P \partial_r c_j^P(t, R) = D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) (c_j^b - c_j^P(R)) \quad (j = H, C, P) \quad (3.41)$$

Anfangsbedingungen:

$$\rho(0) = R, c_j^P(0, \cdot) = 0, c_j^b(0) = c_j^{b,0}. \quad (3.42)$$

### 3.2.5. Modell 2: Stofftransport durch Diffusion und Elektromigration

Analog zu (3.28) gilt für das elektrische Feld im Pellet

$$\lambda \partial_r \Phi = - \frac{\langle z, D^P \partial_r c^P \rangle}{\langle z, ZD^P c^P \rangle} \quad 0 < r < R$$

mit den Abkürzungen

$$\langle z, D^P \partial_r c^P \rangle = \sum_j D_j^P z_j \partial_r c_j^P, \quad \langle z, ZD^P c^P \rangle = \sum_j D_j^P z_j^2 c_j^P.$$

Eliminiert man damit  $\partial_r \Phi$  in (3.16) so lauten die Stoffströme in radialer Richtung:

$$J_j^k = -D_j^k \left[ \frac{\partial c_j^k}{\partial r} - \frac{\langle z, D^P \partial_r c^P \rangle}{\langle z, ZD^P c^P \rangle} z_j^k c_j^k \right].$$

Insbesondere gilt

$$J_H^P(\rho(t)+) = -D_H^P \partial_r c_H^P(t, \rho(t)+) \quad \text{und} \quad J_H^P(\rho(t)-) = 0.$$

Insgesamt ergibt sich aus den Gleichungen (3.3)-(3.6), (3.9)-(3.11), (3.18) und (3.32) durch Einsetzen der  $J_j^k$  folgendes mathematisches Modell.

Freier Rand:

$$\dot{\rho}(t) = -\frac{D_H^P}{2c_B^0} \partial_r c_H^P(t, \rho(t)+) \quad t > 0. \quad (3.43)$$

Pellet:

$$\partial_t c_H^P = D_H^P \frac{1}{r^2} \partial_r \left( r^2 \left[ \partial_r c_H^P - z_H c_H^P \frac{\langle z, D^P \partial_r c^P \rangle}{\langle z, ZD^P c^P \rangle} \right] \right) \quad (3.44)$$

für  $t > 0, \rho(t) < r < R$ ,

$$\partial_t c_P^P = D_P^P \frac{1}{r^2} \partial_r \left( r^2 \left[ \partial_r c_P^P - z_P c_P^P \frac{\langle z, D^P \partial_r c^P \rangle}{\langle z, ZD^P c^P \rangle} \right] \right) \quad (3.45)$$

für  $t > 0, 0 < r < R, r \neq \rho(t)$ ,

$$\partial_t c_C^P = D_C^P \frac{1}{r^2} \partial_r \left( r^2 \left[ \partial_r c_C^P - z_C c_C^P \frac{\langle z, D^P \partial_r c^P \rangle}{\langle z, ZD^P c^P \rangle} \right] \right) \quad (3.46)$$

für  $t > 0, 0 < r < R$ .

Bulk:

$$\begin{aligned} \dot{c}_j^b &= \frac{1}{\tau} (c_j^f - c_j^b) - a D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) \\ &\quad \left( c_j^b - c_j^P(R) - z_j c_j^P(R) \frac{\langle z, D^F(c^b - c^P(R)) \rangle}{\langle z, ZD^F c^P(R) \rangle} \right) \end{aligned} \quad (3.47)$$

für  $t > 0$  und  $j = H, C, P$ .

Randbedingungen:

$$c_H^P(t, \rho(t)) = 0 \quad (3.48)$$

$$\partial_r c_j(t, 0) = 0 \quad (j = C, P; \text{ zusätzlich } j = H \text{ falls } \rho(t) = 0) \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} &D_P^P (\partial_r c_P^P(t, \rho(t)) - \partial_r c_P(t, \rho(t))) - \\ &D_P^P z_P c_P^P(\rho(t)) \frac{z_P D_P^P (\partial_r c_P(t, \rho(t)) - \partial_r c_P(t, \rho(t))) - z_H D_H^P \partial_r c_H^P(\rho(t))}{\langle z, ZD^P c^P(t, \rho(t)) \rangle} \\ &= \frac{1}{2} D_H^P \partial_r c_H^P(\rho(t)) \end{aligned} \quad (3.50)$$

$$\begin{aligned} &D_j^P \left[ c_j^P(R) - z_j c_j^P(R) \frac{\langle z, D^P \partial_r c^P(R) \rangle}{\langle z, ZD^P c^P(R) \rangle} \right] = \\ &D_j^F \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) \left[ c_j^b - c_j^P(R) - z_j c_j^P(R) \frac{\langle z, D^F(c^b - c^P(R)) \rangle}{\langle z, ZD^F c^P(R) \rangle} \right] \end{aligned} \quad (3.51)$$

für  $j = H, C, P$ .

Anfangsbedingungen:

$$\rho(0) = R, \quad c_j^P(0, \cdot) = 0, \quad c_j^b(0) = c_j^{b,0} \quad \text{für } j = H, C, P. \quad (3.52)$$

## 4. Numerische Simulationsberechnungen

In diesem Abschnitt wird die Regeneration mit Kupferionen beladener Ionenaustauscherpellets mittels  $HCl$  im ideal durchmischten Rührkessel-Reaktor durch numerische Berechnungen simuliert. Die Rechnungen mit *Modell 1* basieren auf den in Abschnitt 3.2.4 formulierten Modellgleichungen sowie den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen. Um die Stabilität der numerischen Berechnungen zu erhöhen und die Anzahl der Modellparameter zu reduzieren, wird eine Normierung des *shrinking-core*-Modells mit stationärer Filmdiffusion ohne Elektroneutralität durchgeführt. Diese wird in Abschnitt A.1 beschrieben. Die Simulationssoftware wurde in der Programmiersprache *C* implementiert.

Die entsprechenden numerischen Berechnungen mit *Modell 2* werden durchgeführt, indem das in Abschnitt 3.2.5 formulierte System von partiellen Differentialgleichungen durch Transformation der radialen Variable zur Fixierung des freien Randes und anschließende Diskretisierung der Ortsableitungen bei gleichzeitiger Einarbeitung der Randbedingungen in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung umgewandelt wird. Dadurch wird ein reines Anfangswertproblem, d.h. ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem mit vorgegebenen Startwerten, erhalten. Dieses Differentialgleichungssystem wird numerisch durch das *implizite Runge-Kutta Verfahren* mit variabler Ordnung (5,9,13) und Schrittweitenkontrolle für steife Differentialgleichungssysteme gelöst. Die Simulationssoftware basiert auf dem von Dipl.-Math. Matthias Kotschote am Institut für Analysis der Universität Halle-Wittenberg im Arbeitskreis von Professor Dr. J. Prüss entwickelten Programmcode in der Programmiersprache *Fortran*. Sie wurde für das vorliegende Reaktionssystem entsprechend modifiziert.

## 4.1. Modellvergleich

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf den Stofftransport der Ionen während der Regeneration des Austauscherharzes wird durch Vergleich der Simulationsberechnungen untersucht. Es werden die Dynamik des freien Randes  $\rho(t)$ , die entsprechenden radialen Konzentrationsprofile  $c_j(t, r)$  der mobilen Spezies  $j = H, C, P$  in der Austauschermatrix und der zeitliche Verlauf der Bulkkonzentration  $c_P^b(t)$  der Komponente  $P$  für das *Modell 1* und das *Modell 2* betrachtet.

Die in den Modellberechnungen verwendeten Anfangswerte und Systemparameter sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

**Tabelle 4.1.:** Anfangswerte und Systemparameter der Simulationsberechnungen

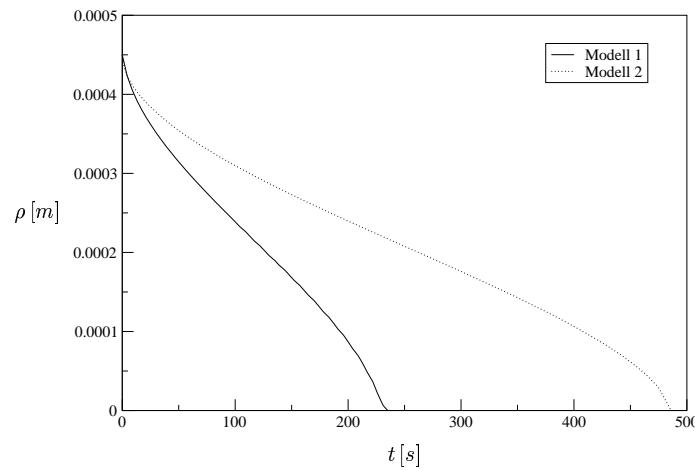
Anfangswerte	Systemparameter
$\rho(0) = R$	$R = 0.45 \text{ mm}$
$c_H^{b,0} = 1.0 \text{ mol/L}$	$\delta = 22.5 \mu\text{m}$
$c_C^{b,0} = 1.0 \text{ mol/L}$	$V_L = 25 \text{ mL}$
$c_P^{b,0} = 0.0 \text{ mol/L}$	$\dot{V}_L^f = 0.0 \text{ L/s (Batch)}$
$c_H^P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$N = 2201.54 \text{ (1g Harz)}$
$c_C^P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$D_H^0 = 9.312 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_P^P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$D_C^0 = 2.039 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_B^0 = 2.55 \text{ mol/L}$	$D_P^0 = 7.32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
	$q = 0.1$
	$c_H^f = 1.0 \text{ mol/L}$
	$c_C^f = 1.0 \text{ mol/L}$

Die Abbildung 4.1 zeigt die numerisch berechnete, zeitliche Entwicklung des freien Randes  $\rho(t)$  in einem Einzelpellet während des Regenerationsverlaufes mit und ohne Elektromigration. Die Dynamik der Reaktionsfront ist in beiden Fällen qualitativ gleich. Zu Beginn der Regeneration ist die Geschwindigkeit des freien Randes sehr groß, da sehr kleine Transportwege für die Protonen bis zum Reaktionspartner in

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

der Festphase vorliegen. Im weiteren Prozeßverlauf vergrößern sich die Transportwege aufgrund der sich ausbildenden Produktschale. Das Fortschreiten der Reaktionsfront wird folglich geringer und nimmt eine nahezu konstante Geschwindigkeit an. Am Prozeßende nimmt  $\rho(t)$  wieder stark ab, da das restliche noch nicht abreaktierte Kernvolumen  $V_{Kern} = \frac{4}{3}\pi\rho(t)^3$  schneller gegen Null geht als die entsprechende Kernoberfläche  $A_{Kern} = 4\pi\rho(t)^2$ .



**Abbildung 4.1.:** Numerische Simulation des freien Randes  $\rho(t)$  im Modellvergleich

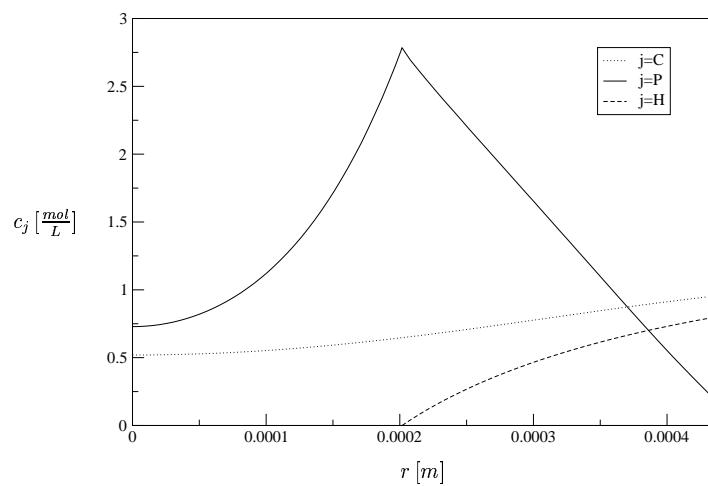
Allerdings ergibt sich eine deutlich unterschiedliche Zeitdauer  $T$  bis der freie Rand den Mittelpunkt des Pellets erreicht. Diese Zeit  $T$  wird im folgenden als Prozeßzeit bezeichnet, da sie angibt wann der Kernbereich vollständig abreaktiert ist. Für *Modell 1* erreicht  $\rho(t)$  den Pelletmittelpunkt nach  $T = 237.5$  s, dagegen hat *Modell 2* eine deutlich größere Prozeßzeit von  $T = 486.1$  s. Da in *Modell 2* die Systemspezies  $H, C, P$  als ladungstragende Ionen  $H^+, Cl^-$  und  $Cu^{2+}$  angesehen werden und der Stofftransport durch Kopplung von Diffusion und Elektromigration beschrieben wird, werden die im Vergleich zu allen anderen mobilen Spezies sehr schnell diffundieren Protonen beim Eintritt in die Festphase durch das selbstinduzierte elektrische Feld gebremst. Somit verringert sich die Rate mit der Protonen zur Reaktionsfront bei  $r = \rho(t)$  gelangen, was zu einem langsameren Fortschreiten der Reaktionsfront im Pelletinneren führt. Die in die entgegengesetzte Richtung transportierten Kupferionen erfahren eine entsprechende Beschleunigung, um die

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

makroskopische Elektroneutralität des Gesamtsystems aufrecht zu erhalten. In *Modell 1* werden dagegen alle mobilen Komponenten als ungeladen angesehen und der rein diffusive Stofftransport der Spezies wird allein von ihrem örtlichen Konzentrationsgradienten und ihrem Diffusionskoeffizienten in der Polymermatrix bestimmt.

Den Modellvergleich der simultan berechneten Konzentrationsprofile der mobilen Spezies  $j = H, C, P$  in einem betrachteten Austauscherpellet bei den Prozeßzeiten  $0.5 T$  und  $0.9 T$  zeigen die folgenden Abbildungen 4.2 bis 4.5.



**Abbildung 4.2.:** Mit *Modell 1* numerisch berechnete Konzentrationsprofile bei  $0.5 T$

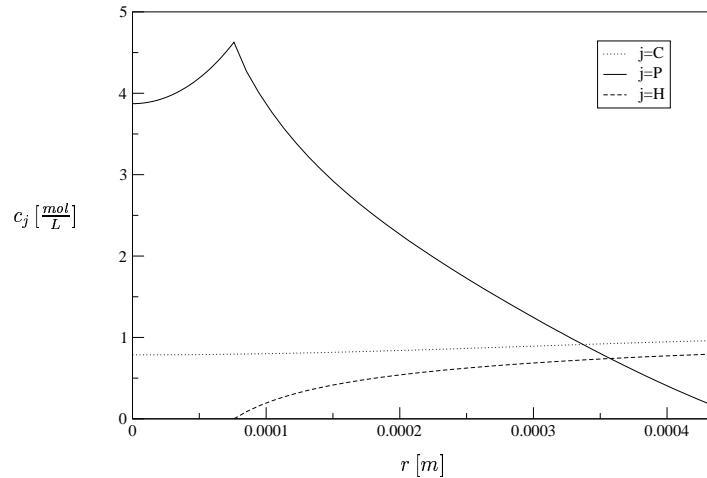
Entsprechend der unendlich schnellen Festphasenreaktion ergibt sich bei der Prozeßzeit  $0.5 T$  eine starke Abnahme der Protonenkonzentration in der Schalenregion  $\rho(t) < r < R$ . Direkt an der Reaktionsfront  $\rho(t) = 0.2$  mm ist die Spezies  $H$  vollständig verbraucht worden und entsprechend liegt ein Konzentrationsmaximum der freigesetzten Komponente  $P$  vor. Die Spezies  $P$  diffundiert von der Reaktionsfront sowohl in Richtung Pelletmitte als auch durch die Schalenregion in Richtung Pelletrand  $r = R$ . Die Komponente  $C$  nimmt nicht an der Reaktion in der Polymermatrix teil und reichert sich durch rein diffusiven Stofftransport in dem Austauscherkorn an.

Bei der Prozeßzeit  $0.9 T$  hat die Reaktionsfront  $\rho(t)$  die Pelletmitte fast erreicht.

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

Das Maximum der freigesetzten Komponente  $P$  findet sich entsprechend in der Nähe des Pelletzentrums, während weiterhin eine Anreicherung von  $C$  in der Matrix durch reine Diffusion stattfindet.



**Abbildung 4.3.:** Mit *Modell 1* numerisch berechnete Konzentrationsprofile bei  $0.9T$

Gelangt der freie Rand  $\rho(t)$  in unmittelbare Nähe der Pelletmitte  $r = 0$ , so baut sich eine Singularität im Konzentrationsprofil der Spezies  $H$  auf. Dies führt zu numerischen Instabilitäten, weshalb die Berechnung der Reaktionsfront vor Erreichen von  $r = 0$  abgebrochen wird. Soll nur der Verlauf des freien Randes berechnet werden, so erfolgt dieser Abbruch bei  $\rho(t) < 0.01R$ . Das Volumen des restlichen Kerngebietes beträgt nur  $10^{-4}$  Prozent des gesamten Pelletvolumens und reagiert daher fast instantan ab. Somit ist der aus dem Abbruch resultierende Fehler in der berechneten Prozeßzeit  $T$  vernachlässigbar klein.

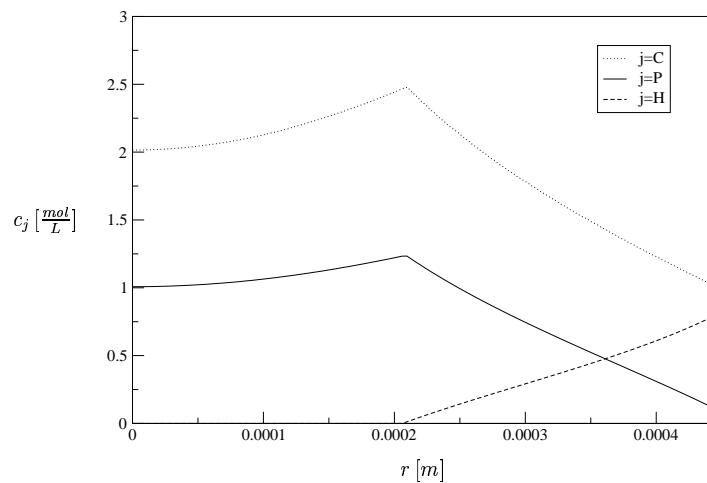
Bei der Simulation des gesamten Prozesses ergeben sich bei der Berechnung der Profile der Spezies  $P$  zusätzliche Schwierigkeiten, da für  $\rho(t) \approx 0$  durch Auslöschung numerische Fehler entstehen. In diesem Fall erfolgt der Abbruch bereits bei  $\rho(t) < 0.1R$ . Um Massenerhaltung zu gewährleisten, wird die durch Austausch des verbliebenen Kerngebietes frei werdende Stoffmenge der Spezies  $P$  durch Korrektur des Konzentrationsprofiles im Bereich  $0 \leq r \leq \rho(t)$  berücksichtigt. Das zu diesem Zeitpunkt vorliegende Volumen des Kerngebietes entspricht 0.1% des Ausgangsvolumens.

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

lumens des Harzkorns, was eine ausreichend genaue Berechnung des gesamten Regenerationsverlaufes gewährleistet. In allen nachfolgenden Zeitschritten spielt der freie Rand keine Rolle mehr ( $\rho(t) = 0$ ) und es wird nur noch der diffusive Stofftransport aller Spezies berechnet.

Die Simulationsberechnungen der Konzentrationsprofile mit *Modell 2* zeigen deutlich unterschiedliche Ergebnisse.



**Abbildung 4.4.:** Mit *Modell 2* numerisch berechnete Konzentrationsprofile bei  $0.5 T$

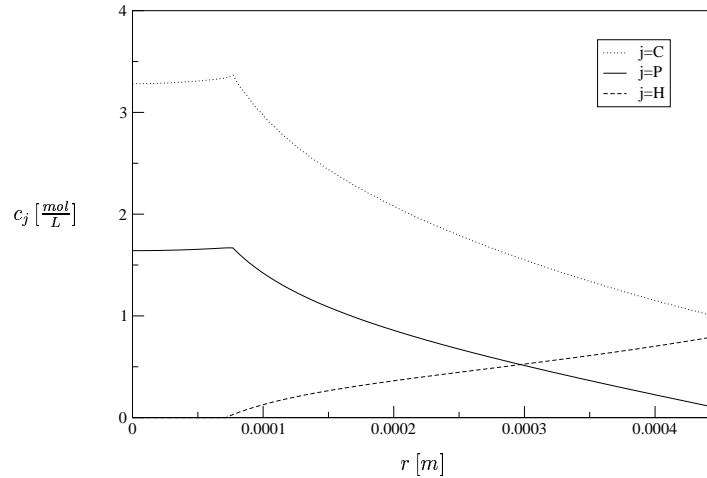
Bei  $0.5 T$  ist die Konzentrationsabnahme der Spezies  $P = Cu^{2+}$  im Kernbereich  $0.0 < r < \rho(t)$  deutlich geringer. Zudem ist der Stofftransport der anionischen Komponente  $C = Cl^-$  aufgrund der Elektroneutralität an den Massentransfer der Kationen  $H^+$  und  $Cu^{2+}$  gekoppelt, so daß am freien Rand  $\rho(t)$  entsprechend dem Maximum an freiwerdenden Kupferionen auch ein Maximum von Chloridionen vorliegt. Die Konzentrationsabnahme von  $Cl^-$  im Kerngebiet ist an den Stofftransport von  $Cu^{2+}$  gekoppelt und wird in der Schalenregion von beiden Kationen beeinflußt.

Bei Erreichen der Prozeßzeit  $0.9 T$  haben sich mit *Modell 2* deutlich weniger Kupferionen im Pelletzentrum akkumuliert als mit *Modell 1* berechnet wurde. Aufgrund der Kopplung des Ionentransportes aller Spezies über das elektrische Feld ergibt sich für die  $Cl^-$ -Ionen entsprechend dem Konzentrationsmaximum von  $Cu^{2+}$  eine

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

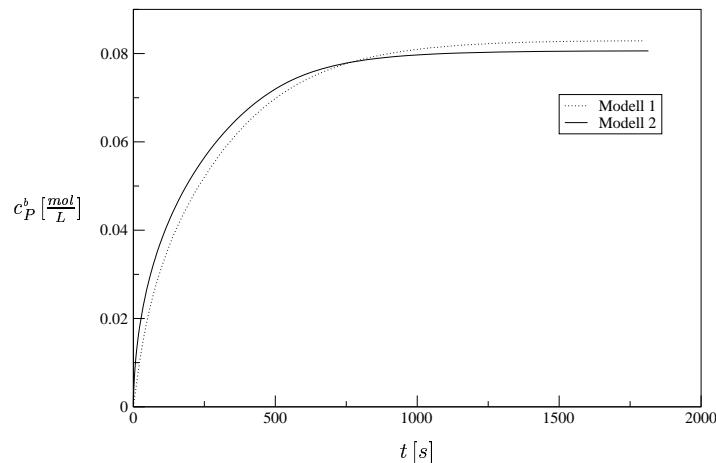
---

Anreicherung im Pelletinneren.



**Abbildung 4.5.:** Mit Modell 2 numerisch berechnete Konzentrationsprofile bei  $0.9\ T$

Den numerisch berechneten zeitlichen Verlauf der Bulkonzentration  $c_P^b(t)$  der im Regenerationsprozeß freiwerdenden Spezies  $P = Cu^{2+}$  im Modellvergleich zeigt die Abbildung 4.6.



**Abbildung 4.6.:** Numerisch berechnete Bulkonzentration  $c_P^b(t)$  im Modellvergleich

Beide Modellrechnungen ergeben zu Regenerationsbeginn einen steilen Konzentrationsanstieg.

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

tionsanstieg der im Pelletinneren durch die Festphasenreaktion freigesetzten Kupferionen, der ab etwa  $t = 1200$  s in einen stationären Verlauf übergeht. Die Endkonzentration  $c_P^b(T)$  liegt im Fall von *Modell 1* bei 0.0842 mol/L und im Fall von *Modell 2* bei 0.806 mol/L, was 0.5% über bzw. 3.7% unter dem aufgrund der Startkonzentration  $c_B^0 = 2.55$  mol/L im Pellet erwarteten theoretischen Wert von 0.0837 mol/L entspricht. Die Abweichungen ergeben sich aus numerisch bedingten Rechenfehlern.

Der Konzentrationsverlauf von *Modell 2* zeigt eine etwas größere Steigung zu Beginn der Regeneration. Wie in Abbildung 4.1 gezeigt wurde, ist der Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  in *Modell 2* langsamer, d.h. die Kupferionen werden später durch die Festphasenreaktion freigesetzt als mit *Modell 1* berechnet. Allerdings erfolgt der Abtransport von vorhandenen  $Cu^{2+}$  aus der Austauschermatrix in die freie Bulkphase wesentlich schneller, aufgrund der Kopplung von Diffusion und Elektromigration. Da beide Teilprozesse in Reihe stattfinden, neutralisieren sich die Effekte und letztlich ergibt sich nur ein vergleichweise geringer Einfluß auf den Konzentrationsverlauf der Kupferionen  $c_P^b(t)$  im Bulk.

## 4.2. Sensitivitätsanalyse

Es wird der Einfluß der in den Modellgleichungen auftretenden, frei wählbaren Systemparameter  $q$ ,  $R$ ,  $\delta$ ,  $V_L$  sowie  $c_B^0$  auf den zeitlichen Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  und auf die Konzentration  $c_P^b(t)$  der während des Regenerationsprozesses freigesetzten Komponente  $P$  im Bulk untersucht.

### 4.2.1. Einfluß der Systemparameter auf die Dynamik der Reaktionsfront

Da die mathematischen Modelle nachfolgend mit Hilfe experimenteller Messungen des Fortschreitens des freien Randes  $\rho(t)$  in Einzelpellets validiert werden, wurden für die numerischen Berechnungen entsprechende Anfangswerte und Systemparameter aus Tabelle 4.2 verwendet.

**Tabelle 4.2.:** Anfangswerte und Systemparameter der Sensitivitätsanalyse des zeitlichen Verlaufes des freien Randes  $\rho(t)$

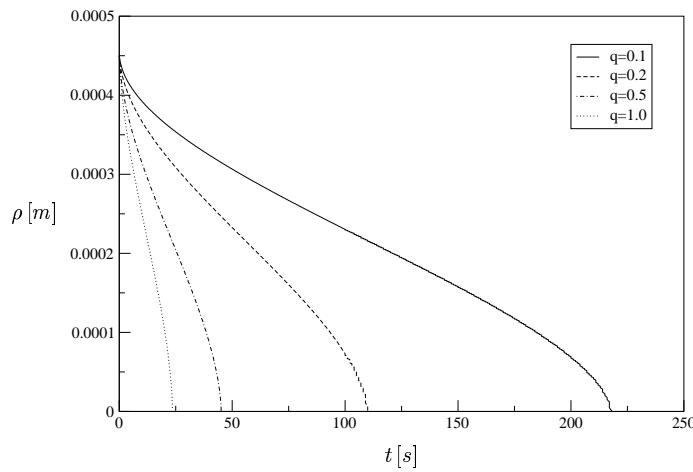
Anfangswerte	Systemparameter
$\rho(0) = R$	$R = 0.45 \text{ mm}$
$c_H^{b,0} = 1.0 \text{ mol/L}$	$\delta = 22.5 \mu\text{m}$
$c_C^{b,0} = 1.0 \text{ mol/L}$	$V_L = 150 \mu\text{L}$
$c_P^{b,0} = 0.0 \text{ mol/L}$	$\dot{V}_L^f = 0.0 \text{ L/s (Batch)}$
$c_H^P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$N = 1 \text{ (Einzelpellet)}$
$c_C^P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$D_H^0 = 9.312 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_P^P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$D_C^0 = 2.039 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_B^0 = 2.55 \text{ mol/L}$	$D_P^0 = 7.32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
	$q = 0.1$
	$c_H^f = 1.0 \text{ mol/L}$
	$c_C^f = 1.0 \text{ mol/L}$

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

##### 1. Sensitivität des *hindrance-Faktors* $q$ auf den Verlauf des freien Randes $\rho(t)$ :

Die numerischen Simulationsberechnungen mit *Modell 1* ergeben bei Variation des *hindrance-Faktors*  $q$  die in Abbildung 4.7 veranschaulichten Verläufe der Reaktionsfront für die Werte  $q = 1.0, 0.5, 0.2$  und  $0.1$ .



**Abbildung 4.7.:** Einfluß des *hindrance-Faktors*  $q$  auf den Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  mit *Modell 1*

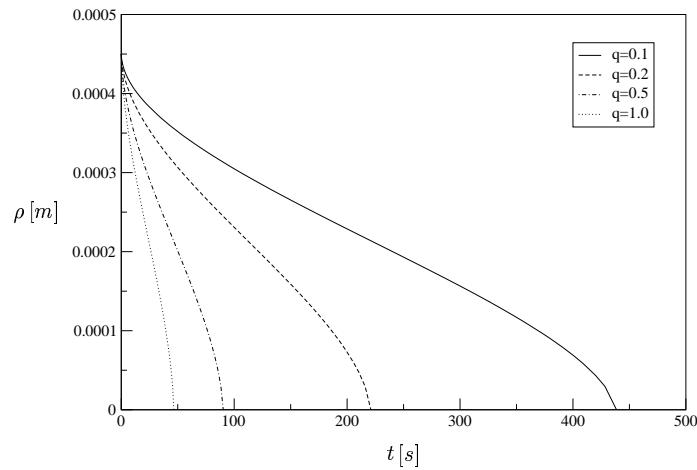
Mit Verringerung des *hindrance-Faktors*  $q = d_j^P/d_H^P$  mit  $d_H^P = D_P^P/D_H^0$  resultiert eine ansteigende Diffusionshemmung der mobilen Spezies  $H$  innerhalb der Polymermatrix. Durch den langsameren Stofftransport des Eduktes  $H$  der Festphasenreaktion verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Reaktionsfront  $\rho(t)$  im Austauscherpellet. Die Vergleichsrechnungen bestätigen diesen Sachverhalt, denn sie zeigen mit sinkendem  $q$  deutlich größere Prozeßzeiten  $T$ .

In *Modell 2* sind die Mobilitäten aller Ionen  $H^+$ ,  $Cl^-$  und  $Cu^{2+}$  über die elektrischen Potentialgradienten miteinander gekoppelt. Somit wird der zeitliche Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  vom Stofftransport aller Spezies im Austauscherpellet beeinflußt. Die numerischen Simulationsberechnungen mit *Modell 2* zeigen bei Variation des *hindrance-Faktors*  $q$  die in Abbildung 4.8 veranschaulichten Verläufe der Reaktionsfront für die Werte  $q = 1.0, 0.5, 0.2$  und  $0.1$ . Die Dynamik der freien Randes ist

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

qualitativ gleich *Modell 1*, allerdings mit deutlich größeren Prozeßzeiten  $T$ . Diese Beobachtung stimmt mit der Theorie des Massentransfers in ionischen Systemen überein, in welcher das schnell diffundierende Ion gebremst und das langsamere Ion beschleunigt wird, um die Elektroneutralität innerhalb des Pellets zu erhalten. Wie in [40] beschrieben kann die Skalierung des zeitlichen Verlaufes der Reaktionsfront durch den *hindrance-Faktor*  $q$  im Fall  $\delta = 0$  und  $V_L \rightarrow \infty$  mathematisch exakt gezeigt werden. Man kann erwarten, daß diese Eigenschaft für große Bulkvolumina und ausreichend kleine Filmschichtdicken weiterhin näherungsweise erfüllt ist.



**Abbildung 4.8.:** Einfluß des *hindrance-Faktors*  $q$  auf den Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  mit *Modell 2*

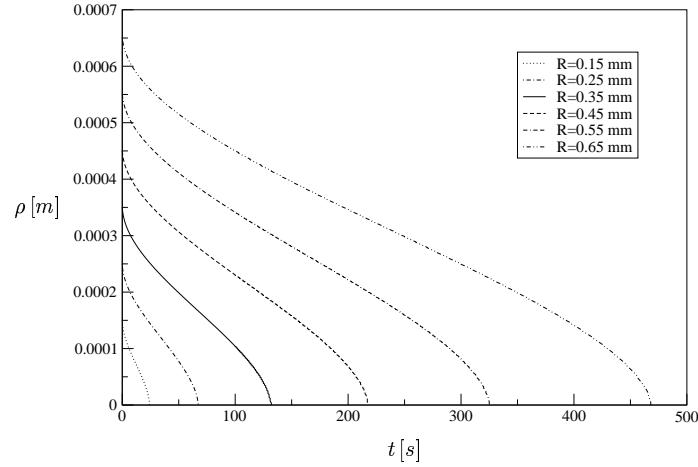
#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

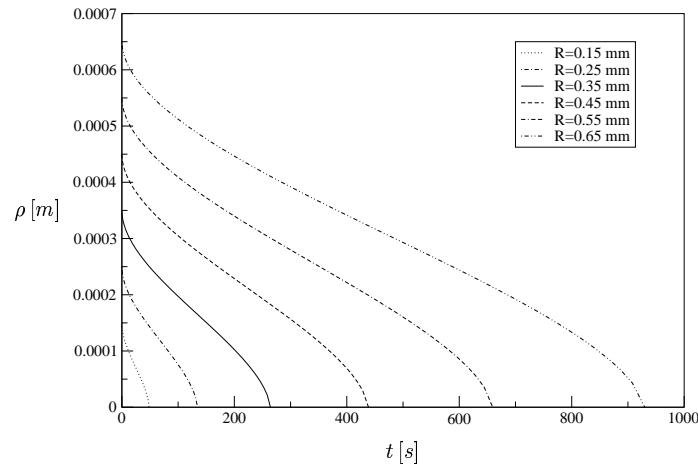
##### 2. Sensitivität des Pelletradius $R$ auf den Verlauf des freien Randes $\rho(t)$ :

---

Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen numerische Simulationsberechnungen mit varierten Pelletradien  $R$ .



**Abbildung 4.9.:** Einfluß des Pelletradius  $R$  auf den Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  mit *Modell 1*



**Abbildung 4.10.:** Einfluß des Pelletradius  $R$  auf den Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  mit *Modell 2*

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

Allgemein resultiert aus der Verdopplung des Radius  $R$  eine Vergrößerung des Pelletvolumens  $V_p$  um den Faktor 8. Somit verlängern sich mit steigendem Pelletradius die Diffusionswege innerhalb der Austauschermatrix, was in einer zeitlichen Verzögerung des Stofftransportes der Systemspezies  $H$  und letztlich in einer größeren Prozeßzeit  $T$  für den Verlauf der Reaktionsfront  $\rho(t)$  resultiert. Da die Pelletoberfläche als  $A = 4\pi R^2$  definiert ist, gilt für das Verhältnis der Prozeßzeiten  $\frac{T_1}{T_2} = (\frac{R_1}{R_2})^2$ , was durch die numerischen Berechnungen bestätigt wird.

Der Modellvergleich der Simulationsberechnungen zeigt analoge Sensitivitäten aller Systemparameter  $q$ ,  $R$ ,  $\delta$ ,  $V_L$  und  $c_B^0$  bezüglich der Dynamik des freien Randes  $\rho(t)$ . Deswegen wird im folgenden exemplarisch die Analyse der Sensitivität der weiteren Parameter von *Modell 1* vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse sind auf *Modell 2* übertragbar.

##### 3. Sensitivität der laminaren Filmdicke $\delta$ auf den Verlauf des freien Randes $\rho(t)$ :

Berechnungen mit variierten Filmdicken  $\delta = 11.25, 22.5$  und  $45 \mu\text{m}$  zeigen annähernd gleiche qualitative und quantitative zeitliche Verläufe des freien Randes  $\rho(t)$  mit den Prozeßzeiten  $T = 219, 220$  und  $222$  s für *Modell 1*. Die Werte der Filmschichtdicken entsprechen den in der Literatur [10], [32], [44], [62] angegebenen Zahlenwerten für Ionenaustauschsysteme in ideal durchmischten Rührkesselreaktoren (*Batch* und *CSTR*), welche 1-10% des Pelletradius  $R$  betragen können.

##### 4. Sensitivität des Bulkvolumens $V_L$ auf den Verlauf des freien Randes $\rho(t)$ :

Die Variation des Bulkvolumens  $V_L$  mit den Werten  $150\mu\text{l}$ ,  $1.5 \text{ ml}$  und  $15 \text{ ml}$  ergibt berechnete Reaktionsfronten mit annähernd identischer Dynamik und nahezu gleichen Prozeßzeiten  $T = 218, 219$  und  $220$  s. Da das Edukt  $H$  der Festphasenreaktion in großem Überschuß in der Fluidphase vorgelegt wird, hat das Bulkvolumen keinen Einfluß auf den Stofftransport innerhalb der Austauscherpellets und damit auf die Reaktionsfront  $\rho(t)$ .

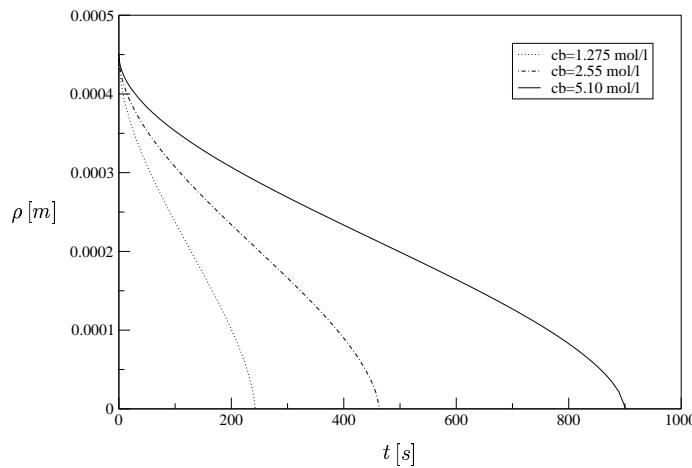
#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

##### 5. Sensitivität der Anfangskonzentration $c_B^0$ auf den Verlauf des freien Randes $\rho(t)$ :

---

Die numerischen Simulationsberechnungen mit den Anfangskonzentrationen  $c_B^0 = 1.275, 2.55$  und  $5.1 \text{ mol/L}$  zeigen deutlich unterschiedliche Verläufe des freien Randes, wie Abbildung 4.11 veranschaulicht. Die numerisch berechneten Prozeßzeiten sind  $T = 242.67, 463.74$  und  $901.54 \text{ s}$ .



**Abbildung 4.11.:** Einfluß der Anfangskonzentration  $c_B^0$  auf den Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$

Je größer die Anfangskonzentration der in der Austauschermatrix gebundenen, immobilen Komponente  $B$  im Pellet ist, um so kleiner ist der Parameter  $\kappa$  in der Modellgleichung des freien Randes (A.1) und um so langsamer schreitet die Reaktionsfront  $\rho(t)$  in Richtung Pelletmitte voran.

Fazit: Von den frei wählbaren Systemparametern in den Modellgleichungen sowohl in *Modell 1* als auch in *Modell 2* beeinflussen der *hindrance-Faktor*  $q$ , der Pelletradius  $R$  und die Anfangskonzentration  $c_B^0$  den Verlauf des freien dynamischen Randes  $\rho(t)$  in signifikanter Weise.

## 4.2.2. Einfluß der Systemparameter auf die Bulkonzentration der Spezies P

Die Modellparameter der Sensitivitätsberechnungen bezüglich des zeitlichen Verlaufes der Bulkonzentration  $c_P^b(t)$  der Spezies  $P$  sind Tabelle 4.3 zu entnehmen und entsprechen den Bedingungen der experimentellen Messungen für die spätere Modellvalidierung.

**Tabelle 4.3.:** Anfangswerte und Systemparameter der Sensitivitätsanalyse des zeitlichen Verlaufes der Bulkonzentration der Spezies  $P$

Anfangswerte	Systemparameter
$c_H^{b,0} = 1.0 \text{ mol/L}$	$R = 0.45 \text{ mm}$
$c_C^{b,0} = 1.0 \text{ mol/L}$	$\delta = 22.5 \mu\text{m}$
$c_P^{b,0} = 0.0 \text{ mol/L}$	$V_L = 25 \text{ mL}$
$\rho(0) = R$	$\dot{V}_L^f = 0.0 \text{ L/s (Batch)}$
$c_H(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$N = 2201.54 \text{ (1g Harz)}$
$c_C(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$D_H^0 = 9.312 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_P(r, 0) = 0.0 \text{ mol/L}$	$D_C^0 = 2.039 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$c_B^0 = 2.55 \text{ mol/L}$	$D_P^0 = 7.32 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
	$q = 0.1$
	$c_H^f = 1.0 \text{ mol/L}$
	$c_C^f = 1.0 \text{ mol/L}$

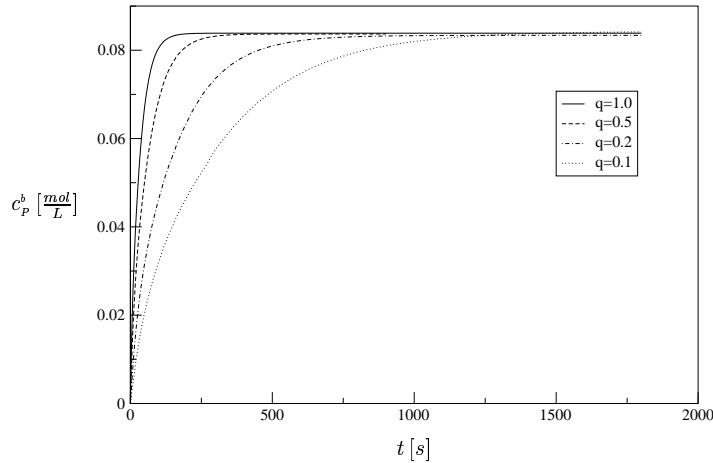
Die Pelletanzahl  $N$  berechnet sich aus dem Quotienten  $m_{\text{Harz}}/m_{\text{Pellet}}$ , wobei die Masse eines Einzelpellets  $m_{\text{Pellet}}$  über die Dichte  $\rho_{\text{Harz}}$  und das Pelletvolumen  $V_p = \frac{4}{3}\pi R^3$  mit dem entsprechenden Pelletradius  $R$  festgelegt wird. Die Masse des Harzes  $m_{\text{Harz}}$  entspricht in allen Sensitivitätsberechnungen der Einwaage von 1g in den experimentellen Bulkmessungen.

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

##### 1. Sensitivität des *hindrance-Faktors* $q$ auf die Bulkonzentration $c_P^b(t)$ :

Die Simulationsberechnungen mit *Modell 1* zeigen für die *hindrance-Faktoren*  $q = 1.0, 0.5, 0.2$  und  $0.1$  die in Abbildung 4.12 verdeutlichten Konzentrationsverläufe der im Regenerationsverlauf freigesetzten Komponente  $P$  im Bulk für eine Prozeßzeit  $T = 1800$  s.



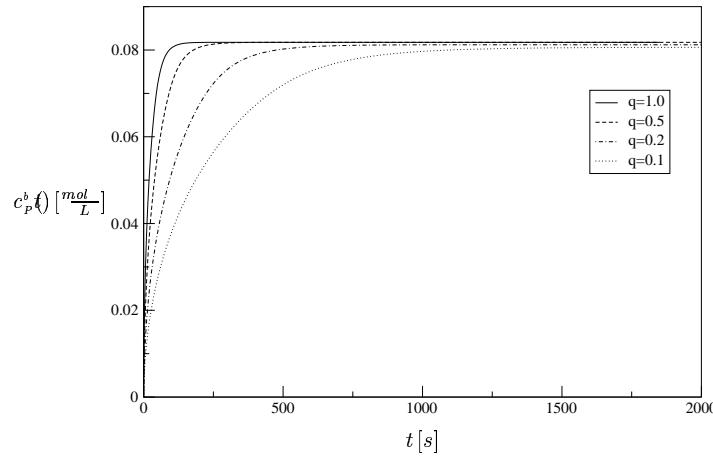
**Abbildung 4.12.:** Zeitlicher Verlauf der  $Cu^{2+}$ -Konzentration im Bulk bei Variation des *hindrance-Faktors*  $q$  mit *Modell 1*

Je kleiner der gewählte *hindrance-Faktor*  $q$  ist, desto größer ist die Hemmung des Stofftransportes der Systemspezies innerhalb der Austauschermatrix. Entsprechend länger dauert der Abtransport der durch die Festphasenreaktion freigesetzten Spezies  $P$  in die ideal durchmischte Bulkphase und damit der Regenerationsprozeß der Austauscherpellets. Bei großen Werten von  $q$  ergeben sich zu Beginn des Regenerationsprozesses steile Anstiege der Bulkonzentration  $c_P^b(t)$ , insbesondere, wenn mit Vorgabe von  $q = 1.0$  die Diffusionskoeffizienten der Spezies im Pellet gleich ihrer Diffusionskoeffizienten in der Fluidphase sind. Es werden die Endkonzentrationen  $c_P^b(T) = 8.385 \cdot 10^{-2}, 8.374 \cdot 10^{-2}, 8.337 \cdot 10^{-2}$  und  $8.415 \cdot 10^{-2}$  mol/L in der Bulkphase berechnet. Die aufgrund der Startkonzentration  $c_B^0$  erwartete Endkonzentration beträgt  $8.37 \cdot 10^{-2}$  mol/L und liegt maximal 0.5% über den numerisch berechneten Bulkonzentrationen.

#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

Wie in Abbildung 4.13 ersichtlich, ergeben Simulationsberechnungen mit *Modell 2* mit den *hindrance-Faktoren*  $q = 1.0, 0.5, 0.2$  und  $0.1$  ebenfalls unterschiedliche Konzentrationsverläufe von  $Cu^{2+}$  im Bulk mit den Endkonzentrationen  $c_P^b(T) = 0.0806$  mol/L. Die Regenerationszeit beträgt  $T = 2000.0$  s.



**Abbildung 4.13.:** Zeitlicher Verlauf der  $Cu^{2+}$ -Konzentration im Bulk bei Variation des *hindrance-Faktors*  $q$  mit *Modell 2*

Da sich für die Sensitivität der Systemparameter auf die Bulkkonzentration der Kupferionen analoge Erkenntnisse für *Modell 1* und *Modell 2* ergeben, wird im folgenden exemplarisch die Sensitivitätsanalyse für *Modell 1* durchgeführt.

#### 2. Sensitivität der Filmschichtdicke $\delta$ auf die Bulkkonzentration $c_P^b(t)$ der Spezies $P$ :

Simulationsberechnungen mit den Filmschichtdicken  $\delta = 11.25, 22.5$  und  $45.0 \mu\text{m}$  zeigen keine signifikanten Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Konzentration von  $P$  im Bulk. Es werden bei der Regenerationszeit von  $T = 1800.0$  s die Endkonzentrationen  $c_P^b(T) = 8.361 \cdot 10^{-2}, 8.402 \cdot 10^{-2}$  und  $8.415 \cdot 10^{-2}$  mol/L berechnet.

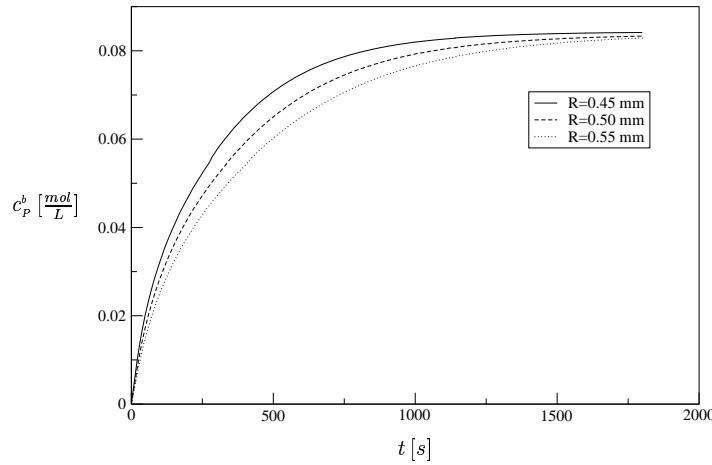
#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

##### 3. Sensitivität des Pelletradius $R$ auf die Bulkonzentration $c_P^b(t)$ der Spezies $P$ :

---

Die Abbildung 4.14 veranschaulicht Simulationsrechnungen des zeitlichen Verlaufes der Bulkonzentration von  $P$  mit den Pelletradien  $R = 0.45, 0.5$  und  $0.55 \text{ mm}$ . Die für die Regenerationszeit  $T = 1800.0 \text{ s}$  berechneten Endkonzentrationen  $c_P^b(T)$  im Bulk betragen  $8.415 \cdot 10^{-2}, 8.333 \cdot 10^{-2}$  und  $8.294 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .



**Abbildung 4.14.:** Einfluß des Pelletradius  $R$  auf die Bulkonzentration von  $P$

Die Vergrößerung des Pelletradius  $R$  resultiert in einer zeitlichen Verzögerung des Stofftransports der Systemspezies, was eine größere Prozeßzeit  $T$  für den Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$  und letztlich einen langsameren Abtransport der Komponente  $P$  in die wässrige Bulkphase mit sich bringt. Die Regeneration bei kleineren Pelletradien  $R$  zeigt zu Beginn einen deutlich steileren Anstieg der berechneten Bulkonzentration  $c_P^b(t)$  und ein schnelleres Erreichen der stationären Endkonzentration  $c_P^b(T)$ .

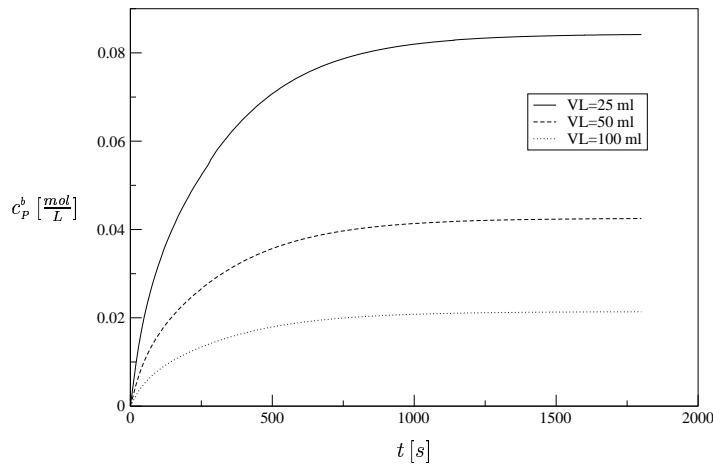
#### 4. Numerische Simulationsberechnungen

---

##### 4. Sensitivität des Bulkvolumens $V_L$ auf die Bulkonzentration $c_P^b(t)$ der Spezies $P$ :

---

Numerische Berechnungen der Bulkonzentration der Spezies  $P$  ergeben mit den Bulkvolumina  $V_L = 25, 50$  und  $100 \text{ mL}$  die in Abbildung 4.15 gezeigten Konzentrationsverläufe.



**Abbildung 4.15.:** Einfluß des Bulkvolumens  $V_L$  auf die Bulkonzentration von  $P$

Eine Verdopplung des Bulkvolumens  $V_L$  resultiert in einer Halbierung der Konzentration  $c_P^b(t)$  der Spezies  $P$  in der ideal durchmischten Bulkphase, so daß sich die numerisch berechneten Endkonzentrationen  $c_P^b(T) = 8.415 \cdot 10^{-2}, 4.248 \cdot 10^{-2}$  und  $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  nach einer Prozeßzeit von  $T = 1800 \text{ s}$  ergeben. Während sich bei Vergrößerung des Bulkvolumens ein Verdünnungseffekt einstellt, ergibt sich bei Erhöhung der Anfangskonzentration  $c_B^0$  ein entgegengesetzter Effekt. Je höher die Anfangskonzentration der immobilen Komponente  $B$  in der Austauschermatrix ist, umso mehr Spezies  $P$  sind zu Beginn der Regeneration in den Pellets gebunden und somit gelangen im zeitlichen Regenerationsverlauf quantitativ mehr Spezies  $P$  durch diffusiven Stofftransport in die Bulkphase. Bei Variation der Anfangskonzentration  $c_B^0$  mit den Werten  $5.1, 2.55$  und  $1.275 \text{ mol/L}$  der immobilen Spezies  $B$  ergeben sich berechnete Endkonzentrationen  $c_P^b(T) = 1.673 \cdot 10^{-1}, 8.415 \cdot 10^{-2}$  und  $4.183 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ , die die theoretischen Erwartungen bestätigen.

## 5. Experimenteller Teil

Die Validierung der in Kapitel 3 beschriebenen mathematischen Modelle erfolgt durch Vergleich der aus Simulationsrechnungen erhaltenen zeitlichen Verläufe des freien, dynamischen Randes  $\rho(t)$  und der Bulkonzentration  $c_p^b(t)$  der Komponente  $P = Cu^{2+}$  mit experimentell ermittelten Messdaten.

Die durchgeführten Messungen erfolgen an dem in Abschnitt 3 beschriebenen System, der Regeneration des mit Kupferionen beladenen schwach sauren Kationenaustauschers Amberlite IRC-86® mittels  $HCl$  im diskontinuierlich betriebenem Rührkesselreaktor. Der freie, dynamische Rand  $\rho(t)$  in einem regenerierenden Austauscherkorn mit dem Radius  $R$  wird durch Mikrophotographie bestimmt. Die Verifikation des Einflusses des elektrischen Feldes auf den Regenerationsprozeß erfolgt indirekt aus der dynamischen Messung der  $Cu^{2+}$ -Konzentration in der freien Lösung mittels ICP und aus dem Vergleich dieser Daten mit Simulationsberechnungen bei der Modellansätze.

Eine direkte Validierung der Konzentrationsprofile der mobilen Spezies  $H, C, P$  in der Polymermatrix ist prinzipiell möglich, z.B. mittels einer EDAX-Analyse, ist allerdings nicht für das vorliegende Reaktions-Diffusions-System realisierbar. Der beobachtete *Schalenmechanismus* verläuft zu schnell und kann somit während der für derartige Messungen notwendigen Probenentnahme und -vorbereitung nicht “eingefroren” werden.

## 5. Experimenteller Teil

---

Die Tabelle 5.1 faßt die physikalischen Eigenschaften und die vom Hersteller angegebenen Kenngrößen des untersuchten Kationenaustauscherharzes zusammen:

**Tabelle 5.1.:** Physikalische Eigenschaften Amberlite IRC-86®

Polymermatrix	Acrylat-DVB-Copolymer
Polymerstruktur	mikroporöses Gelharz
Kornform	sphärisch
Ursprüngl. Beladung	$H^+$
Dichte (feucht) [g/mL]	1.19
Optische Erscheinung	hellgelb, transparent
pH-Bereich	4-14
Max. Arbeitstemperatur [° C]	120
Pelletgröße [mm]	0.29-0.85
Effektive Pelletgröße [mm]	0.45
Th. Austauschkapazität [mval/mL]	4.5

Die praktische Vorgehensweise und die aus den experimentellen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse werden nachfolgend beschrieben.

### 5.1. Vorbehandlung des Harzes

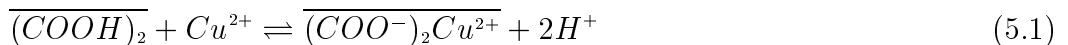
Das fabrikneue Austauscherharz muß vor den eigentlichen Messungen “eingefahren” werden, d.h. durch Vorbehandlungsschritte wird die volle Quellung der Polymermatrix und damit die maximale Austauschkapazität hergestellt. Dazu wird der Austauscher vor dem Überführen in die  $Cu^{2+}$ -Form in einem mechanisch geschüttelten Erlenmeyerkolben eingewogen und über eine Dauer von 24 Stunden mit gesättigter  $NaCl$ -Lösung versetzt. Das mit deionisiertem Wasser gewaschene Harz wird danach über den gleichen Zeitraum mit gesättigter  $CaCl_2$ -Lösung behandelt, wiederum gewaschen und schließlich mit gesättigter  $NaCl$ -Lösung versetzt. Die alternierenden Be- und Entladungszyklen garantieren zusätzlich eine vollständige Entfernung von Verunreinigungen, die dem Harz durch den Herstellungsprozeß anhaften können.

## 5. Experimenteller Teil

---

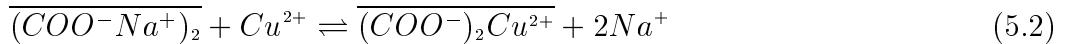
Abschließend wurde die Harzmenge in drei Zyklen mit deionisiertem Wasser gewaschen, um noch in der Porenlösung vorhandene restliche  $Na^+$ -Ionen zu entfernen. Dann erfolgte die Beladung des vorbehandelten Harzes mit gesättigter  $CuSO_4$ -Lösung über eine Zeitspanne von 24 Stunden.

Generell ist die ursprüngliche Beladung schwach saurer Kationenaustauscherharze vor der Behandlung mit Metallionen von großer Bedeutung, da das Austauschgleichgewicht stark pH-abhängig ist, wie die folgende Gleichung zeigt:



Bei der Aufnahme von Kupferionen sinkt der pH-Wert in der freien Lösung, und die Festionen liegen vorwiegend als undissozierte Carbonsäure-Gruppen vor, so daß ein weiterer Austausch  $H^+ \leftrightarrow Cu^{2+}$  erschwert wird. Sinkt der pH-Wert der freien Elektrolytlösung unter den  $pK_s$ -Wert der schwachen Polysäure, so wird der Austausch der Gegenionen nicht nur gehemmt sondern gestoppt.

Die folgende Gleichung (5.2) zeigt, daß die pH-Wert-Abhängigkeit des Austauschgleichgewichtes bei mit  $Na^+$ -Ionen beladenen Harzen nicht gegeben ist:



Für alle weiteren Untersuchungen wurden die mit  $Cu^{2+}$ -Ionen beladenen Harzeinwaagen 10 Minuten im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, um anhaftendes Wasser zu entfernen und den Austauscher in einen einheitlich definierten Bezugszustand zu überführen. Alle Mengenangaben in der vorliegenden Arbeit beziehen sich daher immer auf diesen feuchten, vollgequollenen Zustand der Harzpellets.

## 5.2. Messung des Quellverhaltens

Die Beladung des Austauscherharzes mit unterschiedlichen Kationen kann zu ausgeprägter Quellung oder Schrumpfung der Polymermatrix führen, wie die Ausführungen in Kapitel 2 verdeutlichen. Ein konstanter Radius  $R$  der Austauscherpellets ist

## 5. Experimenteller Teil

---

allerdings für eine exakte Messung des freien Randes  $\rho(t)$  im zeitlichen Regenerationsverlauf notwendig.

Mittels eines Okular-Mikrometers wurde der Radius von drei gleich großen, mit  $Cu^{2+}$ -Ionen beladenen Pellets im vollgequollenem Zustand in deionisiertem Wasser bestimmt. Anschließend wurden die Einzelpellets in einmolare  $HCl$  überführt und nach 24 Stunden mit deionisiertem Wasser gewaschen und nochmals vermessen.

Im Verlauf des Ionenaustauschprozesses  $Cu^{2+} \leftrightarrow H^+$  wurden bei allen drei Proben vernachlässigbar kleine Größendifferenzen (Mittelwert=  $\overline{\Delta R} < 0.02\%$ ) festgestellt. Die während des Regenerationsvorgangs mittels  $HCl$  gemessenen Konzentrationsfronten in kupferbeladenen Pellets müssen folglich nicht durch eine Funktion korrigiert werden, die das Quellverhalten während des Austauschprozesses beschreibt.

Vergleichsmessungen der Partikelradien an mit ursprünglich  $Na^+$ -Ionen beladenen Pellets zeigen dagegen eine im Mittel 23%ige Zunahme des Radius beim Austauschprozeß  $Na^+ \leftrightarrow H^+$ , was die Wichtigkeit der grundsätzlichen Überprüfung des Quellverhaltens unterstreicht.

### 5.3. Messung des freien Randes

Um die dynamische Grenze  $\rho(t)$  optisch beobachten zu können, müssen neben den in Kapitel 2 beschriebenen makrokinetischen Voraussetzungen mindestens zwei wichtige Anforderungen an das zu untersuchende Austauschermaterial gestellt werden [15]:

- I. Das Ionenaustauscherharz muß sowohl in  $H^+$ -Form als auch in  $Me^{2+}$ -Form transparent sein.
- II. Zeigen beide Polymerphasen unterschiedliche Brechungsindices, so kann der freie Rand mittels Polarisationsmikroskopie beobachtet werden.

## 5. Experimenteller Teil

---

III. Unterscheiden sich Schalen- und Kernregion zudem in ihrer Farbe, so wird die dynamische Grenze unter dem Lichtmikroskop sichtbar.

Die Transparenz des Austauscherharzes hängt von der Art der beim Herstellungsprozeß eingesetzten Monomeren und vom Herstellungsverfahren selbst ab, da diese Faktoren die Morphologie der Harzmatrix entscheidend beeinflussen. Makroporöse Polymerharze zeigen aufgrund ihres hohen Vernetzungsgrades eine geringe Transparenz, die eine lichtmikroskopische Beobachtung der Beladungsfront ausschließt. Nach Vorversuchen mit einer Auswahl an Anionen- und Kationenaustauscherharzen mit dem Ziel den dynamischen Rand in einem kugelsymmetrischen Pellet lichtmikroskopisch beobachten zu können, wird letztlich der gelartige, schwach saure Kationenaustauscher Amberlite IRC-86® als geeignetes Harz ausgewählt.

Die Beladung des ursprünglich mit  $H^+$ - oder  $Na^+$ -Ionen gesättigten Kationenaustauschers Amberlite IRC-86® mit  $Cu^{2+}$ -Ionen wird von einem Farbwechsel der Matrix von blaßgelb zu dunkelgrün begleitet. Somit ist eine dynamische Beobachtung des bei der Regeneration stattfindenden *Schalenmechanismus* lichtmikroskopisch möglich. Ähnliche Untersuchungen an Austauscherpellets wurden Anfang der Siebziger Jahre erstmals von [61] und später von [41] sowie [42] durchgeführt.

### Durchführung:

Die Messungen werden mit einem Lichtmikroskop des Typs DIAPLAN 020-437-035 der Firma Leitz (Wetzlar) mit einem Phototubus FSA sowie einer Spiegelreflexkamera der Firma Nikkon durchgeführt. Die Belichtung erfolgt mit unpolarisiertem weißem Durchlicht. Bei allen Versuchen ergibt sich aus Objektiv-, Zusatz- und Okularvergrößerung eine Gesamtvergrößerung von 80:1. Als Filmmaterial wird ein Kodak ISO 200/24° Farbfilm verwendet.

Mit  $Cu^{2+}$ -Ionen beladene Pellets werden mikroskopisch auf mechanische Schäden untersucht und mittels eines Okular-Mikrometers nach ihrem Partikeldurchmesser selektiert. Ein Einzelpellet wird dann auf einem Objektträger mit Vertiefung (Durchmesser 15mm, Tiefe 1mm) fixiert und zu Beginn der Zeitmessung mit  $V =$

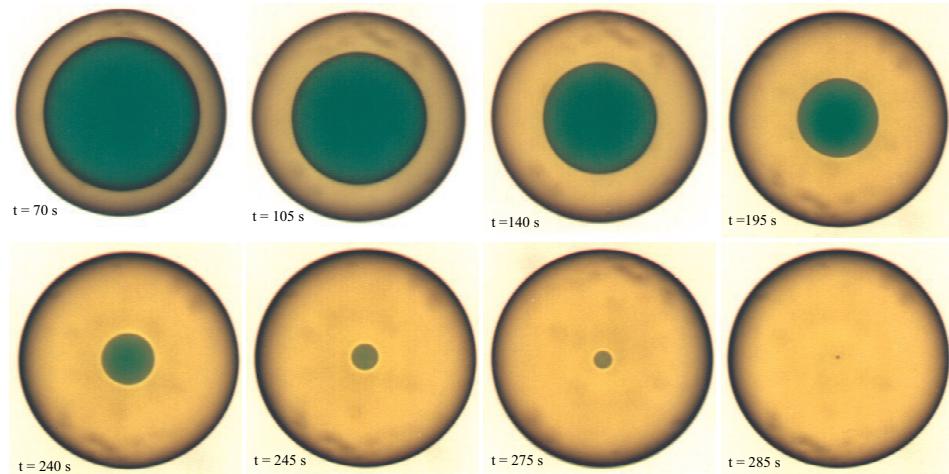
## 5. Experimenteller Teil

---

$150\mu L$  einmolarer Salzsäure kontaktiert. Eine Vermischung der Fluidphase war aufgrund des großen Überschusses an  $H^+$ -Ionen nicht notwendig, wie Vergleichsmessungen mit gerührten Systemen zeigten.

Nun wurden zu bestimmten Zeitpunkten photographische Aufnahmen des regenerierenden Harzkorns gemacht, die den *Schalenmechanismus* im Austauscherpellet manifestieren. Im zeitlichen Verlauf wandert die sich ausbildende Reaktionsfront ausgehend vom Pelletrand  $R$  in Richtung Pelletmittelpunkt und trennt das ursprünglich grüne, mit  $Cu^{2+}$ -Ionen beladene Kerngebiet von der blaßgelben Produktschale. Durch exakte Ausmessung des Kerngebietes in der Polymermatrix mittels eines bei identischen optischen Einstellungen photographierten Objektträger-Mikrometers (Skalenlänge 10mm, Unterteilungen 0,01 mm, Linienbreite 8 $\mu m$ ) konnte die Position des freien Randes mit einem Fehler unter 1% ermittelt werden.

Die Bildfolge einer typischen Messreihe zeigt folgende Abbildung:



**Abbildung 5.1.:** Regeneration eines Austauscherkorns mit  $R=0.45$  mm und  $c(HCl)=1$  mol/L

Die Bestimmung der Regenerationszeit mit  $150\mu L$  einmolarer Salzsäure ergibt unterschiedliche Werte für gleich große Partikel, was ein Hinweis auf die Heterogenität

## 5. Experimenteller Teil

---

der Polymermatrix der Austauscherpellets ist.

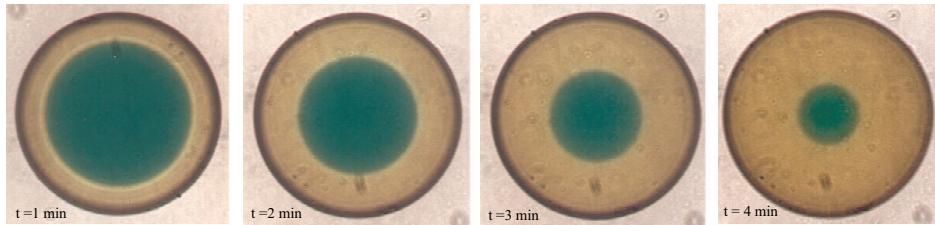
### Überprüfung der Isothermie:

Da die Diffusionskoeffizienten  $D_j$  der Systemspezies eine Temperaturabhängigkeit zeigen (siehe Kapitel 2) und das zu untersuchende Pellet im Verlauf der Regeneration der intensiven Lichtquelle des Mikroskops ausgesetzt ist, werden Temperaturmessungen in der Bulkphase des Objektträgers durchgeführt. Die Überprüfung auf Isothermie mittels eines am Objektträger angebrachten Thermoelements über einen Zeitraum von 20 Minuten ergibt eine Erwärmung des Bulkvolumens von  $\Delta T < 0.5^{\circ}C$ . Durch die gemessene, geringe Temperaturerhöhung können somit thermische Einflüsse auf die Transportvorgänge der Komponenten innerhalb der Austauscherphase für den Zeitraum der Untersuchungen ausgeschlossen werden.

### Variation der Säurekonzentration:

Des Weiteren wird der Verlauf der Reaktionsfront in Abhängigkeit der Bulkconzentration von  $HCl$  untersucht. Bei Konzentrationen von 0.5 und 0.25 mol/L zeigen sich unscharfe Reaktionsfronten, die eine exakte optische Auswertung des freien Randes  $\rho(t)$  ausschließen. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Neutralisation im Pellettinneren, die für das Entstehen der Reaktionsfront wesentlich ist, von der Bulkconzentration der Protonen abhängt, reichen Konzentrationen  $c(H^+) < 1$  mol/L nicht aus, um eine ausreichende Menge an Edukt nachzuliefern. Nur ein großer Konzentrationsgradient zwischen Pelletmatrix und freier Lösung garantiert einen schnellen Stofftransport der Protonen an das Reaktionszentrum.

Die folgenden Bilder zeigen den Schalenmechanismus in einem mit 0.5-molarer Salzsäure regenerierenden Pellet:



**Abbildung 5.2.:** Regenerationsprozeß mit  $c(HCl) = 0.5 \text{ mol/L}$

Ein Vergleich der Regenerationsprozesse von gleichgroßen Austauscherpellets mit jeweils einmolarer  $HCl$ , zweimolarer  $HCl$  sowie mit einmolarer  $H_2SO_4$  zeigt keine signifikanten Unterschiede im zeitlichen Verlauf des freien Randes  $\rho(t)$ . Aufgrund der Heterogenität gleichgroßer Austauscherpellets sind dennoch Unterschiede denkbar.

## 5.4. Messung der Bulkzusammensetzung

Die Messung der Kupferkonzentration in der Bulkphase während des Regenerationsprozesses wird wie folgt durchgeführt:

In eine 100 mL PE-Flasche werden 1 g feuchtes, mit  $Cu^{2+}$  beladenenes Harz eingewogen und unter ständigem Rühren mittels Magnetrührer mit 25 mL einmolarer  $HCl$  versetzt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird die Lösung von der Harzphase getrennt und einer ICP-AES-Messung (induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissionsspektroskopie) zur Bestimmung des Kupfergehaltes unterzogen. Die Messungen der wässrigen Probelösung erfolgte mit dem Gerätetyp SPEKTROFLAME ICP D der Firma SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GMBH (Deutschland) an der Spektrallinie  $\lambda=324.754 \text{ nm}$ , mit einer unteren Bestimmungsgrenze von 0.01 mg/L und einem Kalibrierbereich von 0.5-20 mg/L.

Die Konzentrationsbestimmung wird an mehreren Einzelproben mit gleicher Harzeinwaage zu jeweils unterschiedlichen Zeitpunkten vorgenommen und ergibt den

zeitlichen Verlauf der durch die Regeneration freigesetzten Menge an  $Cu^{2+}$ -Ionen in der Bulklösung.

## 5.5. Bestimmung der Harzkapazität

Für die numerische Simulation der Austauschkinetik ist die Anfangskonzentration  $c_B^0$  der immobilen Komponente  $B$  in der Matrix eine wichtige Bilanzgröße. Diese entspricht laut Gleichung (3.1) der Menge an gebundenen Kupferionen in der Polymerphase und damit der Austauschkapazität des vorliegenden Ionenaustauschers Amberlite IRC 86® bezogen auf  $Cu^{2+}$ -Ionen.

Die praktische Kapazität von Amberlite IRC-86® beträgt laut Hersteller  $Q_p=4.5$  mmol/g, was mit der angegebenen Dichte  $\rho_{Harz}=1.19$  g/mL einer volumenbezogenen Kapazität von 5.36 mol/L entspricht. Für einen 1:2-Austausch von  $Cu^{2+}$ -Ionen ergibt sich somit  $c_B^0 = 2.68$  mol/L.

Die Bestimmung der realen Kapazität des Harzes erfolgt, indem drei Proben mit einer Einwaage von 1g des mit Kupferionen beladenen Harzes jeweils über einen Zeitraum von 24 Stunden mit einmolarer Salzsäure regeneriert werden. Die abgetrennten, wässrigen Lösungen werden dann mittels einer ICP-Messung auf ihren Gehalt an freien  $Cu^{2+}$ -Ionen untersucht. Der Mittelwert dieser Einzelmessungen liefert die Menge an austauschfähigen, in der Matrix gebundenen Kupferionen zu Beginn der Regeneration bezogen auf die eingewogene Masse an Ionenaustauscherharz. Die reale Kapazität beträgt  $Q_p=4.18$  mmol/g und beträgt 93% der Herstellerangabe.

Die Dichte des feuchten Kationenaustauschers Amberlite IRC-86® wurde pyknometrisch sowohl für die  $H^+$ - als auch für die  $Cu^{2+}$ -Form bestimmt (Messmethode nach [10]). Für das Harz in  $H^+$ -Form wurde eine Dichte  $\rho = 1.074$  g/mL gemessen und das mit Kupferionen beladene Harz hat die Dichte  $\rho = 1.219$  g/mL. Damit berechnet sich die Startkonzentration der Komponente  $B$  als  $c_B^0 = 2.55$  mol/L.

## 6. Validierung der mathematischen Modelle

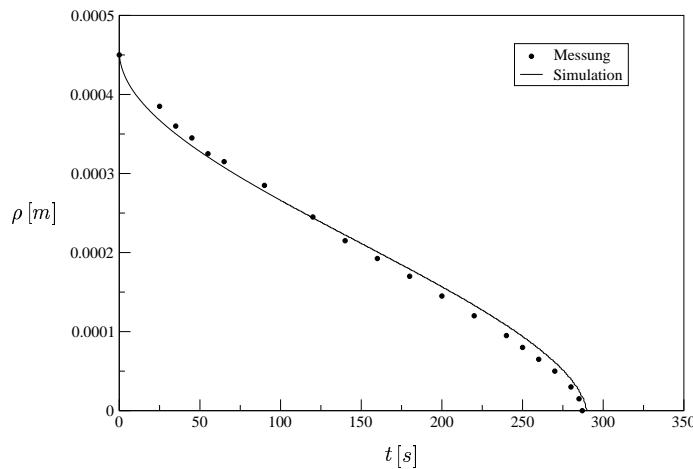
Zur Vorausberechnung von Ionenaustauschvorgängen ist die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten  $D_j^P$  der beteiligten Ionen  $j$  im Austauscherharz erforderlich. Da eine allgemeine quantitative Theorie zu ihrer Berechnung bisher nicht existiert, ist es notwendig sie auf Basis der Modellierung durch Parameteranpassung aus Versuchsergebnissen zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wird durch Validierung des experimentell ermittelten Verlaufes des freien Randes  $\rho(t)$  in Einzelpellets der Modellparameter  $q$  beider Modellansätze ermittelt. Aus diesem *hindrance-Faktor*  $q$  werden die Diffusionskoeffizienten aller mobilen Systemspezies in der Austauscherphase berechnet. Die numerische Berechnung des gesamten Regenerationsverlaufes mit beiden Modellen und der Vergleich mit experimentellen Daten der freiwerdenden Kupferionen erlaubt schließlich eine Aussage über den Einfluß der Elektromigration auf den betrachteten Ionenaustauschprozeß.

### 6.1. Validierung der Dynamik der Reaktionsfront

Die Validierung des *shrinking-core*-Modells mit stationärer Filmdiffusion ohne Elektroneutralität, das sogenannte *Modell 1*, und des modifizierten Modells mit Elektroneutralität (*Modell 2*) wird wie folgt durchgeführt:

Aus fünf experimentell ermittelten zeitlichen Verläufen des freien Randes  $\rho(t)$  in einzelnen Austauscherpellets mit dem Radius  $R = 0.45$  mm wird eine mittlere experimentelle Prozeßzeit  $\overline{T}_{exp} = 287$  s ermittelt. Sie gibt die gemessene Zeitspanne an, die vergeht bis die Reaktionsfront  $\rho(t)$  das Zentrum des Austauscherkorns erreicht hat. Die Durchführung der Messungen wurde eingehend in Abschnitt 5.3 beschrie-

ben. Der Pelletradius  $R$  der selektierten Harzpellets entspricht dem vom Hersteller angegebenen mittleren Radius des Ionenaustauscherharzes Amberlite IRC-86®. Durch Variation des *hindrance-Faktors*  $q$  konnten für beide Modelle die numerisch berechneten Verläufe des freien Randes  $\rho(t)$  in Übereinstimmung mit der Messung gebracht werden. Die weiteren Parameter der jeweiligen Modellrechnungen entsprechen den Betriebsbedingungen der durchgeführten mikroskopischen Messung des fortschreitenden Randes:  $R = 0.45 \text{ mm}$ ,  $\delta = 0.05 \cdot R$ ,  $V_L = 150 \mu\text{L}$ ,  $c_H^b = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $c_C^b = 1.0 \text{ mol/L}$  und  $c_B^0 = 2.55 \text{ mol/L}$ . Beide Modelle können den realen Verlauf des freien Randes quantitativ gut wiedergeben, wobei je nach Modell unterschiedliche *hindrance-Faktoren* erhalten werden.



**Abbildung 6.1.:** Numerische Simulation des freien Randes  $\rho(t)$  im Vergleich mit der experimentellen Messung

Es ergibt sich für *Modell 1* ein *hindrance-Faktor*  $q = D_j^P / D_j^0 = 0.0852$ . Mit den aus Literaturdaten bekannten Werten der Diffusionskoeffizienten  $D_j^0$  in der Fluidphase lassen sich die Diffusionskoeffizienten der Spezies in der Pelletmatrix berechnen:

$$D_H^P = 7.93 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}, D_C^P = 1.73 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}, D_P^P = 6.24 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Für *Modell 2* ergibt sich  $q = 0.154$ . Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten sind:

$$D_H^P = 1.43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}, D_C^P = 3.13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \text{ und } D_P^P = 1.13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Der etwa doppelt so große Wert für  $D_H^P$  in *Modell 2* ist plausibel, denn die Geschwindigkeit der Reaktionsfront ist dort durch die Rate des Antransports von  $H^+$  durch Diffusion und Elektromigration bestimmt. Da die sehr mobilen Protonen durch die Kopplung über das elektrische Feld stark abgebremst werden, ergeben sich für den gesamten Stofftransport entsprechend kleinere Werte, die dem aus *Modell 1* entsprechen.

Zu Beginn der Regeneration eines Einzelpellets zeigt sich eine schlechte Übereinstimmung, da der gemessene Verlauf der Reaktionsfront  $\rho(t)$  etwas verzögert einsetzt. Dies kann durch experimentelle Start-up Effekte begründet werden.

## 6.2. Validierung des Konzentrationsverlaufes der Kupferionen im Bulk

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, läßt sich der Verlauf des freien Randes durch beide Modelle mit entsprechenden *hindrance-Faktoren*  $q$  gut wiedergeben. Um die Signifikanz der Elektromigration auf den gesamten Prozeß zu untersuchen, wird zusätzlich der Konzentrationsverlauf der Kupferionen im Bulk untersucht.

Die Durchführung der Messung des zeitlichen Verlaufes der  $Cu^{2+}$ -Ionen im Bulk während der Regeneration von einem Gramm Harz mit  $V_L = 25$  mL einmolarer  $HCl$  wurde detailliert in Abschnitt 5.4 beschrieben.

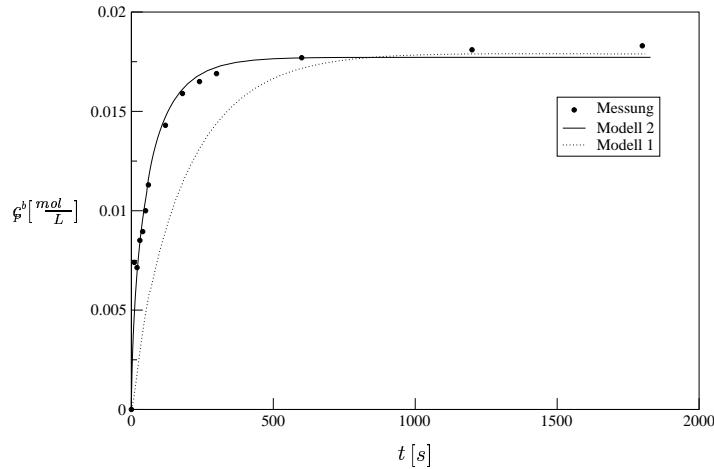
Abbildung 6.2 veranschaulicht die nach *Modell 1* und *2* numerisch berechneten Konzentrationsverläufe  $c_P^b(t)$  der Komponente  $P = Cu^{2+}$  im Bulk. Der Vergleich zeigt, daß *Modell 2* die gemessenen Bulkkonzentrationen sehr gut beschreibt. Der mit *Modell 1* berechnete Verlauf zeigt hingegen keine Übereinstimmung.

Die numerisch berechneten Endkonzentrationen der Kupferionen betragen  $c_P^b(t) = 0.01789$  mol/L für *Modell 1* und  $0.01772$  mol/L für *Modell 2* und liegen 2% bzw.

## 6. Validierung der mathematischen Modelle

---

3% unter dem theoretisch erwarteten Wert 0.01824 mol/L. Der Fehler der Modellberechnungen ist mit numerischen Rechenfehlern zu begründen.



**Abbildung 6.2.:** Numerische Simulation der Bulkonzentration der Spezies  $P$  im Vergleich mit der experimentellen Messung

Somit ist der Einfluß der Elektromigration auf das gesamte System signifikant und muß für eine korrekte Modellierung berücksichtigt werden. Dieses Ergebnis ist allerdings aus den folgenden Gründen noch nicht zufriedenstellend abgesichert. Die Beladung des Harzes in den Bulkmessungen betrug nur etwa 25% der Beladung in den wesentlich früher durchgeföhrten Messungen des freien Randes an Einzelpellets. Scheinbar ist die Kapazität des Harzes in diesem Zeitraum durch Alterungsprozesse deutlich gesunken. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in den Pellets auf Basis des *hindrance-Faktors*  $q$  konnte mit dem gealterten Harz nicht reproduziert werden.

## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Regeneration des schwach sauren mit Kupferionen beladenen Kationenaustauscherharzes Amberlite IRC-86® mittels  $HCl$  im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor untersucht. Aufgrund der dem klassischen Austausch der Gegenionen nachgeschalteten Festphasenreaktion, zeigt dieser Prozeß einen sogenannten *Schalenmechanismus*. Die in die kugelsymmetrische Polymermatrix eintretenden Protonen werden durch die schnelle Neutralisationsreaktion mit den Festionen umgehend weggefangen. Es entsteht eine scharfe Reaktionsfront  $\rho(t)$ , die die Produktschale von dem noch unverbrauchten Kerngebiet trennt und im zeitlichen Regenerationsverlauf in Richtung Pelletmitte wandert.

Es ist das Ziel den Einfluß des elektrischen Feldes auf den *Schalenmechanismus* und den gesamten Regenerationsprozeß zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wird die mathematische Modellierung mit und ohne Elektromigration durchgeführt. In dem sogenannten *Modell 1* werden alle Systemspezies  $H^+$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Cl^-$  als ungeladen angesehen und ihr rein diffusiver Stofftransport wird durch das *2. Fick'sche Gesetz* beschrieben. Im *Modell 2* werden alle Komponenten als ladungstragende Ionen und der Stofftransport mit Hilfe der *Nernst-Planck-Gleichung* unter Berücksichtigung elektrischer Potentialgradienten und der Elektroneutralität als zusätzliche Nebenbedingung modelliert.

Die numerischen Simulationsrechnungen des rein diffusiven *Modells 1* erfolgen auf der Basis eines neuartigen Lösungsansatzes, der die Berechnung des freien Randes  $\rho(t)$  als explizite Systemvariable erlaubt. Die Kenntnis des Verlaufes der Reaktionsfront ist im Hinblick auf die Modellvalidierung wichtig. Der Modellvergleich

## 7. Zusammenfassung

---

der jeweiligen Simulationen zeigt qualitativ gleiche Verläufe der dynamischen Reaktionsfront  $\rho(t)$ . Allerdings ergeben sich unterschiedliche Prozeßzeiten  $T$  bis der dynamische Rand die Pelletmitte erreicht hat. Da in *Modell 2* die sehr schnell diffundierenden Protonen durch das elektrische Feld abgebremst werden, ergibt sich ein langsamerer Stofftransport des Eduktes  $H$  der Festphasenreaktion. Damit verringert sich auch die Geschwindigkeit des freien Randes  $\rho(t)$  im Austauscherpellet, was in deutlich größeren Prozeßzeiten  $T$  resultiert.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf  $c_P^b(t)$  der in der Matrix freiwerdenden Komponente  $P = Cu^{2+}$  im Bulk ist bei *Modell 2* etwas steiler, da der Abtransport der langsam diffundierenden Kupferionen durch elektrische Potentialgradienten beschleunigt wird. Die mit beiden Modellen berechneten radialen Konzentrationsprofile  $c_j(r, t)$  der mobilen Systemspezies  $j = H, P$  in der Austauscherphase zeigen ähnliche Verläufe. Allerdings sind die Konzentrationsverläufe der Chloridionen in beiden Modellen sehr unterschiedlich. In *Modell 1* zeigen die Pelletkonzentrationen nur eine langsame Anreicherung der Spezies  $C$  durch rein diffusiven Stofftransport. Dagegen ist in *Modell 2* die Chloridkonzentration aufgrund der Elektroneutralität an die Festphasenkonzentrationen der Kationen gekoppelt. Entsprechend dem Konzentrationsmaximum der Kupferionen am freien Rand ergibt sich auch ein Maximum der Chloridkonzentration an dieser Stelle.

Durch eine jeweilige Sensitivitätsanalyse wird das Systemverhalten bei Variation der Modellparameter  $q$ ,  $R$ ,  $\delta$ ,  $V_L$  und  $c_B^0$  untersucht. Die Modelle zeigen bezüglich der Dynamik des freien Randes  $\rho(t)$  und der Bulkonzentration der Kupferionen  $c_P^b(t)$  bei Parametervariation prinzipiell gleiches Verhalten. Als signifikanter Modellparameter wird der sogenannte *hindrance-Faktor*  $q$  identifiziert, der die Hemmung des Stofftransports der mobilen Spezies innerhalb der Austauschermatrix beschreibt. Dieser wird aufgrund von unabhängigen experimentellen Messungen des freien Randes  $\rho(t)$  mittels Mikrophotographie an regenerierenden Einzelpellets bestimmt. Beide Modelle geben den gemessenen Verlauf der Reaktionsfront mit guter Übereinstimmung wieder, bei unterschiedlichen Werten für  $q$ .

## 7. Zusammenfassung

---

Die numerische Simulation beider Modelle mit diesen Werten für  $q$  ergibt für die während der Regeneration frei werdenden Kupferionen unterschiedliche zeitliche Konzentrationsverläufe in der Bulkphase. Die Validierung durch experimentell gemessene Bulkkonzentrationen ergibt nur für das Modell mit elektromotorischen Kräften (*Modell 2*) gute Übereinstimmung. Somit hat das elektrische Feld einen signifikanten Einfluß auf das makroskopische Systemverhalten und muß zur korrekten Modellierung solcher Prozesse mit berücksichtigt werden.

Dieses Ergebnis ist allerdings aus den folgenden Gründen noch nicht zufriedenstellend abgesichert. Die Beladung des Harzes in den Bulkmessungen beträgt nur etwa 25% der Beladung in den wesentlich früher durchgeführten Messungen des freien Randes an Einzelpellets. Scheinbar ist die Kapazität des Harzes in diesem Zeitraum durch Alterungsprozesse deutlich gesunken. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten in den Pellets auf Basis des *hindrance-Faktors*  $q$  kann mit dem gealterten Harz nicht reproduziert werden. Somit sind weitere Messungen nötig, um die vorläufige Modellvalidierung zu stützen.

## 8. Symboerverzeichnis

$a$	$[1/m]$	Spezifische Filmoberfläche
$a_i$	$[-]$	Aktivität der Komponente $i$
$a_j$	$[m^2/mol]$	Integrationskonstante der Komponente $j$
$\tilde{a}$	$[m^4]$	Koeffizient in der Bulkbilanz von <i>Modell 1</i>
$\mathcal{A}$	$[m^2/s]$	Stoßfaktor
$A$	$[m^2]$	Oberfläche des Fluidfilms
$\tilde{A}$	$[1/m]$	Spezifische Pelletoberfläche
$c$	$[mol/L]$	Gesamtkonzentration in der Fluidphase
$\bar{c}$	$[mol/L]$	Gesamtkonzentration in der Festphase
$c_A$	$[mol/L]$	Konzentration des Ions $A$ in der Lösung
$c_B$	$[mol/L]$	Konzentration des Ions $B$ in der Lösung
$\bar{c}_A$	$[mol/L]$	Konzentration des Ions $A$ in der Austauschermatrix
$\bar{c}_B$	$[mol/L]$	Konzentration des Ions $B$ in der Austauschermatrix
$c_j$	$[mol/m^3]$	Konzentration der Komponente $j$
$d$	$[m]$	Porendurchmesser
$D$	$[m^2/s]$	Effektiver Diffusionskoeffizient in der Fluidphase
$\overline{D}$	$[m^2/s]$	Effektiver Diffusionskoeffizient in der Festphase
$D_j^0$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient der Komponente $j$ in der Fluidphase
$D_j^P$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient der Komponente $j$ im Pellet
$E_A$	$[J/mol]$	Aktivierungsenergie
$\vec{E}$	$[V/m]$	Elektrisches Feld
$G^0$	$[J/mol]$	Freie Gibb'sche Enthalpie
$H_j$	$[-]$	Verteilungskoeffizient der Komponente $j$
$h$	$[-]$	Schrittweite der Zeitdiskretisierung
$J_i$	$[mol/m^2 s]$	Stoffstrom der Komponente $i$

## 8. Symbolverzeichnis

---

$K_B^A$	[–]	Molarer Gleichgewichtskoeffizient
$K_{th}$	[–]	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante
$K_{A/B}$	[–]	Selektivitätsfaktor der Komponente $A$ bzgl. $B$
$m_i$	[kg]	Masse der Komponente $i$ in Lösung
$m_A$	[kg]	Masse des Ions $A$ in der Lösung
$m_B$	[kg]	Masse des Ions $B$ in der Lösung
$\overline{m}_A$	[kg]	Masse des Ions $A$ im Harz
$\overline{m}_B$	[kg]	Masse des Ions $B$ im Harz
$m_j$	[ $m^2 mol/sJ$ ]	Mobilität der Komponente $j$
$n_i$	[kg]	Stoffmenge der Komponente $i$ in Lösung
$N$	[–]	Anzahl
$p$	[Pa]	Druck
$q$	[–]	<i>hindrance-Faktor</i> der Partikeldiffusion
$r$	[m]	Radiale Ortskoordinate
$R$	[m]	Pelletradius
$t$	[s]	Zeit
$T$	[K]	Temperatur
$T$	[s]	Prozeßdauer
$u_j^f$	[–]	Normierte Feedkonzentration der Komponente $j$
$u_j$	[–]	Normierte Konzentration der Komponente $j$
$V_L$	[ $m^3$ ]	Bulkvolumen
$\dot{V}_L^f$	[ $m^3/s$ ]	Feedvolumenstrom
$x$	[m]	Ortskoordinate
$x_A$	[–]	Äquivalentanteil des Ions $A$ im Harz
$x_B$	[–]	Äquivalentanteil des Ions $B$ im Harz
$y$	[m]	Ortskoordinate
$y_A$	[–]	Äquivalentanteil des Ions $A$ in Lösung
$y_B$	[–]	Äquivalentanteil des Ions $B$ in Lösung
$z$	[m]	Ortskoordinate
$z_j$	[–]	Ladungszahl des Ions $j$

### Griechische Symbole

$\alpha_j$	[–]	Koeffizient der normierten Bulkbilanz in <i>Modell 1</i>
$\beta$	[–]	Koeffizient in der normierten Bulkbilanz von <i>Modell 1</i>
$\gamma_i$	[–]	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\gamma_j$	[–]	Koeffizient in der normierten Bulkbilanz von <i>Modell 1</i>
$\delta$	[m]	Filmschichtdicke
$\Delta$	[–]	Differenz
$\epsilon_P$	[–]	Porosität
$\eta$	[Pa s]	Dynamische Viskosität
$\kappa$	[–]	Koeffizient in der normierten Bilanz des freien Randes von <i>Modell 1</i>
$\lambda_j$	[–]	Koeffizient in der normierten Bulkbilanz von <i>Modell 1</i>
$\mu$	[J/mol]	Chemisches Potential
$\rho$	[m]	Freier, dynamischer Rand
$\tilde{\rho}$	[–]	Normierter, freier dynamischer Rand
$\Phi$	[V]	Elektrisches Potential
$\nabla$	[–]	Laplace-Operator

### Hochgestellte Indices und Symbole

$b$	Bulkphase
$f$	Feed
$F$	Fluidphase
$P$	Pellet
$0$	Zum Zeitpunkt $t = 0$

## 8. Symbolverzeichnis

---

### Tiefgestellte Indices und Symbole

$i$   $i$ -te Komponente

$j$   $j$ -te Komponente

$p$  Druck

$T$  Temperatur

### Wichtige Konstanten

Symbol	Größe	Wert
$e$	Elementarladung	$1.60219 \cdot 10^{-19}$ C
$F$	Faradaykonstante	$9.64846 \cdot 10^4$ C/mol
$k$	Boltzmannkonstante	$1.380662 \cdot 10^{-23}$ J/K
$R$	Allgemeine Gaskonstante	8.31441 J/mol K

# A. Anhang

## A.1. Dimensionslose Formulierung des stationären Modells

Es werden folgende dimensionslose Variablen eingeführt:

$$s = t/T, \quad x = r/R, \quad \xi = \rho/R, \quad u_j = c_j/c_H^f, \quad u_j^b = c_j^b/c_H^f, \quad u_j^f = c_j^f/c_H^f$$

mit der Referenzgröße  $T = R^2/D_H^0$ , die den aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten  $D_H^0$  der Komponente  $H$  in der Fluidphase enthält.

Die Normierung der Konzentration erfolgt hier für alle Spezies auf die Feedkonzentration  $c_H^f$  der Komponente  $H$ . Zudem ist zu beachten, daß aufgrund des elektro-neutralen Feeds  $c_H^f = c_C^f$  gilt.

Direkte Rechnung liefert folgendes dimensionsloses Modell:

Freier Rand:

$$\dot{\xi}(s) = -\kappa \partial_x u_H(s, \xi(s)) \quad s > 0. \quad (\text{A.1})$$

Pellet:

$$\partial_s u_H^P(s, x) = d_H^P \frac{1}{x^2} \partial_x (x^2 \partial_x u_H^P(s, x)) \quad s > 0, \xi(s) < x < 1, \quad (\text{A.2})$$

$$\partial_s u_C^P(s, x) = d_C^P \frac{1}{x^2} \partial_x (x^2 \partial_x u_C^P(s, x)) \quad s > 0, 0 < x < 1, \quad (\text{A.3})$$

$$\partial_s u_P^P(s, x) = d_P^P \frac{1}{x^2} \partial_x (x^2 \partial_x u_P^P(s, x)) \quad s > 0, 0 < x < 1, x \neq \xi(s). \quad (\text{A.4})$$

Bulk:

$$\dot{u}_j^b(s) = \alpha (u_j^f - u_j^b(s)) - d_j^F \beta (u_j^b(s) - u_j(s, 1)) \quad (\text{A.5})$$

mit  $s > 0$ , ( $j = H, C, P$ ).

Randbedingungen:

$$u_H(s, \xi(s)) = 0, \quad (\text{A.6})$$

$$\partial_x u_j^P(s, 0) = 0 \quad (j = H, C, P), \quad (\text{A.7})$$

$$d_P^P \partial_x u_P^P(s, \xi(s) -) - d_P^P \partial_x u_P^P(s, \xi(s) +) = \frac{1}{2} d_H^P \partial_x u_H^P(s, \xi(s) +), \quad (\text{A.8})$$

$$d_j^P \partial_x u_j^P(s, 1) = d_j^F \gamma (u_j^b(s) - u_j^f(s, 1)) \quad (j = H, C, P). \quad (\text{A.9})$$

Anfangswerte:

$$\xi(0) = 1, \quad u_j^P(0, \cdot) = 0, \quad u_j^b(0) = u_j^{b,0}. \quad (\text{A.10})$$

Die in den dimensionslosen Modellgleichungen und Randbedingungen auftretenden Parameter sind wie folgt definiert:

$$\kappa = d_H^P \frac{c_H^f}{2c_B^0}, \quad d_j^P = \frac{D_j^P}{D_H^0}, \quad d_j^F = \frac{D_j^F}{D_H^0},$$

$$\alpha = \frac{R^2/D_H^0}{\tau} \quad \text{mit} \quad \tau = \frac{V_L}{\dot{V}_L^f},$$

$$\begin{aligned} \beta &= aR^2 \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) = N \frac{4\pi R^4}{V_L} \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{R} \right) = \frac{\frac{4}{3} N \pi R^3}{V_L} 3 \left( \frac{R}{\delta} + 1 \right) \\ &= 3 \frac{V_P}{V_L} \left( \frac{R}{\delta} + 1 \right), \end{aligned}$$

$$\gamma = \frac{R}{\delta} + 1,$$

$$u_H^f = u_C^f = 1, \quad u_P^f = 0.$$

Annahmen:

Die Diffusionskoeffizienten  $D_j^F$  der mobilen Spezies  $j$  in der Fluidphase entsprechen den aus der Literatur [17] bekannten Diffusionskoeffizienten  $D_j^0$  in wässriger Lösung.

Die Diffusionskoeffizienten  $D_j^P$  im Pellet werden über den gemeinsamen sogenannten *hindrance-Faktor*  $q \leq 1$  als  $D_j^P = qD_j^F$  definiert. Innerhalb der Pelletmatrix wird die Diffusionshemmung somit für alle mobilen Komponenten als gleich groß angesehen. Durch Vorgabe des Parameters  $q$  sind damit die in den Modellgleichungen enthaltenen Diffusionskoeffizienten  $d_j^F$  und  $d_j^P$  festgelegt, so daß sich die Anzahl der Modellparameter auf insgesamt sechs Größen reduziert.

Die Berechnung von Systemzuständen erfordert die simultane numerische Lösung des formulierten Differentialgleichungssystems mit den entsprechenden Rand- und Anfangsbedingungen. Bisherige Lösungen bestanden in einer schwachen Formulierung des Differentialgleichungssystems in denen die freie, dynamische Grenze zunächst eliminiert wird und dann später separat betrachtet werden muß [4]. Derartige Verfahren bringen einen erheblichen Rechenaufwand mit sich, insbesondere, wenn ein hohes Maß an Genauigkeit gefordert ist. In dieser Arbeit wird eine neuartige Methode aus [48] verwendet, die die Berechnung des freien Randes als explizite Systemvariable erlaubt. Die numerische Lösungsmethode wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

## A.2. Das implizite Differenzenverfahren

Die in dieser Arbeit vorgestellte Lösungsmethode basiert auf einer in [48] durchgeführten mathematischen Analyse der Modellgleichungen. Im Gegensatz zur herkömmlichen Lösung freier Randwert-Probleme, wird in [48] der freie Rand  $\xi(s)$  als explizite Variable beibehalten.

Das führt auf eine abstrakte *Evolutionsgleichung*:

$$\nu'(t) = \mathcal{A}\nu(t) \quad \text{für } t > 0 \quad \text{mit} \quad \nu(0) = \nu_0. \quad (\text{A.11})$$

In [48] wird insbesondere gezeigt, daß der Operator  $\mathcal{A}$  einerseits die *Range-Condition* erfüllt, d.h. es existiert eine implizite Lösung, und zugleich *dissipativ* ist, was die Konvergenz der Lösung gewährleistet. Diese beiden Eigenschaften ermöglichen

die numerische Berechnung der Modellgleichungen mit sogenannten *backward difference schemes*, die dem impliziten *Euler-Cauchy-Verfahren* für gewöhnliche Differentialgleichungen entsprechen.

Dabei wird in zeitlicher Richtung mit fester Schrittweite  $h > 0$  diskretisiert. Ausgehend vom Startwert  $\nu_0$  werden dann Werte  $\nu_k$  der Näherungslösung an den diskreten Zeitpunkten  $t_k = k h$  durch Lösen der impliziten Gleichung

$$\frac{\nu_k - \nu_{k-1}}{t_k - t_{k-1}} = \mathcal{A} \nu_k \quad \text{mit } k = 1, 2, \dots \quad (\text{A.12})$$

berechnet.

Aufgrund der oben erwähnten Eigenschaften des Operators  $\mathcal{A}$  sind diese Gleichungen stets lösbar und die so berechneten Näherungslösungen konvergieren für  $h \rightarrow 0$  gegen die exakte Lösung. Zudem besitzt das implizite Differenzenverfahren gute Stabilitätseigenschaften.

In jedem Zeitintervall ist also zu einem vorgegebenem  $h > 0$  und Anfangswert  $\bar{\nu}$  eine Lösung der sogenannten *Resolventengleichung*

$$\bar{\nu} = \nu - h \mathcal{A} \nu \quad (\text{A.13})$$

zu bestimmen.

Für ein Zeitintervall  $h$  können die folgenden Resolventengleichungen der Spezies  $H$ ,  $P$  und  $C$  formuliert werden:

Freier Rand:

$$\bar{\xi}^3 = \xi^3 + h \kappa \xi^2 u'(\xi), \quad (\text{A.14})$$

Pellet:

$$\bar{u} = u - h \frac{1}{x^2} (x^2 u')' \quad \xi(s) < x < 1, \quad (\text{A.15})$$

$$\bar{v} = v - d_P^P h \frac{1}{x^2} (x^2 v')' \quad 0 < x < 1, \quad x \neq \xi(s), \quad (\text{A.16})$$

## A. Anhang

---

$$\bar{w} = w - d_C^P h \frac{1}{x^2} (x^2 w')' \quad 0 < x < 1, \quad (\text{A.17})$$

Bulk:

$$\bar{c} = c + h (\alpha (c - u(1)) + d_H^F \beta (c - c^f)), \quad (\text{A.18})$$

$$\bar{d} = d + h (\alpha (d - v(1)) + d_P^F \beta (d - d^f)), \quad (\text{A.19})$$

$$\bar{e} = e + h (\alpha (e - w(1)) + d_C^F \beta (e - e^f)). \quad (\text{A.20})$$

Die entsprechenden Randbedingungen werden formuliert als:

$$u_x(s, \xi(s)) = 0, \quad \frac{1}{2} u_x(s, \xi(s)+) = -d_C^P [v_x(s, \xi(s)+) - v_x(s, \xi(s)-)],$$

$$u_x(s, 1) = \lambda [c(s) - u(s, 1)],$$

$$v_x(s, 0) = 0, \quad v_x(s, \xi(s)+) = v(s, \xi(s)-), \quad v_x(s, 1) = \lambda [d(s) - v(s, 1)],$$

$$w_x(s, 0) = 0, \quad w_x(s, 1) = \lambda [e(s) - w(s, 1)].$$

Für die Simulationsberechnungen von *Modell 1* sind nun zwei Fälle zu unterscheiden: Im sogenannten *Fall 1* findet eine schnelle Festphasenreaktion zwischen der in das Austauscherpellet diffundierenden Spezies *H* und der immobilen Komponente *B* unter Freisetzung der Spezies *P* statt. Es bildet sich eine Reaktionsfront  $\xi(s)$  innerhalb der Pelletmatrix aus, d.h. für den freien dynamischen Rand gilt:  $\xi(s) > 0$ . Diese Reaktionsfront separiert zwei Phasengebiete: Das unverbrauchte Kerngebiet mit  $x \in [0, \xi(s)]$  und das abreagierte Schalengebiet mit  $x \in [\xi(s), 1.0]$ .

Nach Ablauf der Prozeßzeit *T* ist die Reaktion im Inneren des Austauscherpellets abgeschlossen, der freie Rand hat den Pelletmittelpunkt erreicht, so daß  $\xi(s) = 0$  gilt. In diesem sogenannten *Fall 2* findet ausschließlich Stofftransport der Spezies *H, C* und *P* durch Partikeldiffusion statt. Daraus ergeben sich neue Lösungen der Resolventengleichungen aller Systemspezies sowie neue Bedingungsgleichungen.

Im *Fall 1* lautet die allgemeine Lösung der Resolventengleichung (A.15) für die Komponente *H* im Pellet:

$$u(x) = \frac{A_1}{x} \sinh \frac{x - \xi}{\sqrt{h}} - \frac{1}{x\sqrt{h}} \int_{\xi(s)}^x \sinh \frac{x - y}{\sqrt{h}} y \bar{u}(y) dy, \quad (\text{A.21})$$

## A. Anhang

---

mit dem Koeffizienten  $A_1$ . Sie erfüllt die Bedingungsgleichung  $u(\xi(s)) = 0$ .

Die Lösung des Gleichungssystems (A.21), (A.14), (A.18) mit der Bedingungsgleichung  $u_x(s, 1) = \lambda_1 [c(s) - u(s, 1)]$  für ein gegebenes Zeitintervall  $h$  erlaubt die Berechnung des Koeffizienten  $A_1$ , des freien Randes  $\xi(s)$  sowie der radialen Konzentrationen  $u(x)$  von  $H$  in der Schalenregion  $[\xi(s), 1.0]$  und der Konzentration  $c(s)$  im Bulk.

Die allgemeine Lösung der Resolventengleichung (A.17) für die Komponente  $C$  im Pellet ist gegeben als

$$w(x) = \frac{A_2}{x} \sinh \frac{x}{\sqrt{hd_C^F}} - \frac{1}{x\sqrt{hd_C^F}} \int_0^x \sinh \frac{x-y}{\sqrt{hd_C^F}} y \bar{w}(y) dy \quad (\text{A.22})$$

mit dem Koeffizienten  $A_2$  und erfüllt die Bedingungsgleichung  $w_x(s, 0) = 0$ .

Das Gleichungssystem aus (A.22), der Resolventengleichung (A.20) und  $w_x(s, 1) = \lambda_3 [e(s) - w(s, 1)]$  liefert in jedem Zeitintervall  $h$  den Koeffizienten  $A_2$  sowie die radialen Konzentrationen  $w(x)$  der Spezies  $C$  im gesamten Pellet und die entsprechende Bulkkonzentration  $e(s)$ .

Die unmittelbar am dynamischen Rand  $\xi(s)$  freigesetzte Komponente  $P$  kann sowohl in Richtung Pelletmitte ( $x = 0$ ) als auch in Richtung Pelletrand ( $x = 1.0$ ) diffundieren. In der Kernregion mit  $x \in [0, \xi(s)]$  lautet die allgemeine Lösung der Resolventengleichung (A.16):

$$v(x) = \frac{A_3}{x} \sinh \frac{x}{\sqrt{hd_P^F}} - \frac{1}{x\sqrt{hd_P^F}} \int_0^x \sinh \frac{x-y}{\sqrt{hd_P^F}} y \bar{v}(y) dy. \quad (\text{A.23})$$

Im Schalenbereich mit  $x \in [\xi(s), 1.0]$  gilt für die Komponente  $P$ :

$$\begin{aligned} v(x) &= \frac{A_3}{x} \sinh \frac{x}{\sqrt{hd_C^F}} + \frac{A_3 - A_4}{x} \tanh \frac{\xi(s)}{\sqrt{hd_C^F}} \cosh \frac{x}{\sqrt{hd_C^F}} \\ &\quad - \frac{1}{x\sqrt{hd_C^F}} \int_0^x \sinh \frac{x-y}{\sqrt{hd_C^F}} y \bar{v}(y) dy, \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

## A. Anhang

---

mit den Koeffizienten  $A_3$ ,  $A_4$  sowie den Bedingungsgleichungen  $v_x(s, 0+) = 0$  und  $v_x(\xi(s)-) = v_x(\xi(s)+)$ .

Das Gleichungssystem aus (A.23), (A.24), der Resolventengleichung (A.19) und  $v_x(s, 1) = \lambda_2 [d(s) - v(s, 1)]$  ermöglicht in jedem Zeitintervall  $h$  die Berechnung der Koeffizienten  $A_3$  und  $A_4$  sowie der radialen Konzentrationen  $v(x)$  der Spezies  $P$  in der Schale, im Kerngebiet und der entsprechenden Konzentration  $d(s)$  in der Fluidphase.

Für den Fall 2 ( $\xi(s) = 0$ ) ergibt sich eine neue Lösung der Resolventengleichung (A.15) für die Konzentration der Spezies  $H$  im Pelletinneren:

$$u(x) = \frac{A_5}{x} \sinh \frac{x}{\sqrt{hd_C^F}} - \frac{1}{x\sqrt{hd_C^F}} \int_0^x \sinh \frac{x-y}{\sqrt{hd_C^F}} y \bar{u}(y) dy, \quad (\text{A.25})$$

mit dem Koeffizienten  $A_5$  und der Bedingungsgleichung  $u_x(s, 0) = 0$ .

Das neue Gleichungssystem besteht nun aus Gleichung (A.25), der Resolventengleichung (A.18) und der Bedingungsgleichung  $u_x(s, 1) = \lambda_1 [c(s) - u(s, 1)]$ . Dessen Lösung erlaubt für jeden Zeitschritt  $h$  die Berechnung der radialen Konzentration  $u(x)$  von  $H$  im gesamten Pellet und der Bulkonzentration  $c(s)$ .

Die Unterscheidung zwischen Schalen- und Kernregion für die Berechnung der Konzentration der Komponente  $P$  in der Festphase entfällt im Fall 2. Es ergibt sich somit die folgende Lösung der Resolventengleichung (A.16):

$$v(x) = \frac{A_6}{x} \sinh \frac{x}{\sqrt{hd_P^F}} - \frac{1}{x\sqrt{hd_P^F}} \int_0^x \sinh \frac{x-y}{\sqrt{hd_P^F}} y \bar{v}(y) dy \quad (\text{A.26})$$

mit dem Koeffizienten  $A_6$ . Die Lösung des Gleichungssystems aus (A.19), (A.26) sowie  $v_x(s, 1) = \lambda_2 [d(s) - v(s, 1)]$  liefert für jedes Zeitintervall  $h$  die radialen Konzentrationen  $v(x)$  von  $P$  im Gesamtpellet und die entsprechende Konzentration  $d(s)$  in der Bulkphase.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. B. Bischoff. Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems. *Chem. Eng. Sci.*, 18:711–714, 1963.
- [2] A. Braun. A model for the film growth in samples with two moving reaction frontiers - an application and extension of the unreacted-core model. *Chem. Eng. Sci.*, 55:5273–5282, 2000.
- [3] J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [4] J. Crank. *Free and moving boundary problems*. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [5] A. M. Dolgonosov. Macroskopic model for multispecies ion exchange kinetics. *Reactive & Functional Polymers*, 28:13–20, 1995.
- [6] F. G. Donnan. Die genaue Thermodynamik der Membrangleichgewichte. *Z. phys. Chem. A*, 162:346–360, 1932.
- [7] F. G. Donnan. Die genaue Thermodynamik der Membrangleichgewichte 2. *Z. phys. Chem. A*, 168:369–380, 1934.
- [8] K. Dorfner. *Ion Exchangers*. Walter de Gruyter, Berlin, 1991.
- [9] A. Fick. Über Diffusion. *Annalen der Physik und Chemie*, 94:59–96, 1855.
- [10] F. G. Helfferich. *Ionenaustauscher*. Verlag Chemie, Weinheim, 1959.
- [11] F. G. Helfferich. Ion-Exchange Kinetics. 3. Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion-exchange. *J. Phys. Chem.*, 66:39–44, 1962.
- [12] F. G. Helfferich. Revised tables for ion-exchange kinetics. *J. Phys. Chem.*, 39:1688–1691, 1962.

- [13] F. G. Helfferich. Ion exchange kinetics. V. Ion exchange accompanied by reactions. *J. Chem. Phys.*, 69(4):1178–1187, 1965.
- [14] F. G. Helfferich. Models and physical reality in ion-exchange kinetics. *Reactive Polymers*, 13:191–194, 1990.
- [15] W. Höll. Optical verification of ion exchange mechanisms in weak electrolyte resins. *React. Polym.*, 2:93–101, 1984.
- [16] A. F. Holleman. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1985.
- [17] A. L. Horvath. *Handbook of aqueous electrolyte solutions*. Wiley & Sons, New York, 1985.
- [18] V. A. Ivanov. The role of temperature in ion exchange processes of separation and purification. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 208(1):23–45, 1996.
- [19] F. J. Keil. Diffusion and reaction in porous networks. *Catalysis Today*, 53:245–258, 1999.
- [20] G. Kraaijeveld. *The Maxwell-Stefan description of mass transfer in ion exchange and electrodialysis*. PhD thesis, University of Groningen, 1994.
- [21] R. Krishna. Diffusion in multicomponent electrolyte systems. *Chem. Eng. J.*, 35:19–24, 1987.
- [22] R. Krishna. Problems und pitfalls in the use of the Fick formulation for intra-particle diffusion. *Chem. Eng. Sci.*, 48(5):845–861, 1993.
- [23] O. Levenspiel. *Chemical reaction engineering*. Wiley & Sons, New York, 1999.
- [24] J. March. *Advanced organic chemistry*. Wiley & Sons, New York, 1985.
- [25] N. Z. Misak. Langmuir isotherm and its application in ion-exchange reactions. *Reactive Polymers*, 21:53–64, 1993.
- [26] J. Mitrovic. The Fick and Lagrange equations as a basis for the Maxwell-Stefan diffusion equations. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 40(10):2373–2377, 1996.

## Literaturverzeichnis

---

- [27] J. S. Newman. *Electrochemical systems*. Prentice Hall Int., New Jersey, 1991.
- [28] G. Patzay. A simplified numerical solution method for the Nernst-Planck multicomponent ion exchange kinetics model. *Reactive and Functional Polymers*, 27:83–89, 1995.
- [29] D. Petruzelli. Kinetics of ion exchange with intraparticle rate control: Models accounting for interactions in the solid phase. *Reactive Polymers*, 7:1–13, 1987.
- [30] A. Scheffler. Lewatit-Monoplus. *Proceedings of IEX 2000, Cambridge*, pages 77–85, 2000.
- [31] G. Schmuckler. Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes. *Reactive Polymers*, 2:110, 1984.
- [32] M. J. Slater. *The principles of ion exchange technology*. Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1991.
- [33] V. V. Krongauz und C. W. Kocher. Kinetics of ion exchange in monodisperse resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 65(7):1271–1283, 1997.
- [34] N. G. Pinto und E. E. Graham. Evaluation of diffusivities in electrolytes solutions using Maxwell-Stefan-Equations. *AICHE J.*, 32(2):291–296, 1986.
- [35] L. Liberti und F. G. Helfferich. *Ion exchange kinetics: Evolution of a theory*, pages 151–179. Nato Asi Series, 1983.
- [36] M. S. Plesset und F. G. Helfferich. Ion exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem. II. Particle diffusion controlled exchange of univalent and bivalent ions. *J. Chem. Phys.*, 29(5):1064–1069, 1958.
- [37] Y.-L. Hwang und F. G. Helfferich. Generalized model for multi-species ion-exchange kinetics including fast reversible reactions. *Reactive Polymers*, 5:237–253, 1987.
- [38] S. Melis und G. Gao. *A heterogeneous model for the simulation of ion exchange equilibria*, pages 257–265. 1996.

- [39] K. I. Batarseh und G. P. Swaney. A mathematical model for heterogeneous reactions with a moving boundary. *AICHE J.*, 35(4):625–634, 1989.
- [40] J. Prüss und H.-J. Warnecke. Instationary Shrinking-core Models for Heterogeneous Ionic Reactions. *Chem. Eng. Technol.*, 24(8):1–6, 2001.
- [41] W. Höll und H. Sontheimer. Der Verlauf der Regeneration schwach saurer Ionenaustauscherharze. *vt Verfahrenstechnik*, 8:474–480, 1977.
- [42] W. Höll und H. Sontheimer. Ion exchange kinetics of the protonation of weak acid on exchange resins. *Chem. Eng. Sci.*, 32:755–762, 1977.
- [43] T. Kataoka und H. Yoshida. Intraparticle ion exchange mass transfer accompanied by instantaneous irreversible reaction. *Chem. Eng. Sci.*, 32:1237–1240, 1977.
- [44] G. Kraaijeveld und J. A. Wesselingh. The Kinetics of film-diffusion-limited Ion Exchange. *Chem. Eng. Sci.*, 48(3):467–473, 1993.
- [45] R. Krishna und J. A. Wesselingh. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. Sci.*, 52(6):861–911, 1997.
- [46] R. A. Blickenstaff und J. D. Wagner. The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction. 1. Film diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by strong bases. *J. Phys. Chem.*, 71(6):1665–1669, 1967.
- [47] R. D. Blickenstaff und J. D. Wagner. The kinetics of ion exchange accompanied by irreversible reaction. 2. Intraparticle diffusion controlled neutralization of a strong acid exchanger by strong bases. *J. Phys. Chem.*, 71(6):1670–1674, 1967.
- [48] D. Bothe und J. Prüss. Dynamics of a core-shell reaction-diffusion system. *Comm. PDE*, 24:463–497, 1999.
- [49] E. E. Graham und J. S. Dranoff. Kinetics of anion exchange accompanied by fast irreversible Reaction. *AICHE J.*, 18(3):608–613, 1972.

## Literaturverzeichnis

---

- [50] E. E. Graham und J. S. Dranoff. Application of the Stefan-Maxwell equations to diffusion in ion exchangers, 1. Theory. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21:360–365, 1982.
- [51] E. E. Graham und J. S. Dranoff. Application of the Stefan-Maxwell equations to diffusion in ion exchangers, 2. Experimental results. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21:365–369, 1982.
- [52] A. Fernandez und M. Diaz. Kinetic mechanisms in ion exchange processes. *Chem. Eng. J.*, 57:17–25, 1995.
- [53] E. Arevalo und M. Rendueles. Uptake of copper and cobalt in a complexing resin: Shrinking-core model with two reaction fronts. *Sep. and Purific. Techn.*, 13:37–46, 1998.
- [54] F. G. Helfferich und M. S. Plesset. Ion exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem. *J. Chem. Phys.*, 28(3):418–424, 1957.
- [55] D. C. Szlag und N. J. Wolf. Recent advances in ion exchange materials and processes for pollution prevention. *Clean. Prod. Processes*, 1:117–131, 1999.
- [56] T. Zuyi und N. Jinlong. Shell-progressive model with changing bulk concentration and exchanger volume in ion exchange. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 8(1):99–115, 1990.
- [57] J. A. Wesselingh und P. Vonk. Exploring the Maxwell-Stefan description of ion exchange. *Chem. Eng. J.*, 57:75–89, 1995.
- [58] N. Nestle und R. Kimmich. Concentration-dependent diffusion coefficients and sorption isotherms. Application to ion exchange processes. *J. Phys. Chem.*, 100:12569–12573, 1996.
- [59] M. Nativ und S. Goldstein. Kinetics of ion exchange processes accompanied by chemical reactions. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37:1951–1956, 1975.
- [60] S. V. Krishnan und S. V. Sotirchos. A variable diffusivity shrinking-core model and its application to the direct sulfation of limestone. *Can. J. Chem. Eng.*, 71:734–745, 1993.

- [61] P. R. Dana und T. D. Wheelock. Kinetics of a moving boundary ion-exchange process. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13(1):20–26, 1974.
- [62] A. Havnat und V. A. Juvekar. Ion-exchange kinetics: Heterogeneous resin-phase model. *AICHE J.*, 42:161–175, 1996.
- [63] J. Horst und W. Höll. Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins (Part1: Weak acid exchangers). *Reactive Polymers*, 13:209–231, 1990.
- [64] J. Horst und W. Höll. Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins (Part2: Chelating resins). *Reactive Polymers*, 14:251–261, 1991.
- [65] J. Horst und W. Höll. Application of the surface complex formation model to exchange equilibria on ion exchange resins (Part3: Anion exchangers). *Reactive Polymers*, 19:123–136, 1993.