

Berechnungsmodell für die Elektrodialyse von Salzlösungen

Jens-Uwe Gerking, Josef Schmadl

Elektromembranverfahren spielen eine wichtige Rolle in natürlichen Vorgängen, wie z. B. bei der Ernährung von Gehirnzellen, und sind von der Solarenergienutzung (elektrolytische Wasserstoffherzeugung) und der elektrischen Energieerzeugung (PEM-Brennstoffzelle) über Abwasserreinigung, Wasserentsalzung und Wertstoffrückgewinnung (Elektrodialyse mit bipolaren Membranen oder mit Ionenaustausch) bis hin zum Einsatz in chemischen Syntheseverfahren auch technisch vielseitig einsetzbar. Sie sind aber noch wenig bekannt und längst nicht ausreichend erforscht. Mit dieser Arbeit soll ein Beitrag geleistet werden zur mathematischen Modellierung der Elektrodialyse mit Ionenaustauschermembranen.

1 Prinzip der Elektrodialyse

Eine Elektrodialyseapparatur mit Ionenaustauschermembranen besteht aus einer Folge von Kammern, die alternierend durch Anionen- und Kationenaustauschermembranen getrennt sind, wie in Abb. 1 dargestellt. Über zwei Elektroden an beiden Enden kann ein elektrisches Feld quer zur Durchströmungsrichtung angelegt werden. Unter seinem Einfluss wandern in den sog. Diluatkammern die Kationen durch die Kationenaustauschermembran (K) und die Anionen durch die Anionenaustauschermembran (A) in die jeweils benachbarten sog. Konzentratkammern. Ihre Weiterwanderung in Richtung Anode bzw. Kathode wird durch die nachfolgenden Ionenaustauschermembranen mit entgegengesetzter Ladung verhindert. Auf diese Weise wird ein Feedstrom in ein weitgehend entsalztes Diluat und ein Konzentrat aufgespalten. Die Grundeinheit besteht somit aus einer Diluat- und einer Konzentratkammer.

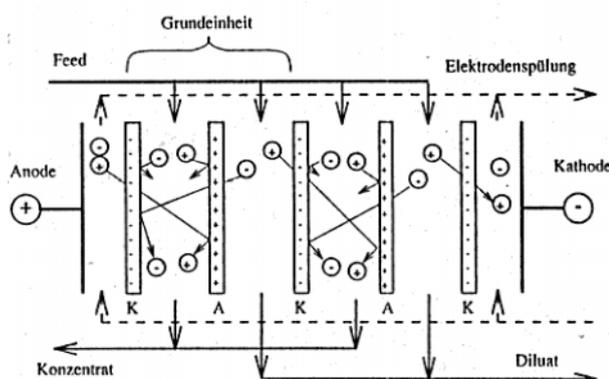


Abb. 1: Prinzipschema der Elektrodialyse mit alternierend angeordneten Ionenaustauschermembranen

In Abb.1 ist das kontinuierliche Verfahren dargestellt. Die Messungen in dieser Arbeit wurden jedoch in einer diskontinuierlich betriebenen Apparatur durchgeführt, bei

der Vor- und Rücklauf jeweils für Diluat, Konzentrat und Elektrodenspülung über einen Vorratbehälter kurzgeschlossen sind und mit einer Pumpe in geschlossenem Kreislauf umgepumpt werden. Mit fortschreitender Elektrodialysezeit reichert sich dabei im Konzentratkreislauf das Salz an, im anderen, dem Diluatkreislauf, fällt die Konzentration.

2 Theoretisches Modell

Bei dem im folgenden dargestellten Berechnungsansatz wird angenommen, dass sich die Elektrodialyse von Salzen mit dem Beladen eines Kondensators vergleichen lässt.

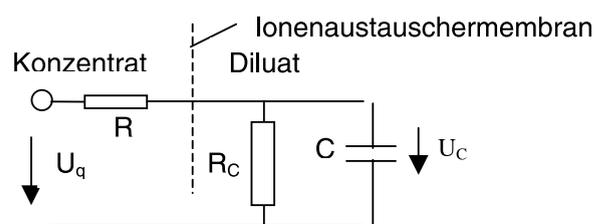


Abb. 2: Elektrisches Vergleichsschaltbild

U_q steht für die angelegte Quellspannung. Die Konzentratkammer wird durch einen elektrischen Widerstand R , die Diluatkammer durch einen Kondensator mit der Kapazität C und dem Rückdiffusionswiderstand R_C simuliert. Diesem Vergleichsschaltbild liegt die Annahme zugrunde, dass der Widerstand in der Diluatkammer klein gegenüber dem der Konzentratkammer ist, also vernachlässigt werden kann. R ist durch Konvektion, R_C dagegen durch elektrische Anziehung bestimmt.

Die Parallelschaltung mehrerer Kammerpaare n_M zur Erhöhung des Durchsatzes stellt sich elektrisch als Reihenschaltung dar, wie in Abb. 3 dargestellt.

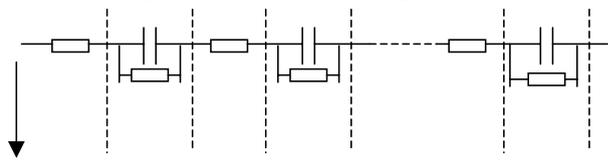


Abb. 3: Erweitertes elektrisches Vergleichsschaltbild

Für die Gesamtwiderstände aller Konzentrat- und Diluatkammern bzw. für die Gesamtkapazität gelten dann die Beziehungen:

$$R = R_0 \cdot n_M \quad (1)$$

$$R_C = R_{C0} \cdot n_M \quad (2)$$

$$C = \frac{C_0}{n_M} \quad (3)$$



Herleitung der Differentialgleichung für die Spannung U_C , die am Kondensator anliegt:

$$I = I_{RC} + I_C \text{ mit } I_{RC} = \frac{U_C}{R_C}, \quad I_C = C \frac{dU_C}{dt}$$

$$U_q = U_R + U_C \text{ mit } U_R = I \cdot R = \left(\frac{U_C}{R_C} + C \frac{dU_C}{dt} \right) \cdot R$$

$$U_q = \left(1 + \frac{R}{R_C} \right) \cdot U_C + R \cdot C \frac{dU_C}{dt} \quad (4)$$

Die Verbindung zum Stoffübergang ergibt sich über die Faraday-Konstante, zunächst für $V_{\text{Konzentrat}} = V_{\text{Diluat}} = V$, dem Vorlagevolumen

$$I_C = C \frac{dU_C}{dt} = \frac{n \cdot F \cdot dN}{n_M \cdot dt} = \frac{n \cdot F \cdot V}{n_M} \cdot \frac{dc_{\text{Konzentrat}}}{dt}$$

mit $C \frac{dU_C}{dt}$, dem am Kondensator anliegenden elektrischen Strom

$\frac{dN}{dt}$, dem übergehenden Stoffstrom

$c_{\text{Konzentrat}}$, der Konzentration auf der Konzentratseite, im folgenden c_K

$$F = 96490 \frac{\text{As}}{\text{eq}}, \text{ der Faraday-Konstanten}$$

n , der Ladungszahl

$$\frac{dU_C}{dt} = \frac{n \cdot F \cdot V}{C \cdot n_M} \cdot \frac{dc_K}{dt} \quad (5)$$

Durch Integration erhält man:

$$U_C = \frac{n \cdot F \cdot V \cdot c_K}{C \cdot n_M} + K \text{ mit } K = 0, \text{ da für}$$

$$c_K = 0 \quad U_C = 0 \text{ ist} \quad (6)$$

Gl.(5) und (6) in Gl.(4) ergibt

$$\frac{U_q \cdot C \cdot n_M}{n \cdot F \cdot V} = \left(1 + \frac{R}{R_C} \right) \cdot c_K + R \cdot C \cdot \frac{dc_K}{dt} \quad (7)$$

und umgestellt

$$\frac{dc_K}{dt} = \frac{U_q \cdot n_M}{n \cdot F \cdot V \cdot R} - \left(\frac{1}{R \cdot C} + \frac{1}{C \cdot R_C} \right) \cdot c_K \quad (8)$$

Nimmt man weiterhin an, dass sich der Widerstand R umkehrt proportional zu der Leitfähigkeit κ der Salzlösung verhält, und nähert man die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit durch die lineare Beziehung

$$\kappa = a \cdot c_K \quad (9)$$

$$\text{mit } a = \frac{\kappa}{c_K} = \Lambda \cdot n = \text{const} \left[\frac{\text{S}}{\frac{\text{cm}}{\text{mol}}} \right]$$

und Λ als Äquivalentleitfähigkeit an, lässt sich ein Wider-

stand R_K definieren, der leitfähigkeitsbestimmt ist:

$$R_K = \frac{L \cdot n_M}{\kappa \cdot A_M} = \frac{L \cdot n_M}{a \cdot c_K \cdot A_M} \quad (10)$$

mit A_M , der aktiven Querschnittsfläche einer Membran und

L , der Breite einer Konzentratkammer.

Bezieht man R auf den Widerstand R_K , so erhält man einen dimensionslosen und konzentrationsunabhängigen Widerstand r :

$$r = \frac{R}{R_K} = \frac{\text{Elektrischer Widerstand bei Konvektion}}{\text{Elektrischer Widerstand aufgrund von Leitfähigkeit}} \quad (11)$$

Einsetzen von (10) in (11) ergibt:

$$R = r \cdot R_K = \frac{r \cdot n_M \cdot L}{a \cdot c_K \cdot A_M} \quad (12)$$

und (12) in (8):

$$\frac{dc_K}{dt} = \frac{U_q \cdot a \cdot c_K \cdot A_M \cdot n_M}{n \cdot F \cdot V \cdot r \cdot L \cdot n_M} - \left(\frac{a \cdot c_K \cdot A_M}{r \cdot C \cdot L \cdot n_M} + \frac{1}{C \cdot R_C} \right) \cdot c_K$$

$$\frac{dc_K}{dt} = - \frac{a \cdot A_M}{r \cdot C \cdot L \cdot n_M} \cdot c_K^2 + \left(\frac{U_q \cdot a \cdot A_M}{n \cdot F \cdot V \cdot r \cdot L} - \frac{1}{C \cdot R_C} \right) \cdot c_K \quad (13)$$

Die Lösung der Differentialgleichung vom Typ

$$\frac{dc_K}{dt} = A \cdot c_K^2 + B \cdot c_K \quad (14)$$

lautet

$$t - t_0 = - \frac{2}{B} \cdot \text{arctanh} \left(2 \cdot \frac{A}{B} c_K + 1 \right)$$

mit t_0 , der Integrationskonstante (15)

nach c_K umgeformt

$$c_K = - \frac{B}{2 \cdot |A|} \cdot \left[\tanh \left(- \frac{(t - t_0) \cdot B}{2} \right) - 1 \right] \quad (16)$$

In Abb. 4 ist der Funktionsverlauf zur Veranschaulichung dargestellt.

$$c_K = - \frac{1}{2} \cdot 0.9 \cdot \left[\tanh \left(- \frac{(t - 0) \cdot B}{2} \right) - 1 \right]$$

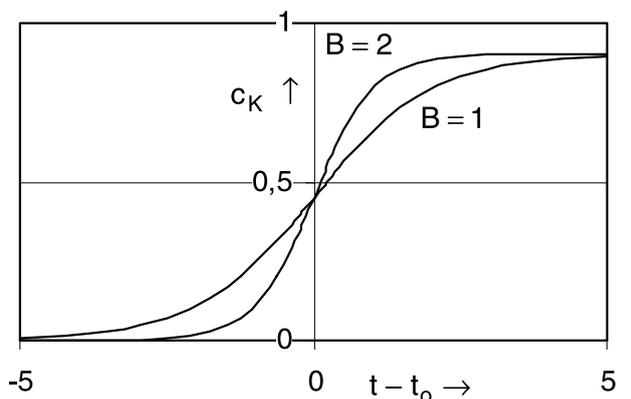


Abb. 4: Tangens hyperbolicus mit $B/|A| = 0,9$, $t_0 = 0$ und dem Parameter $B = 1$ und 2 .



Wie zu erkennen ist, gibt $B/|A|$ den gesamt durchfahren- den Konzentrationsbereich, beginnend bei 0, an.

$$\frac{B}{|A|} = c_{K\infty} \text{ mit } c_{K\infty}, \text{ der Konzentration,} \tag{17}$$

die sich für $t \rightarrow \infty$ einstellt

Aus Gl.(13) und (14) ergibt sich

$$\frac{B}{|A|} = \frac{U_q \cdot C \cdot n_M}{n \cdot F \cdot V} - \frac{r \cdot L \cdot n_M}{R_C \cdot a \cdot A_M} \tag{18}$$

mit

$$A = - \frac{a \cdot A_M}{r \cdot C \cdot L \cdot n_M} \tag{19}$$

und

$$B = \frac{U_q \cdot a \cdot A_M}{n \cdot F \cdot V \cdot r \cdot L} - \frac{1}{R_C \cdot C} \tag{20}$$

Für den Fall, dass $V_K \neq V_D$ ist, ergeben sich für die Gl. (18), (19) und (20) folgende Veränderungen:

$$\frac{B}{|A|} = \frac{U_q \cdot C \cdot n_M}{n \cdot F \cdot V_K} - \frac{r \cdot L \cdot n_M \cdot V_D}{R_C \cdot a \cdot A_M \cdot V_K} \tag{18a}$$

$$A = - \frac{a \cdot A_M \cdot V_K}{r \cdot C \cdot L \cdot n_M \cdot V_D} \tag{19a}$$

$$B = \frac{U_q \cdot a \cdot A_M}{n \cdot F \cdot V_D \cdot r \cdot L} - \frac{1}{R_C \cdot C} \tag{20a}$$

Der erste Term in Gl. (18a) gibt die erreichbare Konzen- tration für den idealen Fall $R_C = \infty$ an. In diesem Falle würde sich die gesamte Stoffmenge für $t \rightarrow \infty$ auf der Konzentratseite befinden, d. h. $c_{Diluat} = 0$

$$c_{Kmax} = \frac{U_q \cdot C \cdot n_M}{n \cdot F \cdot V_K} = \frac{N_{Ges}}{V_K} = \frac{c_K(t_1) \cdot V_K + c_D(t_1) \cdot V_D}{V_K} \tag{21}$$

mit t_1 , einem beliebigen Zeitpunkt.

Aus Gl. (21) lässt sich die Kapazität C berechnen.

$$C = \frac{N_{Ges} \cdot n \cdot F}{U_q \cdot n_M} \left[\frac{As}{V} \right] \tag{22}$$

Der zweite Term in Gl. (18a) ist demnach

$$c_{KVerlust} = c_{Kmax} - c_{K\infty} = \frac{V_D}{V_K} c_{D\infty} = \frac{r \cdot L \cdot n_M \cdot V_D}{R_C \cdot a \cdot A_M \cdot V_K} \tag{23}$$

mit $c_{D\infty}$, der Diluatendkonzentration für $t \rightarrow \infty$. Damit ist

$$\frac{B}{|A|} = c_{K\infty} - \frac{V_D}{V_K} \cdot c_{D\infty} = \frac{N_{Ges}}{V_K} - \frac{r \cdot L \cdot n_M \cdot V_D}{R_C \cdot a \cdot A_M \cdot V_K} \tag{24}$$

Geht man davon aus, dass der Diffusionskoeffizient D_M durch die Membran in Richtung Diluat sehr viel kleiner als die Stoffübergangskoeffizienten β an der Membran sind und dass $c_{Kmax} \gg c_{KVerlust}$ ist, lässt sich folgender Zusammenhang für R_C herstellen:

$$R_C = \frac{U_q}{I} = \frac{U_q}{\dot{N} \cdot n \cdot F} = \frac{U_q}{d_M \cdot A_M \cdot c_{Kmax} \cdot n \cdot F} \tag{25}$$

$$\text{mit } \dot{N} = \frac{D_M \cdot A_M}{s_M} \cdot (c_{K\infty} - c_{D\infty}) = d_M \cdot A_M \cdot c_{Kmax} \tag{26}$$

mit \dot{N} , dem Stoffstrom, der für t in eine Diluatkammer zurückströmt, s_M , der Dicke der Membran, d_M , dem spezifischen Diffusionskoeffizienten,

eingesetzt in Gl. (23) ergibt die Berechnungsgleichung für $c_{D\infty}$:

$$c_{D\infty} = \frac{r \cdot d_M \cdot c_{Kmax} \cdot n \cdot F \cdot L \cdot n_M}{U_q \cdot a} \tag{27}$$

Die Integrationskonstante t_0 lässt sich aus der Beziehung $t - t_0 = 0$ bei $0.5 \cdot c_{K\infty}$ bestimmen.

$$\text{Für } c_{KAnfang} < \frac{c_{K\infty}}{2} \text{ ist } t_0 > 0;$$

$$c_{KAnfang} = \frac{c_{K\infty}}{2} \text{ ist } t_0 = 0;$$

$$c_{KAnfang} > \frac{c_{K\infty}}{2} \text{ ist } t_0 < 0$$

Die Gleichungen (16), (20a), (24) und (27) enthalten die wichtigsten prozess- und apparatespezifischen Größen.

Experimentell bestimmt werden muss lediglich noch die Abhängigkeit des dimensionslosen Widerstandes r von der Strömungsgeschwindigkeit sowie der spez. Diffusionskoeffizient d_M .

Üblicherweise werden aus Gründen der Messgenauigkeit Messwerte in der Form $c_{Diluat} = f(t)$ aufgenommen. Die Umrechnung in c_K erfolgt mit Gl. (21) über

$$c_K = c_{Kmax} - \frac{V_D}{V_K} \cdot c_D \tag{28}$$

Der dimensionslose Widerstand r lässt sich über B be- stimmen (Gl. (15), (17), (20a))

$$B = - \frac{2}{(t - t_0)} \cdot \operatorname{arctanh} \left(1 - \frac{2 \cdot c_K}{c_{K\infty}} \right) = \frac{U_q \cdot \Lambda \cdot A_M}{F \cdot V_D \cdot r \cdot L} \tag{29}$$

(der zweite Term in Gl. (20a) kann vernachlässigt werden, wenn $c_{Kmax} \gg c_{KVerlust}$ ist), der spez. Diffusionskoeffi- zient d_M über c_D nach Gl. (27).

3 Messergebnisse

Die Größen B und r lassen sich mit Hilfe von Messdaten errechnen. Nach Gleichung (29) benötigt man dazu den zeitlichen Konzentrationsverlauf für das Konzentrat, $c_K = f(t)$, der sich experimentell ermitteln lässt.



Die nachfolgend dargestellten Messergebnisse wurden mit einer Apparatur, bestehend aus 20 Kammerpaaren, ausgestattet mit Membranen der Firma Stantech vom Typ AMX und CMX 16x16 cm, durchgeführt. Die Kammerbreite betrug 0,2 cm, die aktive Membranfläche 65 cm². Als Salz kam Na₂SO₄ zur Anwendung, die Ausgangskonzentration betrug für Diluat und Konzentrat 0,03 mol/l, was einer einprozentigen Lösung hydratisierten Salzes entspricht.

Die Volumenströme wurden zur Vermeidung von Leckageverlusten auf beiden Seiten gleich gehalten. Die gleiche Konzentration wurde zur Elektrodenspülung verwendet, der Volumenstrom betrug für Diluat, Konzentrat und Elektrodenspülung jeweils 200 l/h, die Quellspannung 40 V und die Vorlagevolumen für die drei Kreisläufe jeweils 5 l. Als mittlere Äquivalentleitfähigkeit für Na₂SO₄ wurde 0,1175 $\frac{S \cdot l}{mol \cdot cm}$ verwendet.

Die Ergebnisse der mit den Messergebnissen durchgeführten Berechnungen sind in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt.

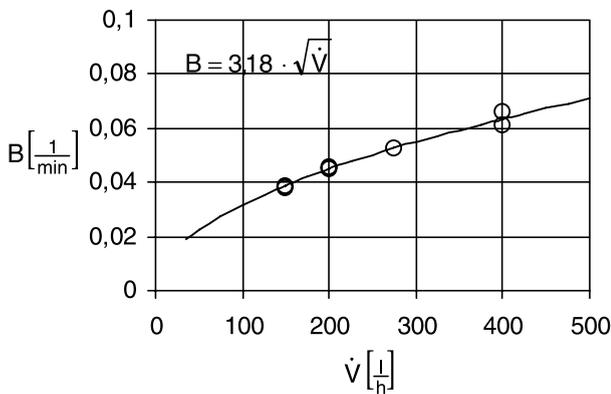


Abb. 5: B als Funktion des Diluat- und Konzentratvolumenstromes

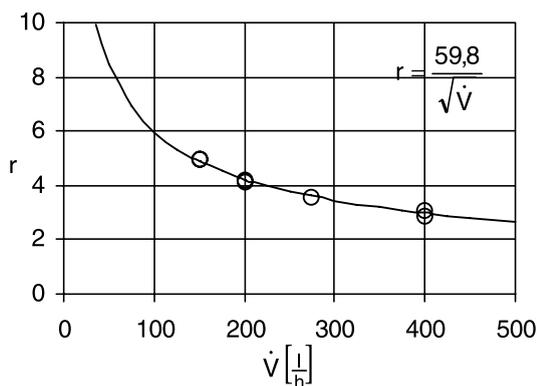


Abb. 6: Der dimensionslose Widerstand r als Funktion des Volumenstromes

Theoretisch, d. h. unabhängig von den durchgeführten Messungen muss der dimensionslose Widerstand r für kleine Volumenströme sehr groß sein, weil die Konvektion dann schwach und der Zähler in Gleichung (11) somit groß ist. Mit steigendem Volumenstrom fällt der Zähler in Gleichung (11) im Extremfall bis zu $r = 1$, d. h. der Widerstand entspricht dann dem mit Leitfähigkeit und Geometrie berechneten Wert. Der Leitfähigkeitswiderstand R_K wurde mit Hilfe von Wechselspannung bestimmt, um Polarisation zu vermeiden und den Übergangswiderstand zu minimieren, das Konzentrationsprofil zwischen beiden Elektroden ist dabei kolben-

förmig. Diesen Zustand erreicht man in der mit Gleichspannung betriebenen Elektrodialyse nur bei technisch nicht realisierbarer Turbulenz, da die hohen Volumenströme zu nicht handhabbaren Drücken führen würden.

Die aus Messergebnissen errechneten und in Abb. 5 und 6 dargestellten Größen zeigen den erwarteten Verlauf. B steigt und r fällt erwartungsgemäß mit steigenden Volumenströmen. Beide Größen verhalten sich gegenläufig gemäß Gleichung (29).

Mit diesem Modell können Messergebnisse modelliert werden. So z. B. zeigen Abb. 7 und 8 ein typisches Ergebnis für eine solche Modellierung. In Abb. 7 ist B, in Abb. 8 die gemessene und die mit diesem Modell errechnete Diluatkonzentration über der Zeit dargestellt. Wie man sieht, sank die Diluatkonzentration im Laufe des knapp vierstündigen Versuches von 0,015 mol/l auf unter 0,00005 mol/l. Die gemessenen Werte werden durch die errechnete Ausgleichskurve sehr gut wiedergegeben. Als Funktion für die Berechnung wurde dabei verwendet:

$$C_D = \frac{V_K}{V_D} \left[C_{K_{max}} + \frac{C_{K_{\infty}}}{2} \left\{ \tanh \left(-\frac{B \cdot (t - t_0)}{2} \right) - 1 \right\} \right] \quad (30)$$

mit $C_{K_{max}} = \frac{N_{ges}}{V_K}$; N_{ges} gesamte Stoffmenge im Diluat und Konzentrat

und $C_{K_{\infty}}$ = maximal erreichte Konzentrat-Konzentration.

Gleichung (30) erhält man aus Gleichung (28) mit C_K nach Gl. (16) und B nach Gl. (29).

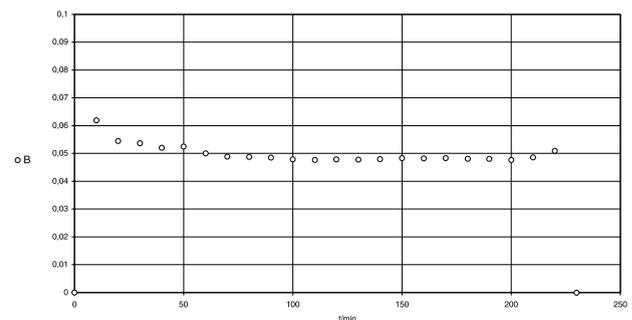


Abb. 7: Abhängigkeit des aus Messwerten ermittelten Faktors B von der Zeit

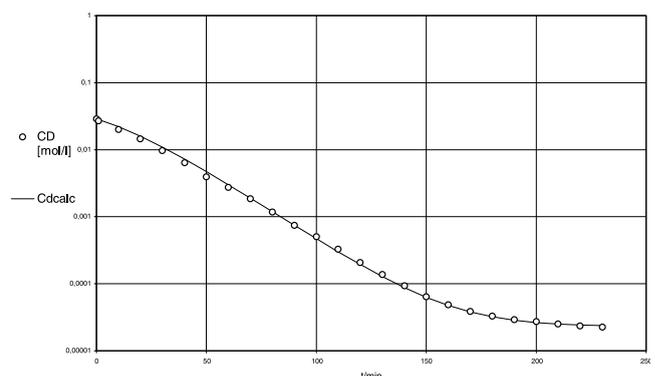


Abb. 8: Abhängigkeit der gemessenen und der nach Gl. (30) errechneten Konzentration C_D von der Zeit



4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein theoretisches Modell für die Elektrodialyse mit Ionenaustauschermembranen in Anlehnung an den elektrischen Kondensator entwickelt und anhand von experimentellen Messwerten, die mit einer vorhandenen Apparatur gewonnen wurden, überprüft. Es zeigte sich, dass die aus Messwerten bestimmten Parameter B und r des Modells bei Variation des Volumenstroms den erwarteten Trend zeigen und dass sich die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen, im dargestellten Beispiel die Diluatkonzentration, mit diesem Modell im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu exakt beschreiben lässt.

Das entwickelte Modell soll in Folgearbeiten auf seine Tauglichkeit auch für andere Anwendungen der Elektrodialyse mit Ionenaustauschermembranen untersucht und gegebenenfalls weiterentwickelt werden.

Für die Überlassung der Versuchsanlage sind wir Herrn Prof. Dr. rer. nat. Franz Wildenauer zu Dank verpflichtet.

Autoren

Prof. Dr.-Ing. Josef Schmadl

Dipl.-Ing. Jens-Uwe Gerking

Technische Fachhochschule Wildau

Technikum für Thermische Verfahrenstechnik

Telefon +49 3375 508-110

E-Mail: jschmadl@igw.tfh-wildau.de