



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
BERGAKADEMIE FREIBERG  
Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



INSTITUT FÜR MECHANISCHE  
VERFAHRENSTECHNIK UND  
AUFBEREITUNGSTECHNIK

# **Durchströmungswäsche von Filterkuchen aus Partikeln mit innerer Porosität**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt von M.Sc. Sabine Seupel

geboren am 28.07.1989 in Pirna

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker, TU Bergakademie Freiberg

Prof. Dr.-Ing. Bernhard Hoffner, Hochschule Mannheim

Tag der Verleihung: 15. Januar 2021



## Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg. Ein Großteil davon lief im Rahmen des AiF-Projektes „Strategien für die Durchströmungswäsche von Filterkuchen aus Partikeln mit innerer Porosität“ (IGF 18398BR).

Herrn Prof. Urs Peuker danke ich für die Möglichkeit zur Promotion und die Betreuung meiner Dissertation. Vor allem aus den ersten Promotionsgesprächen zu Beginn meiner Arbeit bin ich stets sehr motiviert und mit neuen Ideen an die weiteren Forschungsaufgaben gegangen. Auch bei vollem Terminkalender konnten Sie meinem Gesprächsbedarf meistens zeitnah nachgehen. Außerdem danke ich Ihnen herzlich für das Vertrauen in meine Arbeit und die Möglichkeit der Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen. Diese haben meinen Horizont in vielfältiger Weise erweitert und den wissenschaftlichen Austausch ermöglicht.

Herrn Prof. Bernhard Hoffner danke ich für die Übernahme des Korreferates meiner Arbeit und den intensiven wissenschaftlichen Austausch zum Thema Waschen. Auch Thomas Sprott und Andreas Brückner von der Hochschule Mannheim gilt mein Dank an dieser Stelle.

Das Forschen hätte mir ohne die vielen lieb gewonnenen Kolleginnen und Kollegen am Institut sicher nur halb so viel Freude gemacht. Vor allem meine ehemaligen Bürokolleg:innen – Anna Schumann, Markus Burisch, Sophie Kühne, Karl Krüger, Diana Neuber, Thanh Hai Pham, Jan Nicklas und Thomas Buchwald – haben immer dazu beigetragen, dass ich gern auf Arbeit gekommen bin. Die ständige Bereitschaft zur Diskussion unserer Arbeit haben meinen Tag genau so bereichert wie gemeinsame Pausen und Freizeitaktivitäten. Das gilt auch für alle anderen Kolleginnen und Kollegen am Institut, vor allem für die Filtristen.

Ganz herzlich danke ich unseren Technikern Thomas Hantusch, Steffen Scholz und Ralf Schünemann für die Unterstützung. Es hat mir Freude gemacht, mit euch zusammen am Bau der neuen „Waschanlage“ zu arbeiten. Möge sie viele bahnbrechende Ergebnisse bringen.

Im Labor haben mir maßgeblich Annett Kästner, Yvonne Volkmar und Silke Thümmeler den Rücken gestärkt. Danke für die zahlreichen Analysen und danke, dass wir uns gemeinsam mit – nennen wir es anspruchsvollen – Messgeräten und den dazugehörigen Ansprechpartnern herumgeschlagen haben.

Außerdem danke ich Paul Knüpfer und Christian Weber für die ständige Bereitschaft zur

Diskussion über Doppelschichten und dergleichen. Ihr habt für mich Licht in das weite Feld der Grenzflächeneffekte gebracht. Und darüber hinaus.

Daniel Stähr, Lisa Hille, Malena Staudacher und Lisa Marie Simmroth danke ich für Ihre Arbeit im Rahmen ihrer HiWi-Tätigkeiten und studentischen Arbeiten. Ihr habt meine Arbeit durch euren Fleiß ein gutes Stück vorangebracht.

Michael Kuhn danke ich für die wertvollen Tipps und erhellenden Diskussionen rund um Chromatographieprozesse, Filtration und Kaffeezubereitung.

Ein weiterer Dank geht an Andreas Seupel für die Berechnungen zur Diffusion aus einer Pore, den kritischen Blick von außen auf meine Arbeit, das Korrekturlesen und das allgemeine Rückenfreihalten in der heißen Phase der Fertigstellung.

Kristina Wopat danke ich für die Aufnahme in das Erfolgsteam „*Junge Frauen an die Spitze*“. Die Coachings und Gespräche haben bei mir Impulse gesetzt, die weit über das Fachliche hinausgehen und die Diskussionen in der Gruppe ließen mich über den Tellerrand des eigenen Fachgebietes hinausschauen.

*Wit beyond measure is man's greatest treasure.*

– J. K. Rowling

## Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten

- Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik, TU Bergakademie Freiberg: Betreuung der Dissertation
- Andreas Seupel, Institut für Mechanik und Fluidodynamik, TU Bergakademie Freiberg: Berechnungen zur Diffusion aus einer Einzelpore (Kapitel 8.3) und Korrekturlesen
- Claudia Funke, Institut für Experimentelle Physik, TU Bergakademie Freiberg: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Kapitel 5.4.2)
- Sandra Waida und Franziska Krause, Institut für Baustofftechnik, TU Bergakademie Freiberg: Stickstoffphysisorption von Kieselgel 60 (Kapitel 5.3)
- Yvonne Volkmar, Annett Kästner und Silke Thümmeler, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik, TU Bergakademie Freiberg: Messen von Proben mittels ICP-OES, Quecksilberporosimetrie, Laserbeugung, Heliumpyknometrie und Stickstoffphysisorption (Kapitel 5, 6 und 7)
- Martin Rudolph, Helmholtzinstitut für Ressourcentechnologie Freiberg: Messen des Diffusionskoeffizienten von Chlorophyllin und Auswerten der Daten (Kapitel 7.7)
- Daniel Stähr, Lisa Hille, Theresa Malena Leonie Staudacher und Lisa Marie Simmroth: Durchführen von Experimenten und Erfassen von Messdaten im Rahmen ihrer Tätigkeit als studentische Hilfskräfte

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2. Poröse Materialien</b>	<b>9</b>
2.1. Definitionen . . . . .	9
2.2. Materialien und ihre Anwendung . . . . .	10
2.3. Fällungskieselsäuren und Kieselgele . . . . .	13
<b>3. Transportprozesse in porösen Medien</b>	<b>17</b>
3.1. Durchströmung . . . . .	17
3.2. Dispersion und Diffusion . . . . .	19
<b>4. Filterkuchenbildung und -wäsche</b>	<b>23</b>
4.1. Kuchenbildende Filtration . . . . .	23
4.2. Partikel in wässrigen Lösungen: Grenzflächeneffekte . . . . .	27
4.3. Filterkuchenwäsche in der Praxis . . . . .	28
4.4. Charakterisierung der Filterkuchenwäsche . . . . .	34
4.5. Etablierte Modelle . . . . .	38
4.6. Motivation für eine Modellerweiterung . . . . .	45
<b>5. Charakterisierung der verwendeten Feststoffe</b>	<b>47</b>
5.1. Laserbeugung . . . . .	47
5.2. Quecksilberporosimetrie . . . . .	48
5.3. Stickstoffphysisorption . . . . .	55
5.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	56
5.5. Zusammenfassung . . . . .	59
<b>6. Eigenschaften der Modellverunreinigung</b>	<b>61</b>
6.1. Analytik der Salzlösung . . . . .	61
6.2. Sorption und Ionenaustausch . . . . .	62
6.3. Desorption . . . . .	69
<b>7. Kuchenbildende Filtration und Durchströmungswäsche</b>	<b>75</b>
7.1. Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	75
7.2. Ergebnisse der Filtrationsversuche . . . . .	79
7.3. Berechnung des Wascherfolges . . . . .	81
7.4. Ergebnisse – Waschkurven . . . . .	85

7.5. Ergebnisse – Desorption während der Durchströmungswäsche . . . . .	92
7.6. Ergebnisse – Elektroosmotischer Gegendruck . . . . .	94
7.7. Ergebnisse – Negative Adsorption von Chlorophyllin . . . . .	96
<b>8. Modellbildung</b>	<b>101</b>
8.1. Durchströmung der Einzelpartikel – Perfusion . . . . .	101
8.2. Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten . . . . .	106
8.3. Diffusion aus einer Pore . . . . .	113
8.4. Vergleich von Diffusion und Perfusion . . . . .	119
8.5. Abschätzen des Stoffübergangs . . . . .	121
8.6. Zusammenfassung zur Modellbildung . . . . .	123
<b>9. Zusammenfassung der Arbeit</b>	<b>125</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>132</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>151</b>
A.1. Zerkleinerung der Kieselgele in der Porzellanmühle . . . . .	151
A.2. Charakterisierung der Salzlösung . . . . .	151
A.3. Überprüfen der Benetzung . . . . .	152
A.4. Porositäten und Porenvolumina der verpressten Filterkuchen . . . . .	154
A.5. Gemessene Filtratkonzentrationen . . . . .	154
A.6. Sorbierte Beladung auf den Filterkuchen . . . . .	155
A.7. Fehlerrechnung Waschversuche . . . . .	155
A.8. Fehlerrechnung für Sorptionsversuche . . . . .	158
A.9. Einzelkurven Waschergebnisse . . . . .	159
A.10. Waschergebnisse für Chlorophyllin – Absolutkonzentrationen . . . . .	161
A.11. Laminare Durchströmung der Filterkuchen beim Waschen . . . . .	161
A.12. Diffusionskoeffizienten . . . . .	162
A.13. Vergleich mit den Daten aus NOERPEL et al. . . . .	163

# 1. Einleitung

Liegen Feststoffpartikel als Folge eines verfahrenstechnischen Prozesses in einer Flüssigkeit suspendiert vor, müssen sie meist wieder von dieser getrennt werden. Bei einem nicht zu geringen Feststoffgehalt bietet sich beispielsweise die Filtration an. Durch das Abtrennen der Flüssigkeit bilden die Partikel einen Filterkuchen, an welchem noch restliche Mutterlauge in Form von Porenflüssigkeit haftet. Eine anschließende Filterkuchenwäsche kann daher je nach Anwendungsfall notwendig sein. Dazu ergeben sich zwei Szenarien:

- die Mutterlauge enthält einen gelösten Wertstoff und muss daher möglichst vollständig zurückgewonnen werden, oder
- der Feststoff selbst stellt das Wertprodukt dar und eine hohe Reinheit ist für die weitere Verarbeitung notwendig.

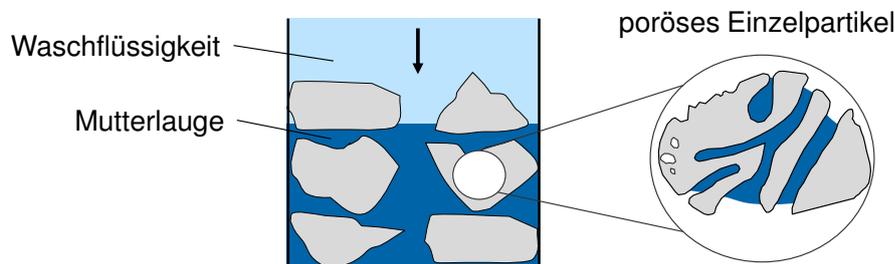


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Durchströmungswäsche eines Filterkuchens. Der Filterkuchen besteht aus innenporösen Partikeln, aus denen die Mutterlauge entfernt werden muss.

Im ersten Fall kann als Beispiel die Herstellung von Aluminium aus Bauxit angesehen werden, bei der die Filtration und die anschließende Wäsche entscheidende Prozessschritte darstellen. Die Tatsache, dass allein im Jahr 2017 weltweit 60 Mio. t Aluminium hergestellt wurden, zeigt die Bedeutung der Fest-Flüssigtrennung. Des Weiteren sind dadurch etwa 90 Mio. t Bauxitrückstände angefallen, welche entwässert, aufbereitet und deponiert werden müssen. Auch die Herstellung von Kristallisaten, wie sie beispielsweise in der Pharmabranche üblich ist, verlangt die anschließende Trennung des Produktes von dessen Mutterlauge. Diese kann dann im Kreislauf erneut dem Kristallisator zugeführt werden. Der zweite Anwendungsfall der Filterkuchenwäsche (Ziel: hohe Partikelreinheit) tritt beispielsweise bei der Herstellung von Suspensionspolymeren oder

Kieselgelen und Kieselsäuren auf. Für letztgenannte Produkte betrug die Produktion in der EU im Jahr 2000 insgesamt 400 000 t [6].

In jedem Fall bedingen beide Ausgangssituationen eine nachfolgende Filterkuchenwäsche, welche möglichst wirksam und dabei noch kostenoptimiert durchgeführt werden muss. Das Waschen ist beispielsweise mittels Resuspendierungswäsche oder Durchströmungswäsche möglich, auf welche sich diese Arbeit konzentriert. Bisher wurde das Waschverhalten von kompakten Partikelsystemen untersucht und in der Literatur sind dazu zahlreiche Einflussparameter beschrieben. Außerdem wurden anhand verschiedener Modelle die Vorgänge bei der Durchströmungswäsche beschrieben. Die Motivation dieser Arbeit ist es, diese Kenntnisse zu erweitern. Dabei werden Filterkuchen betrachtet, deren Einzelpartikel innenporös sind. Somit muss bei der Durchströmungswäsche nicht nur Mutterlauge aus dem Porenraum zwischen den Partikeln entfernt werden, sondern auch aus den Innenporen des Feststoffs (Abbildung 1.1). Von erfahrenen Anwender:innen in der industriellen Praxis und in einigen Literaturstellen [113, 18, 19, 76] wird davon ausgegangen, dass die Reinigung solcher Materialien eine Herausforderung darstellt, da die Mutterlauge aus den Innenporen nur über Diffusionsprozesse zu entfernen ist. Das stellt den Anwender vor das Problem langer Prozesszeiten, welche nur geringe Wascherfolge mit sich bringen. Damit gehen vergleichsweise hohe Produktionskosten einher. Daher wird das Waschverhalten poröser Feststoffe detailliert untersucht. Aus den Ergebnissen werden Modellvorstellungen abgeleitet, die das Prozessverständnis unterstützen und Erklärungsansätze für die beobachteten Effekte bieten. Im ersten Teil dieser Arbeit wird sich zunächst innenporösen Feststoffen gewidmet. Dazu zählen wichtige Definitionen der Eigenschaften, welche diese Materialklasse so besonders macht. Anhand von Beispielen wird die Anwendung poröser Stoffe erläutert und so deren Wert für das tägliche Leben herausgestellt. Außerdem kann anhand der Herstellung von Fällungskieselgelen die Verknüpfung zwischen porösen Materialien und der mechanischen Fest-Flüssigtrennung gezeigt werden. An dieser Stelle folgt der Übergang zur kuchenbildenden Filtration und der Filterkuchenwäsche, wobei Theorie und Stand der Technik zu Filtration sowie bekannte Modelle zur Filterkuchenwäsche erläutert werden. Danach widmet sich die Arbeit der Beschreibung des experimentellen Teils. Die verwendeten porösen Feststoffe werden umfassend hinsichtlich Partikel- und Porengröße, Dichte und spezifischer Oberfläche charakterisiert. Dem folgen Durchführung und Ergebnisse aus der kuchenbildenden Filtration und der Filterkuchenwäsche. Anhand der Ergebnisse wird rechnerisch überprüft, welche Effekte bei der Durchströmungswäsche überwiegen. Dabei wird auf die Durchströmung der Einzelpartikel selbst, die Diffusion aus den Innenporen und die Dispersion im Filterkuchen eingegangen. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und gibt einen Ausblick für weitere Anknüpfungspunkte zur aktuellen Forschung.

## 2. Poröse Materialien

Poröse Feststoffe werden in vielen Bereichen angewandt. In diesem Kapitel werden zunächst wesentliche Definitionen erläutert und verschiedene Materialien sowie deren Anwendung vorgestellt. Anhand von Kieselsäuren wird die Herstellung eines Vertreters dieser Stoffklasse erläutert und die Bedeutung von Filtration und Durchströmungswäsche aufgezeigt.

### 2.1. Definitionen

Als *Pore* wird eine Öffnung im Partikel definiert, deren Tiefe größer ist als ihr Durchmesser. Poröse Feststoffe werden nach IUPAC [90] gemäß ihres Porendurchmessers  $d_p$  wie folgt eingeteilt:

- Mikroporen:  $d_p < 2$  nm,
- Mesoporen:  $2$  nm  $< d_p < 50$  nm,
- Makroporen:  $d_p > 50$  nm.

Wesentlich ist des Weiteren, um welche Art von Pore es sich dabei handelt. Abbildung 2.1 illustriert am Querschnitt eines Beispielpartikels die verschiedenen Arten. Dabei werden geschlossene Poren (*a*) von offenen (*b*, *c*, *d*, *e*, *f*) unterschieden. Poren, die lediglich zu einer Seite geöffnet sind, werden als blinde Poren bezeichnet (*b*, *f*). Beidseitig zugänglich sind hingegen Durchgangsporen (*e*).

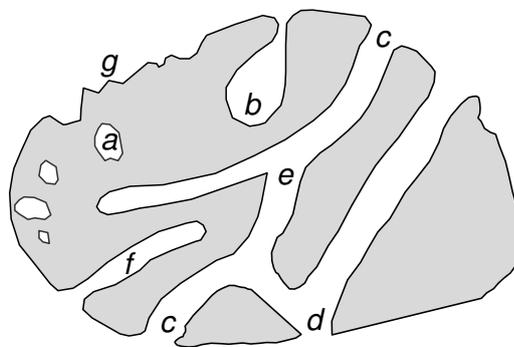


Abbildung 2.1.: Beispiel für poröse Strukturen in einem Partikel gezeigt an einem Querschnitt (nach ROUQUEROL [90]).

Des Weiteren kann die Einteilung anhand der Porenform vorgenommen werden. Es werden zylindrische Poren von schlitz- oder trichterförmigen (*d*) unterschieden. Eine besondere Form stellen flaschenhalsförmige Poren (*b*) dar, deren Durchmesser sich hinter der Öffnung aufweitet. Ein Abgrenzung von Innenporen zu rauen Oberflächen (*g*) wird wiederum mit dem Kriterium getroffen, dass echte Poren tiefer sind als breit.

Aufgrund der Poren muss für poröse Materialien nicht nur die Feststoffdichte bestimmt werden, sondern auch die Partikeldichte  $\rho_p$ . Diese lässt sich für jedes Material aus dem spezifischen Porenvolumen  $V_{\text{Spez}}$  bestimmen. Mit einer hohen Partikelporosität  $\varepsilon_p$  geht auch eine im Vergleich zu kompakten Materialien große spezifische Oberfläche  $S_m$  einher. Diese ist für viele Anwendungen entscheidend, nachfolgend werden einige Beispiele beschrieben. Auf die Methoden zur Charakterisierung poröser Feststoffe wird in Kapitel 5 eingegangen.

## 2.2. Materialien und ihre Anwendung

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche werden poröse Materialien in vielen Zweigen der Industrie und Forschung eingesetzt. Sie dienen unter anderem als Katalysatorträger, Trockenmittel, Chromatographiematerialien, Ionenaustauscher, Adsorbentien, Membranen oder Molsiebe. Je nach Anwendung eignen sich verschiedene Vertreter dieser Stoffklasse. Viele Grundchemikalien werden mittels heterogener Katalyse hergestellt, als Katalysatorträger werden anorganische Materialien eingesetzt. Bei der Produktion von Spezialchemikalien oder Pharmaka wird die Stofftrennung oftmals über präparative Chromatographie durchgeführt, wobei Harze und Kieselgele als stationäre Phasen dienen. Die Aufbereitung von industriellen Abwässern ist ebenfalls undenkbar ohne den Einsatz von Aktivkohlen als Adsorbentien und Ionenaustauschern auf Zeolith- oder Polymerbasis. Für die Trennung und Reinigung von Gasen sind vor allem Molekularsiebe relevant. Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Einblick in die Vielfalt der Stoffklasse poröser Materialien und erläutert für ausgewählte Stoffe den Aufbau und die Anwendungsmöglichkeiten.

### 2.2.1. Aktivkohle

Aktivkohle zählt zu den am längsten genutzten porösen Stoffen. Ihre Wirkung als Adsorbens war lange bekannt, bevor deren Ursache erforscht werden konnte. Die älteste beschriebene Anwendung von Holz- oder Knochenkohle wurde in der Medizin dokumentiert. So beschrieben etwa 1550 v. Chr. die Alten Ägypter den Effekt des Entfernens von Gerüchen oder das Austrocknen von Wunden [88]. Auch den Phöniziern und Hindu war die Nutzung von Holzkohle zur Trinkwasserkonservierung bekannt. Um 1800 begann man mit der großindustriellen Klärung von Zuckersirup mit Hilfe von Aktivkohle. Die Entdeckung der Gasadsorption an Aktivkohle geht auf SCHEELE im Jahre 1773 zurück und bildet den Grundstein für die Nutzung in Gasmasken (Erster Weltkrieg) und bei

der industriellen Abgasreinigung. Seit 1901 können Aktivkohlen industriell hergestellt werden und es werden Techniken zur Regenerierung benutzter Aktivkohlen etabliert. Die Herstellung erfolgt durch Verkoken verschiedener Rohstoffe wie Kokosnussschalen, Olivenkernen, Torf, Steinkohle und Kunststoffen unter Luftabschluss. Dadurch bildet sich bereits das poröse Grundgerüst, durch chemische oder thermische Aktivierung wird die Oberfläche weiter vergrößert. Dadurch verfügen Aktivkohlen über breit verteilte, ungeordnete Poren, die sie sich von Mikro- über Meso- bis hin zu Makroporen erstrecken. Dabei machen die Mikroporen mit 90-95 % den größten Anteil der spezifischen Oberfläche aus [101], die zwischen 300 und 1500 m<sup>2</sup>/g liegt. Durch Aktivierung oder Imprägnierung können die Oberflächeneigenschaften gezielt verändert werden. Dies führt zu hydrophilen oder hydrophoben Aktivkohlen, wobei eine Vielfalt funktioneller Gruppen entstehen kann [101]. Damit sind Aktivkohlen vielseitig in der industriellen Abgasreinigung, bei Klärprozessen, der Stofftrennung und Wasseraufbereitung anwendbar.

### 2.2.2. Zeolithe

Der Begriff *Zeolith* bedeutet etwa „siedender Stein“ und wurde 1756 vom schwedischen Baron Axel F. Cronstedt geprägt. Er beobachtete, dass diese Mineralien beim Erhitzen anfangen zu schäumen, als kochten sie, was auf eingelagertes Wasser hinweist. Heute werden 48 natürlich vorkommende Typen unterschieden. Seit den 1950er Jahren können außerdem über 150 verschiedene Zeolithe gezielt synthetisiert werden [88].

Zeolithe sind Alumosilikate mit der Summenformel  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ , wobei M ein austauschbares Alkali- oder Erdalkaliion beschreibt und  $n$  die Kationenwertigkeit angibt [108]. Es werden verschiedene Gittertypen unterschieden, die häufigsten sind Zeolith A (Abbildung 2.2), Zeolith Y (Faujasith) und ZSM-5. Das Grundgerüst bilden

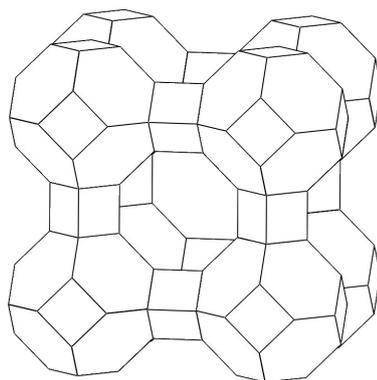


Abbildung 2.2.: Kristallgitterstruktur von Zeolith A

$SiO_4$  und  $AlO_4$  Tetraeder, welche sich räumlich zu einem geordneten Kristallgitter verknüpfen. Der dabei entstehende negative Ladungsüberschuss wird kompensiert, indem Kationen eingelagert werden, meistens  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  oder  $Mg^{2+}$  [101]. Diese befinden sich in hydratisierter Form im Gitter, weshalb sie frei beweglich und leicht austauschbar

sind. Das Gerüst bestimmt dabei die Größe der Lücke, in welche auch neutrale Moleküle eingelagert werden können. Voraussetzung dafür ist, dass das Molekül in den Hohlraum hineinpasst. Je nach Typ beträgt dessen Weite zwischen 0,3 und 1,1 nm [108]. Daher eignen sich Zeolithe als Ionenaustauscher und werden beispielsweise Waschmitteln zugesetzt. Sie tauschen ihr vorhandenes Kation (meist  $\text{Na}^+$ ) gegen die im Wasser befindlichen Härtebildner  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  und verhindern somit die Entstehung von Kalkseifen. Die definierte Größe des Gitterhohlraumes ermöglicht außerdem die Anwendung von Zeolithen als Molsiebe und Adsorbentien. Ist der Moleküldurchmesser einer Substanz größer als der Hohlraum, kann diese den Zeolithen passieren. Kleinere Moleküle verbleiben nach dem Eintreten aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen im Hohlraum. Damit wird beispielsweise Wasserstoff aus Steam-Reforming-Prozessen zu 99,99 % gereinigt. Weitere Anwendungen sind die Trocknung von Ethanol auf über 99,5 Vol%, die Trocknung von Luft für medizinische Zwecke oder die Erdgasaufbereitung [108]. Die wirtschaftlich größte Bedeutung kommt dem Einsatz von Zeolithen als Katalysatoren bei, zum Beispiel beim katalytischen Cracken von Erdölkomponenten [21]. Grund für diese Anwendung ist der saure Charakter der Zeolithe. Des Weiteren können sie als Membranen und für verschiedenste Stofftrennungen eingesetzt werden [48] und dienen der Trinkwasseraufbereitung [47].

### 2.2.3. Gläser

Gläser werden als Membranen für Umkehrosmose, Mikrofilter, Molsiebe und Trägermaterialien genutzt [70]. Sie haben den Vorteil, dass sie chemisch inert sind und eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Außerdem lässt sich die Oberfläche leicht modifizieren, z. B. durch Aufbringen von organischen Verbindungen. Der Herstellprozess geht auf HOOD und NORDBERG [1] zurück: Das Borosilikatglas wird geschmolzen, in Form gebracht und dann thermisch behandelt. Dadurch bilden sich zwei Phasen - eine alkalireiche Boratphase, die durch Mineralsäuren oder Alkohole entfernt wird, und eine  $\text{SiO}_2$ -Phase, welche das Gerüst bildet. Das poröse Glas hat eine schwammartige Struktur, kommerziell erhältlich ist beispielsweise das Produkt *CoralPor* von *Schott* [98]. Über die Parameter bei der Herstellung lassen sich Porengrößen zwischen 2-1000 nm erzeugen, was in spezifischen Porenvolumina von 0,1-2  $\text{cm}^3/\text{g}$  resultiert. In einem speziellen Wirbelschichtprozess können sogar Kugeln mit Durchmessern von 40-400  $\mu\text{m}$  hergestellt werden [75]. Über Ionenaustauschprozesse lassen sich darüber hinaus sogenannte Core-Shell-Kugeln erzeugen, welche eine poröse Hülle und einen unporösen Kern aufweisen.

### 2.2.4. Metallorganische Gerüstverbindungen

Diese relativ junge Stoffklasse, auch kurz MOF von *metal-organic framework*, bezeichnet Verbindungen, bei denen Metallionen (Konnektoren) und organische Moleküle (Linker)

so kombiniert werden, dass daraus maßgeschneiderte Materialien mit definierter Porengröße entstehen. Dabei kann nicht nur die Zusammensetzung an sich variiert werden, sondern auch die Geometrie [44]. Durch ihre käfigartige Struktur sind MOFs vor allem interessant für die Speicherung von Gasen (Wasserstoff,  $\text{CO}_2$ ) oder Dämpfen (Ammoniak, Wasser) und als Katalysatorträger [60]. Die Möglichkeit der selektiven Absorption einer Komponente aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Gerüststruktur ist dabei eine Besonderheit, so dass beispielsweise auch neue Gassensoren entwickelt werden können [119, 56]. Die Herstellung erfolgt mittels Solvothermalsynthesen, wobei der Scale-Up eine Herausforderung darstellt. Daher gelten MOFs als vergleichsweise teure Materialien. Die spezifischen Porenvolumina reichen bei einigen MOFs bis zu  $2 \text{ cm}^3/\text{g}$  und es wird von spezifischen Oberflächen bis zu  $5000 \text{ m}^2/\text{g}$  berichtet.

### 2.3. Fällungskieselsäuren und Kieselgele

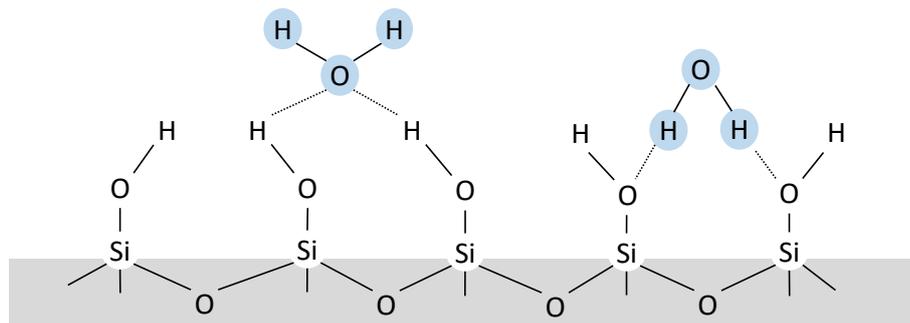


Abbildung 2.3.: Skizze der Kieselgeloberfläche mit Silanolgruppen und adsorbierten Wassermolekülen (nach FLÖRKE [41])

Fällungskieselsäuren und Kieselgele gehören zur Stoffklasse der amorphen synthetisch hergestellten Kieselsäuren und sind wichtige Vertreter der Stoffklasse poröser Materialien. Die Feststoffoberfläche ist mit Silanolgruppen ( $\text{Si-OH}$ ) besetzt, welche ihr einen hydrophilen und hygroskopischen Charakter verleihen. Wasser kann daher leicht adsorbiert werden, weshalb Kieselgele als Trockenmittel eingesetzt werden. Die Reindichte von Kieselgel beträgt etwa  $2,1$  bis  $2,2 \text{ g/cm}^3$  und es können Porengrößen im Bereich von Mikro-, Meso- und Makroporen erzeugt werden. Damit gehen auch die Werte für die spezifischen Oberflächen einher, welche je nach Produkt und Porengrößenverteilung zwischen  $20$  und  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen. Das spezifische Porenvolumen kann bis zu  $1,8 \text{ cm}^3/\text{g}$  betragen. Nahezu alle dieser Eigenschaften lassen sich über die Herstellung modifizieren, ausschlaggebend sind beispielsweise der pH-Wert der Suspensionen, die Zeit der Gelbildung, die Trocknung des Produktes und der Waschprozess.

### 2.3.1. Anwendung

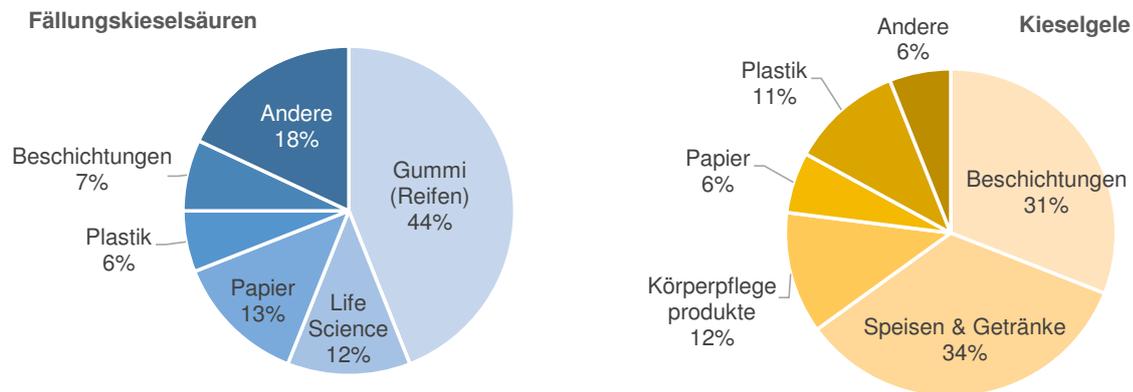
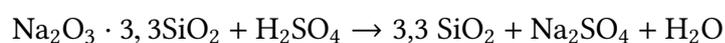


Abbildung 2.4.: Bedarf und Einsatz von Fällungskieselsäuren und Kieselgelen in der westeuropäischen Industrie nach Angaben des Umweltbundesamtes [6]

Laut Umweltbundesamt wurden im Jahr 1999 weltweit ca. 1,1 Mio. t Fällungskieselsäuren produziert. Das Herstellvolumen von Kieselgelen wurde für das Jahr 2000 europaweit auf 34 600 t geschätzt, wobei der Weltmarktanteil der europäischen Produzenten ca. 30 % beträgt [6]. Zahlen von 2007 geben für Kieselgel einen Verbrauch von 150 000 t pro Jahr an [41]. Verwendet werden Kieselgele zu über 30 % in der Getränke- und Nahrungsmittelindustrie. So werden sie beispielsweise als Stabilisierungsmittel bei der Bierherstellung eingesetzt, da sie selektiv hochmolekulare Eiweiße adsorbieren. Dadurch wird das Bier geklärt und gleichzeitig dessen Haltbarkeit erhöht. Weitere 30 % der Kieselgelproduktion werden für Beschichtungen eingesetzt, mehr als 10 % für Körperpflegeprodukte wie Zahnpasta. In Papieren sorgt Kieselgel dafür, dass sich diese besser bedrucken lassen und erhöht zudem die Deckkraft [6]. Dadurch können Papiere mit geringerem Flächengewicht produziert werden, was den Rohstoffeinsatz verringert. In Gummis und Kunststoffen erhöht Kieselgel die Steifigkeit. Des Weiteren wird es in der Pharmaindustrie, als Katalysatorträger oder Fließhilfsmittel eingesetzt. Fällungskieselsäuren werden zu über 40 % als Beimischungen in Gummis verwendet, vor allem zur Festigkeitserhöhung von Reifen, aber auch für Schuhsohlen, Förderbänder und Dichtungen. In Farben und Lacken dienen sie als Pigmente oder Mattierungsmittel.

### 2.3.2. Herstellung

Kieselgel und Kieselsäuren durchlaufen während ihrer Herstellung die gleichen Schritte. Zu einer alkalischen Natronwasserglaslösung wird Schwefelsäure (oder Salzsäure) gegeben und es entstehen neben dem Kieselgel (Kieselsäure) Natriumsulfat und Wasser.



Dabei kommt es während der Reaktion zunächst zur Bildung von Monokieselsäuren

$\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Diese sind instabil und kondensieren rasch zu Oligo- und Polykieselsäuren, welche die Struktur von Ringen, Ketten oder Bändern haben können. Schließlich bilden sich aus etwa 100 Monomeren kugelförmige Polykieselsäuren. Diese bestehen aus einem  $\text{SiO}_2$ -Gerüst mit Si–OH-Gruppen auf der Oberfläche. Diese Lösung wird als Kiesel sol oder Hydrosol bezeichnet und ist ebenfalls instabil. Daher kommt es zwischen den Polykieselsäurekugeln zur weiteren Kondensation und Quervernetzung. Durch Alterung aggregieren die Partikel und aus den Fällungskieselsäuren entsteht das Kieselgel. Durch die ungerichtete Kondensation besitzen Fällungskieselsäuren und Kieselgele eine amorphe Struktur [53]. Abbildung 2.5 skizziert die Gelbildung. Nach der Fällung und ggf.

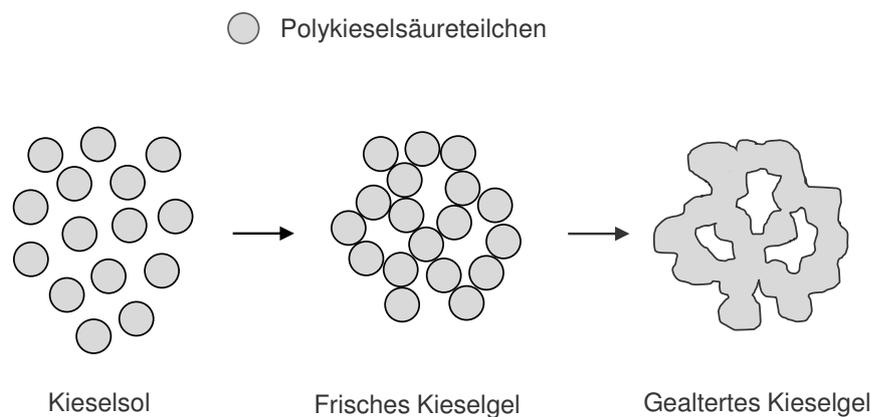


Abbildung 2.5.: Schema zur Bildung von Kieselgel aus Kiesel sol nach HOLLEMANN und WIBERG [53]

Alterung folgt die Trennung des festen Produktes aus der Lösung mittels Filtration. Das als Nebenprodukt entstandene Natriumsulfat muss durch einen Waschschrift entfernt werden. Das gewaschene Kieselgel (Kieselsäure) kann dann noch einen Wassergehalt von bis zu 80 % aufweisen, weshalb sich die Trocknung anschließt. Je nach Anforderung an die Eigenschaftsfunktion folgen zusätzlich Mahlung und Granulierung des Feststoffs. Das Fließbild des Herstellungsprozesses in Abbildung 2.6 zeigt die mechanische Fest-Flüssigtrennung als zentralen Arbeitsschrift. Diese kann auf kontinuierlich arbeitenden Apparaten wie Band- oder Trommelfiltern durchgeführt werden, oder absatzweise mit Hilfe von Filterpressen. Letztere bieten den Vorteil, dass für den anschließenden Waschschrift genügend Zeit zur Verfügung steht. Diese ist notwendig, da die Salzentfernung als diffusionsbestimmter Verdünnungsprozess angesehen wird. Grund dafür ist die geringe Ionenaustauschkapazität des Materials bei moderaten pH-Werten [41]. Vor allem in der Anwendung für die Lebens- und Futtermittelbranche sowie in Kosmetika und in der Pharmazie ist eine hohe Produktreinheit wichtig [6], weshalb eine gute Filterkuchenwäsche entscheidend bei diesem Prozess ist. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Fest-Flüssigtrennung ist die Entfeuchtung des gewaschenen Filterkuchens, beispielsweise durch die Verwendung von Membranfilterpressen. Dadurch kann der hohe Wassergehalt bereits reduziert werden, was bei der anschließenden Trocknung von Vorteil ist.

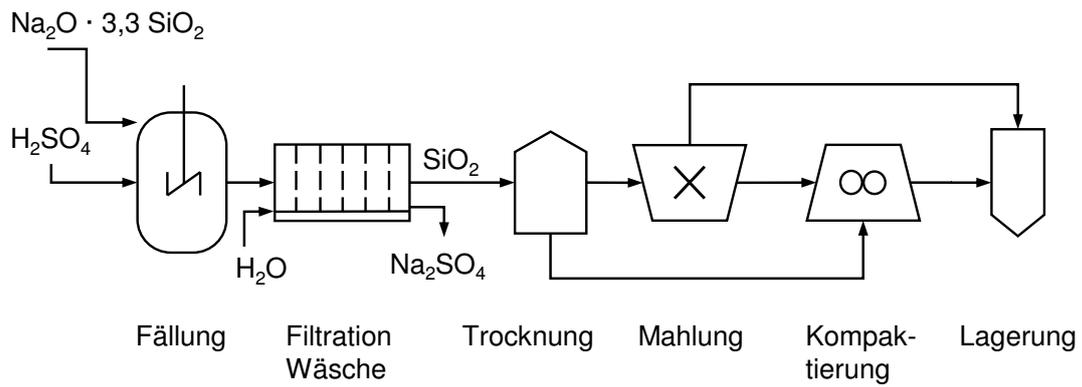


Abbildung 2.6.: Fließbild zur Herstellung von Kieselgelen und Fällungskieselsäuren nach FLÖRKE [41]

Damit lässt sich der Prozess energieeffizienter gestalten und Emissionen sowie Trocknungskosten werden deutlich gesenkt.

### 3. Transportprozesse in porösen Medien

Die Durchströmung von Haufwerken ist ein Mikroprozess der Mechanischen Verfahrenstechnik. Die Ergebnisse der Untersuchungen von DARCY [33, 42] und HAGENPOISEUILLE [96] gelten dabei als Grundlage, KOZENY [59] und CARMAN [28] erweiterten diese Modelle. Damit ist es möglich, aus dem Durchströmungsverhalten der Filterkuchen unter anderem auf die Permeabilität zu schließen und die Strömungsgeschwindigkeit in den Poren zu berechnen. Das ist entscheidend, um die Zeitskalen verschiedener Transportprozesse abzuschätzen. Wird bei der Durchströmung eines Haufwerkes die Porenflüssigkeit gegen eine Flüssigkeit mit anderer chemischer Zusammensetzung ausgetauscht, kommt es zu Stofftransportprozessen durch mechanische Dispersion und Diffusion. Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die Stofftransportprozesse gegeben, zur Anwendung kommen die Betrachtungen im Ergebnisteil der Arbeit (Abschnitt 7.6) sowie bei der Modellbildung (Kapitel 8).

#### 3.1. Durchströmung

Bei der Untersuchung der Durchströmung von Schüttungen gilt die von HENRY DARCY [33, 42] aufgestellte Gleichung als Grundlage. Er untersuchte den Fluidstrom durch zylindrische Behälter, die mit verschiedenen Sanden gefüllt waren. Dabei ist der Volumenstrom  $\dot{V}$  einer Flüssigkeit, die durch eine Sandschicht mit der Querschnittsfläche  $A$  strömt, abhängig von deren Länge  $L$ , dem Druckgradienten  $\Delta p$ , der Viskosität  $\eta$  und der Permeabilität  $B$

$$\dot{V} = B \frac{A \Delta p}{\eta L} \quad (3.1)$$

Die Permeabilität ist der Kehrwert des Durchströmungswiderstandes und hängt im Wesentlichen von der Porosität  $\varepsilon$  der Schüttung ab. Diese sagt aber nicht aus, wie die Porosität innerhalb des Haufwerkes verteilt ist, unzugängliche Hohlräume etwa bedingen zwar eine hohe Porosität, garantieren aber keine ungehinderte Durchströmung. Viel entscheidender ist der Querschnitt der Poren im Haufwerk, der beispielsweise stark von der Partikelgrößenverteilung der Schüttung abhängt [38].

In der Gleichung nach DARCY wird der Durchströmungswiderstand (bzw. die Permeabilität) als eine Gesamtheit definiert. Für andere Modelle werden die durchströmten Bereiche einer Schüttung als Kapillaren mit kreisförmigen Querschnitten angenommen. Nach

HAGEN-POISEUILLE gilt für eine solche Kapillare der Zusammenhang

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta L} \quad (3.2)$$

und damit ist der Volumenstrom stark vom Radius  $r$  der Kapillare abhängig. Diese Gleichung gilt ebenfalls nur für laminar durchströmte Kapillaren, wobei die Flüssigkeit NEWTONSches Verhalten aufweisen muss. Der Zusammenhang findet ebenfalls Einzug in der häufig verwendeten CARMAN-KOZENY-Beziehung [28, 59]. Die im Folgenden aufgeführte Herleitung findet sich noch detaillierter bei DULLIEN [37]. Im Wesentlichen werden beim Ansatz nach CARMAN-KOZENY die geometrischen Bedingungen in der Schüttung berücksichtigt. Dies geschieht über die Vorstellung, dass die Porenkanäle in der Schüttung auf ein Rohr zurückgeführt werden, für welches ein hydraulischer Durchmesser  $d_{\text{hyd}}$  gemäß

$$d_{\text{hyd}} = \frac{4V_{\text{H}}}{S_{\text{H}}} \quad (3.3)$$

definiert wird. Dabei ist  $V_{\text{H}}$  der Hohlraum des porösen Mediums und  $S_{\text{H}}$  die Oberfläche der durchströmten Kanäle. Mit der Beziehung nach DUPUIT soll außerdem berücksichtigt werden, dass die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{\varepsilon}$  des Fluids in den Poren nicht der Anströmungsgeschwindigkeit  $u$  entspricht, sondern entsprechend höher ist. Dies liegt an der reduzierten Querschnittsfläche des Rohres aufgrund der Schüttung und wird daher mit Hilfe der Porosität  $\varepsilon$  berechnet

$$u_{\varepsilon} = \frac{u}{\varepsilon}. \quad (3.4)$$

Dabei spielt ebenfalls das Verhältnis aus der Länge  $L$  der Pore, wenn diese gerade ist und direkt durchströmt wird, und der tatsächlichen Porenlänge  $L_e$  eine Rolle. Daher erweiterte CARMAN [28] die DUPUIT-Gleichung

$$u_{\varepsilon} = \frac{u L_e}{\varepsilon L}. \quad (3.5)$$

Werden die Gleichungen (3.1), (3.2) und (3.5) kombiniert, ergibt sich die Grundgleichung für die Durchströmung nach CARMAN-KOZENY

$$B = \frac{\varepsilon d_{\text{hyd}}^2}{16k_0(L_e/L)^2}. \quad (3.6)$$

Durch Definieren des hydraulischen Durchmessers über die Porosität und die spezifische Oberfläche gemäß

$$d_{\text{hyd}} = \frac{4\varepsilon}{S_{\text{V}}(1 - \varepsilon)} \quad (3.7)$$

ergibt sich aus Gleichung (3.6)

$$B = \frac{\varepsilon^3}{k_0(L_e/L)^2 S_V^2 (1-\varepsilon)^2} = \frac{\varepsilon^3}{5S_V^2 (1-\varepsilon)^2} \quad (3.8)$$

CARMAN fasst den Faktor  $k_0(L_e/L)^2$  zusammen zur KOZENY-Konstante, welche typischerweise den Wert 5 aufweist. Gemeinsam mit der Definition des SAUTER-Durchmessers  $S_V = 6/x_{ST}$  ergibt sich schließlich

$$B = \frac{x_{ST}^2 \varepsilon^3}{180(1-\varepsilon)^2} \quad (3.9)$$

und damit die Konstante zu 180. In der BLAKE-KOZENY-Beziehung ist diese reduziert auf 150, was auf die experimentelle Bestimmung der Konstanten zurückzuführen ist

$$B = \frac{x_{ST}^2 \varepsilon^3}{150(1-\varepsilon)^2} \quad (3.10)$$

Es existieren eine Reihe von Arbeiten, in denen versucht wurde, die experimentellen Konstanten zu bestimmen. Einen wesentlichen Einfluss dabei hat die Form der Partikel, aber auch deren Größe und Oberflächenbeschaffenheit sowie die Porosität der Schüttung. Eine Zusammenfassung findet sich beispielsweise bei DULLIEN [37] und SCHEIDEGGER [96].

Häufig wird als Bedingung für die Gültigkeit der oben genannten Gleichungen laminares Strömungsverhalten in den Poren genannt. Dies kann überprüft werden, indem die REYNOLDS-Zahl bestimmt wird

$$Re = \frac{\rho u_\varepsilon d_{\text{hyd}}}{\eta} \quad (3.11)$$

In diesem Fall sind die Dichte  $\rho$ , die Porengeschwindigkeit  $u_\varepsilon$  und der hydraulische Durchmesser  $d_{\text{hyd}}$  für die Berechnung notwendig.

## 3.2. Dispersion und Diffusion

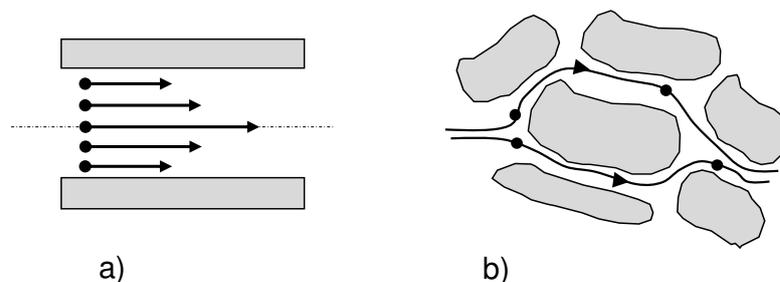


Abbildung 3.1.: Dispersion in einer geraden Pore a) und einem durchströmten porösen Medium b), nach FRIED [43]

Wird ein beispielsweise mit Wasser gefülltes poröses System mit einer mischbaren Flüssigkeit durchströmt, kommt es zur Vermischung der beiden Flüssigkeiten. Diese beruht auf der mechanischen Dispersion und auf Diffusionsprozessen. FRIED [43] definiert **Dispersion** als die Ausbildung eines Übergangsbereiches, wenn zwei mischbare Flüssigkeiten unterschiedlicher Zusammensetzung in einem porösen Medium aufeinander treffen. Dabei unterscheidet er mechanische und physikochemische Vorgänge. Die mechanischen Prozesse sind vor allem auf Geschwindigkeitsverteilungen zurückzuführen. So herrscht am Feststoff selbst keine Strömung, in der Mitte einer Pore hingegen ist die Strömungsgeschwindigkeit am größten (Abbildung 3.1 a). Sind die Poren in einem porösen Medium ungleichmäßig in ihrer Form und Größe, führt dies ebenfalls zu einer Geschwindigkeitsverteilung der Flüssigkeit (Abbildung 3.1 b). Des Weiteren lassen sich longitudinale Dispersion (entlang der Achse in Strömungsrichtung) und laterale Dispersion (entlang des Querschnitts einer Pore) unterscheiden. Neben diesen mechanischen Vorgängen tritt **Diffusion** als physikochemischer Effekt auf. Diese läuft ab, da zwischen den beiden Flüssigkeiten ein Konzentrationsausgleich stattfindet.

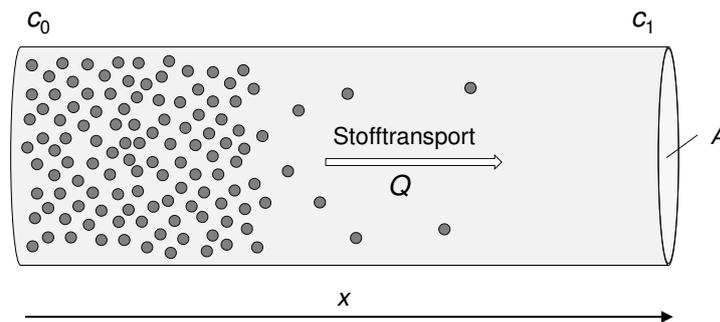


Abbildung 3.2.: Der Konzentrationsausgleich zwischen dem hochkonzentrierten linken Rand und dem gering konzentrierten rechten Rand des Gefäßes findet nur durch Diffusion statt.

In Abbildung 3.2 ist zur schematischen Beschreibung eines uniaxialen Stofftransports ein Gefäß dargestellt, in welchem sich gelöste Teilchen (Moleküle oder Ionen) befinden. In diesem Beispiel wird vereinfacht eine einseitige Diffusion betrachtet, bei der nur eine Teilchenart transportiert wird. Effekte wie Gegendiffusion werden also hier nicht betrachtet. Im linken Bereich ist die Konzentration wesentlich höher als im rechten. Aufgrund der BROWNSchen Molekularbewegung bewegen sich die Teilchen ungerichtet, streben aber in Summe immer aus dem hochkonzentrierten Bereich in den gering konzentrierten. Dies geschieht so lange, bis ein Konzentrationsausgleich erreicht ist. Die Triebkraft des Prozesses ist der Konzentrationsgradient. Nach FICK [40] ist der gesamte Teilchenstrom  $Q$  abhängig von der durchströmten Fläche  $A$ , dem Konzentrationsgradienten  $\partial c/\partial x$ , der Weglänge  $x$  und dem Diffusionskoeffizienten  $D$

$$Q = Aq = -AD \frac{\partial c}{\partial x} . \quad (3.12)$$

Dies gilt allerdings nur für den stationären Fall, wenn sich das Konzentrationsprofil also zeitlich nicht ändert. Im betrachteten Beispiel kann dies auftreten, wenn sich am linken Rand ein Reservoir befindet, aus dem immer die hohe Teilchenkonzentration nachströmt. Am rechten Ende des gezeigten Zylinders müssen die Teilchen so abfließen, dass die Konzentration immer Null ist. Ändert sich das Konzentrationsprofil im betrachteten Bereich über die Zeit  $t$  in  $x$ -Richtung, muss das zweite Ficksche Gesetz herangezogen werden

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3.13)$$

Der Diffusionskoeffizient ist in den Gleichungen jeweils ein Proportionalitätsfaktor. Die Fickschen Gesetze gelten für Salzlösungen nur, wenn diese verdünnt vorliegen, da sich die Ionen sonst gegenseitig beeinflussen. Eine *Gegendiffusion* tritt bei gleich geladenen, aber unterschiedlichen Ionen auf, wenn sich in verschiedenen Bereichen eines betrachteten Volumens je eine Ionensorte befindet.

Die *Knudsendiffusion* beschreibt das Kollisionsverhalten von Teilchen im Inneren einer Pore. Ist das Teilchen etwa von ähnlicher Größe wie der Porendurchmesser, wird es während seiner Diffusion durch die Pore öfter an die Innenwand stoßen und daher langsamer diffundieren. Die KNUDSEN-Zahl  $Kn$  kann aus der mittleren freien Weglänge der Teilchen  $l_{\text{mfp}}$  und dem Porendurchmesser berechnet werden

$$Kn = \frac{l_{\text{mfp}}}{d_{\text{Pore}}}. \quad (3.14)$$

Die Diffusion wird durch Wechselwirkungen mit der Porenwand nur gehemmt, wenn  $Kn \gg 1$  gilt. Da die mittlere freie Weglänge in Flüssigkeiten nur wenige Ångström groß ist, spielt die KNUDSENDiffusion hier kaum eine Rolle. Betroffen sind diffundierende Gase, die mittlere freie Weglänge beträgt für Luft bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck beispielsweise 60 nm [32].



## 4. Filterkuchenbildung und -wäsche

In diesem Kapitel wird sich den beiden Teilprozessen Filterkuchenbildung und Durchströmungswäsche gewidmet. Dabei wird zunächst die kuchenbildende Filtration betrachtet und die Berechnung des Filterkuchenwiderstandes aus experimentellen Daten erläutert. Dem schließt sich ein Abschnitt über die Kuchenwäsche an, in welchem die Prinzipien des Waschens kurz eingeführt werden. Es folgt ein Überblick über das Waschen in der Praxis, welcher sich Apparaten und der technischen Durchführung widmet. Außerdem wird anhand von Beispielen erläutert, für welche Produkte in Industrie und Forschung das Waschen relevant ist und welche Ergebnisse erzielt werden können. Der Abschnitt zur Charakterisierung des Wascherfolges behandelt die Kenngrößen beim Waschen, die Darstellung von Waschkurven und alle Methoden zur Berechnung und Bilanzierung. Das Kapitel schließt mit einer Auswahl an Modellen zur Filterkuchenwäsche, welche bereits etabliert sind und zeigt deren Grenzen für die Anwendung beim Waschen poröser Partikelsysteme auf. Damit wird neben wichtigen Grundlagen für das Prozessverständnis von kuchenbildender Filtration und Filterkuchenwäsche auch der Anknüpfungspunkt für diese Arbeit herausgestellt.

### 4.1. Kuchenbildende Filtration

Bei der kuchenbildenden Filtration wird der in einer Suspension enthaltene Feststoff durch ein Filtermedium (Siebgewebe, Tuch, Sintermaterial etc.) zurückgehalten und an dessen Oberfläche angelagert. Hierdurch kommt es zur Ausbildung eines Filterkuchens, der für jedes neu ankommende Partikel als Sperrschicht wirkt. Somit hat das Filtermedium lediglich die Aufgabe, den Beginn der Kuchenbildung einzuleiten und den Filterkuchen zu tragen (Abbildung 4.1). Die Triebkraft bei diesem Prozess ist die Druckdifferenz  $\Delta p$ , welche als Unterdruck (Vakuumfiltration) oder Überdruck (Druckfiltration) wirken kann. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Versuche mit konstantem Überdruck nach VDI 2762-2 durchgeführt. Das ermöglicht eine Auswertung über die Darstellung eines  $t/V$ - $V$ -Diagramms, in welchem die Filtrationszeit  $t$  pro Filtratvolumen  $V$  über dem Filtratvolumen aufgetragen wird. Aus der sich ergebenden Geraden lassen sich die Kenngrößen Filterkuchenwiderstand  $r_c$  (Steigung der Geraden) und Filtermittelwiderstand  $R_m$  ( $y$ -Achsenabschnitt der Geraden) bestimmen. Dieses Vorgehen wird auf den Mikroprozess *Durchströmen eines Porensystems* zurückgeführt, welches RUTH [94, 91, 92] umfassend betrachtete. Nachfolgend wird die Herleitung kurz erläutert, für ausführlichere Informationen sei außerdem auf MÜLLER [74] und SCHUBERT [99] verwiesen. Ba-

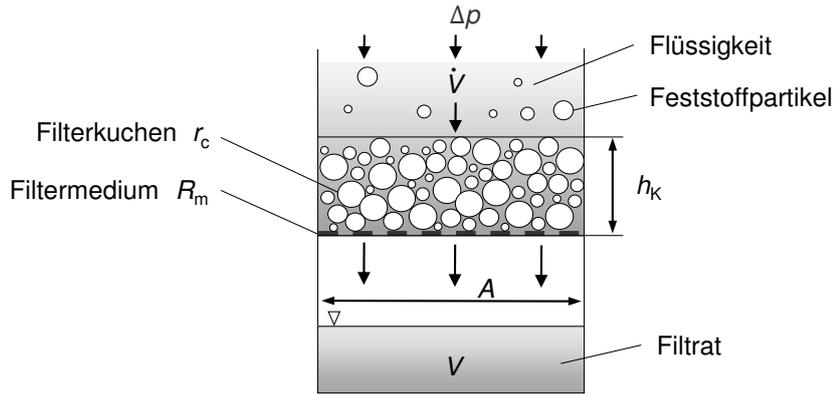


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der kuchenbildenden Filtration

sierend auf der Gleichung (3.1) von DARCY (siehe Abschnitt 3.1) ist bei einer laminaren Durchströmung der auf die Filterfläche bezogene Volumenstrom  $\dot{V}_A$  eine Funktion des Druckverlustes  $\Delta p$ , wobei  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit ist und im Koeffizienten  $R$  alle Widerstände zusammengefasst werden

$$\dot{V}_A = \frac{\Delta p}{\eta R}. \quad (4.1)$$

Da bei der kuchenbildenden Filtration die Höhe  $h_K$  des Kuchens anwächst, ändert sich auch der Filtratvolumenstrom. Zusätzlich stellt das Filtermedium einen konstanten Durchströmungswiderstand  $R_m$  dar. Damit setzt sich der gesamte Widerstand bei der Durchströmung aus dem zeitlich anwachsenden Widerstand des Kuchens  $r_c$  und dem Widerstand des Filtermediums zusammen

$$R = r_c h_K(t) + R_m. \quad (4.2)$$

Werden diese Widerstände in Gleichung (4.1) eingesetzt, kann aufgrund der Zeitabhängigkeit eine Differentialgleichung formuliert werden

$$\frac{dV_A}{dt} = \frac{\Delta p}{\eta(r_c h_K + R_m)} = \frac{\Delta p}{\eta(r_c V_A \kappa + R_m)} \quad (4.3)$$

In Gleichung (4.3) wird die Filterkuchenhöhe  $h_K$  mit dem Produkt  $V_A \kappa$  ersetzt. Dieses beschreibt das zeitliche Anwachsen der Kuchenhöhe  $h_K$  in Abhängigkeit des flächenbezogenen Filtrats  $V_A$ , wobei  $\kappa$  der Proportionalitätsfaktor ist. Meistens erreicht dieser Werte  $<1$ , da der Filterkuchen kleiner ist als das Filtratvolumen. Abgeleitet wird  $\kappa$  aus der Bilanzierung der Volumina von Filtrat und Feststoff. So kann das Feststoffvolumen  $V_S$  beispielsweise aus dem Gesamtvolumen der Suspension  $V_{\text{Susp}}$  und der Feststoffvolumenkonzentration  $c_V$  berechnet werden

$$V_S = V_{\text{Susp}} c_V. \quad (4.4)$$

Des Weiteren ist  $V_S$  über die Filterfläche  $A$ , die Kuchenhöhe  $h_K$  und die Kuchenporosität  $\varepsilon$  zugänglich

$$V_S = Ah_K(1 - \varepsilon) \quad (4.5)$$

Durch mehrfaches Umformen kann auch das Filtratvolumen ähnlich bilanziert werden, eine ausführliche Herleitung ist beispielsweise bei MÜLLER [74] zu finden. Schließlich ergibt sich der Konzentrationsparameter  $\kappa$  zu

$$\kappa = \frac{c_V}{1 - \varepsilon - c_V}. \quad (4.6)$$

Die sich aus dieser Herleitung ergebende Filterdifferentialgleichung

$$\frac{dV_A}{dt} = \frac{\Delta p(t)}{\eta(r_c V_A \kappa + R_m)} \quad (4.7)$$

kann durch Integration gelöst werden, wenn beispielsweise von einer konstanten Druckdifferenz ausgegangen wird. Durch Trennung der Variablen erhält man

$$(r_c V_A \kappa + R_m) dV_A = \frac{\Delta p}{\eta} dt \quad (4.8)$$

und mit der anschließenden Integration

$$r_c \kappa \frac{V_A^2}{2} + R_m V_A = \frac{\Delta p}{\eta} t + C \quad (4.9)$$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  gilt auch für das flächenbezogene Filtrat  $V_A = 0$ , weshalb die Integrationskonstante  $C = 0$  wird. Damit ergibt sich eine quadratische Gleichung

$$0 = r_c \kappa \frac{V_A^2}{2} + R_m V_A - \frac{\Delta p}{\eta} t. \quad (4.10)$$

Für die Ermittlung von  $r_c$  erweist es sich als zweckmäßig, die Gleichung (4.10) in die Form  $t/V = f(V)$  zu bringen. Dabei wird der auf die Filterfläche  $A$  bezogene Volumenstrom  $V_A$  durch  $V/A$  ersetzt

$$\frac{t}{V} = \frac{r_c \eta \kappa}{2A^2 \Delta p} V + \frac{R_m \eta}{A \Delta p}. \quad (4.11)$$

Diese Gleichung hat die Form einer Geraden (Abbildung 4.2). Der Anstieg  $a$  ermöglicht die Berechnung von  $r_c$  und über den Achsenabschnitt  $b$  kann  $R_m$  bestimmt werden. Alle weiteren Größen sind experimentell zugänglich: Druckdifferenz  $\Delta p$  und die Filterfläche  $A$  sind bekannt, der Konzentrationsparameter  $\kappa$  kann aus den Ergebnissen berechnet werden. Die Viskosität ist tabelliert oder ebenfalls messbar.

Der Verlauf der Kurve entspricht nur im Idealfall dem einer Geraden (A). Reale Effekte bedingen hingegen Abweichungen, welche in Abbildung 4.2 skizziert sind. Die Sedimentation eines Großteils der Suspension kann beispielsweise zu einem erhöhten Fil-

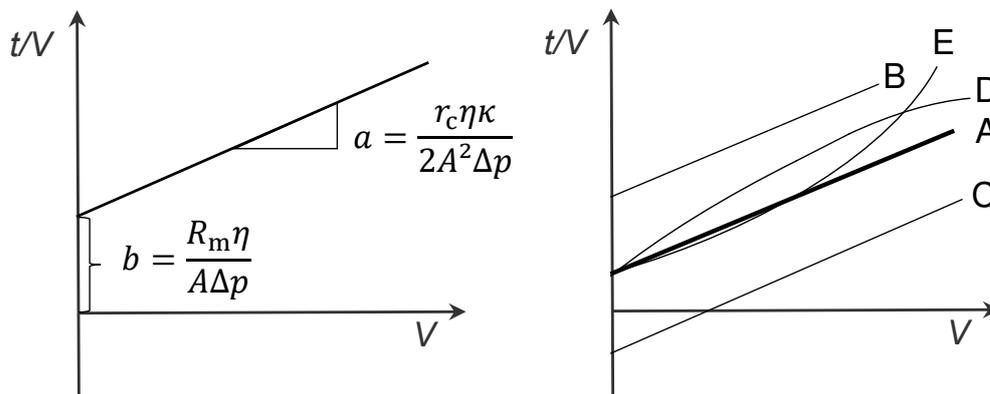


Abbildung 4.2.: Der linke Teil der Abbildung zeigt die Bestimmung der Widerstände  $r_c$  und  $R_m$  aus der grafischen Auftragung im  $t/V$ - $V$ -Diagramm, der rechte Teil die möglichen Abweichungen vom idealen Verlauf der Kurve. Beides nach LUCKERT [66].

termittelwiderstand führen (B), da die sedimentierte Partikelschicht einen zusätzlichen Widerstand darstellt. Trübstoß zu Beginn der Filtration täuscht hingegen einen verringerten Filtermittelwiderstand vor (C). Dieser Effekt kann auch auftreten, wenn zu Beginn der Filtration klares Filtrat anfällt, weil der Feststoff aufschwimmt. Des Weiteren kann es zur vorzeitigen Sedimentation aller Feststoffe kommen, wodurch der Filterkuchenwiderstand nur zu Beginn rasch ansteigt, gegen Ende der Filtration aber nicht mehr, was sich im Abflachen des Graphen äußert (D). Eine fraktionierte Sedimentation der groben Partikel innerhalb der Suspension führt dazu, dass der Verlauf der Kurve zum Ende wesentlich steiler ansteigt (E). Das liegt daran, dass der Filterkuchen nach und nach von immer kleineren Partikeln aufgebaut wird, welche einen höheren Widerstand verursachen. Möglich ist auch, dass das Filtertuch durch feine Teilchen verstopft wird. Eine tiefere Betrachtung zu den Abweichungen der  $t/V$ - $V$ -Kurven wird in der VDI-Norm 2762-2 [7] und von LUCKERT [66] durchgeführt. Wichtig ist im Hinblick auf diese Arbeit, bei der Filtration einen möglichst homogenen Filterkuchen zu erhalten. Das Bilden einer Deckschicht aus feinen Partikeln erhöht beispielsweise auch den Durchströmungswiderstand für die Waschflüssigkeit. Einigen dieser realen Effekte, die den Aufbau eines homogenen Kuchens stören, kann mittels geeigneter Vorbereitungen entgegengewirkt werden. Die Feststoffkonzentration der Suspension sollte beispielsweise groß genug sein, um (selektive) Sedimentation der Partikel zu unterbinden [14]. Ebenso wichtig ist die Auswahl eines passenden Filtertuches, damit der Filtermittelwiderstand gegenüber dem Filterkuchenwiderstand vernachlässigbar klein bleibt. Empfohlen wird dabei ein  $R_m$  von maximal 10 % [7].

## 4.2. Partikel in wässrigen Lösungen: Grenzflächeneffekte

Befindet sich ein Partikel in einer wässrigen Lösung, beeinflusst dies die Ladung an dessen Oberfläche, da Moleküle oder Ionen adsorbieren. Ist die Oberfläche des Partikels infolgedessen beispielsweise negativ geladen, werden sich Kationen in der Nähe der Oberfläche formieren und die Ladung kompensieren. Der Charakter dieser Doppelschicht wird maßgeblich durch die Ionen bestimmt, die in der Lösung vorliegen. Somit haben der pH-Wert als Maß für die  $H^+$  bzw.  $OH^-$ -Konzentration und gelöste Ionen oder Moleküle einen Einfluss auf die Ladung. Abbildung 4.3 zeigt den Potentialverlauf eines Partikels in Lösung, dessen Oberflächenladung von Gegenionen kompensiert wird. Di-

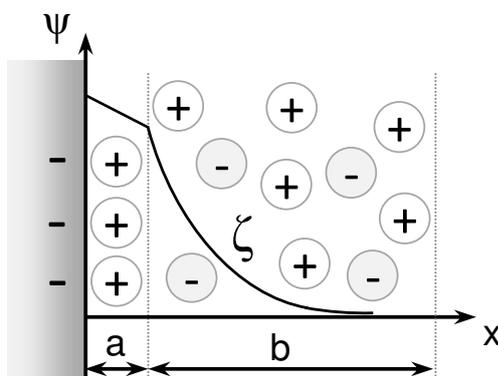


Abbildung 4.3.: Potentialverlauf eines Partikels in wässriger Lösung, vereinfacht nach DELGADO et al. [34]. An der Grenzfläche bildet sich die STERN-Schicht (a), gefolgt von der diffusen Doppelschicht (b).

rekt an der Grenzfläche bildet sich die STERN-Schicht, welche aus innerer und äußerer HELMHOLTZ-Schicht besteht. Alle weiteren Ionen sind ebenfalls bestrebt die Ladung zu kompensieren und bilden nach dem GOUY-CHAPMAN-Modell eine diffuse Doppelschicht. Das Potential ist an der Grenzfläche am größten und fällt immer stärker ab, je größer der Abstand  $x$  von der Grenzfläche wird. Durch Relativbewegungen zwischen dem Partikel und der Flüssigkeit wird die diffuse Doppelschicht abgeschert. Dieses Potential an der Scherebene ist das sogenannte  $\zeta$ -Potential, welches nur bei Partikelbewegungen messbar ist. Neben elektrostatischen Kräften wirken beispielsweise auch anziehende VAN-DEER-WAALS-Kräfte [49]. Das Zusammenwirken aller Kräfte wird in der DLVO-Theorie beschrieben. Überwiegen die abstoßenden Kräfte, bildet sich eine stabile Suspension [63]. Dies gilt allerdings nur, wenn die Partikel eine Größe von etwa  $10\ \mu\text{m}$  nicht überschreiten, da dann wiederum die Schwerkraft überwiegen kann. Die Ladung in einer Suspension kann auch gezielt verändert werden, wenn ein Destabilisieren der Suspension gewünscht ist. Infolgedessen kann es zur Flockenbildung in der Suspension kommen. Dieser Sachverhalt kann durch Messen des  $\zeta$ -Potentials erfasst werden und äußert sich im Erreichen des sogenannten isoelektrischen Punktes. Dieser beschreibt den pH-Wert, an welchem sich Partikelladungen nach außen hin formal ausgleichen. Da Flocken

eine lockere Struktur aufweisen, entsteht bei einer kuchenbildenden Filtration ein Filterkuchen mit vergleichsweise hoher Porosität. Stabile Suspensionen hingegen bilden dichte Filterkuchen mit geringer Porosität und hohen Durchströmungswiderständen. Die Änderung des pH-Wertes oder die Zugabe von Salzen kann die Stabilität einer Suspension und damit den Kuchenaufbau beeinflussen [89, 112]. Das Vorhandensein einer

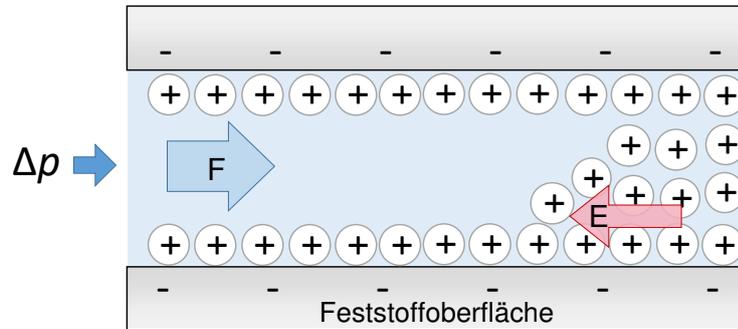


Abbildung 4.4.: Darstellung des Strömungspotentials in einem Filterkuchen. Der elektroosmotische Fluss (E) wirkt dem Fluidstrom (F) entgegen.

Partikelschicht umgeben von Ladungsträgern ermöglicht zudem das Auftreten elektrokinetischer Effekte [34]. Bei der Elektroosmose kann durch Anlegen einer elektrischen Spannung die Bewegung der Ladungsträger und damit der Flüssigkeit in einem porösen Medium induziert werden. Umgekehrt wird bei Anlegen eines mechanischen Druckgradienten die Lösung bewegt, was die Ladungsverteilung ändert. Ein Filterkuchen lässt sich vereinfacht als poröses Medium betrachten, an dessen Feststoffoberfläche eine elektrochemische Doppelschicht aufgebaut ist. Wird der Filterkuchen von einer Flüssigkeit durchströmt, entspricht dies der Definition des Strömungspotentials [31, 54]. Die Ionen im diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht werden an das andere Ende des Kuchens bewegt. Durch diesen Ladungsüberschuss wird ein elektrisches Feld gebildet. Dieses induziert einen Ionenfluss, der entgegen der Strömungsrichtung fließt. Da mit den Ladungsträgern auch anhaftende Flüssigkeit bewegt wird, entsteht ein zusätzlicher Durchströmungswiderstand, welcher umso größer ist, je höher der Potentialunterschied zwischen der Doppelschicht und der Lösung ist [95]. Näheres zu diesem Effekt wird im Ergebnisteil diskutiert (Abschnitt 7.6).

### 4.3. Filterkuchenwäsche in der Praxis

Dieser Abschnitt widmet sich der Wäsche von Filterkuchen. Dabei wird zunächst auf die Prinzipien der Durchführung eingegangen, bevor die technische Umsetzung auf Apparaten näher erläutert wird. Anwendungsbeispiele aus verschiedenen Industriezweigen geben einen Einblick in die Vielfalt des Themas.

### 4.3.1. Prinzipien zur Durchführung

Bei der Wäsche von Filterkuchen wird zwischen der Resuspendierungs- und der Durchströmungswäsche unterschieden (siehe Abbildung 4.5). Für eine *Resuspendierungswäsche*

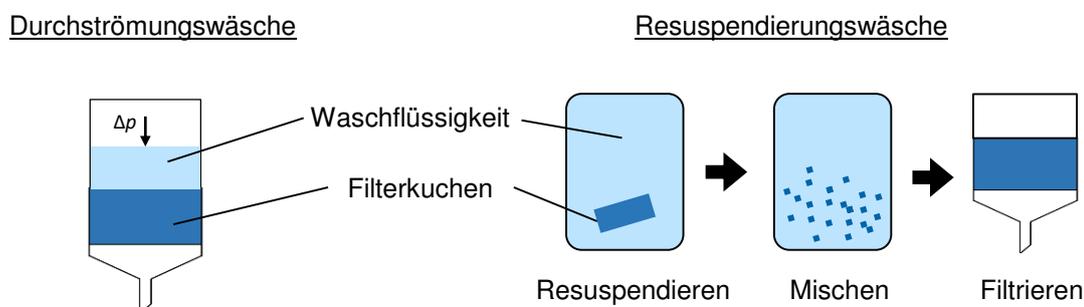


Abbildung 4.5.: Prinzip zur Durchführung einer Durchströmungswäsche (links) und einer Resuspendierungswäsche (rechts)

(auch Verdünnungs- oder Anmischwäsche) wird der zu waschende Filterkuchen in der Waschflüssigkeit suspendiert und anschließend erneut filtriert. Dieser Vorgang wird mit stets frischer Waschflüssigkeit so lange wiederholt, bis die gewünschte Reinheit des Feststoffs erreicht ist. Die Resuspendierungswäsche wird angewendet, wenn eine Durchströmung der Kuchenstruktur infolge eines hohen Filterkuchenwiderstandes nicht oder nur schwer möglich ist. Bei Apparaten, die mit Unterdruck betrieben werden, ist das technische Vakuum von ca. 800 mbar ein solcher Grenzfall [24]. Apparate wie Filterpressen und Nutschen erreichen mit bis zu 10 bar eine deutlich höhere Druckdifferenz [86]. Die Resuspendierungswäsche wird auch angewandt, wenn sich während der Waschung im Filterkuchen Risse bilden. Durch diese wird nach BENDER [19] die Wascheffizienz deutlich verschlechtert, da die Waschflüssigkeit nicht durch die Poren des Kuchens strömt, sondern durch die Risse. Ein weiterer Vorteil dieses Waschverfahrens ist die einfache technische Umsetzung. Allerdings stehen dem der erhöhte zeitliche, apparative und personelle Aufwand sowie ein hoher Verbrauch an Waschflüssigkeit gegenüber. Daher muss bei der Durchführung auch eine wirtschaftliche Betrachtung hinsichtlich der Anzahl der Waschstufen erfolgen [117].

Um diese Nachteile zu umgehen, besteht die Möglichkeit einer *Durchströmungswäsche*. Hierbei wird der Filterkuchen ohne nochmaliges Suspendieren direkt nach der Filtration von Waschflüssigkeit durchströmt. Es besteht damit sowohl die Möglichkeit, einen vollständig gesättigten Kuchen zu waschen, wie auch einen bereits untersättigten Kuchen. Der Vorteil bei gesättigten Kuchen liegt darin, dass von der Waschflüssigkeit keine kapillaren Eintrittskräfte überwunden werden müssen. Beim untersättigten Kuchen kann der Vorteil in einem nochmals reduzierten Waschflüssigkeitsverbrauch bestehen. Eine potentielle Kompression des Kuchens konsolidiert diesen, vergleichmäßiggt dessen Struktur und verhindert die Rissbildung während der Waschung.

### 4.3.2. Technische Umsetzung

Großtechnisch werden verschiedene Apparate für die Filtration von Feststoffen angewandt. Diese lassen sich beispielsweise in kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitende Apparate einteilen. In diesem Abschnitt werden jeweils zwei Vertreter dieser Kategorien vorgestellt und das Funktionsprinzip erläutert. Anwendungsbeispiele runden das Ganze ab und sollen anhand konkreter Zahlen vor allem das Waschen auf den Apparaten herausstellen. Daran kann gezeigt werden, welche Herausforderungen das jeweilige System betreffen und welche Waschzeiten realisiert werden können und müssen. Weitere Details zur Umsetzung von Waschprozessen in der Praxis kann der Literatur entnommen werden, beispielsweise LUCKERT [66], ANLAUF [16], SCHUBERT [100, 99] und RIPPERGER et al. [86], um nur einige zu nennen. Aktuelle Entwicklungen werden auch im Rahmen der IACHEMA-Berichte veröffentlicht [15, 24, 26, 73].

#### **Vakuumtrommelfilter**

Vakuumtrommelfilter gehören in die Gruppe der Drehfilter und arbeiten kontinuierlich. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer horizontal gelagerten Trommel, deren Mantelfläche in mehrere Segmente (Zellen) unterteilt ist (siehe Abbildung 4.6). An der Stirnseite befindet sich der Steuerkopf, an welchem die Anschlüsse für das technische Vakuum liegen. Die Trommel liegt in einem gerührten Suspensionstrog und dreht sich durch diesen hindurch, wodurch es zum Aufbau eines Filterkuchens auf der Trommelaußenfläche kommt. Danach wird eine Waschzone durchlaufen, indem über Düsen von außen Waschflüssigkeit auf den Kuchen gesprüht wird. Es folgen die Entfeuchtung des Kuchens und mittels Druckluftrückstoß dessen Abnahme vom Filtertuch, meist unterstützt von einem Schaber.

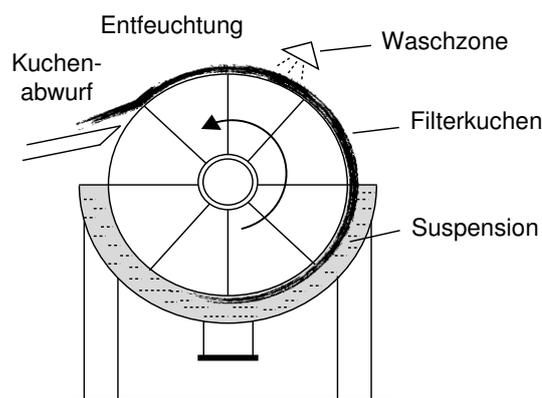


Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung eines Vakuumtrommelfilters

Trommelfilter eignen sich für Suspensionen, die nicht zu stark sedimentieren, da der Kuchenaufbau sonst nicht erfolgen kann. Aufgrund ihrer großen Flächen von bis zu 100 m<sup>2</sup> mit Trommeldurchmessern bis zu vier Metern sind sie für Massendurchsätze geeignet

[66]. Das Waschen ist auf Trommelfiltern allerdings limitiert. Für Trommeln mit etwa zwei Metern Durchmesser werden Umfangsgeschwindigkeiten von 3-15 m/min berichtet [86], was in Waschzeiten von ca. 4-20 s resultiert. Die Form der Trommel und das Aufsprühen der Waschflüssigkeit erschweren außerdem eine gleichmäßige Wäsche. Zu viel Waschflüssigkeit kann dazu führen, dass der Kuchen aufschwimmt und von der Trommel abrutscht. Dafür sind auch Ausführungen bekannt, bei denen der Filterkuchen durch spezielle Waschgurte auf der Trommel stabilisiert wird. Neben den Vakuumtrommelfiltern gibt es auch Ausführungen als Druckfilter. Dafür wird das Gerät eingehaust und die Suspension in den Spalt zwischen Gehäuse und Trommel gepumpt. Spezialausführungen arbeiten anstatt mit Waschwasser mit Dampf [80]. Zum Einsatz kommen Trommelfilter beispielsweise bei der Herstellung von Aluminium. Dieses wird nach dem BAYER-Verfahren aus Bauxit gewonnen, wobei als Nebenprodukt eisenhaltiger Rotschlamm entsteht. Bevor dieser deponiert wird, erfolgt eine Filtration mit anschließender Wäsche. In der Mutterlauge ist Aluminium in gelöster Form enthalten und stellt somit den Wertstoff dar. Durch Einstellen der Drehzahl kann der Wascherfolg beeinflusst werden, d. h. je länger die Verweilzeit des Kuchens in der Waschzone, desto besser das Waschergebnis. Laut SPARKS [104] haben BORGES et al. [23] festgestellt, dass bei Trommelumdrehungen von  $1,4 \text{ min}^{-1}$  eine durchschnittliche Laugenkonzentration von 17,7 g/L vorliegt, anstatt 23,6 g/L bei  $3,1 \text{ min}^{-1}$ . Dies geht allerdings mit geringeren Durchsätzen einher, da bei einer höheren Drehzahl der Trommel auch die Kuchenbildungszeit stark verkürzt wird. Es wirken also zwei Effekte zusammen: ein kleinerer Filterkuchen, der zudem eine kürzere Verweildauer in der Waschzone hat. Aufgrund des steigenden Aluminiumbedarfs sind Filtration und Wäsche wichtige Prozesse und beeinflussen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich. Im Jahr 2008 wurden weltweit 60 Mio. t Aluminium hergestellt, wodurch etwa 90 Mio. t Bauxitrückstände anfallen. Auch diese müssen entwässert, ggf. aufbereitet und deponiert werden [50]. Laut MONDRIA [72] werden Trommelfilter auch eingesetzt, um Wachse aus Schmierölen abzutrennen. Gewaschen wird bei diesem Prozess mit einer Mischung aus Butanon und Benzol. Weitere Zusammenhänge zur Quantifizierung von Filtrationsprozessen auf Trommelfiltern finden sich in der einschlägigen Literatur, beispielsweise bei ANLAUF [16].

### **Bandfilter**

Auch Bandfilter (Abbildung 4.7) arbeiten kontinuierlich und werden vor allem eingesetzt, wenn der Feststoff zur Sedimentation neigt. Es werden verschiedene Typen wie Taktband- und Traggurtfilter unterschieden. Bei letzterem liegt das Filtertuch auf einem bis zu fünf Meter breiten Traggurt auf, welcher über Rollen geführt und damit kontinuierlich bewegt wird. Die Suspension wird auf das Band aufgegeben und das Filtrat kann nach unten ablaufen. Zur Unterstützung wird auch hier ein Unterdruck angelegt. Nach der Kuchenbildung folgen die Waschzonen, wobei die Waschflüssigkeit von oben auf den Kuchen aufgegeben wird. Je nach Waschbedarf können die Bandgeschwindig-

keit und die Länge der Waschzone angepasst werden. Maximale Geschwindigkeiten des Bandes werden mit 0,5 m/s angegeben [66]. Die gesammelten Waschfiltrate können auch im Gegenstromprinzip eingesetzt werden, wodurch Waschflüssigkeit und damit auch Entsorgungskosten gespart werden. Damit ist ein intensives Waschen möglich, welches bei offener Bauweise (ohne Einhausung) direkt beobachtet werden kann. Somit lassen sich Risse im Kuchen und Ungleichverteilung der Waschflüssigkeit rasch erfassen und durch geeignete Gegenmaßnahmen beheben. Vor allem für grobkörnige Produkte, die gut durchlässige Filterkuchen bilden, sind Bandfilter geeignet. Dazu zählen die Aufbereitung von Erzen, Metallsalzen und die Grobreinigung von Abwässern [20].

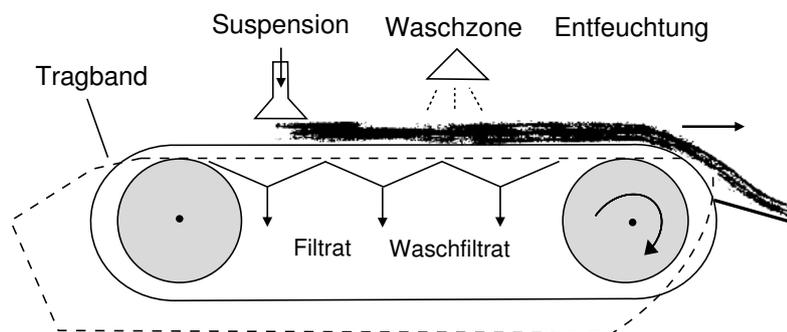


Abbildung 4.7.: Skizze zur Funktionsweise eines Bandfilters

### Filterpressen

Filterpressen arbeiten diskontinuierlich und sind weit verbreitet, wenn es beispielsweise um die Filtration von Getränken, Pigmenten, Fällungsprodukten und Klärschlämmen geht. Konkrete Beispiele finden sich bei der Aufbereitung von Rotschlamm im Zuge der Aluminiumherstellung [58] und bei der Herstellung von Kieselgel (siehe Abschnitt 2.3.2). Wie am Beispiel einer Kammerfilterpresse in Abbildung 4.8 gezeigt, bestehen Filterpressen immer aus Plattenpaketen, die mit Filtertüchern bespannt werden. Die Platten werden dann in ein Gestell gespannt und mit einem meist sehr hohen Pressdruck von 200-500 bar verschlossen. Während der Filtration fließt die Suspension in den Prozessraum zwischen den Platten. Durch die Filtertücher dringt das Filtrat an den Platten entlang durch Ablaufrohre nach außen. In jeder Kammer entsteht ein Filterkuchen. Das Ende der Filtration wird meist durch den Druck im Inneren der Filterpresse bestimmt, welcher mit dem Kuchenaufbau ansteigt. Limitiert ist der Innendruck durch den Außendruck, der das Plattenpaket verschließt. Bei der anschließenden Wäsche strömt die Waschflüssigkeit über Zulaufrohre durch die Filterkuchen. Das Entfeuchten erfolgt mittels Druckluft, so dass die Filterkuchen beim Öffnen des Plattenpaketes im Idealfall nach unten in einen Sammelbehälter fallen. Da in Filterpressen auch sehr feine Produkte abgetrennt werden und hohe Filterkuchenwiderstände entstehen, kann der Waschprozess einige Minuten bis mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Durch das Hintereinanderschalten mehrerer

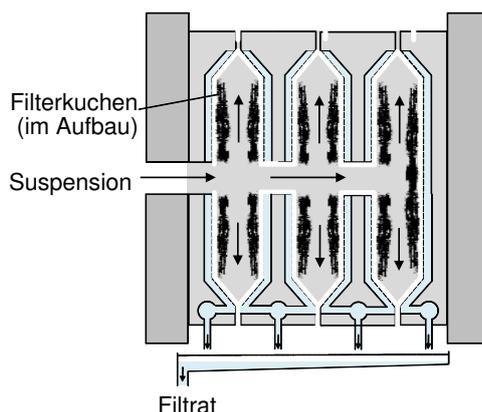


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung einer Filterpresse

Platten mit Kantenlängen bis 5 m ergeben sich bis zu 1000 m<sup>2</sup> Filterfläche [86]. Problematisch kann sich der Kuchenaufbau gestalten, wenn der Feststoff während der Kuchenbildung sedimentiert. Dann haben die Filterkuchen im unteren Bereich eine andere Struktur als im oberen. Dies äußert sich ebenfalls in der Restfeuchte, d. h. die Mutterlauge ist über den Filterkuchen ungleich verteilt. Bei der anschließenden Wäsche kann es dann dazu kommen, dass der Filterkuchen über die Höhe verteilt verschiedene Qualitäten aufweist. Diesem Problem kann mit Hilfe von Membranfilterpressen entgangen werden. Die Membran der Filterplatten kann pneumatisch oder hydraulisch aufgebläht werden, was den Filterkuchen komprimiert und dadurch teilweise entwässert. Erfolgt dies vor der Kuchenwäsche, wird einerseits die Mutterlauge reduziert und andererseits der Rissbildung im Filterkuchen vorgebeugt. Angewendet werden Membranfilterpressen beispielsweise bei der Abtrennung von Ammoniumsulfat aus Hafniumhydroxid [111]. Im Zuge der Herstellung von Zirkonium entsteht als Nebenprodukt eine schwefelsaure Hafniumlösung, aus welcher mit Hilfe von Ammoniak Hafniumhydroxid gefällt wird. Durch eine Kalzinierung wird das Hafniumhydroxid zu Hafniumoxid umgesetzt, wobei Ammoniumsulfat die Produktreinheit beeinträchtigt. Daher muss das Hafniumhydroxid gewaschen werden, was ebenso wie die Filtration in einer Membranfilterpresse geschieht. Das komplette Verfahren dauert etwa sechs Stunden, wobei das Waschen allein vier Stunden in Anspruch nimmt. Mit einem Waschverhältnis von zwei und einer anschließenden Entfeuchtung kann die Produktspezifikation erreicht werden. Dabei muss der sehr lockere Filterkuchen mit Hilfe der Membran kompaktiert werden. Die Restfeuchte des Kuchens beträgt etwa 55 %.

### **Drucknutschen**

Drucknutschen sind vor allem im Labor bekannt, werden aber auch großtechnisch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt, wenn Produkte mit hoher Reinheit absatzweise produziert werden. Beispiele sind die Herstellung von Antibiotika, kristallinen Fällungsprodukten und Katalysatoren [66]. Einige Drucknutschen verfügen

über ein Rührwerk, welches den Feststoff in Suspension hält (Abbildung 4.9). Mittels

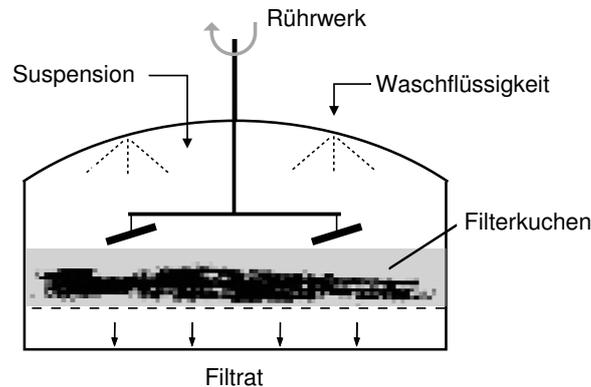


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung einer Drucknutsche mit Rührwerk

Druckluft oder anderen Gasen wird die Triebkraft für die Filtration erzeugt, wobei auch auch ein Unterdruck durch Anlegen eines Vakuums möglich ist oder eine Kombination aus beidem. Der Filterkuchen wird ggf. mit Hilfe des Rührwerks geglättet und über Düsen mit Waschflüssigkeit beaufschlagt und durchströmt. Eine Resuspendierungswäsche kann ebenfalls direkt in der Drucknutsche durchgeführt werden. Dazu wird der Kuchen in Waschflüssigkeit aufgeschlämmt, wiederholt gerührt und filtriert. Dies lässt sich je nach gewünschter Produktreinheit wiederholen. Im Anschluss wird der Kuchen entfeuchtet und ausgetragen. Damit können alle relevanten Schritte der mechanischen Fest-Flüssigtrennung in einem Apparat durchgeführt werden. Dies bringt einen großen Vorteil, wenn es um toxische Produkte geht, da der Nutzer nicht mit den Stoffen in Kontakt kommt. Ein Beispiel ist die Herstellung eines Kupferkatalysators [77].

#### 4.4. Charakterisierung der Filterkuchenwäsche

Für die Darstellung eines Waschprozesses ist es zunächst nötig, einige grundlegende Kenngrößen zu definieren. Dazu wird in Abbildung 4.10 ein Filterkuchen betrachtet, der vollständig gesättigt vorliegt und gewaschen werden soll.

Die Mutterlauge beinhaltet alle gelösten Verunreinigungen im Filterkuchen. Deren Gehalt wird durch die Beladung  $X$  dargestellt, welche das Verhältnis aus der gesamten Masse gelöster Verunreinigungen  $m_{\text{sol}}$  bezogen auf die Feststoffmasse des Filterkuchens  $m_{\text{S}}$  darstellt. In vielen Fällen ist eine Adsorption von Verunreinigungen am Feststoff zu berücksichtigen, was durch den zusätzlichen Term  $m_{\text{ads}}$  geschieht.

$$X = \frac{m_{\text{sol}} + m_{\text{ads}}}{m_{\text{S}}} \quad (4.12)$$

Die Beladung setzt sich somit aus zwei Termen zusammen, der Beladung an Verunreinigungen, die entfernt werden können ( $X_{\text{sol}}$ ), und der Beladung, die adsorbiert ist und

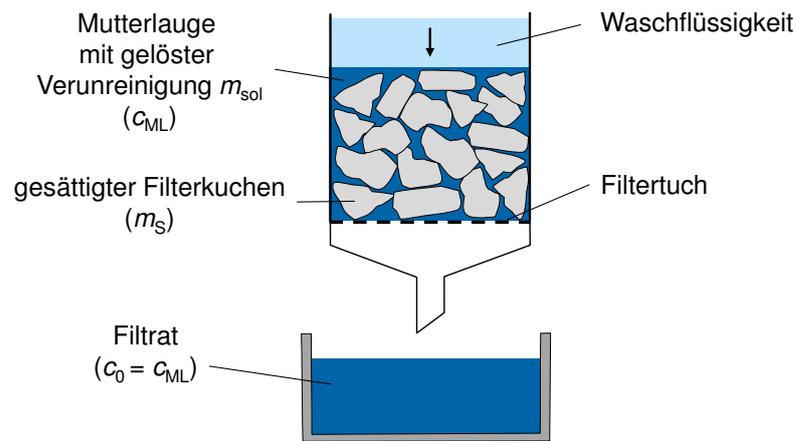


Abbildung 4.10.: Gesättigter Filterkuchen vor dem Waschen

nicht durch Waschen entfernt werden kann ( $X_{\text{ads}}$ )

$$X = X_{\text{sol}} + X_{\text{ads}} \quad (4.13)$$

Um verschiedene Waschergebnisse untereinander zu vergleichen, wird anstelle der Beladung  $X$  in den meisten Fällen auf das Beladungsverhältnis  $X^*$  zurückgegriffen.

$$X^* = \frac{X - X_{\text{Ggw}}}{X_0 - X_{\text{Ggw}}} \quad (4.14)$$

Hierbei stellt  $X$  die aktuelle Beladung,  $X_0$  die Beladung zum Zeitpunkt  $t = 0$  (Beginn der Wäsche) und  $X_{\text{Ggw}}$  die Gleichgewichtsbeladung für  $t \rightarrow \infty$  dar (unendlich lange Wäsche). Theoretisch kann die Beladung im Filterkuchen nur ermittelt werden, indem der Filterkuchen entnommen und resuspendiert wird. Durch Messen der Konzentration in der resuspendierten Flüssigkeit wird dann die Beladung berechnet. Zweckmäßig ist allerdings, während des Waschens die Konzentration im Filtrat zu bestimmen und daraus das Konzentrationsverhältnis  $c^*$  zu berechnen

$$c^* = \frac{c_i}{c_0} \quad (4.15)$$

Die Konzentration  $c_i$  gibt hierbei die aktuelle Konzentration der Verunreinigung im Filtrat an, mit  $c_0$  wird die Anfangskonzentration des Filtrates vor Beginn der Wäsche beschrieben. Das Beladungsverhältnis  $X^*$  (auch als Restgehalt bezeichnet) lässt sich aus dem Konzentrationsverhältnis berechnen

$$X^* = 1 - \int_{W=0}^W c^*(W) dW. \quad (4.16)$$

Anstelle einer zeitlichen Betrachtung des Beladungsverhältnisses ist es meist sinnvoller, das einheitenlose Waschverhältnis  $W$  zu verwenden. Dieses stellt den Quotienten aus anfallendem Waschflüssigkeitsvolumen  $V_{WF}$  während der Wäsche und dem im Kuchen befindlichen Volumen an Mutterlauge  $V_{ML}$  dar. Alternativ kann auch eine massebezogene Angabe des Waschverhältnisses erfolgen

$$W = \frac{V_{WF}}{V_{ML}} = \frac{m_{WF}\rho_{ML}}{m_{ML}\rho_{WF}}. \quad (4.17)$$

In der Praxis bedeutet dies, dass aus der Konzentration des Filtrates und der Menge an verwendeter Waschflüssigkeit die Waschkurve berechnet werden kann. Diese beiden Größen sind leicht zugänglich und vor allem in der Industrie wird sich dieser Methode häufig bedient. Über die Erfassung der Leitfähigkeitsänderung im Waschfiltrat kann beispielsweise die Konzentrationsänderung ermittelt werden. Dennoch sei an dieser Stelle erwähnt, dass dabei Vorsicht geboten ist: nur, weil keine Verunreinigung mehr im Waschfiltrat registriert wird, bedeutet dies *nicht*, dass im Filterkuchen keine Verunreinigung mehr vorhanden ist. Schlecht durchströmte Bereiche oder Innenporen im Feststoff können ein Reservoir für die Mutterlauge bilden. Daher muss nach einer Wäsche immer der Kuchen als Ganzes betrachtet werden, indem eine Resuspendierung erfolgt und der Rest der Verunreinigung über eine erneute Konzentrationsmessung bestimmt wird. Im Laufe dieser Arbeit kann allerdings noch gezeigt werden, dass beide Waschkurven, das Konzentrationsverhältnis im Filtrat und das Beladungsverhältnis im Kuchen, ihre Berechtigung haben und nur in Kombination die volle Information zum Waschen liefern. Für die Waschkurven werden das Konzentrationsverhältnis  $c^*$  und das Beladungsver-

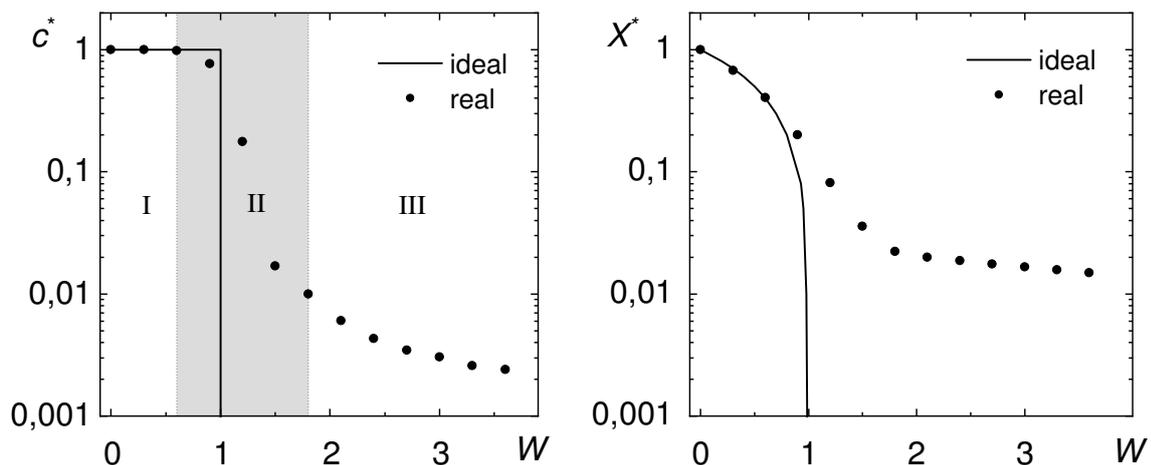


Abbildung 4.11.: Ideale und reale Verläufe der Waschkurven für das Konzentrationsverhältnis  $c^*$  im Filtrat (links) sowie für das Beladungsverhältnis  $X^*$  im Filterkuchen (rechts). Im linken Teil der Abbildung sind die drei Teilbereiche einer Waschkurve eingezeichnet (I, II und III).

hältnis  $X^*$  jeweils über dem Waschverhältnis aufgetragen. Üblich ist dabei eine halblogarithmische Darstellung, um die Konzentrationsänderung über möglichst viele Größenordnungen darstellen zu können. Abbildung 4.11 zeigt dies für eine ideale Wäsche.

Dabei sind ab einem Waschverhältnis von  $W = 1$  das Konzentrationsverhältnis bzw. der Beladungsverhältnis  $X^*$  gleich Null. Die Mutterlauge im Filterkuchen wird durch eine ebenso große Menge an Waschflüssigkeit vollständig verdrängt. Bei der idealen Waschung wird also von einer Kolbenströmung ausgegangen. Reale Waschkurven werden üblicherweise in drei Bereiche eingeteilt [16, 117, 79]. Im Verdrängungsbereich (I)

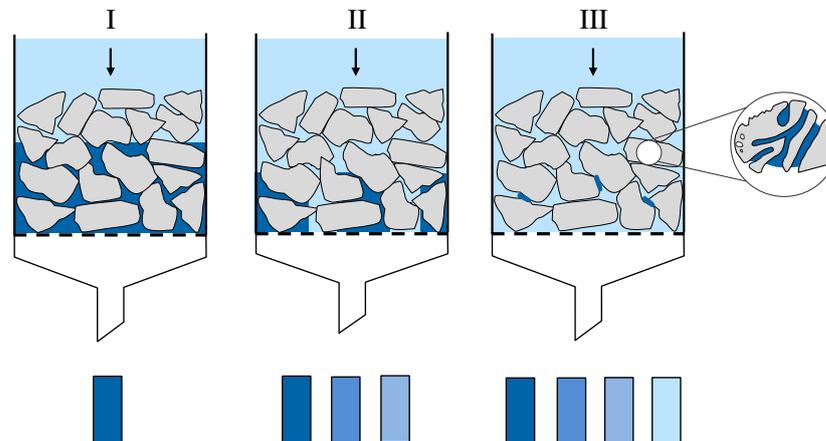


Abbildung 4.12.: Modellvorstellung zur Verteilung der Mutterlauge im Filterkuchen während der drei Waschbereiche

wird die Mutterlauge im Kuchen von der Waschflüssigkeit in einer Art Kolbenströmung aus dem Kuchen geschoben (ähnlich dem Strömungsverhalten der idealen Waschung). Sobald die Waschflüssigkeitsfront durch den Kuchen bricht, wird im Filtrat nicht länger ausschließlich Mutterlauge detektiert und die Verdrängungsphase ist beendet. Es schließt sich der Übergangsbereich (II) an, bei dem im Kuchen große Kapillaren, die bereits von Mutterflüssigkeit entleert sind, von Waschflüssigkeit durchströmt werden. Außerdem werden kleinere Kapillaren von Mutterlauge durchströmt. Durch diese Dispersionseffekte kommt es zu einer Vermischung von Mutterlauge und Waschflüssigkeit im Filterkuchen und zu Konzentrationsunterschieden in den unterschiedlich großen Poren. Ist diese Phase abgeschlossen, schließt sich der sogenannte Diffusionsbereich (III) an, bei dem – nach der allgemeinen Vorstellung – Mutterlauge von der Partikeloberfläche oder aus stagnierenden Bereichen im Filterkuchen in den Waschflüssigkeitsstrom diffundiert (Abbildung 4.12). Bei porösen Partikeln erfolgt die Diffusion zusätzlich aus den Innenporen. Anhand des Konzentrationsverhältnisses im Filtrat ist die Grenze zwischen Verdrängungs- und Übergangsbereich klar zu erkennen, gekennzeichnet durch den Wechsel zu einer Steigung kleiner Null. Die Grenze zwischen Übergangs- und Diffusionsbereich ist zumeist so definiert, dass die Waschkurve einen Wendepunkt und einen sich daran anschließenden flacheren Verlauf aufweist. WAKEMAN [114] teilt die Waschkurve wie in Abbildung 4.13 ein. Der erste Bereich wird ebenso dort angesiedelt, wo  $c^* = 1$  gilt. Sobald die Waschkurve dann ihren linearen Verlauf erreicht, spricht er vom Diffusionsbereich. Dort überwiegen Diffusionsprozesse, die den Stofftransport dominie-

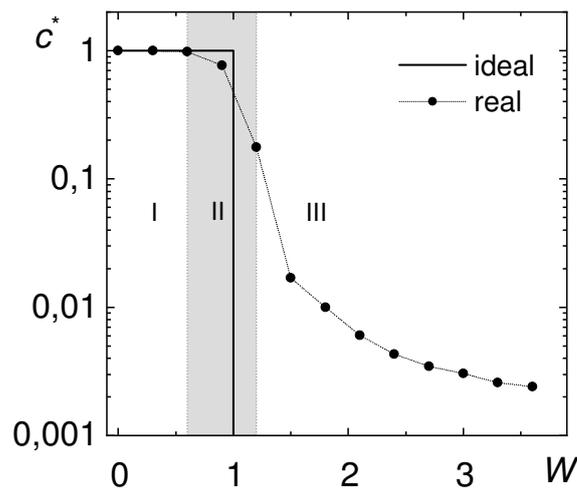


Abbildung 4.13.: Waschkurve nach WAKEMAN [114]

ren. Im Übergangsbereich finden Verdrängung der Mutterlauge aus kleineren Poren und Diffusion aus den größeren Poren statt.

#### 4.5. Etablierte Modelle

Da das Waschen von Filterkuchen in vielen Herstellungsverfahren ein entscheidender Prozessschritt ist, existieren zahlreiche Veröffentlichungen, in denen das Waschverhalten verschiedener Produkte bei unterschiedlichen Verfahren untersucht wird. Unter anderem sind *Viskositätsunterschiede* der eingesetzten Flüssigkeiten problematisch, da eine höhere Viskosität der Mutterlauge im Vergleich zur Waschflüssigkeit zum sogenannten „*viscous fingering*“ führen kann. Dabei verteilt sich die Waschflüssigkeit ungleichmäßig im Kuchen und es kommt zu Vorzugsströmungen, die das Waschergebn verschlechtern [19]. Umgekehrt kann eine hochviskose Waschflüssigkeit die Mutterlauge besser verdrängen. Die *Partikelform* ist ebenfalls relevant, da diese neben der *Partikelgröße* entscheidend am Kuchenaufbau beteiligt ist. Filterkuchen aus kugelförmigen Partikeln bilden gleichmäßigere Kuchen als solche aus Plättchen oder Fasern [18]. Letztere können sich bei der Filtration zwar so lagern, dass lockere Haufwerke entstehen, allerdings sind diese meist kompressibel, so dass sie durch die Waschflüssigkeit verdichtet werden [13]. Damit verringert sich der Durchsatz deutlich. Plättchen können überdies eine Deckschicht auf der Filterkuchenoberfläche bilden. Dies ist auch dann der Fall, wenn während der Filtration eine Klassierung der beteiligten Teilchen einsetzt, wodurch die Feinfraktion eine Deckschicht bildet. Dieser Effekt wird z. B. bei der Aufbereitung von Ölsand beschrieben, welcher unter anderem aus feinen Ton- und groben Sandpartikeln besteht [106]. Als problematisch wird weiterhin die *Rissbildung* bei der Kuchenwäsche angesehen, da Risse Vorzugskanäle für die Waschflüssigkeit darstellen. Sind die Risse oder andere Bereiche im Filterkuchen mit Luft gefüllt, so kann die Waschflüssigkeit in diese Bereiche nicht eindringen [19].

Die meisten Veröffentlichungen zur Modellierung der Filterkuchenwäsche gehen auf das Durchströmungsverhalten der Haufwerke und die kritischen Bereiche im Filterkuchen zurück. So haftet die Mutterlauge besonders in schlecht durchströmten Bereichen im Filterkuchen, zwischen Partikel-Partikel-Kontaktstellen oder als Film an der Partikeloberfläche. Hinzu kommen die Hohlräume innenporöser Partikel und die Sorption von Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche (siehe Abbildung 4.14). Eine grobe Unter-

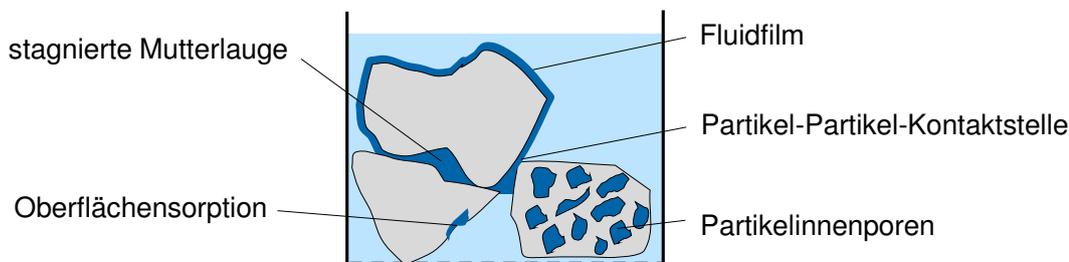


Abbildung 4.14.: Kritische Stellen für die Durchströmungswäsche von Filterkuchen

teilung der Modelle lässt sich in Dispersionsmodelle, Filmmodelle, Seitenkanalmodelle und empirische Ansätze treffen, welche nachfolgend vorgestellt werden. Einige der dort getroffenen Annahmen und Vermutungen zum Waschverhalten – speziell für poröse Partikelsysteme – konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Grund dafür ist meistens, dass den Autoren wenige bis gar keine Daten über das Waschverhalten innenporöser Partikel zur Verfügung standen. Hierin zeigt sich, dass in diesem Bereich noch Forschungsbedarf besteht, obwohl bereits zahlreiche Modelle über das Waschen von Filterkuchen publiziert sind. Oftmals sind auch keine Informationen über die tatsächliche Struktur der verwendeten Partikel vorhanden, beispielsweise die Porengrößenverteilung oder das spezifische Porenvolumen. Darin wird deutlich, dass die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene detaillierte Charakterisierung der zu waschenden Feststoffe ebenfalls notwendig ist, um verschiedene Mechanismen, die an der Wäsche beteiligt sind, wenigstens abschätzen zu können.

#### 4.5.1. Filmmodell

Bereits 1934 veröffentlichte RHODES [85] seine Untersuchungen zum Waschverhalten von Diatomit in Filterpressen. Dabei wurden Filterkuchen natriumchloridfrei gewaschen. Nach den Überlegungen von RHODES ist jedes Partikel von einem Film aus Salzlösung umgeben. Ein erhöhter Durchfluss verringert die Kontaktzeit zum Kuchen, gleichzeitig kann der Flüssigkeitsfilm aber besser von den Partikeln entfernt werden. Die Vorstellung eines Flüssigkeitsfilms wird auch von KUO [61] aufgegriffen. Er geht bei seinem Modell davon aus, dass sich im Filterkuchen Kapillaren befinden, durch welche die Waschflüssigkeit strömt. An der Wand eines Porenkanals befindet sich ein Film der Filtratflüssigkeit, welcher durch die Strömung in Kontakt mit der Waschflüssigkeit tritt (siehe Abbildung 4.15). Mit der Annahme, dass die Waschflüssigkeit als Kolbenströmung mit der

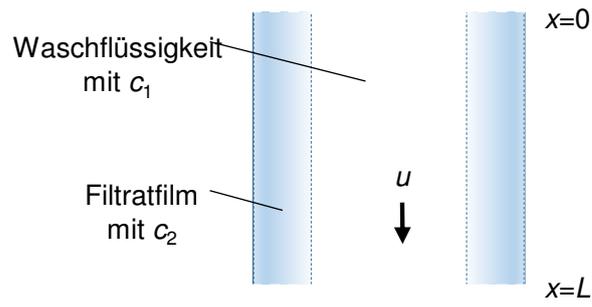


Abbildung 4.15.: Schema der Modellvorstellung nach Kuo

Geschwindigkeit  $u$  durch die Pore fließt und ein Transport zwischen Filmflüssigkeit und Waschflüssigkeit stattfindet, welcher proportional zur gelösten Konzentration ist, lässt sich eine Massenbilanz aufstellen

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = k_1(c_2 - c_1) - u \frac{\partial c_1}{\partial x} . \quad (4.18)$$

Dabei gelten die Bedingungen

$$0 < x < L; t > x/u . \quad (4.19)$$

Für den Filtratfilm in der Pore gilt die Massenbilanz

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = k_2(c_1 - c_2) \quad (4.20)$$

mit denselben Bedingungen wie in Gleichung (4.18). Mit den Eingangsbedingungen der Konzentration in der Waschflüssigkeit

$$x = 0; t > 0 \quad (4.21)$$

und den Anfangsbedingungen für die Konzentration im Filtratfilm

$$ut < x < L; t > 0 \quad (4.22)$$

ergibt sich eine komplette mathematische Beschreibung der Funktionen für die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$ . Die Größen  $k_1$  und  $k_2$  sind dabei modifizierte Stoffübergangskoeffizienten in der Einheit 1/s. Diese lassen sich aus den Verhältnissen der Oberfläche für den Stoffübergang in der Pore  $A_S$  und den Querschnittsflächen des Porenkanals  $A_K$  bzw. des Filtratfilms  $A_{\text{Film}}$  berechnen. Es gelten

$$k_1 = \frac{kA_S}{A_K} \quad (4.23)$$

und

$$k_2 = \frac{kA_S}{A_{\text{Film}}} . \quad (4.24)$$

Für weitere Details zur Lösung sei auf KUO [61] verwiesen. Ein Vergleich seiner Berechnungen mit experimentellen Daten zeigt gute Übereinstimmung, eine Vorhersage von Waschergebnissen ist allerdings nicht möglich. Eine Erweiterung des Modells wird von KUO und BARRETT [62] vorgestellt, bei der eine Anwendung auf die kontinuierliche Wäsche auf einem Trommelfilter erfolgt. Hierbei geben die Autoren zu bedenken, dass ihr Modell nur gilt, wenn ideale Porenkanäle im Filterkuchen vorliegen. Die Gleichungen gelten somit als Richtwert für die praktische Anwendung. Im Haufwerk existieren außerdem stagnierende Bereiche, in denen die Filtratflüssigkeit nicht von der Waschflüssigkeit erreicht werden kann. Für diese Fälle bedarf es einer Erweiterung des Modells.

#### 4.5.2. Dispersionsmodell

Andere Ansätze zur Modellierung der Kuchenwäsche konzentrieren sich auf Dispersionsvorgänge, also die mechanische Vermischung von Mutterlauge und Waschflüssigkeit. SHERMAN [103] nutzt in seinem Modell einen Ansatz, bei dem er die Dispersion mit Hilfe der Diffusionsgleichung beschreibt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial L} + D_L \frac{\partial^2 c}{\partial L^2} \quad (4.25)$$

und den molekularen Diffusionskoeffizienten durch den longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  ersetzt. Gegenstand der Untersuchungen sind Glaskugeln mit 3 mm Durchmesser und Fasern mit 17  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Dabei definiert er einen Faktor  $S = D_L/uL$  ähnlich zur BODENSTEIN-Zahl mit der Geschwindigkeit  $u$  und der Bettlänge  $L$ .  $S$  ermittelt SHERMAN, indem er einen Fit für verschiedene Werte durchführt, bis der so berechnete Kurvenverlauf zu den experimentellen Waschdaten passt. Der Dispersionskoeffizient  $D_L$  ist ihm zufolge proportional zur Geschwindigkeit  $u$ . WAKEMAN [114] kritisiert an diesem Modell, dass Filterkuchen meist sehr dünn sind im Vergleich zu durchströmten Porensystemen. Des Weiteren ergibt sich durch eine Kuchenbildung eine Struktur mit breiter Porenverteilung, was im Vergleich zu gleichmäßig gepackten Schüttungen zu einer größeren Verteilung der Fließgeschwindigkeiten in den Porenräumen führt.

Eine andere Herangehensweise zur Anwendung des Dispersionsmodells wird von WILKENS [116] für einen Sonderfall der Filterkuchenwäsche, das sogenannte Flushing, vorgeschlagen. Dabei wird organische Mutterlauge durch Wasser verdrängt. Das Dispersionsmodell ermöglicht die Berücksichtigung der Rückvermischung von Mutterlauge und Waschflüssigkeit während der Wäsche. Da für Berechnungen mit dem Modell der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{\text{ax}}$  benötigt wird, muss dieser zunächst bestimmt werden. Dies erfolgt mit Hilfe der BODENSTEINZahl  $Bo$ , welche den axialen Dispersionskoeffizienten

gemäß

$$Bo = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (4.26)$$

enthält. Zusätzlich müssen die Leerrohrgeschwindigkeit  $u$  und die Länge  $L$  des Reaktors bekannt sein. Durch die Darstellung des Dispersionskoeffizienten über dem Waschverhältnis zeigt WILKENS, dass sich der Dispersionskoeffizient während der Durchströmungswäsche verändert. Zu Beginn ist dieser um etwa zwei Größenordnungen höher als gegen Ende des Waschversuches. Das bedeutet, dass anfangs ein hoher Stoffaustausch zwischen Mutterlauge und Waschflüssigkeit stattfindet. Gegen Ende pegelt sich der Dispersionskoeffizient auf einem konstanten Niveau ein, was WILKENS [117] auf Wechselwirkungen zwischen der Porenflüssigkeit Methanol und der Waschflüssigkeit Wasser zurückführt. Allerdings gibt er zu bedenken, dass die Berechnungen systemspezifisch sind und nicht ohne Weiteres auf andere Versuche übertragen werden können. Zudem besteht das Problem, dass das Modell für die Anwendung bei zwei chemisch unterschiedlichen Flüssigkeiten streng genommen keine analytische Lösung zulässt. Grund dafür ist, dass bisherige Modelle von konstanten Dispersionskoeffizienten ausgehen, sich dieser aber während der Wäsche ändert.

### 4.5.3. Seitenkanalmodell

WAKEMAN [114] stellt in seinem Modell den Filterkuchen als System aus offenen Kanälen dar, die in Strömungsrichtung der Waschflüssigkeit liegen, und über Seitenkanäle verfügen, die abgeschlossen sind und nur einen Zugang zum Hauptkanal haben (siehe Abbildung 4.16). Es wird laminares Strömungsverhalten angenommen, die Waschflüssigkeit

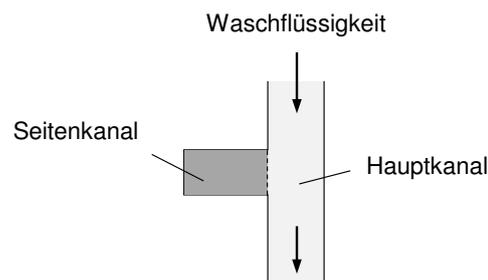


Abbildung 4.16.: Darstellung der Seitenkanalgeometrie nach WAKEMAN [114]

folgt dem Hauptkanal ohne axiale Vermischung und tritt nicht in den Seitenkanal ein. Außerdem werden die Annahmen getroffen, dass die Zeit, in der sich die Hauptkanäle mit Waschflüssigkeit füllen, kurz ist im Vergleich zur Gesamtwaschdauer. Die Mutterlauge befindet sich nur in den Seitenkanälen, was den Beginn des Stoffübergangsbereichs charakterisiert. Die Mutterlauge diffundiert aus dem Seitenkanal in die Waschflüssigkeit und wird mit der Waschflüssigkeit aus dem Kuchen getragen. Dabei durchströmt sie nur die Hauptkanäle und das in Form einer Kolbenströmung. Ein Vergleich mit experimen-

tellen Daten zeigt, dass das Modell für Partikel von ca. 100  $\mu\text{m}$  gut mit den Berechnungen übereinstimmt, für 20  $\mu\text{m}$  große Partikel ist das Filmmmodell hingegen besser geeignet. Allerdings ist das Seitenkanalmodell besser geeignet, wenn für das Konzentrationsverhältnis im Filtrat  $c/c_0 < 0,1$  gilt. Von JÄRVELÄINEN [55] stammt ein ähnliches Modell, dort hingegen sind die Seitenkanäle untereinander verbunden und es wird axiale und radiale Dispersion berücksichtigt.

#### 4.5.4. Empirische Ansätze

Neben einem Fluidfilm aus Mutterlauge, der die zu waschenden Partikel umgibt, benennt RHODES [85] Bereiche zwischen den Partikeln, in denen das Filtrat zurückbleibt, als besonders kritisch. Zusätzlich befinden sich nach seiner Auffassung adsorbierte Verunreinigungen auf den Partikeln, die erst entfernt werden, wenn sie sich lösen und in die Waschflüssigkeit diffundieren. Daher unterteilt RHODES seine Waschkurve in zwei Bereiche: einen Verdrängungs- und einen Diffusionsbereich. Er stellt ein mathematisches Modell auf, wonach ein erhöhter Durchfluss die Kontaktzeit zum Kuchen verringert, gleichzeitig aber die Flüssigkeitsfilme besser von den Partikeln entfernt werden. Diese beiden Effekte heben sich somit gegeneinander auf. Die Berechnung der Konzentration  $c$  im Waschfiltrat wird in Form eines exponentiellen Ansatzes vorgeschlagen, in welchen die Anfangskonzentration  $c_0$ , der Volumenstrom  $F$  des Waschwassers, die Zeit  $t$  und die Kuchendicke  $L$  einfließen

$$c = c_0 e^{-\frac{kFt}{L}} \quad (4.27)$$

Der Faktor  $k$  ist dabei unabhängig vom Volumenstrom und der Kuchenhöhe und kann aus experimentellen Daten ermittelt werden. Vier Laborversuche an Filterpressen dienen zum Vergleich mit dem mathematischen Modell, wobei Waschzeiten von 10 bzw. 20 min realisiert wurden. Bei einem um 18 % höheren Volumenstrom konnten dreimal höhere Konzentrationen im Waschfiltrat ermittelt werden. Das Ergebnis ist dabei unabhängig von der Filterkuchendicke.

BENDER [19] indes erläutert das Konzept der *Waschpause*, welches für Kaolin angewandt wurde. Ein Teil der Verunreinigung wird aus dem Kuchen ausgewaschen, dann wird eine Pause eingelegt. Die Verunreinigungen sollen somit mehr Zeit haben, um in die Waschflüssigkeit im Kuchen zu gelangen. Dabei zeigen sich bei Waschpausen von 6 h mit einem Waschverhältnis von  $W = 1,5$  erheblich bessere Waschergebnisse als ohne Pause, bei Pausen von 16 h sogar mit einem Waschverhältnis von  $W = 1$ . Dies verdeutlicht, dass bei längerer Zeit, die für den Konzentrationsausgleich zwischen Mutterlauge und Waschflüssigkeit gewährt wird, das Waschergebnis verbessert werden kann.

#### 4.5.5. Waschen poröser Partikel

Die Vorstellung beim Waschen von innenporösen Partikeln wird bereits von SHERMAN [103] erwähnt: die Mutterlauge muss aus den Partikelinnenporen zunächst zur Partikeloberfläche gelangen. Von da aus kann sie in die Waschflüssigkeit übergehen und entfernt werden. Der Stofftransport aus den Partikelinnenporen kann laut SHERMAN nur über Diffusion erfolgen.

Unter anderem hat WAKEMAN [113] sein Seitenkanalmodell für poröse Partikel in einem Haufwerk erweitert. Dabei geht er von einem entfeuchteten Filterkuchen aus, welcher aus kugelförmigen Partikeln besteht. Diese sind innenporös und enthalten die Mutterlauge, weitere Mutterlauge befindet sich nur an den Kontaktstellen zwischen Einzelpartikeln und kann lediglich über Diffusion in die Waschflüssigkeit entfernt werden. Wird der effektive Diffusionskoeffizient verringert, erhöht sich die Zeit, bis gelöste Verunreinigungen aus dem Kuchen entfernt werden können. Für Haufwerke mit höherer Bett- aber geringer Partikelporosität können seiner Auffassung nach bessere Waschergebnisse erwartet werden, ebenso beim Waschen vergleichsweise kleiner Partikel. Experimentelle Daten für das Waschen poröser Partikel standen ihm nicht zu Verfügung.

BENDER [19] geht bei porösen Partikeln davon aus, dass sich in der Washkurve ein verkürzter Übergangsbereich zeigt, der Diffusionsbereich hingegen vergleichsweise lang ist. Er beschreibt die von ihm untersuchten Teilchen dabei mit „*stark zerklüfteter Oberfläche und vermutlich inneren Poren*“ und stellt für den Diffusionsbereich einen Potenzansatz mit

$$\frac{X}{X_{\max}} \approx 1,5(\alpha Dt)^{-0,5} \quad (4.28)$$

auf, wobei  $\alpha$  der spezifische Filterkuchenwiderstand ist,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $t$  die Zeit. Der Autor selbst gibt jedoch zu bedenken, dass es sich bei der Gleichung um eine Anpassung an experimentelle Daten handelt. Für eine genauere Beschreibung bedarf es einer größeren Datenbasis. Des Weiteren ist kritisch zu beurteilen, dass keine Messungen zur tatsächlichen Porosität der Einzelpartikel vorliegen und diese lediglich vermutet wird. Dadurch sind keine Aussagen über das Porenvolumen der Teilchen oder die Porengrößenverteilung möglich.

In der Arbeit von NOERPEL et al. [76] wird das Waschverhalten von Filterkuchen beschrieben, welche aus mesoporösen Partikeln bestehen. Als Modellsysteme werden Kieselgele mit 10 nm und 4 nm Porenweite verwendet, der Partikeldurchmesser beträgt 60-200  $\mu\text{m}$  bzw. 200-500  $\mu\text{m}$  und als Modellverunreinigungen dienen Riboflavin und Natriumsulfat. Die Versuche werden in einer Kompressions-Permeabilitätszelle mit 9  $\text{cm}^2$  Filterfläche durchgeführt, welche das Verpressen und die gleichzeitige Durchströmung eines Haufwerkes ermöglicht. Variiert werden neben der Partikelgröße durch die Wahl verschiedener Größenfraktionen auch die Durchströmungsgeschwindigkeiten. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einem Massenstrom von 1,1 g/s das Beladungsverhältnis ge-

ringere Werte annimmt als bei 6,3 g/s. Zudem kann bei der feineren Partikelfraktion gegenüber der groben noch einmal ein deutliches Absinken der Beladung beobachtet werden. Dies gilt für beide verwendeten Modellverunreinigungen, wobei die Effekte für Natriumsulfat weniger sichtbar sind. Das Ergebnis wird auf die kürzeren Diffusionspfade der kleineren Partikel und den damit begünstigten Stoffaustausch zurückgeführt. Die Autoren geben für stark adsorbierende Verunreinigungen (Riboflavin) an, dass eine Durchströmungswäsche nicht den geforderten Wascherfolg bringen kann, sondern mit einer Resuspendierungswäsche kombiniert werden muss. Außerdem wird vorgeschlagen, das Sorptionsgleichgewicht zu verschieben, indem der pH-Wert oder die Temperatur geändert werden. Dies kann eine Desorption der Verunreinigung zur Folge haben, was wiederum ein besseres Waschergebnis bedeutet.

## 4.6. Motivation für eine Modellerweiterung

Die im vorigen Abschnitt vorgestellten Modelle zur Beschreibung von Filterkuchenwaschprozessen zeigen oftmals gute Übereinstimmung mit wenigen experimentellen Daten. Das Durchströmungsverhalten von Filterkuchen lässt sich gut beschreiben, allerdings stellt die Abbildung realer Kuchenstrukturen noch immer eine Herausforderung dar. Besonders die Bereiche, die nicht durchströmt werden können, sind schwierig zu beschreiben. Dazu zählen auch die Innenporen poröser Partikel, deren Waschverhalten bereits frühzeitig beschrieben und abgeschätzt wurde. So wird vor allem die Diffusion aus den Innenporen als langsamer Prozess angesehen. Ein Waschergebnis kann demnach verbessert werden, je länger die Durchströmung dauert oder je kleiner die Partikel sind [113, 114, 103, 19]. Andere Abschätzungen betreffen das Verhältnis von Schüttungs- zu Partikelporosität. Viele dieser Modelle werden mit experimentellen Daten abgeglichen, die sich allerdings häufig auf unporöse Feststoffe beziehen. Die ersten verwendbaren Daten wurden von NOERPEL et al. [76] veröffentlicht und zeigen das Waschverhalten mesoporöser Partikel. Oftmals fehlen bei veröffentlichten Daten zum Waschen Angaben zur tatsächlichen Restbeladung der Filterkuchen. So werden Modelle auf die Verläufe der Konzentrationsänderung im Filtrat angepasst, ohne dass Informationen über die tatsächliche Reinheit des Feststoffs vorliegen. Vor allem BENDER [18, 19] kritisiert dieses Vorgehen. Diese Arbeit liefert hingegen Daten für die Durchströmungswäsche makroporöser Partikel und betrachtet auch die Restbeladungen im Kuchen. Die verwendeten Partikel wurden außerdem definiert auf ihre Struktur untersucht. Die Modelle aus den 1970er und 80er Jahren haben darüber hinaus meistens den Anspruch, das komplette Waschverhalten des Filterkuchens abzubilden, was alle Waschbereiche einschließt. Dadurch sind sie komplex und oft nur mit Hilfe weiterer Abschätzungen lösbar. Daher soll für poröse Partikel eine einfachere Methode entwickelt werden, um relevante Prozesszeiten beim Waschen abzuschätzen. Zu den Daten, die bei einem Waschprozess bekannt sind, zählen beispielsweise Volumenstrom, Partikelgröße, Konzentration und Art

der Verunreinigung, aufwendbare Waschkauer und Waschziel, also die zu erreichende Restkonzentration oder Reinheit des Feststoffs. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Modell vorgeschlagen, mit dem aus diesen Parametern abgeschätzt werden kann, ob die Diffusionszeit in einem Prozess die Waschzeit übersteigt oder nicht. Lediglich der Diffusionskoeffizient der Verunreinigung und die ungefähre Größe der Innenporen müssen zusätzlich bekannt sein. Damit kann der Anwender auch in der Auswahl des Apparates für den jeweils zu waschenden Feststoff unterstützt werden.

## 5. Charakterisierung der verwendeten Feststoffe

In diesem Kapitel wird sich der umfassenden Charakterisierung der vier Feststoffe gewidmet, deren Waschverhalten im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird. Als makroporöses Versuchsmaterial dient zerkleinertes **Kieselgel 1000** (*Carl Roth*). Dieser Feststoff verfügt laut Spezifikation [10] über eine Porengröße von 100 nm. Die Filtration mit anschließendem Waschschrift ist außerdem Teil des Herstellungsprozesses für die Produktion von Kieselgel, womit die Nähe zur praktischen Anwendung gegeben ist. Zusätzlich wurde **Kieselgel 60** mit Poren im Bereich 5-8 nm [11] als Vertreter mesoporöser Materialien verwendet. Um das Waschverhalten der porösen Materialien mit dem für kompakte Feststoffe vergleichen zu können, wurden außerdem **Glaskugeln** (SiLiBeads aus Kalknatronglas, *Sigmund Lindner*) und ein **Quarzpulver** (Quarz M6, *Euroquarz*) untersucht. Die gebrochene Kornform der Quarzpartikel stimmt gut mit der Form der beiden Kieselgele überein (siehe Abschnitt 5.4.2), die Glaskugeln ermöglichen das Abbilden der oftmals idealisierten Vorstellung einer Kugelpackung für theoretische Betrachtungen. Neben der Porenweite wurden weitere Feststoffeigenschaften untersucht. Tabelle 5.1 stellt diese den jeweiligen Charakterisierungsmethoden gegenüber.

Tabelle 5.1.: Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung von Feststoffeigenschaften

<b>Charakterisierungsmethode</b>	<b>Untersuchte Eigenschaften</b>
Laserbeugung	Partikelgrößenverteilung
Quecksilberporosimetrie	Porenvolumen, Porengröße
Stickstoffphysisorption	spezifische Oberfläche, Porengröße
Rasterelektronenmikroskopie	Partikelform und -größe, Porenform

### 5.1. Laserbeugung

Die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Feststoffe wurden mittels Laserbeugung in einer wässrigen Suspension bestimmt (HELOS, *Sympatec*). Das Ausgangsmaterial der Kieselgele wurde in einer Porzellankugelmühle zerkleinert (Parameter siehe Anhang A.1). Für die Glaskugeln konnte eine günstige Partikelgrößenverteilung durch Mischen der Produkte SiLiBeads<20  $\mu\text{m}$  und SiLiBeads<50  $\mu\text{m}$  im Verhältnis 1:4 erreicht werden. Abbildung 5.1 zeigt die Summenverteilungen der Feststoffe, wie sie für die Filtrations- und Waschversuche verwendet wurden.

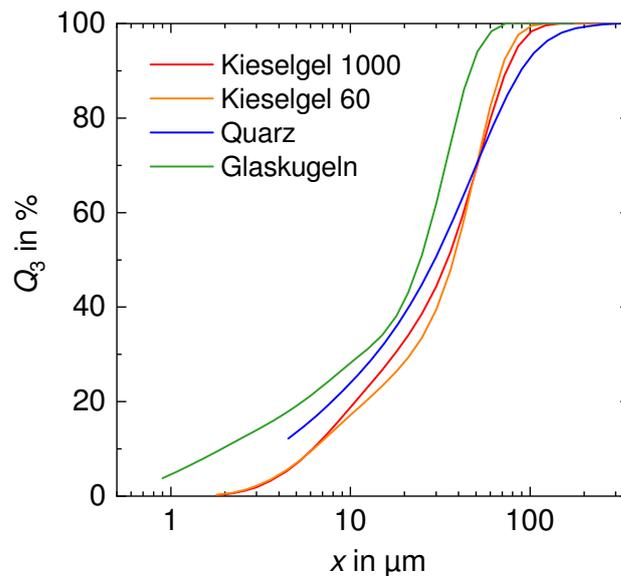


Abbildung 5.1.: Partikelgrößenverteilungen von Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Glaskugeln (Messbereich: 1,8-350  $\mu\text{m}$ ) und Quarz (Messbereich: 4,5-875  $\mu\text{m}$ )

Bei der Auswahl der verschiedenen Produkte wurde Wert darauf gelegt, dass diese möglichst ähnliche Partikelgrößenverteilungen aufweisen. Damit können auch vergleichbare Filtrationsergebnisse hinsichtlich des Kuchenaufbaus erzielt werden. Dies ist wichtig, um auch die Durchströmungswäsche mit vergleichbaren Parametern durchführen zu können. In Abbildung 5.1 wird erkennbar, dass die Werte für den  $x_{10,3}$  zwischen 1,9  $\mu\text{m}$  für Glaskugeln und 6  $\mu\text{m}$  für die beiden Kieselgele liegen. Der  $x_{50,3}$  variiert für alle Produkte zwischen 24,5  $\mu\text{m}$  (Glaskugeln) und 35  $\mu\text{m}$  (Kieselgel 1000). Beim  $x_{90,3}$  zeigt sich ein Bereich von 46  $\mu\text{m}$  für Glaskugeln und 89  $\mu\text{m}$  für das Quarzpulver. Damit liegen die Partikelgrößen für die vier Produkte in vergleichbaren Größenordnungen. Dies ist wichtig, da somit auch die Strukturen der aufgebauten Filterkuchen ähnlich sind (siehe Abschnitt 5.2), was den Vergleich der Ergebnisse der anschließenden Durchströmungswäsche ermöglicht.

## 5.2. Quecksilberporosimetrie

Die Idee zu dieser Messmethode stammt ursprünglich von WASHBURN [115], welcher dazu erstmals im Jahre 1921 eine Kurzfassung veröffentlichte. RITTER und DRAKE [87] entwickelten das erste Messgerät und führten Messungen durch, wobei das Prinzip auch bei heutigen Geräten noch das selbe ist. Dabei wird die schlechte Benetzbarkeit der meisten Feststoffe mit Quecksilber ausgenutzt, da Quecksilber nicht von selbst in die Poren der zu messenden Proben eindringen kann. Stattdessen muss Druck aufgewandt werden. Dieser kann anschließend über die WASHBURN-Gleichung (5.1) dem jeweiligen Po-

rendurchmesser  $d_p$  zugeordnet werden [12].

$$d_p = \frac{-4\sigma \cos \theta}{p} \quad (5.1)$$

Der Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Quecksilber und den meisten Feststoffen beträgt ca.  $140^\circ$ . Streng genommen sollte dieser für jedes zu messende Material bestimmt werden. REICH [84] bewertet den Einfluss des Fehlers bei Verwendung eines Kontaktwinkels von  $140^\circ$  jedoch als gering im Vergleich zu anderen Störeinflüssen wie Verunreinigung des Quecksilbers oder hoher Feuchtegehalt der zu messenden Proben. Auch aus der DIN-66133 [35] geht hervor, dass dieser Winkel gewählt werden kann, die Daten dürfen dann zu Vergleichszwecken verwendet werden. Für die Oberflächenspannung  $\sigma$  werden  $0,48 \text{ N/m}$  eingesetzt.

Alle Messungen wurden mit den Geräten PASCAL 140 und PASCAL 440 von *Thermo Scientific* durchgeführt. Der maximale Druck  $p$  beträgt  $400 \text{ MPa}$ , was theoretisch das Messen von Porendurchmessern bis in den einstelligen Nanometerbereich ermöglicht. Zur Vorbereitung einer Messung werden für die Kieselgele etwa  $100 \text{ mg}$  Pulver und für Glaskugeln und Quarz bis zu  $500 \text{ mg}$  Pulver in ein Glasdilatometer eingewogen. Die Proben werden im Messgerät PASCAL 140 evakuiert und mit Quecksilber gefüllt, wobei ein Druck von maximal  $0,4 \text{ MPa}$  erzeugt wird. Im Anschluss wird das Dilatometer in das Gerät PASCAL 440 umgespannt, in welchem die weitere Messung mit einer Drucksteigerung bis  $400 \text{ MPa}$  erfolgt. Über eine Widerstandsmessung wird bei jeder Druckstufe das Volumen an Quecksilber ermittelt, welches in die Probe gedrückt wird. Damit kann für die Auswertung der Ergebnisse das spezifische Porenvolumen  $V_{\text{Spez}}$  über dem Druck  $p$  bzw. dem Porendurchmesser  $d_p$  dargestellt werden.

### 5.2.1. Kieselgel 1000

Anhand der Messergebnisse der Quecksilberporosimetrie können Aussagen über die Porengrößenverteilung und das spezifische Porenvolumen getroffen werden. Diese wurden für das pulverige Material sowie für Filterkuchenstücke bestimmt. Außerdem ermöglichen die Daten die Berechnung der Partikeldichte  $\rho_p$ . Die Hystereseurve für die Intrusion und Extrusion des Quecksilbers bei einer Messung gibt außerdem einen Hinweis auf die Porenform des Materials.

#### **Porengrößenverteilung**

Abbildung 5.2 zeigt die Porengrößenverteilung für gemahlene Kieselgel 1000, wie es auch für Filtrations- und Waschversuche verwendet wird. Dargestellt ist das spezifische Porenvolumen  $V_{\text{Spez}}$  über dem Porendurchmesser  $d_p$ . Dabei zeigt sich der typische Verlauf für innenporöse Feststoffe, da es in der Kurve zwei Bereiche gibt, die einen deutlichen Anstieg des spezifischen Porenvolumens aufweisen. Der erste erstreckt sich im

Bereich von 3–30  $\mu\text{m}$  und kann dem Zwischenkornvolumen der Einzelpartikel in der Pulverprobe zugeordnet werden. Dazu ist die Kenntnis der Partikelgrößenverteilung hilfreich (siehe Kapitel 5.1). Typischerweise sind die Zwischenkornporen etwa um zwei Drittel kleiner als die Partikel selbst [8]. Weiterhin steigt das spezifische Porenvolumen im Porengrößenbereich 0,01–0,3  $\mu\text{m}$  von ca. 1,4  $\text{cm}^3/\text{g}$  auf 2,4  $\text{cm}^3/\text{g}$  an. Dies lässt darauf schließen, dass bei weiterer Intrusion auch die inneren Poren des Kieselgels mit Quecksilber gefüllt werden und das Gesamtvolumen der inneren Poren etwa 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  beträgt.

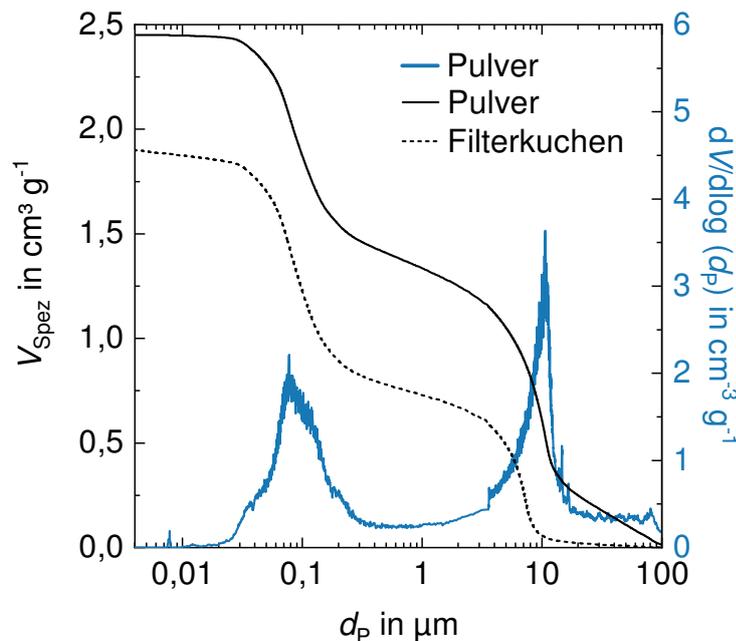


Abbildung 5.2.: Mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Kieselgel 1000.

In Abbildung 5.2 sind die Ergebnisse außerdem als logarithmiertes differentielles Porenvolumen  $dV/d\log(d_p)$  dargestellt, welches die Verteilungsdichte des Porenvolumens abbildet [71]. Die bimodale Verteilung zeigt einen ersten Modalwert bei 10  $\mu\text{m}$ , welcher der Größe der Zwischenkornporen zugeordnet werden kann. Der zweite Modalwert im Bereich der inneren Poren beträgt etwa 80 nm. Die Messergebnisse stimmen gut mit der Spezifikation überein, welche einen Porendurchmesser von 100 nm und ein spezifisches Porenvolumen von 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  angibt [10]. Des Weiteren wurde die Porengrößenverteilung von Filterkuchen bestehend aus Kieselgel 1000 bestimmt. Dazu wurden Filterkuchen in der Drucknutsche bei einem Filtrationsdruck von 2 bar gebildet und anschließend für 10 min bei einem Stempeldruck von 4 bar verpresst. Dies entspricht den Versuchsbedingungen für spätere Waschversuche (siehe Abschnitt 7.1). Der Filterkuchen wurde zerstörungsfrei aus der Drucknutsche entnommen und getrocknet. Aus diesem Kuchen wurden Probenstücke mit einer Masse von ca. 100 mg herausgebrochen und die Porengrößenverteilung bestimmt. Abbildung 5.2 zeigt das Ergebnis der Messung im Vergleich zur Porengrößenverteilung für das Pulver. Darin wird erkennbar, dass sich das spezifische Porenvolumen des Kuchenstücks auf 1,8  $\text{cm}^3/\text{g}$  gegenüber dem Porenvolumen der

Pulverprobe von  $2,4 \text{ cm}^3/\text{g}$  reduziert. Erwartungsgemäß bleibt der Betrag im Bereich der Innenporen ( $0,01\text{--}0,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) mit einem Porenvolumen von etwa  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  unverändert. Im Gebiet des Zwischenkornvolumens für das Kuchenstück verschiebt sich der Porendurchmesser hingegen von  $3\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$  auf  $2\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$ , womit sich das spezifische Porenvolumen auf  $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$  reduziert, für das Pulver hingegen  $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt. Die Kuchenbildung und das anschließende Verpressen für die Durchströmungswäsche führen demnach zu einer dichteren Packung der Partikel als in einer losen Schüttung. Außerdem kann hervorgehoben werden, dass sowohl Volumen der inneren Porosität als auch die Porengrößenverteilung durch das Verpressen des Filterkuchens nicht verändert werden und somit die komplette Innenporosität des Materials bei der Wäsche berücksichtigt werden kann.

### **Partikeldichte**

Die Partikeldichte wird aus den Werten für das gemessene spezifische Porenvolumen und der Reindichte des Feststoffes ermittelt. Letztere wurde mittels Heliumpyknometrie (AccuPyc II 1340, *Micromeritics*) gemessen und beträgt für Kieselgel 1000  $\rho_S = 2,29 \text{ g/cm}^3$ . Das Volumen für 1 g eines nicht porösen Materials mit dieser Dichte kann durch Umstellen von Gleichung (5.2) berechnet werden und beträgt für Kieselgel 1000  $V_S = 0,44 \text{ cm}^3$

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S}. \quad (5.2)$$

Für die Berechnung der Partikeldichte unter Berücksichtigung des Innenvolumens wird das gemessene spezifische Porenvolumen  $V_{\text{Spez}}$  von  $1 \text{ cm}^3$  zum Volumen  $V_S$  des reinen Feststoffes addiert, woraus sich nach Gleichung 5.3 die Partikeldichte  $\rho_P$  zu  $0,69 \text{ g/cm}^3$  ergibt

$$\rho_P = \frac{m_S}{V_S + (V_{\text{Spez}}m_S)}. \quad (5.3)$$

### **Porenform**

Bei einer Messung wird während der Intrusion des Quecksilbers das eingedrückte Volumen in Abhängigkeit des Druckes gemessen. Das Ganze wird außerdem für die Extrusion des Quecksilbers aufgezeichnet, woraus sich eine Hystereseurve ergibt. Durch Form und Lage des Intrusions- und Extrusionsastes können qualitative Aussagen zur Porenform des Feststoffes getroffen werden.

Abbildung 5.3 zeigt die Messergebnisse für Kieselgel 1000 (Pulver). Ein steiler Verlauf der Kurven lässt dabei auf zylindrische Poren schließen, ebenso die Parallelität von Intrusions- und Extrusionskurve [8]. Außerdem ist zu erkennen, dass die Extrusion nur bis zu einem spezifischen Porenvolumen von etwa  $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  reicht, es bleibt also Quecksilber in der Probe zurück. Dieser Bereich ist dem Zwischenkornvolumen der Partikel zuzuordnen, die Extrusion aus dem Bereich der Innenporen ist nahezu vollständig. Anhand des Verlaufes der Hystereseurve wurde für die Auswertung der Daten mittels

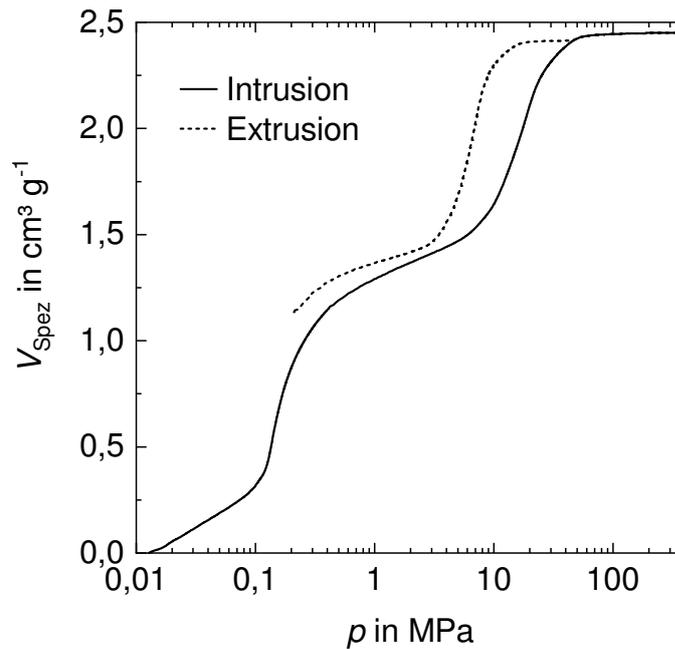


Abbildung 5.3.: Hysteresekurve für die Intrusion und Extrusion von Quecksilber für Kieselgel 1000 (Pulverprobe)

Gerätesoftware das Berechnungsmodell für zylindrische Poren gewählt. Auch dies kann nur als Näherung gesehen werden, da streng genommen von Poren mit idealem Kreisquerschnitt ausgegangen wird. Abweichungen der berechneten Porengröße von der tatsächlichen lassen sich unter anderem mit der Porengeometrie erklären. Für Kieselgel 1000 wurden daher zusätzlich REM-Aufnahmen angefertigt, welche die Porengeometrie abbilden (siehe Abschnitt 5.4.2).

### 5.2.2. Kieselgel 60

Wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist, erstreckt sich bei Kieselgel 60 der erste signifikante Anstieg des spezifischen Porenvolumens in einem Porengrößenbereich von 3–20  $\mu\text{m}$ . Dieser kann dem Zwischenkornvolumen der Einzelpartikel in der Pulverprobe zugeordnet werden und beträgt etwa  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Dann steigt das spezifische Porenvolumen ab 0,02  $\mu\text{m}$  erneut deutlich an, jedoch verläuft die Kurve nicht in ein Plateau, wie bei Kieselgel 1000 (siehe Abbildung 5.2). Dies deutet darauf hin, dass die Messung an dieser Stelle noch nicht abgeschlossen ist. Die inneren Poren von Kieselgel 60 haben einen Durchmesser zwischen 5–8 nm [11], der Messbereich des Porosimeters endet bei einem Druck von 400 MPa, was theoretisch einem Porendurchmesser von 4 nm entspricht. Hier zeigt sich das Ende des Messbereiches der Quecksilberporosimetrie. Aus dem Ergebnis kann lediglich abgelesen werden, dass die inneren Poren von Kieselgel 60 kleiner als zehn Nanometer sind. Zur Bestimmung des Innenvolumens wurde auf die Messung mittels Stickstoffphysisorption zurückgegriffen (siehe Kapitel 5.3).

Des Weiteren zeigt Abbildung 5.4, dass für Kieselgel 60 keine erheblichen Unterschiede

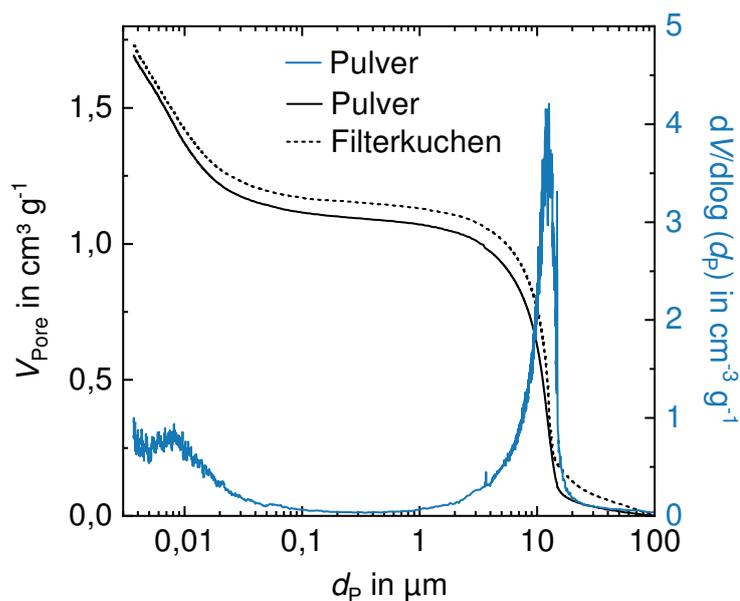


Abbildung 5.4.: Mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Kieselgel 60.

zwischen den Ergebnissen für gemessene Pulverproben und Stücke aus gebildeten Filterkuchen sichtbar sind. Dies kann damit erklärt werden, dass die Probenstücke aus den Filterkuchen zu Beginn der Messung wieder zu Pulver zerfallen sind. Da die Partikelgrößenverteilung von Kieselgel 60 allerdings ähnlich der von Kieselgel 1000 ist, kann eine ähnliche Struktur der gebildeten Kuchen vermutet werden. Die Filtrationsergebnisse bestätigen diese Annahme (siehe Abschnitt 7.2).

### 5.2.3. Quarz und Glaskugeln

Als Vergleichsmaterialien ohne Poren dienen Quarz und Glaskugeln. Für diese Feststoffe wurden ebenfalls sowohl Pulverproben als auch Stücke von Filterkuchen analysiert. Die Messergebnisse für Quarz zeigen in Abbildung 5.5 einen deutlichen Anstieg des spezifischen Porenvolumens in einem Porengrößenbereich von 0,5–30 µm. Damit wird das Zwischenkornvolumen in der Pulverschüttung erfasst, welches insgesamt etwa 0,38 cm<sup>3</sup>/g beträgt. Ein weiterer signifikanter Anstieg des Porenvolumens findet nicht statt, da die Messkurve nahezu in einem Plateau weiter verläuft. Demnach gibt es keine Poren in einem Größenbereich  $d_p < 0,5$  µm. Poren können höchstens im Größenbereich der Hohlräume des Zwischenkornvolumens liegen, d. h. sie sind etwa so groß wie die Einzelpartikel selbst. Daher wurden REM-Aufnahmen von Quarzpartikeln angefertigt, um diese Möglichkeit zu klären. Diese zeigen kompaktes, gebrochenes Material ohne sichtbare Poren im Einzelpartikel (siehe Abschnitt 5.4.1).

Der Vergleich zwischen dem Messergebnis für Quarzpulver und dem einer Filterkuchenprobe zeigt für das Kuchenstück mit 0,33 cm<sup>3</sup>/g ein geringeres spezifisches Porenvolumen. Dieser Effekt ist auf die geringere Porosität des Kuchenstückes im Vergleich zur

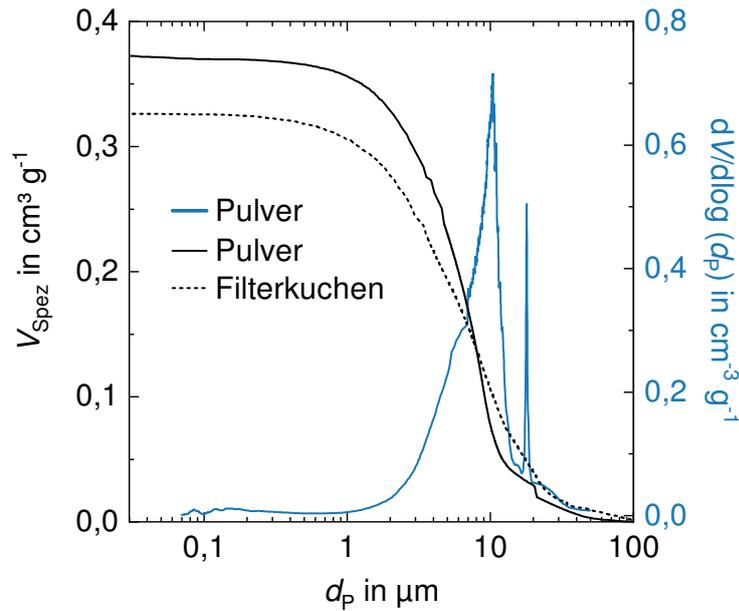


Abbildung 5.5.: Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Quarzpartikel

Pulverschüttung zurückzuführen. Die Porengrößen sind bei beiden Proben in einem vergleichbaren Bereich zwischen 0,5–30 µm.

Die Ergebnisse für die Glaskugeln in Abbildung 5.6 zeigen ein spezifisches Porenvolumen von 0,3 cm<sup>3</sup>/g.

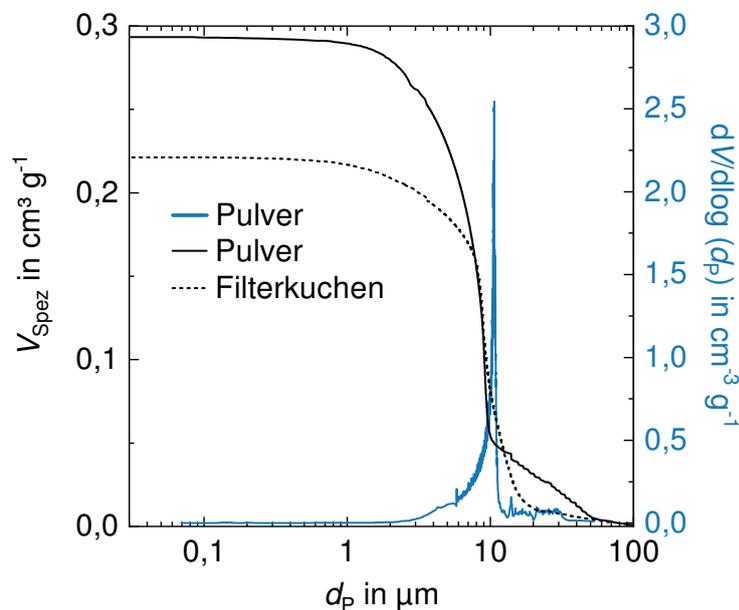


Abbildung 5.6.: Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Glaskugeln

Die Porengrößen liegen in einem Bereich von  $1 \mu\text{m} < d_p < 70 \mu\text{m}$ . Im Gegensatz dazu verläuft für die Filterkuchenprobe der Porengrößenbereich mit Werten zwischen  $1 \mu\text{m} < d_p < 20 \mu\text{m}$  deutlich schmaler. Das spezifische Porenvolumen ist ebenfalls re-

duziert im Vergleich zur Pulverprobe und beträgt etwa  $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Auch hier sprechen die Ergebnisse dafür, dass durch die Filterkuchenbildung die Partikel eine dichtere Packung bilden als in der losen Pulverschüttung, was einerseits den Porengrößenbereich und andererseits das spezifische Porenvolumen verringert.

### 5.3. Stickstoffphysisorption

Die spezifische Oberfläche  $S_m$  der Materialien wurde mittels Stickstoffphysisorption (Mehrpunktbestimmung) gemessen, die Auswertung erfolgte über die BET-Methode. Zum Einsatz kam das Gerät Gemini VII 2390 von *Micromeritics* (außer Kieselgel 60: ASAP 2020 von *Micromeritics*). Zur Vorbereitung der Messungen wurden die Proben ausgeheizt, um eventuell adsorbierte Substanzen (meist Wasserdampf) von der Oberfläche zu entfernen und die Poren zugänglich für die Stickstoffmoleküle zu machen [107].

Tabelle 5.2.: Ergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln.

	<b>Kieselgel 1000</b>	<b>Kieselgel 60</b>	<b>Quarz</b>	<b>Glaskugeln</b>
$S_m$ in $\text{m}^2/\text{g}$	45	500	0,65	<0,2
Ausheizbedingungen	2 h, 200 °C	8 h, 200 °C	2 h, 300 °C	2 h, 105 °C

Die Ergebnisse der Stickstoffphysisorption in Tabelle 5.2 zeigen, dass die spezifische Oberfläche von Kieselgel 60 mit etwa  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  um mehr als das Zehnfache höher ist als die Oberfläche von Kieselgel 1000, welche etwa  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  beträgt. Diese hohen Werte sind typisch für innenporöse Materialien, der unporöse Quarz weist lediglich einen Wert von  $0,65 \text{ m}^2/\text{g}$  auf und die Glaskugeln  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die höhere spezifische Oberfläche von Kieselgel 60 im Vergleich zu Kieselgel 1000 kommt durch die kleineren Poren zustande. Während die Porengrößenverteilung von Kieselgel 1000 ihren Modalwert bei 80 nm hat, beträgt der Porendurchmesser für Kieselgel 60 laut Hersteller etwa 6 nm [11]. Da dieser Porengrößenbereich mit der Quecksilberporosimetrie nicht mehr erfasst werden kann, ist auch die Bestimmung des spezifischen Volumens der Innenporen nicht vollständig möglich (siehe Abschnitt 5.2). Daher wurden diese Größen mittels Stickstoffphysisorption ermittelt. Unter Anwendung des BJH-Desorptionsmodells wird die Darstellung der Porengrößenverteilung ermöglicht. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.7 dargestellt und zeigt das kumulierte Porenvolumen, welches für Kieselgel 60 etwa  $0,97 \text{ cm}^3/\text{g}$  beträgt, sowie die Porengrößenverteilung. Der Modalwert des Porendurchmessers konnte zu 6 nm ermittelt werden und bestätigt die Herstellerangaben ebenso wie die Ergebnisse des spezifischen Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche [11]. Mit der Kenntnis über das spezifische Porenvolumen von Kieselgel 60 kann auch die Partikelporosität  $\rho_P$  nach Gleichung (5.3) berechnet werden (siehe Abschnitt 5.2.1). Aus der Heliumpyknometrie ist die Reindichte von Kieselgel 60 mit  $\rho_S = 2,1 \text{ g}/\text{cm}^3$  bekannt. Damit ergibt sich das Feststoffvolumen  $V_S$  für ein Gramm

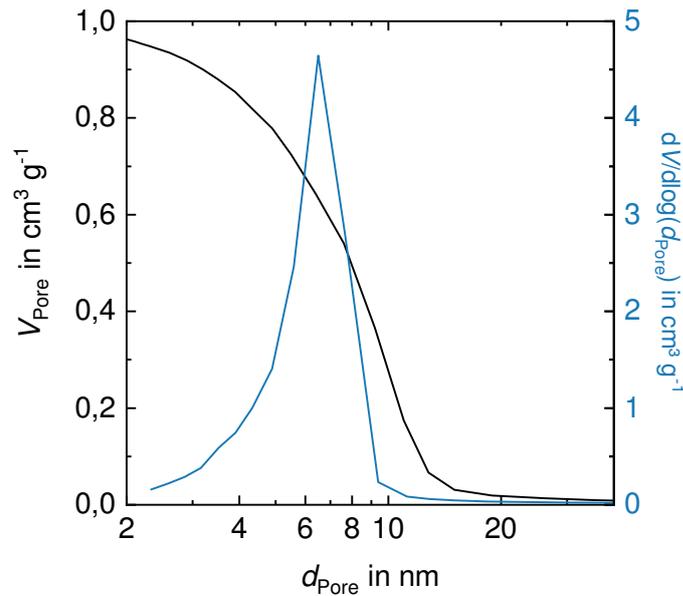


Abbildung 5.7.: Mittels Stickstoffphysorption bestimmte Porengrößenverteilung von Kieselgel 60

des Materials zu  $0,47 \text{ cm}^3$ . Mit dem spezifischen Porenvolumen von  $V_{\text{Pore}} = 0,97 \text{ cm}^3$  ergibt sich eine Partikeldichte von  $\rho_P = 0,69 \text{ g/cm}^3$ .

## 5.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die ausgewählten Modellprodukte wurden REM-Aufnahmen angefertigt, um einerseits die Geometrie der Einzelkörner und andererseits die Porengeometrie abbilden zu können. Dies gibt Aufschluss über den Aufbau der Filterkuchen, da dieser unter anderem von der Kornform abhängt. Die Porengeometrie kann unterstützend die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie erklären (siehe Kapitel 5.2). Entscheidend für das Waschen ist, ob es sich um geschlossene oder offene Poren handelt.

### 5.4.1. Partikelform

Zur Abbildung der Partikelform wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln angefertigt (PHENOM, FEI). Das Gerät arbeitet mit Rückstreuelektronen (RE oder BSE von *back scattered electrons*), welche elastisch in der Probe wechselwirken und anschließend wieder aus dieser austreten. Je nach Ordnungszahl des Materials ist das Signal der zurückgestreuten Elektronen verschieden. Somit lassen sich in erster Linie Materialkontraste darstellen, durch die Form von Einzelpartikeln entsteht auch ein sogenannter Kanteneffekt. Dieser ermöglicht auch das Abbilden einer Pseudotopografie und damit der Partikelform. Abbildung 5.8 zeigt die Aufnahmen für Proben von Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln. Darin ist zu erkennen, dass es sich bei letzterem Material zum Großteil um kugelförmige Partikel handelt, während die anderen Feststoffe aus gebrochenen Teilchen bestehen. Bei

den vorliegenden Materialien kann aufgrund der Kompaktheit die Kugelform in guter Näherung angenommen werden, was die Ergebnisse der Laserbeugung untermauert.

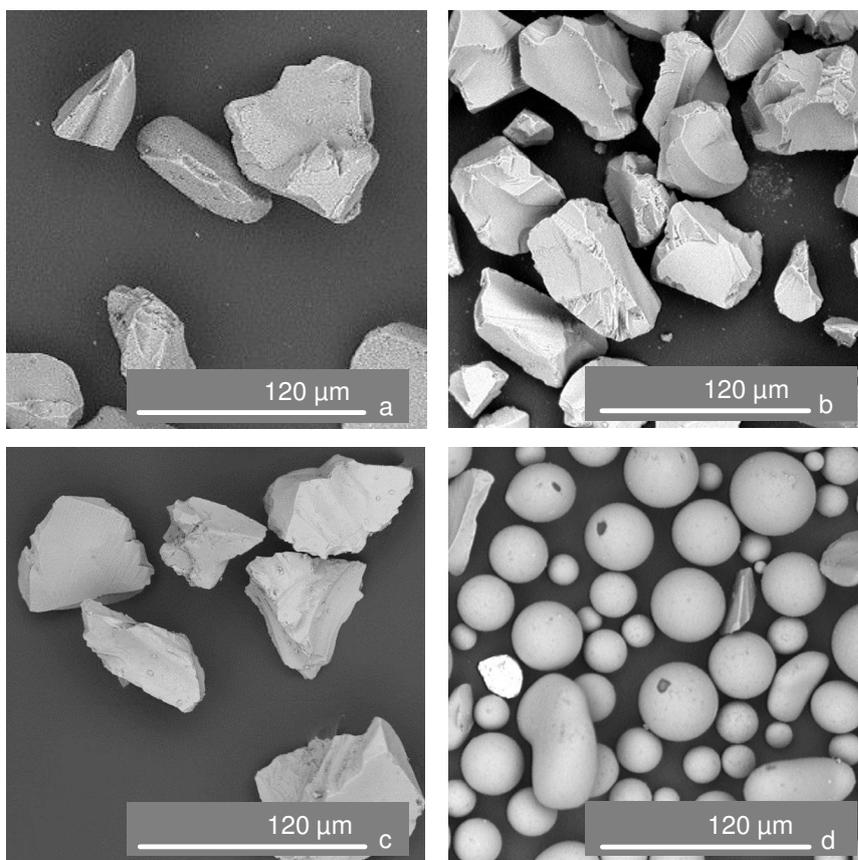


Abbildung 5.8.: REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronen) von Kieselgel 1000 (a), Kieselgel 60 (b), Quarz (c) und Glaskugeln (d).

Keines der Produkte weist eine sichtbar poröse Oberfläche auf. Für Quarz und Glaskugeln entspricht das den Ergebnissen der Quecksilberporosimetrie, die Poren der Kieselgele können mittels Rückstreuelektronen nicht abgebildet werden. Daher erfolgte für Kieselgel 1000 außerdem die Untersuchung mit Sekundärelektronen (siehe Abschnitt 5.4.2).

#### 5.4.2. Porenform

Für die Darstellung der Porenform sind REM-Aufnahmen von Sekundärelektronen (SE) notwendig (Helios NanoLab 600i, FEI). Damit kann die Oberfläche des Materials genauer und in höherer Auflösung abgebildet werden als mittels Rückstreuelektronen. Zur Klärung der Porengeometrie wurde das Kieselgel 1000 am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg untersucht, um die Poren im Bereich von 100 nm darstellen zu können. Dies ist nicht nur an der Oberfläche der Teilchen möglich, sondern auch im Inneren der Partikel. Durch Schneiden eines Einzelpartikels mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB von *focused ion beam*) kann das Kieselgel 1000 auch unterhalb der Oberfläche analysiert werden. Dazu wurden Einzelpartikel in Silberleitlack eingebettet

und auf die zu schneidende Stelle ein Platinpflaster aufgebracht. In diesem Bereich wurde das Kieselgel 1000 mittels FIB geschnitten, das Ergebnis ist in Abbildung 5.9 zu sehen.

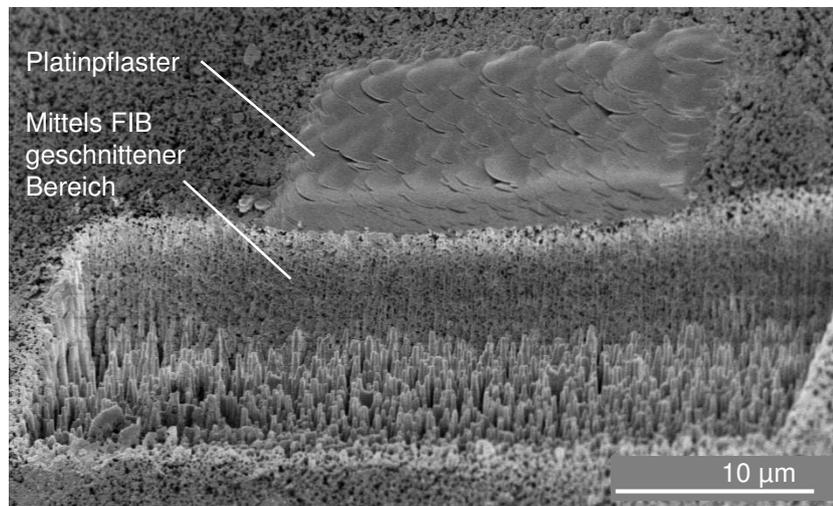


Abbildung 5.9.: REM-Aufnahme von Kieselgel 1000 (SE) mit Platinpflaster und dem mittels FIB geschnittenen Bereich.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 5.9 zeigt, dass nicht nur die Oberfläche des Partikels porös ist, sondern auch in der Tiefe des Materials Poren zu sehen sind. Diese haben eine ähnliche Struktur wie an der Partikeloberfläche. Abbildung 5.10 a) zeigt den Bereich des Partikels direkt unter dem Platinpflaster in einer vergrößerten Aufnahme. Hier wird die Geometrie der Poren deutlich, welche unregelmäßig geformt sind. Es werden aber auch runde Poren sichtbar, deren Eintrittsöffnung nahezu kreisförmig ist. Außerdem zeigt sich eine netzwerkartige Struktur für den Partikelaufbau. Dies weist darauf hin, dass das Material über durchgängige Poren verfügt, was für die Beladung und anschließende Wäsche der Partikel von großer Bedeutung ist.

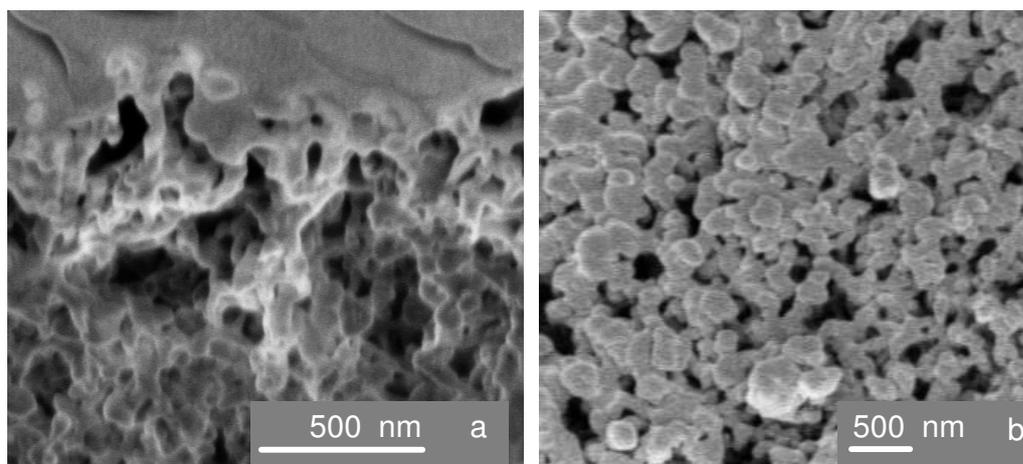


Abbildung 5.10.: REM-Aufnahmen der mittels FIB geschnittenen Bereiche direkt unter dem Platinpflaster (links) und der Partikeloberfläche von Kieselgel 1000 (rechts)

Abbildung 5.10 b) zeigt die Oberfläche von Kieselgel 1000. Deutlich zu sehen ist, dass es

sich um runde Primärpartikel handelt, die während des Fällungsprozesses zu porösen Kieselgelteilchen aufwachsen.

## 5.5. Zusammenfassung

Zum Abschluss dieses Kapitels werden die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Feststoffe zusammengefasst (Tabelle 5.3). Die Ergebnisse der Laserbeugung zeigen, dass

Tabelle 5.3.: Partikelgröße (Medianwert), Porendurchmesser (Modalwert), spezifische Oberfläche, Partikeldichte und Durchmesser der Haufwerksporen im Filterkuchen für Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln

	$x_{50,3}$ in $\mu\text{m}$	$d_P$ in nm	$S_m$ in $\text{m}^2/\text{g}$	$\rho_P$ in $\text{g}/\text{cm}^3$	$d_{P,K}$ in $\mu\text{m}$
Kieselgel 1000	34	80	45	0,69	2-10
Kieselgel 60	37	6	500	0,69	2-10
Quarz	29	-	0,65	2,65	0,5-30
Glaskugeln	24	-	<0,2	2,5	1-20

die Partikelgrößenverteilungen aller Materialien vergleichbar sind. Durch die Quecksilberporosimetrie kann bestätigt werden, dass die Durchmesser der Haufwerksporen in den gebildeten Filterkuchen ( $d_{P,K}$ ) ebenfalls in einem ähnlichen Größenbereich liegen. Dadurch wird ein vergleichbares Durchströmungsverhalten bei der Filterkuchenwäsche erwartet. Die porösen Kieselgele weisen spezifische Porenvolumina von  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  auf, wobei weder das Innenvolumen noch die Innenporengröße durch die Filterkuchenbildung und das anschließende Verpressen beeinflusst werden. Die hochauflösenden REM-Aufnahmen zeigen für Kieselgel 1000 eine offene, netzwerkartige Struktur, welche für Kieselgel 60 ebenfalls anzunehmen ist. Die Kornformen der Kieselgele und des Quarzpulvers sind ebenfalls vergleichbar, die Glaskugeln weichen (wie der Name bereits vermuten lässt) durch ihre Kugelform von diesen ab.



## 6. Eigenschaften der Modellverunreinigung

Zur Charakterisierung der Waschversuche muss vor der Filtration und der Kuchenwäsche eine Modellverunreinigung mit bekannter Konzentration zugesetzt werden, welche bei der Wäsche wiederum entfernt wird. Zur Beurteilung des Wascherfolges ist dafür eine geeignete Analytik notwendig, um die Konzentrationsänderung der Modellverunreinigung zuverlässig nachzuweisen.

### 6.1. Analytik der Salzlösung

Für die Waschversuche werden als Mutterlauge wässrige Kaliumchloridlösungen verwendet und entionisiertes Wasser als Waschflüssigkeit. Kaliumchlorid hat bei 25 °C in Wasser eine Löslichkeit von  $L_{\text{KCl}} = 355 \text{ g/L}$  [9]. Da es sich um einen starken Elektrolyten handelt, dissoziiert das Salz gemäß Reaktionsgleichung



vollständig. Damit lassen sich die  $\text{K}^+$ -Ionen als Modellverunreinigung ansehen und deren Konzentration bestimmen. Dies erfolgt mittels optischer Emissionsspektroskopie, kurz ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy, Spektrometer iCAP 6300, *Thermo Fisher Scientific*). Dabei werden Proben der Salzlösungen zerstäubt, in einem induktiv gekoppelten Plasma verdampft und ionisiert. Durch Übergänge der Außenelektronen von höheren auf niedrigere Energieniveaus wird dabei in Bereichen charakteristischer Wellenlängen Strahlung emittiert. Zwischen der Intensität dieser Strahlung und der Konzentration des Analyten besteht eine direkte Korrelation. Vor allem Kalium eignet sich hervorragend, da diese Korrelation über einen großen Konzentrationsbereich hinweg linear verläuft.

Die Messmethode bietet gegenüber der Leitfähigkeitsmessung von Salzlösungen mehrere Vorteile. Zum einen können Konzentrationen noch im Spurenbereich von wenigen mg/L nachgewiesen werden, je nach Analyt und Kalibrierbereich sogar bis  $\mu\text{g/L}$ . Zum anderen lassen sich damit auch sehr geringe Konzentrationsunterschiede von  $\pm 0,5 \text{ mg/L}$  zwischen einzelnen Proben feststellen, was vor allem im Diffusionsbereich der Wäsche interessant ist. Außerdem spricht der gezielte Nachweis von Ionen für diese Methode. Bei der häufig in Industrie und Wissenschaft eingesetzten Leitfähigkeitsmessung wird lediglich ein globaler Effekt in der Lösung bestimmt – eine direkte Zuordnung welche Substanz diese Leitfähigkeit auslöst, ist nicht möglich.

Für die Waschversuche im Rahmen dieser Arbeit wird eine Methode gewählt, welche Kalium und Natrium bis zu einer Konzentration von 50 mg/L nebeneinander nachweist. Dafür wird vor jeder Messreihe eine Kalibrierung des Gerätes durchgeführt. Dazu werden gereinigtes Wasser (Rotipuran, *Carl Roth*) als Blindwert und eine wässrige Lösung mit 50 mg/L  $K^+$  und  $Na^+$ -Ionen (Hersteller *Bernd Kraft*) als Hochstandard verwendet. Durch Messen der Natriumkonzentration ist es im Nachgang möglich, Ionenaustauscheffekte zu diskutieren. Da die Kieselgele bei ihrer Herstellung aus einer Natronwasserglaslösung gefällt werden, ist auch damit zu rechnen, dass Natriumverbindungen auf dem Kieselgel vorhanden sind, welche bei den Waschversuchen in Lösung gehen.

## 6.2. Sorption und Ionenaustausch

Bei der Betrachtung der Filterkuchenwäsche wird oftmals davon ausgegangen, dass im Diffusionsbereich der Washkurve auch Verunreinigungen von der Feststoffoberfläche desorbieren [85, 19, 52]. Die adsorbierte Beladung stellt somit die Waschgrenze dar. Unter Adsorption wird die Belegung einer Feststoffoberfläche (Adsorbens) durch Moleküle oder Ionen (Adsorptiv) verstanden [39]. Für die Bindung sind VAN-DEER-WAALS-Kräfte, elektrostatische oder spezifische Wechselwirkungen verantwortlich. Generell kann die Adsorption durch eine Desorption umgekehrt werden, wenn die Bindungskräfte zwischen Adsorbens und Adsorptiv wieder überwunden werden. Dies wird beispielsweise durch Temperatur- oder Druckwechsel realisiert (insbesondere in der Gasphase) sowie durch Ionenaustausch. Da Kieselgele in der Technik als Adsorbentien eingesetzt werden, ist eine Adsorption an der Oberfläche in Betracht zu ziehen. Beide Kieselgele haben im Vergleich zu dem verwendeten Quarz und den Glaskugeln eine große spezifische Oberfläche (siehe Abschnitt 5.3). Daher stehen sie hier im Fokus der Untersuchungen und ihr Verhalten soll eingehend diskutiert werden.

Kieselgele besitzen darüber hinaus Ionenaustauschereigenschaften, die beispielsweise von AHRLAND [12] beschrieben werden. Ausgehend von reinem Kieselgel in einem nicht zu sauren Milieu kann ein Kationenaustausch erfolgen, indem das Proton der -OH-Gruppe gegen ein Metallkation ausgetauscht wird. Bei Kieselgel kann auch davon ausgegangen werden, dass sich an der Oberfläche bereits Natriumionen befinden. Diese werden während der Fällung an der Oberfläche gebunden, da Natriumionen aus der verwendeten Wasserglaslösung vorliegen. Diese können ebenfalls durch Kaliumionen ausgetauscht werden (siehe Abbildung 6.1). Darüber hinaus kann jegliches Kation, welches sich beim Herstellungsprozess in Lösung befindet, an der Kieselgeloberfläche gebunden werden. Generell gilt für den Ionenaustausch, dass höherwertige Ionen eine höhere Affinität zum Ionenaustauscher haben als Ionen mit niedrigerer Ladung, z. B.  $Fe^{3+} > Ca^{2+} > K^+$ . Bei gleichwertigen Ionen werden hingegen jene bevorzugt, die die kleinste Hydrathülle aufweisen. Diese sinkt mit steigendem Ionenradius aufgrund der verringerten Ladungsdichte, beispielsweise  $K^+ > Na^+ > Li^+$  [82]. Wie genau diese Wechselwirkungen für Kiesel-

gel ablaufen, ist jedoch nicht pauschal festzustellen. Untersuchungen von STRAZHESKO [105] zeigen beispielsweise, dass der Ionenaustausch an Kieselgeloberflächen stark vom pH-Wert der Lösung abhängt.

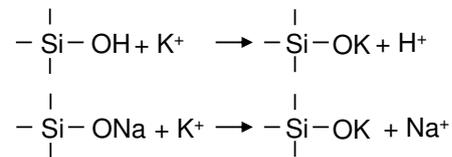


Abbildung 6.1.: Skizze zum Ionenaustausch an Kieselgeloberflächen nach AHRLAND [12]

Da die Salzlösung durch Waschen wieder aus dem Filterkuchen und den Partikelporen entfernt werden soll, muss das Sorptionsverhalten des Kaliums an den jeweiligen Feststoffen bekannt sein. Zum einen kann damit geklärt werden, ob und wie viel Kalium an der Feststoffoberfläche sorbiert. Zum anderen kann über die Kinetik bestimmt werden, wie lange die Suspensionen in Vorbereitung auf die Filtration und anschließende Wäsche vorbereitet werden müssen, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Dazu werden mit den verwendeten Feststoffen verschiedene Sorptionsexperimente durchgeführt. All diese Versuche haben das Prinzip gemeinsam, dass eine definierte Masse des Feststoffs mit einer Lösung vermischt wird. Die so entstandene Suspension wird wieder getrennt, eine Probe des klaren Überstands entnommen und die Ionenkonzentration mittels ICP-OES bestimmt. Je nach Ziel der Untersuchung werden Zeit, Feststoffmasse oder Salzkonzentration variiert. Die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{Ggw}}$  wird von der Konzentration der Ausgangslösung  $c_0$  subtrahiert. Aus dieser Differenz lässt sich feststellen, wie hoch die Gleichgewichtsbeladung  $X_{\text{Ggw}}$  des Feststoffs mit dem jeweiligen Ion ist:

$$X_{\text{Ggw}} = \frac{m_{\text{Ion}}}{m_{\text{S}}} = \frac{(c_0 - c_{\text{Ggw}}) \cdot V_{\text{L}}}{m_{\text{S}}} = \frac{(c_0 - c_{\text{Ggw}}) \cdot m_{\text{L}}}{m_{\text{S}} \cdot \rho_{\text{L}}} \quad (6.2)$$

Dabei ist  $V_{\text{L}}$  das Volumen der Lösung, welches vereinfacht mit der Masse der Lösung gleichgesetzt wird. Da es sich um verdünnte wässrige Lösungen mit einer Temperatur von 20 °C handelt, kann für die Dichte näherungsweise 1 g/cm<sup>3</sup> eingesetzt werden (siehe Anhang A.2). Die Masse der Lösung wird bei den Experimenten herangezogen, da ein Wiegen zuverlässiger ist als das Pipettieren vermeintlich konstanter Volumina.

### 6.2.1. Grundbeladung der Feststoffe

Um zu ermitteln, wie viel Kalium und Natrium auf den Feststoffen vorliegt, bevor sie mit einer Salzlösung in Kontakt kommen, werden diese in entionisiertem Wasser (Rotipuran, *Carl Roth*) dispergiert. Die Suspensionen werden zentrifugiert und die Konzentration im klaren Überstand bestimmt. Gemäß Gleichung (6.2) wird die Grundbeladung für Kalium  $X_{\text{K}^+}$  und Natrium  $X_{\text{Na}^+}$  berechnet. Beim Vergleich aller Feststoffe in Tabelle 6.1 wird

deutlich, dass die Kaliumbeladung jeweils geringer ist als die Natriumbeladung. Diese ist beispielsweise bei den Glaskugeln sehr hoch, da es sich um Kalk-Natronglas handelt. Auch auf den Kieselgelen ist mehr Natrium als Kalium vorhanden, was sich durch die Herstellung aus einer Natronwasserglaslösung erklären lässt. Quarz hat als natürliches Mineral ebenfalls beide Ionen vorzuweisen.

Tabelle 6.1.: Grundbeladung der verwendeten Feststoffe

	$m_S$ in g	$m_L$ in g	$c_{K^+}$ in mg/L	$c_{Na^+}$ in mg/L	$X_{K^+}$ in mg/g	$X_{Na^+}$ in mg/g
Kieselgel 1000	20	85	0,3	22,3	0,001	0,1
Kieselgel 60	0,5	12	0,08	5	<0,001	0,1
Quarz	10	10	2,5	2,7	0,003	0,003
Glaskugeln	1	10	0,4	40	0,004	0,4

### 6.2.2. Sorptionsmaximum

Zunächst wird mit Hilfe von Batchversuchen überprüft, ob für die verwendeten Kieselgele ein Sorptionsverhalten mit entsprechendem Sorptionsmaximum nach LANGMUIR vorliegt. Pro Versuch werden dazu in ein Zentrifugenrohr jeweils 0,5 g Feststoff eingewogen und mit 12 g Salzlösung versetzt. Das Zentrifugenrohr wird verschlossen auf einem Rotator (Tube-Revolver von *Thermo Scientific*) platziert und die Suspension bei einer Drehzahl von  $14 \text{ min}^{-1}$  für 24 h durchmischt. Anschließend werden Feststoff und Salzlösung in einer Laborzentrifuge voneinander getrennt (Drehzahl:  $5000 \text{ min}^{-1}$ , Dauer: 6 min, *Hettich*). Die Raumtemperatur beträgt ca.  $20 \dots 21 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Konzentration der Kaliumchloridlösung wird von 10 mg/L bis 500 mg/L variiert. Lösungen mit einer Kaliumkonzentration von weniger als 50 mg/L werden unverdünnt gemessen, die übrigen Proben werden entsprechend verdünnt. An dieser Stelle sei noch einmal auf den Unterschied zwischen Kaliumchloridkonzentration und Kaliumkonzentration hingewiesen: eine Kaliumchloridlösung der Konzentration 10 mg/L enthält ca. 5,2 mg/L Kaliumionen. Da letztere mittels ICP-OES bestimmt werden, beziehen sich die Ergebnisse immer auf die Ionenkonzentration. Die erhaltenen Ergebnisse für die Sorptionsversuche werden dargestellt, indem die Gleichgewichtsbeladung  $X_{G_{gw}}$  über der Gleichgewichtskonzentration  $c_{G_{gw}}$  aufgetragen wird. In Abbildung 6.2 ist das Sorptionsmaximum für Kieselgel 1000 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass sich bei konstanter Feststoffmasse aber variiertes Kaliumkonzentration in der Lösung auch die Beladung des Kieselgels erhöht (Reihe BV, weiße Kreise). Scheinbar ergibt sich bei einer Kaliumionengleichgewichtskonzentration von ca. 150 mg/L eine maximale Beladung von ca. 0,2 mg/g. Allerdings steigt in diesem Bereich auch die Fehleranfälligkeit des Experiments: Lösungen müssen vor dem Messen verdünnt werden. Die Messunsicherheit der ICP-OES wird bei einer

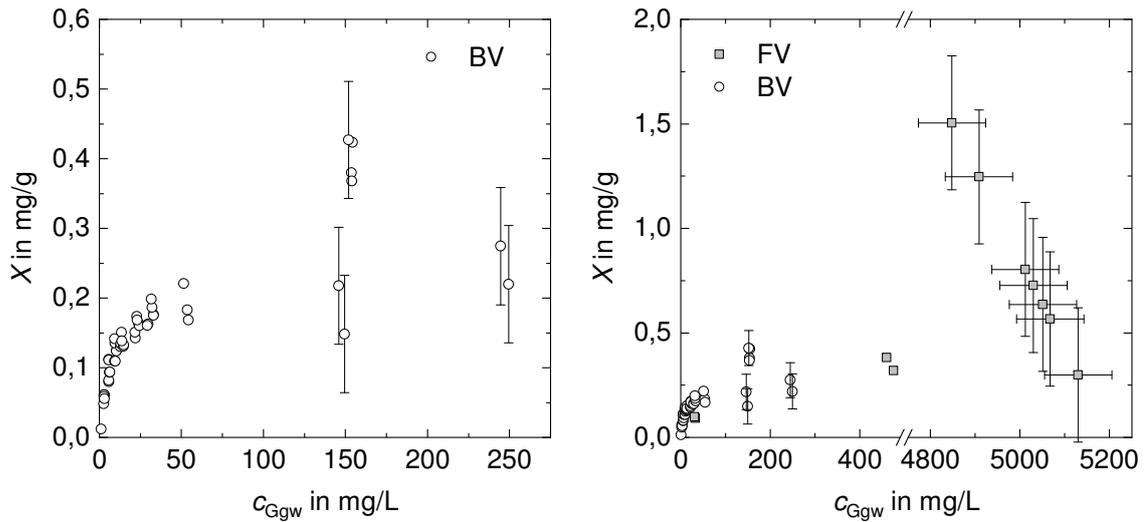


Abbildung 6.2.: Sorptionsmaximum für Kieselgel 1000 bei Batchversuchen (BV) mit variiertem Kaliumkonzentration im linken Diagramm und im Vergleich zu Werten aus Filtrationsversuchen (FV) im rechten Diagramm. Die Fehlerbalken zeigen die Unsicherheiten auf Basis einer Fehlerabschätzung.

Konzentration von 30 ... 50 mg/L etwa mit 0,3 ... 0,5 mg/L angenommen (aus Wiederfindungsexperimenten, siehe Anhang A.7). Für die verdünnten Proben muss der Verdünnungsfaktor hinzugerechnet werden, weshalb der absolute Messfehler steigt. Da die Beladung aus der Konzentration berechnet wird, steigt auch für diese die Unsicherheit. Damit ergeben sich bei hohen Salzkonzentrationen für die Batchexperimente sehr große Fehler. Dieser Effekt erschwert das Bestimmen einer Beladungsgrenze. Zusätzlich werden die Daten aus den Filtrationsversuchen mit herangezogen (Reihe FV). Auch bei diesen wird aus einer Salzlösung und dem Kieselgel eine Suspension gebildet. Das Filtrat wird analysiert und aus der Filtratkonzentration und der Salzlösung ebenfalls die Differenz der Kaliumionen gebildet, woraus sich die Gleichgewichtsbeladung ermitteln lässt. Im rechten Diagramm der Abbildung 6.2 wird deutlich, dass diese Bestimmung mit den größten Fehlern behaftet ist, da der Verdünnungsfaktor ca. 150 beträgt und bei jedem Filtrationsversuch eine andere Kaliumkonzentration im Filtrat vorhanden ist. Daher ist es leider nahezu unmöglich zu bestimmen, wie viel Kalium sich auf der Feststoffoberfläche befindet. Es kann lediglich festgestellt werden, dass Kalium aus dem Lösungsgleichgewicht entfernt wird und für hohe Konzentrationen ein relativ breiter Bereich für die Beladung angegeben werden muss. Zudem scheint das Verhältnis zwischen Feststoff- und Lösungsmittelmasse einen Einfluss auf das Sorptionsgleichgewicht zu haben. Das wird in den Ergebnissen einer Versuchsreihe deutlich, bei der der Feststoffanteil variiert wird (Abbildung 6.3). Hier findet sich für die geringste Kieselgelmasse die rechnerisch höchste Beladung. Die Ausgangskonzentration der Kaliumionen beträgt 54,4 mg/L bei immer 12 g Lösung pro Versuch, die Feststoffmasse liegt zwischen 0,1 g und 2 g. Vor allem für die geringste Feststoffmasse ist die Bestimmung fehlerbehaftet, so dass auch hier nur ein Bereich um 0,2 mg/g für die zu erwartende Beladung angegeben werden kann.

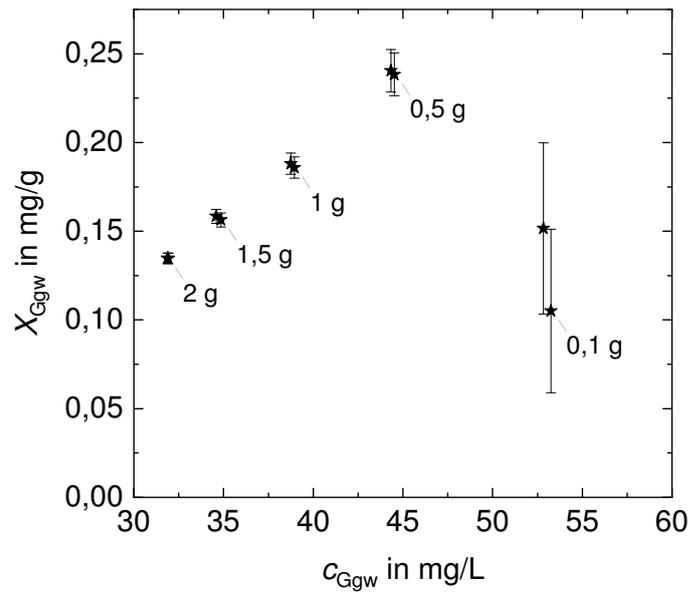


Abbildung 6.3.: Ermittelte Gleichgewichtsbeladung von Kieselgel 1000 für Batchversuche mit variiertem Feststoffmassen bei gleicher Konzentration der Ausgangslösung. Fehlerbalken zeigen die berechnete Unsicherheit auf Basis der Konzentrationsmessung.

Für Kieselgel 60 lassen sich aus den Ergebnissen der Batchversuche ähnliche Aussagen ableiten wie für Kieselgel 1000. Hier gibt es scheinbar ein Beladungsmaximum von ca. 1 mg/g, welches im Rahmen der Daten aus Filtrationsversuchen nicht bestätigt werden kann (Abbildung 6.4). Für diese werden Beladungen zwischen 0,2 und 2,2 mg/g ermittelt (Reihe FV im rechten Teil der Abbildung 6.4). Quantitativ lässt sich somit auch für

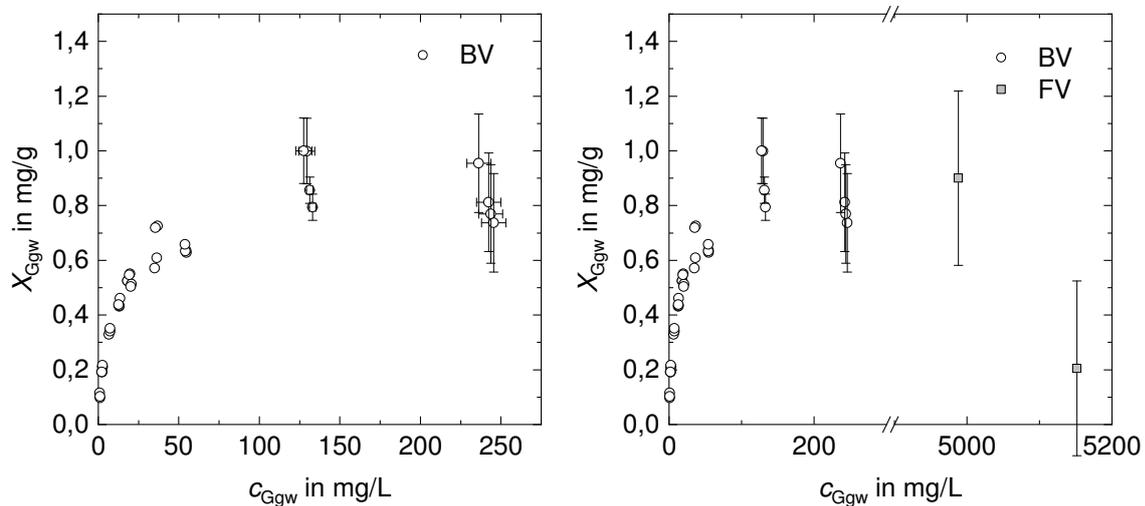


Abbildung 6.4.: Sorptionsmaximum für Kieselgel 60 bei Batchversuchen mit variiertem Salzkonzentration (BV) und mit Ergebnissen aus Filtrationsversuchen (FV). Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit der Bestimmung aufgrund einer Abschätzung des Messfehlers.

Kieselgel 60 keine Aussage über die Sorption von Kalium treffen, qualitativ liegt diese bei den Batchversuchen höher als bei Kieselgel 1000. Das lässt sich mit der spezifischen Oberfläche von Kieselgel 60 begründen, welche mit  $S_m = 500 \text{ m}^2/\text{g}$  um mehr als das Zehnfache größer ist als die von Kieselgel 1000 mit  $S_m = 45 \text{ m}^2/\text{g}$ . Fraglich bleibt, warum

die Unterschiede in der Sorption nicht ebenfalls Faktor zehn betragen, sondern im Mittel nur Faktor fünf.

Für die beiden übrigen Materialien Quarz und Glaskugeln kann in vergleichbaren Experimenten keine signifikante Sorption festgestellt werden.

### 6.2.3. Sorptionskinetik

Mittels Untersuchungen zur Sorptionskinetik wird festgestellt, nach welcher Zeit sich ein Sorptionsmaximum einstellt. Das ist vor allem für die Herstellung von Suspensionen aus Kieselgel und Kaliumchloridlösung in Vorbereitung auf die Waschversuche von Bedeutung. Die Filtration soll nach Möglichkeit erst durchgeführt werden, wenn sich ein Sorptionsgleichgewicht eingestellt hat.

Zur Bestimmung der Sorptionskinetik werden Proben aus 0,5 g Kieselgel 1000 und einer Kaliumchloridlösung mit  $c_0 = 80 \text{ mg/L}$  nach demselben Vorgehen wie unter Abschnitt 6.2.2 angesetzt. Die Kontaktzeit zwischen Feststoff und Salzlösung wird dabei variiert und beträgt für je zwei Proben fünf Minuten, 30 Minuten, zwei Stunden und 23,5 Stunden. Erneut wird nach Abtrennen des Feststoffes die Kaliumkonzentration des klaren Überstands mittels ICP-OES gemessen. Die Gleichgewichtsbeladung  $X_{\text{Ggw}}$  wird nach Gleichung (6.2) berechnet. Für Kieselgel 60 werden die Versuche ebenfalls durchgeführt, allerdings bei Kontaktzeiten von 15 und 30 Minuten sowie drei, fünf und 24 Stunden. Bei der Auswertung der Adsorptionskinetik wird mittels linearer Fehlerfortpflanzung die Unsicherheit bei der Berechnung der Beladungen abgeschätzt. Den größten Einfluss hat dabei die Konzentrationsbestimmung durch ICP-OES, Details zur Berechnung finden sich im Anhang in Kapitel A.7. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse zur Bestimmung der Sorptionskinetik für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 inklusive der Fehlerbalken dargestellt. Es wird deutlich, dass die ermittelte Gleichgewichtsbeladung für Kieselgel 1000 im Mittel  $X_{\text{Ggw}} = (0,15 \pm 0,02) \text{ mg/g}$  beträgt und für Kieselgel 60  $X_{\text{Ggw}} = (0,48 \pm 0,02) \text{ mg/g}$ . Der größte Unterschied bei Kieselgel 1000 liegt in den Einzelergebnissen für eine Kontaktdauer von fünf Minuten (entspricht 0,08 h in der Grafik). Dies kann entweder darauf zurückzuführen sein, dass es sich um Einzelmessungen handelt oder darauf, dass sich nach dieser Zeit noch kein Gleichgewicht eingestellt hat. Für Filtrations- und Waschversuche ist diese kurze Kontaktdauer allerdings irrelevant, da vom Ansetzen der Suspension bis zur Filtration etwa 30 min vergehen. Bei Kieselgel 60 zeigen sich die Unterschiede zwischen den Kontaktdauern von 15 und 30 min (entspricht 0,25 h bzw. 0,5 h in der Grafik). Auch hier gilt das gleiche Vorgehen zur Probenvorbereitung für die Filtration wie für Kieselgel 1000, womit Kontaktzeiten unter 30 min nicht erreicht werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Kinetik zur Erreichung eines Sorptionsgleichgewichtes für die beiden Kieselgele maximal für kurze Kontaktdauern von weniger als 30 min relevant ist. Bei steigenden Kontaktdauern können keine Unterschiede festgestellt werden, da alle Ergebnisse im Bereich der Messunsicherheit liegen. Für

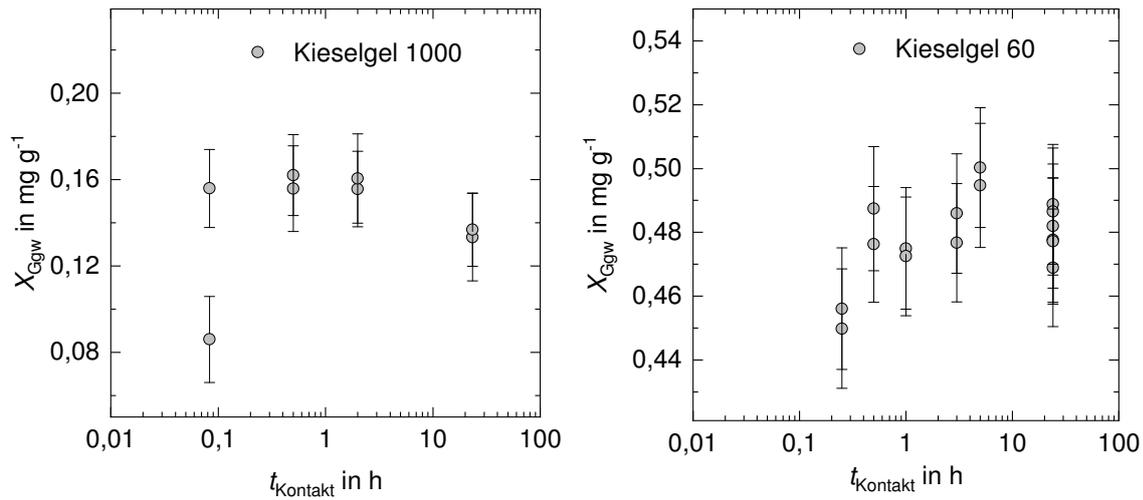


Abbildung 6.5.: Sorptionskinetik von Kieselgel 1000 (links) und Kieselgel 60 (rechts).

die Filtrations- und Waschversuche bedeutet dies, dass Suspensionen unmittelbar vor den Versuchen angesetzt werden können. Durch die Vorbereitungsroutine, welche in Abschnitt 7.1 beschrieben wird, kann die Kontaktdauer zwischen Feststoff und Lösung nicht weniger als 30 min betragen.

#### 6.2.4. Ionenaustausch

Im Zuge der Batchversuche für die Ermittlung des Sorptionsmaximums von Kalium an Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 wurden außerdem die Natriumkonzentrationen parallel gemessen. Es lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der Kaliumgleichgewichtskonzentration in den Batchversuchen mit einer Erhöhung der Natriumkonzentration einhergeht. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.6 dargestellt, wobei die Menge der frei gewordenen Natriumionen ebenfalls als Beladung ausgedrückt wird. Bei den Ergebnissen

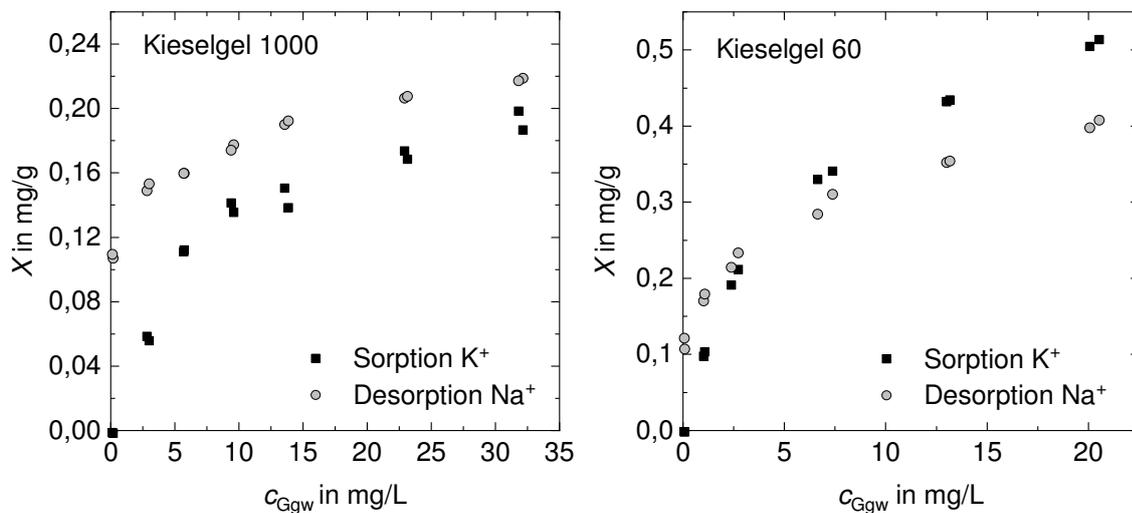


Abbildung 6.6.: Ionenaustausch an Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 zwischen Kalium und Natriumionen in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der Kaliumionen.

wird erkennbar, dass sich die Grundbeladung des Natriums von der des Kaliums unterscheidet (siehe auch Tabelle 6.1). Diese ist in der Versuchsreihe aber nicht konstant, sondern steigt. Dieses Verhalten spricht für einen Ionenaustausch, der an der Kieselgeloberfläche stattfindet. Kaliumionen werden gegen Natriumionen an der Oberfläche ausgetauscht, wobei sich ein Grenzwert ergeben sollte. Problematisch ist bei der Betrachtung, dass die Ausgangsbeladung der Kieselgele mit Natrium nicht bekannt ist. Das freigewordene Natrium kann zwar gemessen werden, muss aber nicht zwingend an der Feststoffoberfläche gebunden sein. Es kann beispielsweise auch als getrocknetes Natriumsalz vorliegen, was ebenfalls eine klare Bilanzierung erschwert. In einem ersten Schritt müsste das Kieselgel komplett von Natrium befreit werden. Dies kann beispielsweise durch eine Säurebehandlung geschehen, bei der die reine Form des Kieselgels gewonnen werden kann. Anschließend ließe sich die Ionenaustauschkapazität ermitteln. Allerdings ist das Verhalten an Feststoffoberflächen abhängig vom pH-Wert. Dieser muss bei solchen Betrachtungen ebenfalls streng berücksichtigt werden, da sich mit diesem die Ionenaustauschereigenschaften ändern.

### 6.3. Desorption

Ein weiterer Aspekt ist die Desorption des Kaliums von der Feststoffoberfläche, weshalb Desorptionsversuche mit beladenem Kieselgel 1000 durchgeführt werden. Hierfür werden 50 g Kieselgel 1000 gezielt beladen, indem der Feststoff mit 200 g einer Kaliumchloridlösung mit  $c_0 = 0,3 \text{ g/L}$  vermischt wird. Diese Suspension wird für 24 h vermischt (Schütteltisch mit  $125 \text{ min}^{-1}$ ) und im Anschluss in der Drucknutsche bei  $\Delta p_F = 2 \text{ bar}$  filtriert. Die Restfeuchte  $m_{RF}$  wird durch Auswiegen vor und nach dem Trocknen des Filterkuchens ermittelt. Mittels ICP-OES werden die Konzentration der Ausgangslösung  $c_0$  und die Konzentration im Filtrat  $c_F$  gemessen. Aus diesen Werten wird analog zu Gleichung (6.2) die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Ggw}$  ermittelt

$$X_{Ggw} = \frac{(c_0 - c_F) \cdot m_L}{m_S \rho_L} \quad (6.3)$$

Für die Dichte  $\rho_L$  der Ausgangslösung werden  $1000 \text{ g/L}$  eingesetzt. Zusätzlich muss die Gesamtbeladung des Feststoffs  $X_{ges}$  bestimmt werden.

$$X_{ges} = \frac{m_{K,Ads} + m_{K,RF}}{m_S} = \frac{(c_0 - c_F) \cdot m_L + m_{RF} \cdot c_F}{m_S \rho_L} \quad (6.4)$$

Diese setzt sich zusammen aus der Masse des adsorbierten Kaliums  $m_{K,Ads}$  sowie der Masse  $m_{K,RF}$  an Kalium, welche sich in der Restfeuchte des Kuchens befindet. Letztere kann ermittelt werden, indem die Konzentration der Restfeuchte mit der Filtratkonzentration  $c_F$  gleichgesetzt wird. Für die Dichte  $\rho_{RF}$  der Restfeuchte werden auch hier  $1000 \text{ g/L}$  angenommen. Die Masse der Ausgangslösung  $m_L$  ist ebenfalls bekannt. Tabel-

le 6.2 zeigt die gemessenen Werte und die daraus berechnete Beladung des Kieselgels für die Desorptionsversuche.

Tabelle 6.2.: Messwerte zur Berechnung der Beladung von Kieselgel für Desorptionsversuche

	$c_0$ in mg/L	$c_F$ in mg/L	$m_{RF}$ in g	$m_L$ in g	$m_S$ in g	$X_{ges}$ in mg/g	$X_{Ggw}$ in mg/g
Kieselgel 1000	158,7	115,4	105,7	202,5	50,1	0,42	0,17
Kieselgel 60	276,1	161,8	100,3	301,5	50,7	1,01	0,69

Für die Desorptionsversuche wird Kieselgel 1000 mit einer Anfangsbeladung von insgesamt 0,42 mg/g hergestellt. Diese setzt sich zusammen aus  $m_{K,Ads} = 8,8$  mg und  $m_{K,RF} = 12,2$  mg. Damit ergibt sich für die reine Sorption des Kaliums am Feststoff eine Gleichgewichtsbeladung von  $X_{Ggw} = 0,17$  mg/g, welche mitunter nicht durch die Resuspendierung mit Wasser entfernt werden kann. Ein Großteil der Kaliumionen befindet sich als KCl auf den Partikeln des Filterkuchens, da die Restfeuchte durch Trocknen verdampft wurde. Durch Auswertung der Versuche muss ermittelt werden, ob eine Desorption erreicht wird oder lediglich die Kaliumionen entfernt werden, die aufgrund der verdampften Restfeuchte auf dem Kieselgel verbleiben. Dafür muss die Gleichgewichtsbeladung  $X_{Ggw}$  unterschritten werden.

Die Desorptionsversuche werden analog zu den Adsorptionsversuchen durchgeführt (siehe Kapitel 6.2.2). Allerdings wird das beladene Kieselgel 1000 nicht mit einer Salzlösung, sondern mit entionisiertem Wasser (Rotipuran, *Carl Roth*) versetzt. Um zusätzlich Aussagen zur Kinetik der Desorption treffen zu können, wird die Kontaktdauer von Feststoff und Wasser zwischen einer Stunde und 5 Tagen variiert. Danach erfolgt das Abtrennen von Feststoff und Lösung in der Laborzentrifuge. Durch Messung der  $K^+$ -Konzentration mittels ICP-OES im klaren Überstand kann die Masse des gelösten bzw. desorbierten Kaliums berechnet werden. Dazu werden die Masse des Wassers  $m_{L,1}$  für einen Desorptionsversuch und die Gleichgewichtskonzentration  $c_1$  in der Lösung verwendet. Diese Größen lassen sich in die Beladung  $X_1$  des Kieselgels nach der ersten Desorptionsstufe umrechnen:

$$X_1 = X_{ges} - \frac{c_1 \cdot m_{L,1}}{m_S \cdot \rho_L}. \quad (6.5)$$

Durch Abtrennen der Salzlösung nach dem ersten Desorptionsschritt verbleibt wiederum eine Restfeuchte am Feststoff, welche Kaliumionen enthält. Diese kann durch Rückwiegen der Probenrohre bestimmt werden und wird für die zweite Desorptionsstufe berücksichtigt. Für diese wird das Vorgehen wie beim ersten Desorptionsschritt wiederholt, die Kontaktdauer beträgt für alle Proben 24 h. Die Konzentration  $c_2$  in der Lösung wird gemessen, für die gesamte Flüssigkeitsmasse der Proben wird die Restfeuchte  $m_{RF,1}$  aus dem ersten Desorptionsschritt berücksichtigt sowie die dazugehörige Konzentration  $c_1$ . Mit der Konzentration  $c_2$  kann berechnet werden, wie viele Kaliumionen im zweiten

Desorptionsschritt in Lösung gehen. Anhand der Beladung  $X_1$  in der ersten Stufe, der eingesetzten Flüssigkeitsmasse  $m_{L,2}$  und der Feststoffmasse  $m_S$  kann damit die Beladung  $X_2$  nach der zweiten Stufe berechnet werden:

$$X_2 = X_1 - \frac{m_{K^+,2}}{m_S} = \frac{(m_{RF,1} + m_{L,2}) \cdot c_2}{m_S \cdot \rho_L} . \quad (6.6)$$

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 6.7 für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die berechneten Fehlerbereiche aufgrund der Messunsicherheit für die erste Desorptionsstufe ( $X_1$ ). Der grau hinterlegte Teil zeigt die Unsicherheit für die bestimmte Gleichgewichtsbeladung  $X_{Ggw}$ , welche rechnerisch zu 5 % ermittelt wurde (siehe Anhang A.7). Wie bei der Ermittlung der Adsorptionskinetik ist auch hier der Haupteinfluss die Konzentrationsmessung.

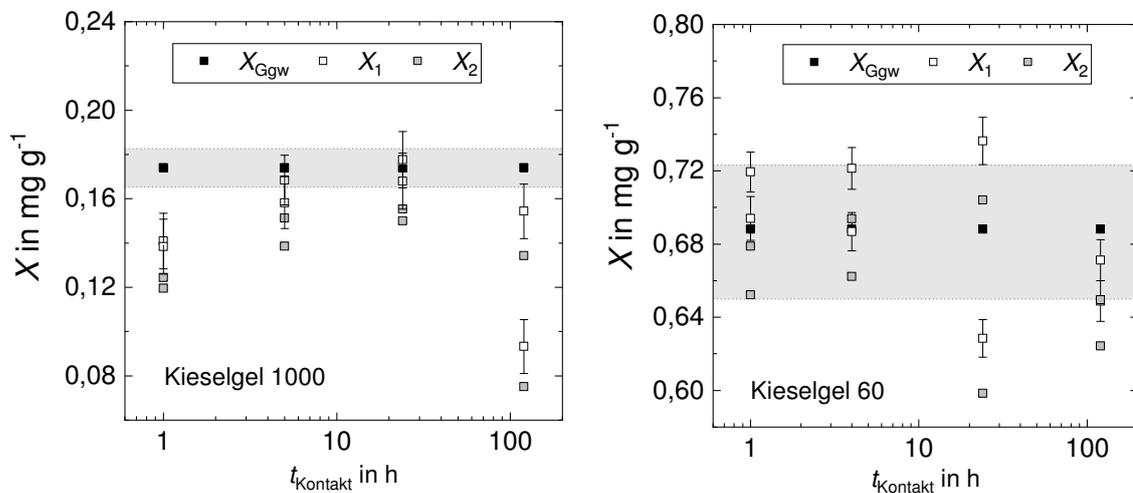


Abbildung 6.7.: Ermittelte Beladungen  $X_1$  und  $X_2$  von Kieselgel 1000 (links) und Kieselgel 60 (rechts) nach zwei Desorptionsstufen, jeweils in Doppelbestimmung. Zum Vergleich ist die berechnete Gleichgewichtsbeladung eingetragen, grau hinterlegt ist die Messunsicherheit für diesen Wert.

Die berechnete Beladung  $X_1$  nach der ersten Desorptionsstufe liegt teilweise über der Gleichgewichtsbeladung. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass als Ausgangswert für die Berechnung die Gesamtbeladung  $X_{ges}$  verwendet wird (siehe Tabelle 6.2). Bei diesem Wert wird auch die Beladung berücksichtigt, die sich als getrocknetes Salz auf dem Feststoff befindet. Dadurch ist die Beladung nach der ersten Desorptionsstufe formal höher als die Gleichgewichtsbeladung. Der wichtige Hinweis liegt dann in der Beladung  $X_2$  nach der zweiten Desorptionsstufe. Erst wenn diese deutlich unterschritten wird, ließe sich von einer Desorption ausgehen. Zeitlich betrachtet sind weder für Kieselgel 1000 noch für Kieselgel 60 signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Desorptionsstufen erkennbar. Zwar kann die Beladung durch die zweite Desorptionsstufe im Vergleich zur ersten verringert werden, aber es zeigt sich kein Ergebnis, auf dessen Grundlage ein Ausdehnen der Kontaktdauer auf mehr als eine Stunde zu empfehlen ist. Für Kieselgel 1000 zeigt sich zwar bei einem Einzelergebnis für den Versuch mit 120 Stunden Kontaktdauer eine deutlich geringere Beladung, allerdings konnte diese bei der zweiten

Probe nicht festgestellt werden. Für Kieselgel 60 wird die Gleichgewichtsbeladung nur bei einer Einzelprobe mit 24 h Kontaktdauer mit 0,6 mg/g anstatt 0,69 mg/g deutlich unterschritten.

Aus den Ergebnissen zur Desorptionskinetik können Vorschläge für die Resuspendierung der beiden Kieselgele abgeleitet werden. Es wird deutlich, dass die Resuspendierung eines gewaschenen Filterkuchens notwendig ist, um die Kaliumionen aus der verbliebenen Restfeuchte zu entfernen, was die Reinheit des Produktes erhöht. Das Erhöhen der Kontaktdauer zwischen Waschflüssigkeit und Feststoff auf mehr als eine Stunde bringt keine Verbesserungen des Reinigungserfolges mit sich. Auch mehrstufiges Waschen kann die Kaliumionen nicht von der Feststoffoberfläche entfernen. Die einzige Möglichkeit zur weiteren Aufreinigung ist ein weiterer Ionenaustausch. Wie in Abschnitt 6.2.3 erwähnt, ist dies generell möglich, indem die Kaliumionen durch ein höherwertiges Ion verdrängt werden oder durch ein gleichwertiges Ion, das in derselben Hauptgruppe in einer höheren Periode vorkommt (Rubidium oder Cäsium). Eine Weitere Möglichkeit ist die Zugabe der getauschten Ionen in starkem Überschuss. In der Praxis werden Kationenaustauscher für die Wasserenthärtung beispielsweise regeneriert, indem sie mit starken Säuren gespült werden.

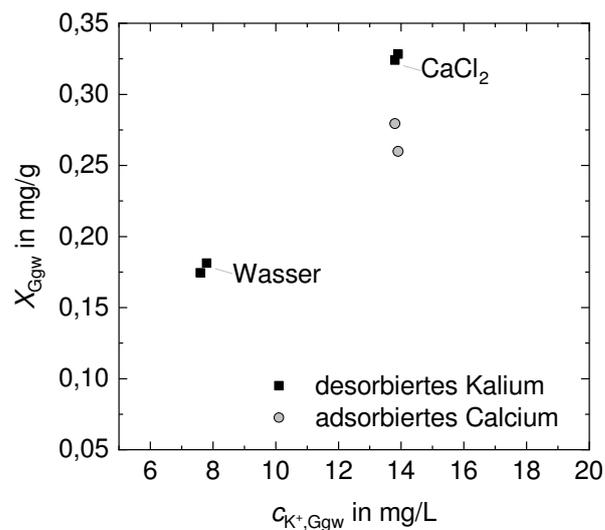


Abbildung 6.8.: Ionenaustausch an Kieselgel 1000 - Kaliumionen werden durch Calciumionen von der Oberfläche verdrängt.

Für einen Ionenaustausch im Rahmen dieser Arbeit wird die Variante des Austauschs gegen ein höherwertiges Ion überprüft. Dazu werden je 0,5 g Kieselgel 1000 zunächst mit 12 g einer Kaliumchloridlösung (0,1 g/L) versetzt. Nach 24 h erfolgt das Abtrennen des klaren Überstandes in der Zentrifuge. Zurück bleibt das feuchte Kieselgel im Zentrifugenrohr. Zwei dieser Proben werden dann mit entionisiertem Wasser versetzt, zwei weitere hingegen mit einer Calciumchloridlösung ( $c_{CaCl_2} = 150$  mg/L). Durch erneutes Zentrifugieren und Analysieren des Überstandes kann für Kalium und Calcium eine Bilanz aufgestellt werden. Bei den Proben, die mit entionisiertem Wasser versetzt wurden, ist im Überstand eine Kaliumkonzentration von ca. 7 mg/L feststellbar. Proben, die mit

Calciumchloridlösung vermischt wurden, zeigen mit 14 mg/L eine deutlich höhere Kaliumkonzentration bei gleichzeitiger Reduktion der Calciumkonzentration. Diese sinkt von 60 mg/L in der Stammlösung auf 50 mg/L in der Probe (nicht im Diagramm dargestellt). Beide Konzentrationsänderungen lassen sich in Beladungen umrechnen und sind in Abbildung 6.8 dargestellt, vereinfacht wird alles über der zugehörigen Kaliumkonzentration aufgetragen. Ein Ionenaustausch am Kieselgel ist demnach möglich und langes Spülen mit entionisiertem Wasser, wie es bei der Kuchenwäsche der Fall ist, wird nicht ausreichen, um Kaliumionen von der Oberfläche zu entfernen.



## 7. Kuchenbildende Filtration und Durchströmungswäsche

Die wesentlichen Teilschritte für das experimentelle Vorgehen sind das Herstellen einer Suspension, die kuchenbildende Filtration und die anschließende Durchströmungswäsche. Nachfolgend werden die Vorgehensweise und Versuchsaufbauten für diese Teilschritte beschrieben. Außerdem folgt eine Übersicht der wichtigsten Parameter, welche bei der Filtration und der Durchströmungswäsche eingehalten bzw. variiert wurden. Das Kapitel schließt mit Ergebnissen zu Filtrations- und Waschversuchen sowie einer zusammenfassenden Diskussion derselbigen.

### 7.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Filtrationsversuche werden gemäß VDI-Richtlinie 2762-2 [7] in einer Drucknutsche mit einer Filterfläche von  $A_F = 19,64 \text{ cm}^2$  durchgeführt (Abbildung 7.1). Die Nutsche selbst besteht aus Edelstahl und verfügt über eine abnehmbare Kuchenbildungseinheit (Abbildung 7.2).

In Vorbereitung der Filtrationsversuche wird aus dem jeweils zu waschenden Feststoff und der KCl-Lösung eine Suspension hergestellt. Der trockene Feststoff wird mit der Salzlösung vermischt, so dass sich eine Feststoffvolumenkonzentration  $c_V = 0,25$  ergibt. Um eine definierte Durchmischung zu gewährleisten, werden die Suspensionen in ein verschließbares Schraubglas gefüllt und auf einem Schütteltisch bei einer Intensität von 120 U/min platziert. Die Dauer variiert zwischen zehn Minuten und 48 Stunden, wobei keine Unterschiede zwischen der Sorption von Kalium an den Feststoffen oder im späteren Filtrationsverhalten festgestellt werden können (vgl. Abschnitt 6.2.3). Weder das Mischverhalten noch das Sorptionsverhalten werden durch die Dauer der Vermischung beeinflusst. Im Anschluss an den Mischvorgang wird das Schraubglas mit der enthaltenen Suspension in einer Ultraschallwanne platziert und für fünf Minuten darin behandelt. Danach erfolgt das Entgasen der Suspension, indem diese für 15 min in einem Exsikkator mit angeschlossener Vakuumpumpe einem Unterdruck von ca. 800 mbar ausgesetzt wird. Unmittelbar vor der Filtration wird die Behandlung in der Ultraschallwanne wiederholt, ergänzt durch Rühren, um eventuell sedimentierten Feststoff vom Boden des Gefäßes wieder zu durchmischen. Diese Prozedur wird von WILKENS [116] vorgeschlagen und ermöglicht zum einen das Dispergieren der Partikel in der Salzlösung und zum anderen das Entfernen von Luftblasen. Letzteres kann lediglich in begrenztem Maße durch Beobachtungen während der Experimente sichergestellt werden.

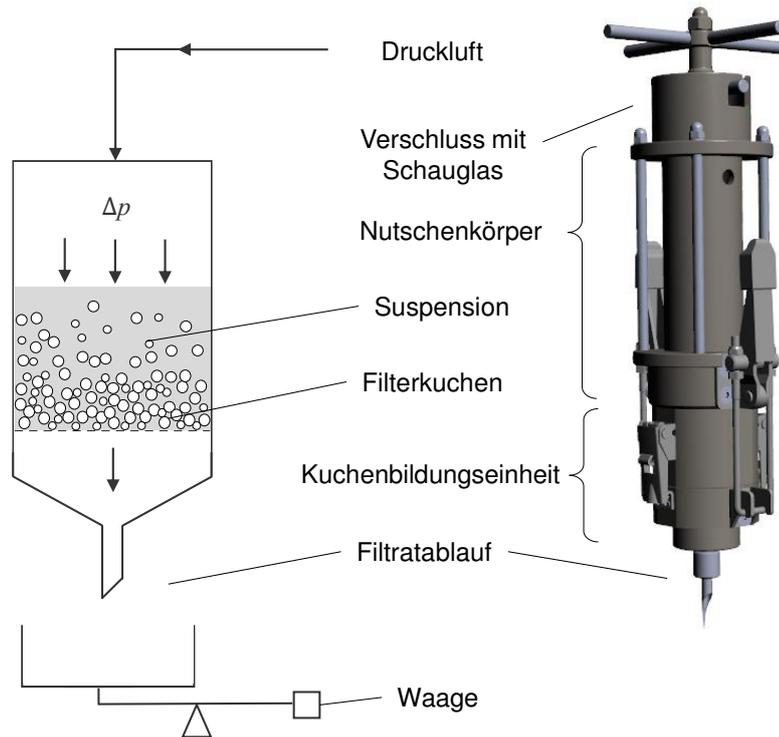


Abbildung 7.1.: Aufbau der Drucknutsche

Die Filtration erfolgt gemäß VDI 2762-2 [7]. Auf das Lochblech der Kuchenbildungseinheit wird ein Filtertuch aus Polypropylen (Typ 05-1010-SK 006, *Sefar*) aufgelegt, in diese eingespannt und mit der KCl-Lösung vorbefeuchtet. Die Suspension wird in den Nutschenkörper eingefüllt, der Deckel geschlossen und der Hahn für die Druckluftzufuhr geöffnet. Durch die Waage, welche über einen Rechner mit einem Messprogramm gekoppelt ist, wird die Änderung der Filtratmasse aufgezeichnet. Darüber lässt sich das  $t/V$ - $V$ -Diagramm zur Auswertung und Berechnung von Filterkuchenwiderstand  $r_c$  und Filtermittelwiderstand  $R_m$  darstellen. Ein Schauglas im Deckel der Nutsche ermöglicht das Beobachten des Flüssigkeitsspiegels während der Filtration. Sobald dieser die Oberfläche des Kuchens erreicht, wird die Zufuhr der Druckluft gestoppt und die Filtration damit abgebrochen. Dadurch kann erreicht werden, dass ein Filterkuchen mit der Sättigung  $S=1$  entsteht. Die Kuchenbildungseinheit wird von der Nutsche abgenommen und im Anschluss die Filterkuchenhöhe  $h_K$  mit einem Messschieber jeweils an fünf verschiedenen Messpunkten (sowohl an den Randbereichen als auch in der Kuchenmitte) bestimmt. Im Anschluss folgt die Durchströmungswäsche.

Das zugehörige vereinfachte Anlagenfließbild zum Ablauf der Wäsche ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Für die Durchströmungswäsche wird auf den gebildeten Kuchen ein perforierter Pressstempel gesetzt. Durch die Perforation kann die Waschflüssigkeit durch den Kuchen strömen. Direkt auf den Kuchen wird zuvor ein Polymergewebe aufgelegt (Pharma Tetex Mono 17 2005-SK 012, *Sefar*), welches verhindert, dass Feststoffpartikel aus dem Kuchen in den Pressstempel gedrückt werden und die Zuleitungen für die Waschflüs-

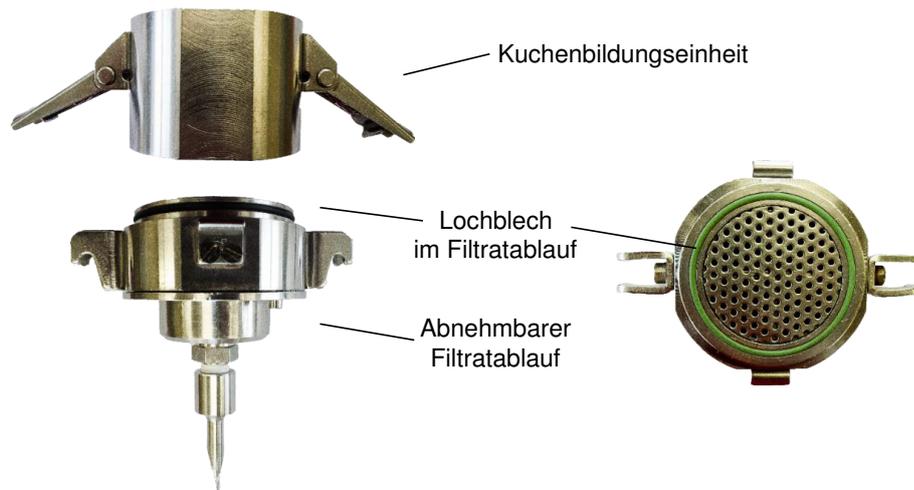


Abbildung 7.2.: Kuchenbildungseinheit mit abnehmbarem Filtratablaufteil in der Ansicht (links) und abnehmbarer Filtratablaufteil in der Aufsicht (rechts)

sigkeit blockieren. Zusammen mit dem Pressstempel wird die Kuchenbildungseinheit in die Wascheinheit der Anlage eingespannt und die Zuleitung für die Waschflüssigkeit montiert. Es folgt ein zehnminütiges Verpressen des Kuchens, um einer Rissbildung bei der Wäsche vorzubeugen. Risse stellen Vorzugskanäle für die Waschflüssigkeit dar, da hier der Durchströmungswiderstand geringer ist. Dadurch kann es dazu kommen, dass größere Bereiche des Filterkuchens nicht durchströmt werden, was das Waschergebn negativ beeinflusst [19].

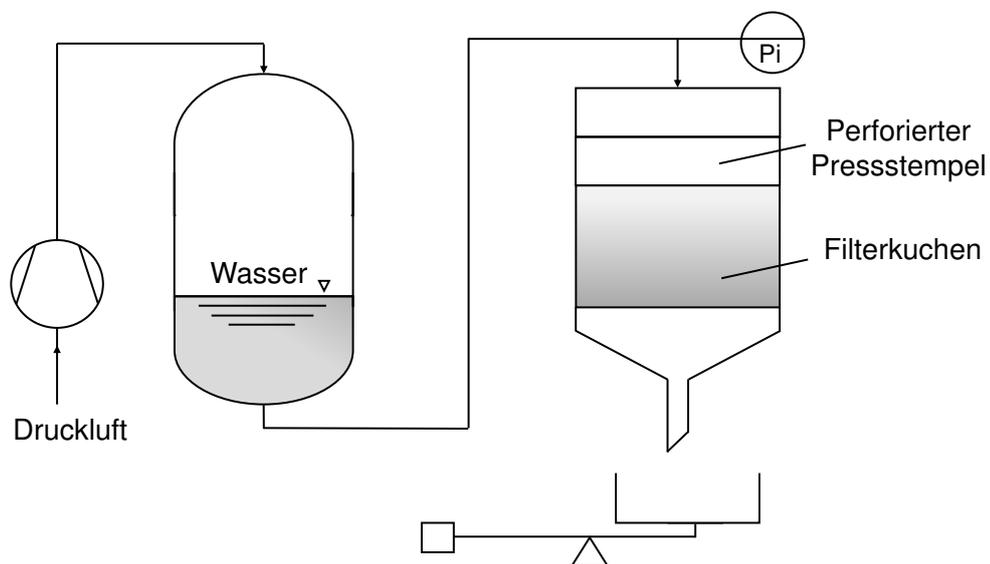


Abbildung 7.3.: Fließschema zur Durchströmungswäsche von Filterkuchen

Während des Verpressens wird das austretende Filtrat aufgefangen und bei der Flüssigkeitsbilanz berücksichtigt. Die Einstellung des Pressdruckes erfolgt manuell an der Anlage, der Druck wird direkt am Kolben gemessen. Da der pneumatische Stempel über einen größeren Durchmesser als der Pressstempel verfügt, ist der nominelle Druck nach

WILKENS [116] um das 1,75-fache niedriger als der tatsächlich auf den Kuchen wirkende. Aufgrund von Reibung lässt sich dieser allerdings nur abschätzen und nicht exakt angeben. Daher wird im Folgenden immer der nominelle Pressdruck angegeben, der an der Anlage eingestellt wird.



Abbildung 7.4.: Perforierter Pressstempel für die Durchströmungswäsche von Filterkuchen

Wie in Abbildung 7.4 dargestellt, verfügt der Aufsatz mit dem perforierten Pressstempel über einen Entlüftungshahn. Dieser wird bereits zu Beginn des Pressvorgangs geöffnet und eventuell austretende Flüssigkeit aufgefangen. Während des Pressens wird der Hahn wieder geschlossen und erst unmittelbar vor der Wäsche wieder geöffnet. Sobald Waschflüssigkeit aus dem Hahn austritt, wird dieser geschlossen. Damit wird sichergestellt, dass sich kein störendes Luftpilster zwischen Waschflüssigkeit und Filterkuchenoberfläche ausbildet. Während des Waschens wird die aus dem Filtratablauf austretende Flüssigkeit in verschiedenen Probengläsern aufgefangen. Da diese auf der Waage platziert werden, kann über das Messprogramm der Massenstrom aufgezeichnet werden. Außerdem wird über einen Sensor im Pressstempel die Veränderung der Kuchenhöhe während der Versuche gemessen. Ein weiterer Sensor direkt an der Zuleitung für die Waschflüssigkeit ermöglicht außerdem die Aufzeichnung des Waschdruckes. Nach Beenden der Durchströmungswäsche wird das Ventil für die Waschflüssigkeit geschlossen und der Presskolben nach oben gefahren. Die Kuchenbildungseinheit und der perforierte Pressstempel werden aus der Wascheinheit der Anlage entnommen und der Filterkuchen aus der Kuchenbildungseinheit entfernt. Die Masse des feuchten Kuchens wird bestimmt und dieser bei 60 °C getrocknet. Die Dauer beträgt etwa zwölf bis 24 h und richtet sich nach der Massekonstanz, da die Trockenmasse des gewaschenen Kuchens für die Berechnung des Filterkuchenwiderstandes verwendet wird. Der trockene Feststoff wird in entionisiertem Wasser (Rotipuran, Carl Roth) für mehrere Stunden resuspendiert und erneut in der Drucknutsche filtriert. Die Kaliumkonzentration des Filtrats wird mittels ICP-OES bestimmt und daraus die Restbeladung des Kuchens ermittelt. Die Probengläser mit den Waschfiltraten werden nach dem Versuch gewogen und das

tatsächlich angefallene Waschfiltrat bestimmt, aus welchem das Waschverhältnis  $W_m$  berechnet wird. Die Parameter für die Filtrations- und Waschversuche im Rahmen dieser Arbeit wurden wie in Tabelle 7.1 dargestellt eingehalten bzw. variiert.

Tabelle 7.1.: Ausgewählte Parameter bei der Durchführung von Filtrations- und Waschversuchen

	Kieselgel 1000	Kieselgel 60	Quarz	Glaskugeln
Filtration				
$c_V$	0,25	0,25	0,25	0,25
$m_{S,0}$ in g	20,0	20,0	70,0	80,0
$m_{F,0}$ in g	85,5	85,5	80,0	97,0
$\Delta p_F$ in bar	2	2	1	1
Wäsche				
$\Delta p_{Press}$ in bar	3 bzw. 4	4	4	1
$\Delta p_W$ in bar	0,5 und 6	6	6	1

## 7.2. Ergebnisse der Filtrationsversuche

Für jeden Filtrationsversuch wird aus dem  $t/V$ - $V$ -Diagramm der Filterkuchenwiderstand  $r_c$  nach VDI 2762-2 bestimmt (siehe Kapitel 4.1). Zunächst wird der Filtermittelwiderstand  $R_m$  mit Hilfe des Anstiegs  $b$  über

$$R_m = \frac{bA\Delta p}{\eta} \quad (7.1)$$

berechnet. Die Fläche  $A$  ist dabei die Filterfläche  $A_F$  der Drucknutsche mit  $19,64 \text{ cm}^2$ . Für die Viskosität  $\eta$  wird der experimentell ermittelte Wert von  $0,89 \text{ mPas}$  (KCl-Lösung bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , siehe Anhang A.2) eingesetzt. Um anschließend  $r_c$  zu bestimmen, wird außerdem die Porosität  $\varepsilon_K$  des Kuchens ermittelt [102]

$$\varepsilon_K = \frac{V_{\text{Hohl}}}{V_{\text{ges}}} = \frac{Ah_K - \frac{m_S}{\rho_S}}{Ah_K} \quad (7.2)$$

Dazu wird für  $m_S$  die Trockenmasse des gewaschenen Filterkuchens eingesetzt. Die Feststoffdichte  $\rho_S$  ist für die beiden Kieselgele die Partikeldichte  $\rho_P$ , da das Volumen der Einzelteilchen aufgrund der Innenporosität bei der Berechnung mit berücksichtigt wird. Der Wert für  $\varepsilon_K$  wird für die Berechnung des Konzentrationsparameters  $\kappa$  gemäß

$$\kappa = \frac{c_V}{1 - \varepsilon - c_V} \quad (7.3)$$

verwendet. Die Bestimmung von  $c_V$  erfolgt anhand der eingewogenen Massen für Fest-

stoff und Flüssigkeit und die dazugehörigen Dichten über

$$c_V = \frac{V_S}{V_S + V_L} = \frac{\frac{m_S}{\rho_S}}{\frac{m_S}{\rho_S} + \frac{m_L}{\rho_L}} \quad (7.4)$$

Damit ist schließlich die Berechnung des Filterkuchenwiderstandes  $r_c$  mit Hilfe des Anstiegs  $a$  möglich

$$r_c = \frac{a2A^2\Delta p}{\eta\kappa} \quad (7.5)$$

Tabelle 7.2 zeigt die aus den experimentellen Daten berechneten Werte für Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln. Den größten Filterkuchenwiderstand bildet Kieselgel 60 mit durchschnittlich  $2,1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , der Widerstand von Kieselgel 1000 ist im Schnitt etwa nur halb so groß. Allerdings wurden bei Einzelversuchen auch Werte bis zu  $3,8 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  sowie deutlich niedrigere mit  $0,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  ermittelt, was die hohe Standardabweichung erklärt. Diese unterschiedlichen Ergebnisse korrelieren allerdings nicht mit Unterschieden in der Suspensionsvorbereitung, wie der Kontaktdauer zwischen Feststoff und Salzlösung (30 min bis 24 h) oder der Dauer des Mischvorgangs (10 min bis 24 h). Generell können die Ergebnisse auch aufgrund von Messunsicherheiten streuen. Die Feststoffvolumenkonzentration ist mit  $c_V=0,25$  mitunter zu gering, um ein Ausedimentieren grober Partikel zuverlässig zu vermeiden. Neueste Untersuchungen von LÖWER et al. [65] zeigen eindrucksvoll anhand von CT-Messungen, dass bei Feststoffvolumenkonzentrationen von  $c_V < 0,35$  eine Sedimentation mit Klassierung der Teilchen stattfindet. Dies führt unter anderem dazu, dass sich mit wachsendem Kuchenaufbau immer feinere Partikel auf dem Kuchen ablagern. Die von LÖWER et al. betrachteten Partikel liegen in einem vergleichbaren Größenbereich wie die Feststoffe dieser Arbeit. Für die Experimente ist es allerdings notwendig, dass sich die Suspensionen noch in die Drucknutsche überführen lassen, was mit steigendem Feststoffgehalt nicht mehr problemlos zu gewährleisten ist. Die Filterkuchenwiderstände von Quarz und Glaskugeln sind mit

Tabelle 7.2.: Experimentell ermittelte Filterkuchen- und Filtermittelwiderstände, Kuchenhöhen und Porositäten für Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln. Angegeben sind die Mittelwerte aus den Mehrfachbestimmungen sowie die berechnete Standardabweichung.

	Kieselgel 1000	Kieselgel 60	Quarz	Glaskugeln
$r_c$ in $10^{14} \text{ m}^{-2}$	1,25±1,1	2,3±0,5	0,12±0,01	0,2±0,01
$R_m$ in $10^{12} \text{ m}^{-1}$	1,14±1	1,5±0,4	0,65±0,01	0,3±0,01
$B_c$ in $10^{-13} \text{ m}^2$	6,1	5,7	4,9	0,32
$x_{ST}$ in $\mu\text{m}$	15	16	11	5,8
$h_K$ in mm	27,3±0,6	25,7±0,1	27,3±0,4	25,2±0,1
$\epsilon_K$	0,48±0,01	0,46±0,01	0,52±0,04	0,38±0,01
Anzahl Versuche	16	6	4	4

$r_c = 0,12 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  und  $r_c = 0,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  deutlich geringer als die der Kieselgele. Die Filtermittelwiderstände betragen für alle Versuche und Materialien etwa ein Hundertstel des Kuchenwiderstandes und sind damit vernachlässigbar klein. Die Zusammensetzung der Suspensionen wurde für alle Produkte so gewählt, dass jeweils Filterkuchen von vergleichbarer Höhe entstehen, was mit einem Bereich von etwa 25 mm bis 27,5 mm erreicht wurde. Die Kuchenporosität ist für die porösen Partikelsysteme Kieselgel 60 und Kieselgel 1000 mit  $\varepsilon_K = 0,46$  bzw.  $\varepsilon_K = 0,48$  vergleichbar. Die Filterkuchen aus Quarz weisen mit  $\varepsilon_K = 0,52$  eine etwas höhere Porosität auf, die Glaskugeln hingegen mit  $\varepsilon_K = 0,38$  die geringste. Das kann auf die Form der Partikel zurückgeführt werden, da Kugeln dichtere Packungen ausbilden. Darüber hinaus ist die Partikelgrößenverteilung entscheidend, da vergleichsweise kleine Teilchen die Hohlräume zwischen größeren einnehmen können und damit die Porosität sinkt. Da die Glaskugeln von den gezeigten vier Feststoffen die kleinsten Partikel enthalten (vgl. Abbildung 5.1), ist dies durchaus möglich. Werden die Permeabilitäten  $B_c$  der Schüttungen aus den genannten Materialien nach CARMAN-KOZENY (Gleichung 3.6) mit Hilfe des SAUTER-DURCHMESSERS  $x_{ST}$  berechnet, ergibt sich für Kieselgel 1000 mit  $B_c = 6,1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$  die größte Permeabilität und für Glaskugeln mit  $B_c = 0,32 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2$  die geringste. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den ermittelten Filterkuchenwiderständen und zeigen, dass bei der Filtration Effekte eine Rolle spielen, die den Filterkuchenaufbau so beeinflussen, dass sich die entsprechenden Strukturen bilden. Dabei nimmt beispielsweise das Verhalten der Partikel in der Salzlösung einen Einfluss, welches wiederum durch Effekte der elektrochemischen Doppelschicht beeinflusst wird (siehe Abschnitt 4.2). Auch die in Abschnitt 4.1 erläuterten Abläufe bei der kuchenbildenden Filtration wie Sedimentation während des Filtrierens oder das Bilden einer Deckschicht durch feine Teilchen können bei diesen Ergebnissen zum Tragen kommen.

### 7.3. Berechnung des Wascherfolges

Für die Beurteilung des Erfolges bei der Filterkuchenwäsche werden die Abschnitt 4.4 eingeführten Ergebnisdarstellungen verwendet. Dazu wird mit dem Konzentrationsverhältnis  $c^*$  die Änderung der Konzentration im Filtrat dargestellt, wobei die Konzentration des Waschfiltrats  $c_i$  jeweils auf die Ausgangskonzentration  $c_0$  in der Mutterlauge bezogen wird. Bei der Auswertung wird davon ausgegangen, dass die Kaliumkonzentration der Mutterlauge im Filterkuchen genauso groß ist wie die Filtratkonzentration  $c_F$

$$c^* = \frac{c_i}{c_0} = \frac{c_i}{c_F} \quad (7.6)$$

Das Konzentrationsverhältnis bietet allerdings keine Aussage über die Restbeladung der Verunreinigung im Kuchen. Daher wird das Beladungsverhältnis  $X^*$  verwendet, welches die Beladung im Kuchen  $X_i$  bezogen auf die Ausgangsbeladung  $X_0$  darstellt

$$X^* = \frac{X_i}{X_0}. \quad (7.7)$$

Da mittels ICP-OES die Kaliumionen der KCl-Lösung nachgewiesen werden können, beziehen sich sämtliche Angaben von Konzentrationen und Beladungen auf die Masse von Kalium, nicht von KCl. Die Beladungen werden als Masse Kalium bezogen auf die Feststoffmasse angegeben. Da alle Proben der Filtrate gewogen und die Messwerte während der Wäsche als Massestrom aufgezeichnet werden, wird auch das Waschverhältnis  $W_m$  massebezogen ausgedrückt. Berechnet wird es somit aus der Masse der Waschflüssigkeit  $m_{WF}$  bezogen auf die Masse der Mutterlauge  $m_{ML}$  im Filterkuchen

$$W_m = \frac{m_{WF}}{m_{ML}}. \quad (7.8)$$

Die Masse der Mutterlauge wird bestimmt, indem eine Bilanz für die KCl-Lösung aufgestellt wird:

$$m_{ML} = m_{Susp} - m_{Fi} - m_S. \quad (7.9)$$

Ausgangsgröße ist mit  $m_{Susp}$  die Masse der Suspension, die für die Filtration in die Drucknutsche eingefüllt wird. Diese wird durch Rückwiegen des Becherglases nach der Filtration bestimmt. Davon wird  $m_{Fi}$  subtrahiert, welche das Filtrat und die Salzlösung, die während des Verpressens aus dem Kuchen austritt, zusammenfasst. Die Feststoffmasse  $m_S$  wird durch Wiegen des gewaschenen und getrockneten Kuchens bestimmt. Bei dieser Bilanzierung tritt eine Unsicherheit auf, da sich Reste der Salzlösung auch in der Nutsche befinden können oder im Filtratablauf zwischen Lochblech und Nutschenkonus. Näheres dazu erfolgt im Anhang im Rahmen einer Fehlerabschätzung (siehe Anhang A.7).

Die Messung der Kaliumkonzentration der einzelnen Proben mittels ICP-OES erfolgt als volumenbezogene Konzentration in mg/L. Für die Dichte der Salzlösung werden immer 1000 g/L angenommen, da es sich um verdünnte wässrige Lösungen handelt (siehe Anhang A.2). Damit wird die Kaliummasse  $m_{K^+,i}$  berechnet, welche je Waschintervall aus dem Kuchen entfernt wird

$$m_{K^+,i} = \frac{m_{WF,i} c_i}{\rho_L}. \quad (7.10)$$

Die Waschversuche werden für alle Produkte bis zu einem Waschverhältnis von  $W_m = 6$  gefahren, die Intervalle betragen je  $\Delta W = 0,3$ . Damit ergeben sich je Waschversuch 20 Einzelproben mit Waschfiltraten. Für jede wird die Konzentration gemessen und daraus nach Gleichung (7.10) die ausgewaschene Kaliummasse bestimmt. Zur Berechnung der Anfangsbeladung des Filterkuchens werden alle Einzelmassen aufsummiert. Außerdem wird die Kaliummasse  $m_{Res}$  berechnet, welche nach der Resuspendierung des gewaschenen und getrockneten Kuchens aus diesem entfernt wurde. Dazu werden analog zur Berechnung nach Gleichung (7.10) die Wassermasse für den Resuspendierungsversuch  $m_{L,Res}$  und die Kaliumkonzentration  $c_{Res}$ , welche nach der Resuspendierung im Filtrat

gemessen wird, eingesetzt

$$m_{\text{Res}} = \frac{m_{\text{L,Res}} c_{\text{Res}}}{\rho_{\text{L}}} \quad (7.11)$$

Aus allen ermittelten Kaliummassen kann durch Aufsummieren die Anfangsbeladung des Kuchens  $X_0$  berechnet werden. Als Feststoffmasse  $m_{\text{S}}$  wird die Masse des gewaschenen und getrockneten Kuchens eingesetzt

$$X_0 = \frac{m_{\text{K}^+, \text{ges}}}{m_{\text{S}}} = \frac{\sum_{i=1}^{20} m_{\text{K}^+, i} + m_{\text{Res}}}{m_{\text{S}}} \quad (7.12)$$

Die Beladung  $X_i$  nach jedem Waschschrift ist somit zugänglich aus der Anfangsbeladung des Kuchens  $X_0$  und wird durch Subtraktion der summierten Kaliummasse pro Waschschrift ermittelt

$$X^* = \frac{X_i}{X_0} = \frac{X_0 - \frac{\sum m_{\text{K}^+, i}}{m_{\text{S}}}}{X_0} \quad (7.13)$$

In Kapitel 6.2 wurden bereits die Versuche zur Quantifizierung einer möglichen Sorption von Kalium auf den Feststoffoberflächen erläutert. Ausgehend von einer Gleichgewichtsbeladung von ca. 0,2 mg/g Feststoff bei Kieselgel 1000 ergibt dies bei einem Filtrationsversuch mit 20 g Kieselgel eine gesamte Sorption von 4 mg pro Filterkuchen. Im Vergleich dazu beträgt die Gesamtbeladung in der Mutterlauge ca. 210 mg, die mitunter adsorbierte Menge an Kalium nimmt also mit 1,9 % einen vergleichsweise geringen Anteil bei der Gesamtbilanz der Wäsche ein. Mehr als 98 % der Verunreinigung liegen gelöst in der Mutterlauge vor. Für Kieselgel 60 ergeben sich leicht höhere Werte mit etwa 6,7 % sorbiertem Kalium auf dem Feststoff, eine detaillierte Berechnung kann im Anhang in Tabelle A.6 eingesehen werden.

Bei der Bilanzierung wird für alle Versuche davon ausgegangen, dass der Kuchen nach dem ersten Resuspendierungsschritt keine signifikanten Mengen an Kalium mehr enthält. Dies konnte durch die Ergebnisse in Abschnitt 6.3 sowie durch wiederholte Resuspendierung nachgewiesen werden. Die nach diesem Schritt bestimmte Kaliummasse betrug noch etwa 0,7 % der Anfangsbeladung des Kuchens und war damit von vergleichbarem Wert wie bei dem ersten Resuspendierungsschritt. Außerdem bleibt nach der Filtration des erstmalig resuspendierten Kuchens wiederum eine Restfeuchte im Haufwerk zurück, welche noch Kaliumionen enthält. Diese werden im zweiten Resuspendierungsschritt wieder gelöst, konnten aber im ersten Resuspendierungsschritt nicht vom Kuchen getrennt werden. Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wird daher das Ergebnis eines Resuspendierungsschrittes für die Bilanzierung berücksichtigt. Sicherlich ist diese getroffene Konvention nicht frei von Fehlern, da mehr als 20 Messwerte aufsummiert werden, welche wiederum Unsicherheiten aufweisen. Die Alternative ist die Bestimmung der Anfangsbeladung über das Mutterlaugevolumen. Allerdings ist dies eine größere Unbekannte, da über eine Bilanz der Filtratmassen nicht berücksichtigt werden kann, wie viel Flüssigkeit sich zwischen Lochblech und Stützgitter der Kuchenbil-

dungseinheit befindet oder im Bereich des Filtratablaufs. Dadurch tritt hier ein größerer Fehler auf, weil kleine Abweichungen des Mutterlaugevolumens große Abweichungen in der Beladung mit sich bringen. Bei dieser Methode haben sich außerdem theoretische Restgehalte im Kuchen ergeben, die beim anschließenden Resuspendierungsschritt nicht bestätigt werden konnten.

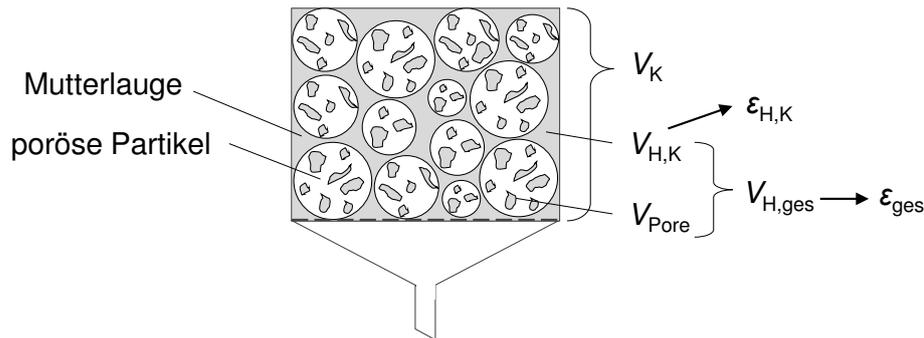


Abbildung 7.5.: Verteilung von Porositäten und Volumina in einem Filterkuchen aus innenporösen Partikeln

Des Weiteren werden für die Kuchenwäsche die Volumina und Porositäten der gebildeten Filterkuchen neu bestimmt. Dies ist notwendig, da durch das Verpressen die Kuchenhöhe zu  $h_{K,Press}$  reduziert wird und sich somit das Gesamtkuchenvolumen  $V_K$  zu

$$V_K = A_F h_{K,Press} \quad (7.14)$$

ergibt. Außerdem erfordert die Innenporosität der Kieselgelpartikel eine Erweiterung der Betrachtung der beteiligten Hohlraumvolumina und Porositäten. Abbildung 7.5 skizziert diesen Zusammenhang. Das gesamte Hohlraumvolumen  $V_{H,ges}$  kann unter Kenntnis der Partikelreindichte  $\rho_S$  gemäß

$$V_{H,ges} = V_K - V_S = V_K - \frac{m_S}{\rho_S} \quad (7.15)$$

ermittelt werden und entspricht der kompletten Mutterlauge im Filterkuchen. Eine Besonderheit für die porösen Feststoffe ist ihr Innenvolumen  $V_{Pore}$ , welches gemäß

$$V_{Pore} = m_S V_{Spez} \quad (7.16)$$

aus dem spezifischen Innenvolumen und der Trockenmasse des Filterkuchens bestimmbar ist. Soll nur das Volumen berücksichtigt werden, welches den Hohlraum zwischen den Einzelpartikeln bildet (analog zum Hohlraum bei einer Schüttung aus Partikeln),

erfolgt die Berechnung gemäß

$$V_{H,K} = V_K - V_{\text{Pore}} - V_S \quad (7.17)$$

Mit diesen Betrachtungen ergeben sich auch zwei verschiedene Porositäten für den Filterkuchen. Die Haufwerkporosität  $\varepsilon_{H,K}$  entspricht demnach dem Verhältnis

$$\varepsilon_{H,K} = \frac{V_{H,K}}{V_K} \quad (7.18)$$

und die Gesamtporosität  $\varepsilon_{\text{ges}}$  wird aus

$$\varepsilon_{\text{ges}} = \frac{V_{H,\text{ges}}}{V_K} \quad (7.19)$$

berechnet. Für die Filterkuchen aus Glaskugeln und Quarz ergeben sich dabei keine Unterschiede zwischen den einzelnen Porositäten, es gilt  $\varepsilon_{\text{ges}} = \varepsilon_{H,K}$ . Tabelle 7.3 stellt die Ergebnisse für alle vier Materialien gegenüber.

Tabelle 7.3.: Porositäten und Hohlraumvolumina für gepresste Filterkuchen aus Kiesel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln

	Kiesel 1000	Kieselgel 60	Quarz	Glaskugeln
$V_K$ in $\text{cm}^3$	48,8	48	51,9	51
$V_{H,K}$ in $\text{cm}^3$	21,1	21	26,4	17,4
$V_{\text{Pore}}$ in $\text{cm}^3$	19,3	18,8	-	-
$\varepsilon_{\text{ges}}$	0,83	0,83	0,51	0,34

Das Kuchenvolumen beträgt bei allen vier Materialien etwa  $50 \text{ cm}^3$ . Auch das Zwischenkornvolumen ist für die Materialien in einem ähnlichen Größenbereich und liegt zwischen  $17,4$  und  $26,4 \text{ cm}^3$ . Deutlich wird, dass die Gesamtporosität für die Filterkuchen aus den Kieselgelen mit  $\varepsilon_{\text{ges}} = 0,83$  annähernd doppelt so groß ist wie bei Quarz und den Glaskugeln. Dies liegt am Porenvolumen, welches etwa genau so groß ist wie das Zwischenkornvolumen der Filterkuchen. Damit befindet sich also ca. die Hälfte der Mutterlauge in den Innenporen der porösen Materialien und muss beim Waschen entfernt werden.

## 7.4. Ergebnisse – Waschkurven

Im Folgenden wird der Wascherfolg für die untersuchten Stoffsysteme dargestellt. Der Schwerpunkt der Experimente liegt dabei auf dem makroporösen Kieselgel 1000. Dessen Waschverhalten wird mit den Ergebnissen aus Experimenten für Quarz, Glaskugeln und dem mesoporösen Kieselgel 60 verglichen. Zunächst erfolgt die Ergebnisdarstellung einzeln für jedes Material, im letzten Abschnitt werden alle Waschkurven miteinander

verglichen. Dabei werden die ermittelten Werte in Verhältnisse umgerechnet und diese dargestellt. Dies bringt den Vorteil, dass verschiedene Ergebnisse untereinander besser vergleichbar sind. Allerdings sollen an dieser Stelle zunächst Absolutwerte gezeigt und diskutiert werden. Damit kann ein besserer Bezug zu den dargestellten Größen hergestellt werden und der Leser erhält einen Eindruck, in welchem Bereich die ermittelten Werte liegen. Tabelle 7.4 zeigt in einer Übersicht die Mittelwerte für die Filtratkonzentration (gleichbedeutend mit der Konzentration der Mutterlauge im Filterkuchen), die Masse der Mutterlauge im Filterkuchen und die Konzentration, die bei einem Waschverhältnis von  $W_m = 6$  im Filtrat erreicht wird. Zusätzlich ist die Gesamtmasse an Kalium angegeben, die aus den Filterkuchen durch Waschen entfernt wurde, und die Kaliummasse, welche durch den Resuspendierungsschritt nach der Durchströmungswäsche im Filterkuchen ermittelt wurde.

Tabelle 7.4.: Mittelwerte für ausgewählte Kenngrößen der Waschversuche aller Materialien. Die genauen Werte zu den Konzentrationen im Filtrat finden sich im Anhang (A.5).

	$c_F$ mg/L	$m_{ML}$ g	$m_{K^+, ges}$ mg	$c_{W_m=6}$ mg/L	$m_{Res}$ mg
Kieselgel 1000 $\Delta p = 6$ bar	5120	42,3	200	6,7	2,1
Kieselgel 1000 $\Delta p = 0,5$ bar	5104	42,3	205	11,6	1,6
Kieselgel 60	5192	42,5	184	7	1,7
Quarz	5083	27,1	130	7	1,5
Glaskugeln	5358	19,6	94,8	9,3	0,4

Aus den Kieselgelfilterkuchen können etwa 200 mg Kalium ausgewaschen werden. Für Quarz und Glaskugeln ist diese Menge nur etwa halb so groß, was mit der geringeren Masse an Mutterlauge begründet werden kann. Die Startkonzentration aller Versuche beträgt mit durchschnittlich 5100 mg/L weniger, als die angesetzte KCl-Lösung mit 5240 mg/L aufweist. Dieser Effekt ist nicht nur auf mögliche Adsorptionen zurückzuführen, da er auch bei Quarz auftritt, welcher kaum Adsorptionskapazität aufweist (siehe Abschnitt 6.2). Viel mehr müssen hier die Messunsicherheiten bei der Konzentrationsbestimmung mittels ICP-OES beachtet werden. Da die Proben bei hohen Konzentrationen etwa um den Faktor 150 verdünnt werden müssen, wirken sich bereits kleinere Schwankungen der Messergebnisse auf die berechnete Konzentration aus. Eine detaillierte Diskussion dessen sei an dieser Stelle auf den Anhang A.7 verschoben. Herauszustellen ist allerdings, dass die Kaliumkonzentration im Waschfiltrat am Ende der Versuche überwiegend im einstelligen Bereich liegt. Damit lässt sich eine Konzentrationsänderung über mehrere Größenordnungen feststellen.

### 7.4.1. Kieselgel 1000

Abbildung 7.6 zeigt die Ergebnisse der Durchströmungswäsche von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 6 bar, was etwa eine Gesamtwaschdauer von 30 min ergibt. Aufgetragen sind jeweils das Konzentrationsverhältnis der Filtratkonzentration  $c^*$  bzw. das Beladungsverhältnis im Kuchen  $X^*$  über dem Waschverhältnis  $W_m$ . Zur Berechnung des Waschverhältnisses wird hierbei die komplette Mutterlauge berücksichtigt, also auch die Innenporenflüssigkeit. Bei einem Waschverhältnis von  $W_m=1$  ist demzufolge die gesamte Mutterlauge theoretisch einmal ausgetauscht worden. Die Ergebnisse zeigen eine gute Reproduzierbarkeit bei insgesamt sieben Wiederholungsversuchen. Die Verläufe der einzelnen Versuche können im Anhang A.9 eingesehen werden.

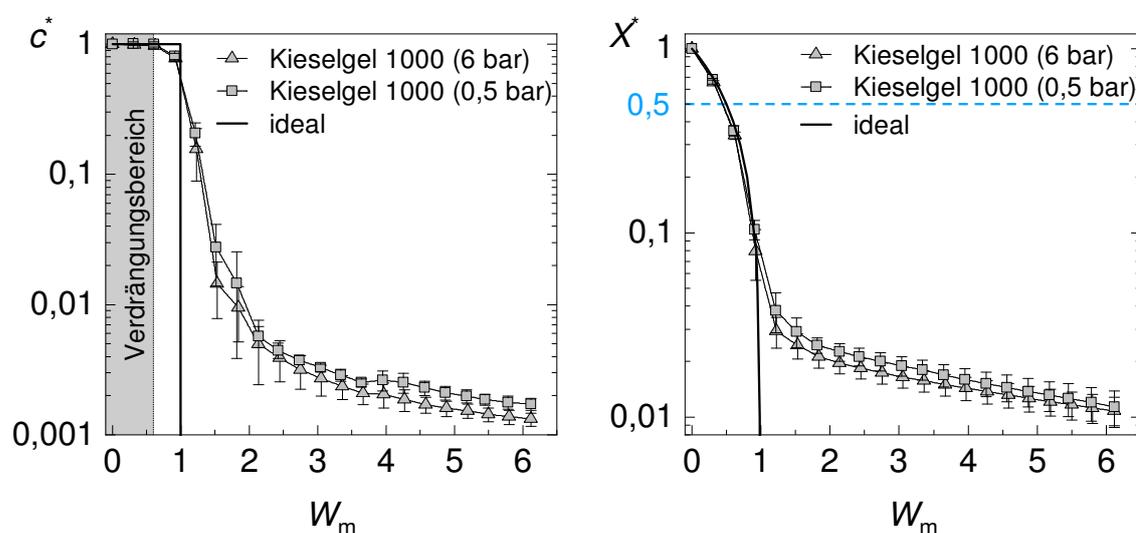


Abbildung 7.6.: Waschkurven für Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 0,5 und 6 bar. Gezeigt sind die Mittelwerte von Wiederholungsversuchen, Fehlerbalken markieren die Standardabweichung.

Die in Abbildung 7.6 dargestellten Konzentrationsverhältnisse für die Waschversuche ermöglichen die Abgrenzung des Verdrängungsbereiches in der Waschkurve. Der zur Abszisse parallele Kurvenverlauf zu Beginn macht deutlich, dass bis zu einem Waschverhältnis von  $W_m = 0,6$  die Verdrängung der Mutterlauge aus dem Kuchen dominiert. Es schließt sich der Übergangsbereich an, in welchem die Vermischung von Mutterlauge und Waschflüssigkeit stattfindet. Eine Abgrenzung zwischen Übergangs- und Diffusionsbereich ist nicht klar definierbar (siehe Abschnitt 4.4), die Grenze kann etwa bei einem Waschverhältnis von  $2,5 < W_m < 3$  gesehen werden, da im Anschluss die Steigung der Kurve deutlich geringer wird. Ab dort sind Änderungen des Konzentrationsverhältnisses kaum noch feststellbar. Denkbar ist, dass Kaliumionen dann hauptsächlich über Diffusionsprozesse aus dem Kuchen entfernt werden. Da sich ab einem Waschverhältnis von  $W_m = 6$  keine signifikanten Änderungen mehr zeigen, werden die Waschversuche an dieser Stelle beendet. Das Beladungsverhältnis beträgt am Versuchsende  $X^* = 0,01$ . Damit können deutlich mehr als 50 % der Anfangsbeladung aus dem Filterkuchen entfernt werden. Da die Partikel ein spezifisches Porenvolumen von  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$  aufweisen, ergibt

sich für den gesamten Filterkuchen ein Innenvolumen von etwa  $20 \text{ cm}^3$ . Dies entspricht 50 % des Gesamtvolumens an Mutterlauge, welche im Kuchen verbleibt. Das Entfernen von mehr als 50 % der Anfangsbeladung beweist, dass auch die Innenporen des Kieselgels gereinigt werden.

Zusätzlich wurden Filterkuchen bei einem reduzierten Waschdruck von  $\Delta p_W = 0,5 \text{ bar}$  gewaschen, wodurch sich die Dauer der Wäsche je nach Filterkuchenwiderstand auf vier bis sechs Stunden verlängert. Wie ebenfalls in Abbildung 7.6 sichtbar, erreicht das Beladungsverhältnis  $X^*$  auch hier 0,01 und der Kurvenverlauf ist ähnlich im Vergleich zu den Versuchen bei  $\Delta p = 6 \text{ bar}$ . Somit kann keine deutliche Verbesserung des Wascherfolges bei Verlangsamung der Durchströmungsgeschwindigkeit erreicht werden. Dies deutet darauf hin, dass die Transportprozesse insbesondere im sogenannten Diffusionsbereich im Zeitrahmen der bisherigen Versuche ablaufen.

#### 7.4.2. Kieselgel 60

Die Versuche für die Durchströmungswäsche von Filterkuchen bei einem Waschdruck von 6 bar wurden auch mit dem mesoporösen Kieselgel 60 durchgeführt. Da das Material wesentlich kleinere Porendurchmesser als das Kieselgel 1000 hat, aber dieselbe Partikelgröße, wurde mit einem geringeren Wascherfolg gerechnet.

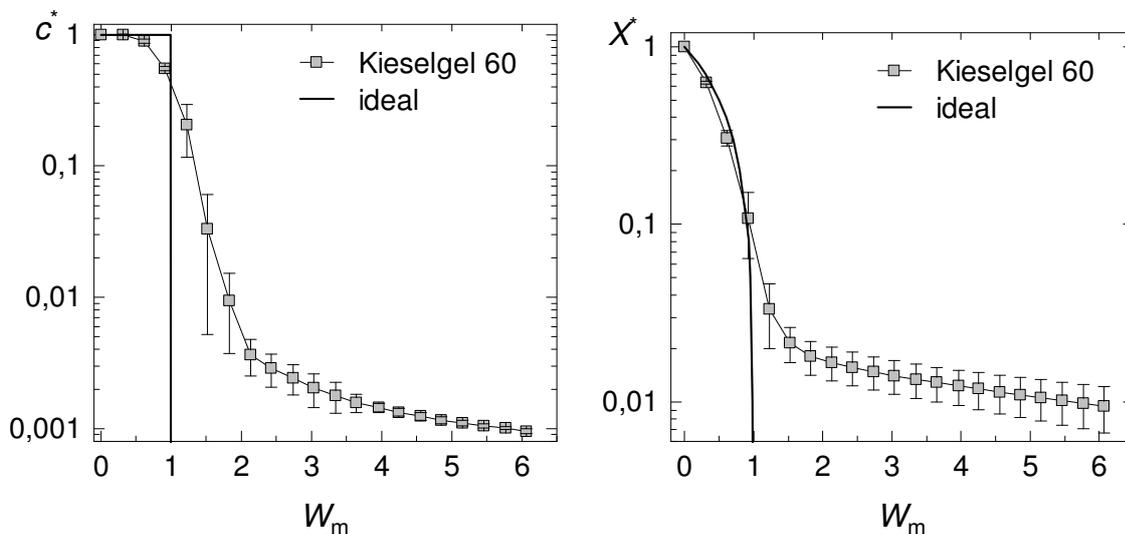


Abbildung 7.7.: Waschkurven für Kieselgel 60 bei einem Waschdruck von 6 bar. Dargestellt sind die Mittelwerte aus einer Dreifachbestimmung, Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung.

Auffällig ist der verkürzte Verdrängungsbereich der Waschkurven von Kieselgel 60 gegenüber Kieselgel 1000. Die Werte für das Konzentrationsverhältnis sinken bei Kieselgel 60 bereits ab einem Waschverhältnis von  $W_m = 0,6$  auf Werte zwischen  $0,85 < c^* < 0,91$ . Bei Kieselgel 1000 liegt das Konzentrationsverhältnis bei diesem Punkt der Waschkurve immer über  $c^* = 0,96$ . Die Mutterlauge wird aus Filterkuchen mit Kieselgel 1000 besser verdrängt als bei Kieselgel 60. Ursache dafür kann der etwa nur halb so große Filterkuchenwiderstand bei Kieselgel 1000 gegenüber Kieselgel 60 sein (vgl. Tabelle 7.2).

Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Makroporen von Kieselgel 1000 bei der Wäsche durchströmt werden und daher ein größerer Verdrängungsbereich zu verzeichnen ist. Dies wird in Abschnitt 8.1 diskutiert, welcher sich der Modellbildung widmet. Trotz der Unterschiede im Verdrängungsbereich ergeben sich für die Beladungsverhältnisse von Kieselgel 60 ähnliche Ergebnisse wie bei Kieselgel 1000 (siehe Abbildung 7.7). Die Konzentrationsverhältnisse sinken um mehrere Größenordnungen, was in Restbeladungen von 1-2 % resultiert. Mit dem hier angewandten Waschverfahren können demnach mesoporöse Partikelsysteme unter den gleichen Bedingungen wie makroporöse Partikel gereinigt werden, was aus den vergleichbaren Ergebnissen hervorgeht. Damit werden auch Innenporen gewaschen, die mit 6 nm Durchmesser zwei Größenordnungen kleiner sind als die des makroporösen Kieselgels. Auch für das Kieselgel 60 wird mit Modellen überprüft, ob eine Durchströmung der inneren Poren während der Wäsche möglich ist (Abschnitt 8.4). Auch die Diffusionszeit ist entscheidend, um den Stofftransport abschätzen zu können.

### 7.4.3. Quarzpartikel und Glaskugeln

Die Filterkuchen aus Quarz wurden ebenfalls mit einem Druck von 6 bar gewaschen. Abbildung 7.8 zeigt die Ergebnisse von vier Waschversuchen. Auch für Quarz ist wie bei Kieselgel 1000 der Verdrängungsbereich bis zu einem Waschverhältnis von  $W_m = 0,6$  zu erkennen.

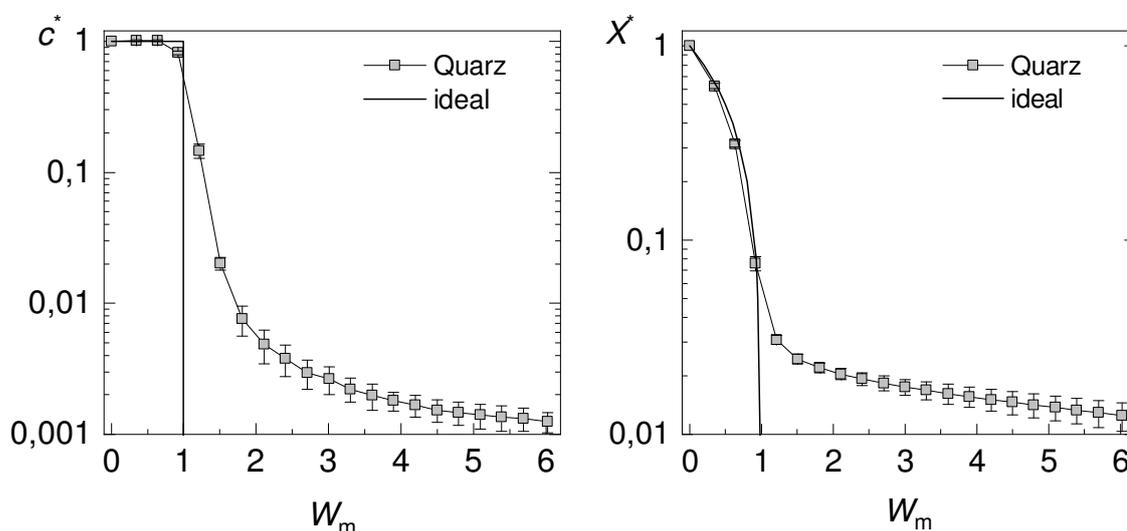


Abbildung 7.8.: Waschkurven für Quarz mit dem Konzentrationsverhältnis  $c^*$  (links) und dem Beladungsverhältnis  $X^*$  (rechts). Der Waschdruck betrug für alle Versuche  $\Delta p_W = 6$  bar

Das Konzentrationsverhältnis im Filtrat sinkt bis auf Werte von  $0,001 < c^* < 0,0015$ . Das Beladungsverhältnis im Filterkuchen verringert sich auf Werte zwischen  $0,01 < X^* < 0,015$ , was ebenfalls vergleichbar ist mit den Waschergebnissen von Kieselgel 1000 und Kieselgel 60.

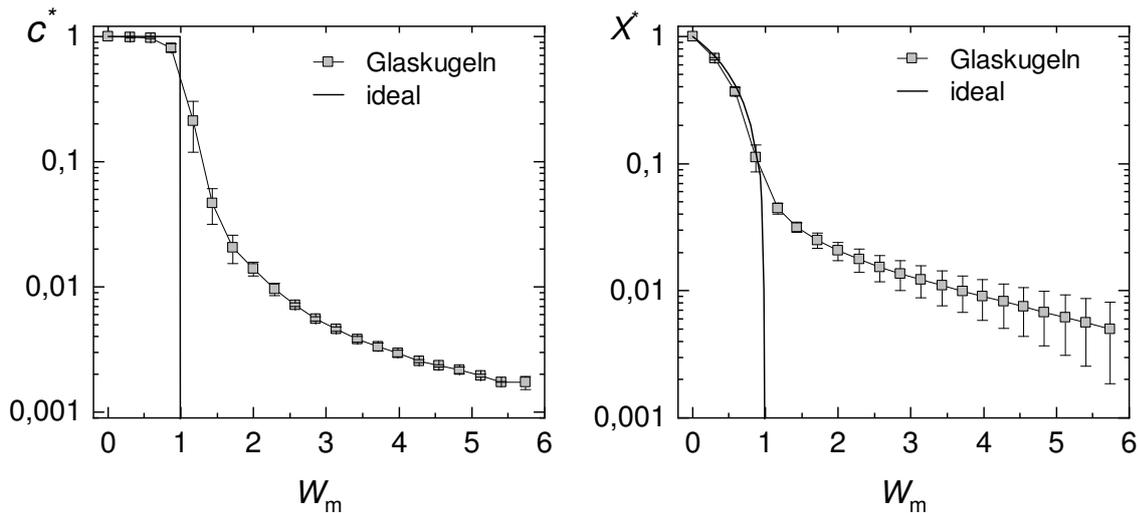


Abbildung 7.9.: Waschkurven für Glaskugeln mit dem Konzentrationsverhältnis  $c^*$  (links) bzw. dem Beladungsverhältnis  $X^*$  (rechts) aufgetragen über dem Waschverhältnis  $W_m$ . Gezeigt werden Mittelwerte aus drei Wiederholungsversuchen, Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung.

Die Glaskugeln zeigen das Waschverhalten von Filterkuchen, die aus annähernd kugelförmigen Partikeln bestehen. Aufgrund des vergleichsweise geringen Filterkuchenwiderstandes konnte der Waschdruck auf  $\Delta p_W = 1$  bar reduziert werden. Das Konzentrationsverhältnis im Filtrat sinkt während der Wäsche auf  $c^* = 0,001$  und liegt damit im Bereich der anderen Materialien. Auch hier lässt sich wie für Kieselgel 1000 und Quarz der Verdrängungsbereich mindestens bis zu einem Waschverhältnis von  $W_m = 0,6$  definieren, der Übergangsbereich verläuft etwa bis  $W_m = 2$ . Das Beladungsverhältnis erreicht bei zwei Versuchen  $X^* = 0,01$  und bei einem weiteren sogar  $X^* = 0,003$ . Dies erklärt den großen Fehlerbalken für  $X^*$  bei den hohen Waschverhältnissen. Damit können für die Glaskugeln die besten Waschergebnisse erzielt werden, allerdings sind die Unterschiede zu den anderen untersuchten Materialien mitunter im Bereich der Messunsicherheiten.

#### 7.4.4. Vergleich aller Materialien

Zum Vergleich der Waschergebnisse werden die Waschkurven für Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln in einem Diagramm gegenübergestellt (Abbildung 7.10). Dabei werden jeweils die Mittelwerte aus Mehrfachbestimmungen gezeigt. Auf die Fehlerbalken (Standardabweichung) wird zugunsten der besseren Übersicht verzichtet.

Es zeigt sich für das Konzentrationsverhältnis  $c^*$  eine gute Übereinstimmung aller untersuchten Produkte, Glaskugeln liegen etwas über den übrigen. Im Diagramm für das Beladungsverhältnis  $X^*$  ist zudem zu erkennen, dass für Glaskugeln die Restbeladung geringer ist als bei den übrigen Materialien. Dies spricht für eine günstigere Durchströmung der Filterkuchen, was möglicherweise auf die Geometrie der Kugeln zurückzuführen ist. Auffällig ist bei der Betrachtung des Konzentrationsverlaufs, dass die Waschkurve des Kieselgels 60 als einzige bereits bei einem Waschverhältnis von  $W_m = 0,6$  vom

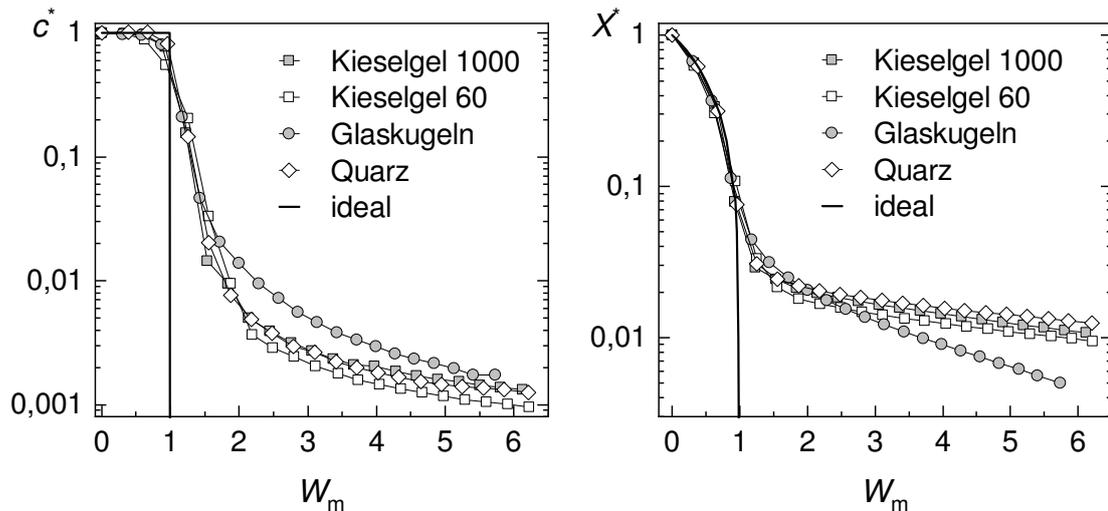


Abbildung 7.10.: Waschkurven zum Vergleich der verwendeten Materialien. Dargestellt sind die Konzentrationsverläufe im Filtrat sowie die Beladungsverhältnisse im Kuchen über dem Waschverhältnis.

idealen Verlauf abweicht und damit der Verdrängungsbereich an dieser Stelle verlassen wird. Diese Besonderheit ist in Abbildung 7.11 als vergrößerter Ausschnitt dargestellt.

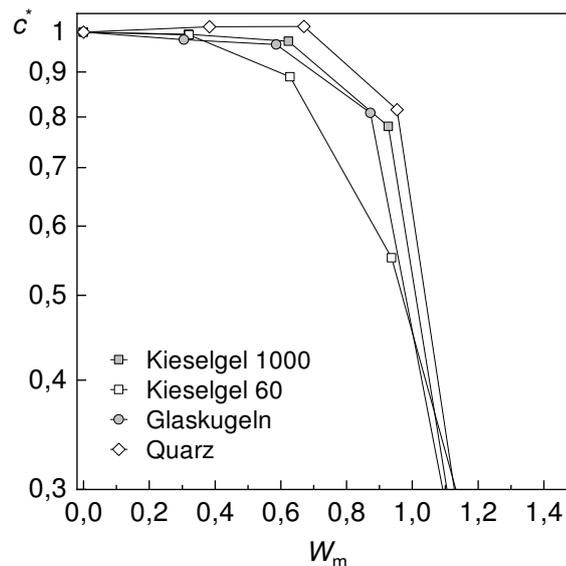


Abbildung 7.11.: Änderung der Konzentrationsverhältnisse für alle verwendeten Feststoffe. Der Verdrängungsbereich ist vergrößert dargestellt, wodurch die Abweichung des Waschverhaltens der Kieselgel 60-Partikel gegenüber den anderen Materialien deutlicher wird.

Die Differenzen der Konzentrationsverhältnisse im Filtrat für die verschiedenen Produkte können durch Unterschiede bei der Durchströmung der Kuchen zustande kommen oder auf das Porensystem zurückzuführen sein. Kieselgel 60 besitzt eine Porengröße von 6 nm. Mitunter können die Poren von Kieselgel 1000 mit 100 nm Durchmesser bei der Durchströmungswäsche besser gereinigt werden, so dass diese kaum Unterschiede zu nicht porösen Materialien zeigen. Dies gilt für das Kieselgel 60 im Verdrängungs- und Übergangsbereich nicht in demselben Maße, weshalb sich Abweichungen in den Waschkurven zeigen. Der Kurvenverlauf kann so interpretiert werden, dass die groben Poren

im Filterkuchen hauptsächlich gereinigt werden, die Innenporen des Kieselgels 60 aber nicht im selben Maße adressiert werden wie bei Kieselgel 1000. Im Rahmen der Modellierung der Waschprozesse wird daher überprüft, ob sich die Innenporen der Kieselgele durchströmen lassen (siehe Abschnitt 8.1).

Zusammenfassend sind die Wascherfolge der vier untersuchten Materialien ähnlich. Für die porösen Stoffsysteme kann festgehalten werden, dass auch die Innenporen gereinigt werden und sich – entgegen den Erwartungen, welche aus der Literatur [19, 103, 113, 114] bekannt sind – kein ausgeprägter Diffusionsbereich zeigt. Dabei haben die porösen Filterkuchen mit ca. 50 % der gesamten Mutterlauge ein sehr hohes Innenvolumen. Der Anteil an sorbierter Verunreinigung ist für alle Feststoffe maximal im einstelligen Prozentbereich der ausgewaschenen Beladung und damit sehr gering im Vergleich zur auswaschbaren Menge der Verunreinigung. Im folgenden Abschnitt wird detailliert überprüft, ob die Desorption einen Einfluss auf das Waschverhalten hat.

## 7.5. Ergebnisse – Desorption während der Durchströmungswäsche

Da bei den Waschversuchen die Konzentration der Ionen in der Mutterlauge auf ein Tausendstel ihres Anfangswertes sinkt, wird überprüft, ob dies bei Kieselgel 1000 zu einer Desorption des Kaliums von der Feststoffoberfläche führen kann. Bereits die Ergebnisse der Untersuchung der Desorptionseigenschaften in Abschnitt 6.3 deuten darauf hin, dass es nur über Ionenaustausch möglich ist, das gesamte Kalium vom Feststoff zu entfernen. Diese Ergebnisse werden anhand von Waschversuchen überprüft. Bei den vorherigen Waschversuchen wurden die Suspensionen mit einer KCl-Lösung der Konzentration 10 g/L hergestellt. Die Konzentrationsdifferenz zwischen den Kaliumionen im Filtrat und der verwendeten Salzlösung ist zu gering, um die Beladung des Kieselgels zuverlässig berechnen zu können. Außerdem müssen die Lösungen für die Analyse mittels ICP-OES noch um den Faktor 150 verdünnt werden, weshalb sich kleine Messunsicherheiten stark auf das Ergebnis auswirken. Daher werden Versuche mit reduzierter Konzentration durchgeführt. Auch für diese Suspensionen werden 20 g Kieselgel 1000 und 85,5 g Salzlösung verwendet (Vgl. Tabelle 7.1). Aus der Differenz der  $K^+$ -Konzentration der Salzlösung  $c_0$  und des Filtrates  $c_F$  wird nach Gleichung (7.20) die adsorbierte Kaliummasse  $m_{\text{ads}}$  berechnet

$$m_{\text{ads}} = \frac{(c_0 - c_F) m_L}{\rho_L}. \quad (7.20)$$

Die Masse  $m_{K^+,ML}$  des Kaliums, das gelöst in der Mutterlauge vorliegt, wird aus der Masse der Mutterlauge  $m_{ML}$  und der Filtratkonzentration ermittelt

$$m_{K^+,ML} = c_F m_{ML}. \quad (7.21)$$

Die Summe der Kaliummassen  $m_{K^+,Exp}$ , die im Experiment ermittelt werden, ergibt sich aus den einzelnen Waschintervallproben und aus dem Resuspendierungsschritt (analog Gleichung (7.12))

$$m_{K^+,Exp} = \sum_{i=1}^{20} m_{K^+,i} + m_{Res} \quad (7.22)$$

Die Gesamtmasse  $m_{K^+,ges}$  aus adsorbiertem und in der Mutterlauge gelöstem Kalium wird nach

$$m_{K^+,ges} = m_{K^+,ML} + m_{ads} \quad (7.23)$$

berechnet. Ein Vergleich von  $m_{K^+,Exp}$  und  $m_{K^+,ML}$  in Tabelle 7.5 zeigt, dass diese beiden Werte nahezu übereinstimmen. Damit entfernt der Waschschrift nur Ionen, die gelöst

Tabelle 7.5.: Ausgewählte Daten zur Bestimmung der Beladung von Filterkuchen mit verringerter Startkonzentration (Mittelwerte aus Doppelbestimmung)

$c_{KCl}$	$c_0$	$c_F$	$m_{ads}$	$m_{K^+,ML}$	$m_{K^+,Exp}$	$m_{K^+,ges}$
in g/L	in mg/L	in mg/L	in mg	in mg	in mg	in mg
1	547	468	6,8	19,7	20,5	27,3
0,1	54,4	32	1,9	1,45	1,4	3,3

in der Mutterlauge vorliegen. Bei einer Desorption müssten bei einer Anfangskonzentration von 1 g/L etwa 6,8 mg Kalium zusätzlich zu den gemessenen 20,5 mg anfallen, bei dem Versuch mit 0,1 g/L sogar 1,9 mg zu den gemessenen 1,4 mg. Damit ist eine Desorption durch reines Waschen für dieses Stoffsystem unwahrscheinlich, da sich der sorbierte Anteil während der Waschversuche nicht vom Feststoff entfernen lässt. Dies wird auch in der Darstellung der Waschkurven in Abbildung 7.12 deutlich. Die Waschkurven für diese Experimente werden dargestellt, indem die adsorbierte Beladung  $X_{ads}$  zur auswaschbaren Beladung in der Mutterlauge addiert wird. Rechnerisch kann aus den Werten in Tabelle 7.5 ermittelt werden, dass das Verhältnis der adsorbierten Beladung zur Gesamtbeladung 0,25 (1 g/L) bzw. 0,68 (0,1 g/L) beträgt. Diese beiden Werte sind jeweils als Linien in die Diagramme eingetragen, die Waschkurven erreichen diese Grenzwerte annähernd. Um allerdings von einer Desorption sprechen zu können, müssten die Werte deutlich unterschritten werden, d. h. die Waschkurven sollten diese Grenzwerte schneiden. Messtechnisch lassen sich diese Werte noch gut erfassen, es kann von Konzentrationen um wenige mg/L ausgegangen werden. Auch bei diesen Experimenten kann die Bilanz der Kaliumionen aufgrund der Messunsicherheiten bei mehr als zwanzig Einzelproben sicher nicht komplett geschlossen werden, aber die Messunsicherheiten liegen weit unter dem Bereich der „fehlenden“ Beladung. Vermutlich findet beim Herstellen der Suspension ein Ionenaustausch statt, bei welchem Kaliumionen an die Kieselgeloberfläche gebunden werden. Diese lassen sich nur durch einen weiteren Ionenaustausch wieder von der Kieselgeloberfläche entfernen. Die Durchströmungswäsche kann mit ihrer alleinigen Verdünnung der Konzentration eine weitere Reinigung

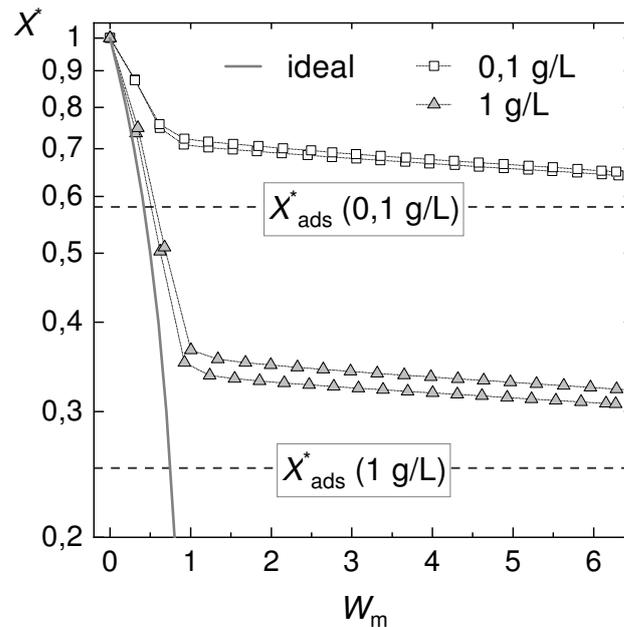


Abbildung 7.12.: Waschkurven für Kieselgel 1000 bei reduzierten Salzkonzentrationen (jeweils Doppelbestimmung). Die Beladung berücksichtigt die rechnerisch adsorbierte Kaliummasse.

nicht leisten, sondern ermöglicht nur das Auswaschen der gelöst vorliegenden Ionen.

## 7.6. Ergebnisse – Elektroosmotischer Gegendruck

Bei allen Waschversuchen kann während der Versuchsdurchführung das Absinken des Massenstromes  $\dot{m}$  der Waschflüssigkeit beobachtet werden. Abbildung 7.13 zeigt den Massenstrom während der Wäsche von Kieselgel 1000, Kieselgel 60 und Quarz bei einem Waschdruck von 6 bar und für Glaskugeln bei einem Waschdruck von 1 bar. Der Massenstrom wird in Intervallen von 2 s aufgezeichnet und die Messkurve mittels gleitendem Durchschnitt (15 Punkte) geglättet. Für die Darstellung wird ein typisches Versuchsergebnis des jeweiligen Materials gezeigt. Im linken Diagramm der Abbildung 7.13 ist zu erkennen, dass der Massenstrom zu Beginn der Wäsche für die Kieselgele und die Glaskugeln zwischen 100 und 150 g/sm<sup>2</sup> beträgt. Dies entspricht etwa 12...18 g/min, für Quarz mit 350 g/sm<sup>2</sup> sind es über 40 g/min. Bei allen Produkten sinkt der Massenstrom bis zu einem Waschverhältnis von 2 bis 3 ab und bleibt danach konstant. Diese Beobachtung lässt sich mit dem Beladungsverhältnis  $X^*$  im Kuchen korrelieren, welches ab einem Waschverhältnis von  $W_m = 2$  noch etwa 0,02 beträgt (vgl. Abbildung 7.6). Je mehr Salz aus dem Haufwerk entfernt wird, desto größer ist der Durchströmungswiderstand des Filterkuchens, unabhängig vom betrachteten Material. Für Quarz werden dabei die mit Abstand höchsten Massenströme verzeichnet. Das rechte Diagramm der Abbildung 7.13 zeigt die Massenströme normiert auf ihre Werte bei  $W_m = 6$ . Für die Kieselgele und die Glaskugeln reduziert sich der Massenstrom um das 1,5 bis 1,8-fache, während bei Quarz eine Reduktion um das 4-fache zu verzeichnen ist. Diese Unterschie-

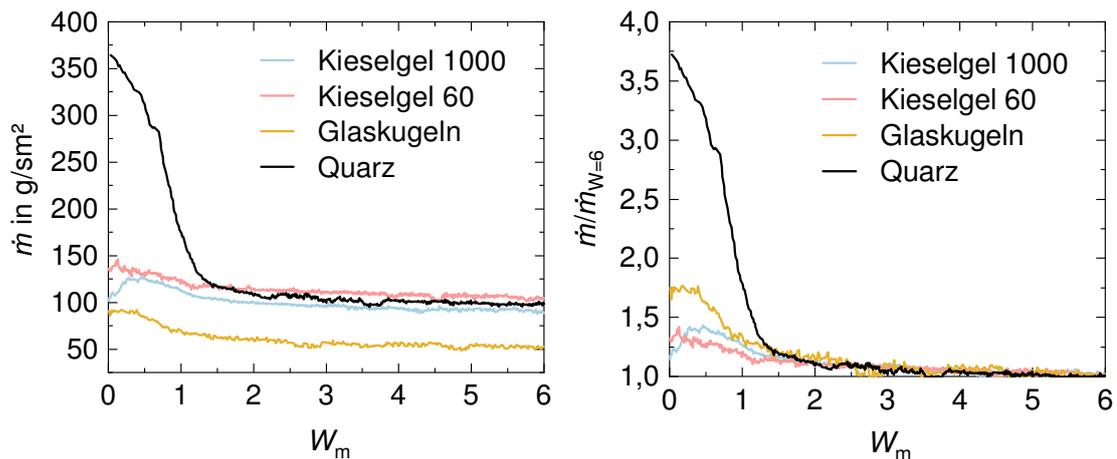


Abbildung 7.13.: Entwicklung des Waschfiltratmassenstroms  $\dot{m}$  während der Wäsche als Funktion des Waschverhältnisses. Links sind die Absolutwerte gezeigt, rechts der Massenstrom normiert auf dessen Endwert bei  $W_m = 6$ . Für jedes Material wird ein typischer Verlauf anhand eines Einzelbeispiels gezeigt.

de lassen sich auf die Oberflächeneigenschaften der Materialien zurückführen, welche hier allerdings nicht im Detail untersucht werden können. Dies erfordert aufwändige Versuchsreihen mit allen vier Materialien und überschreitet sowohl den Umfang dieser Arbeit als auch das Kerngebiet des untersuchten Themenbereiches. Qualitativ kann dieser Effekt allerdings erklärt werden (vgl. Abschnitt 4.2). Aufgrund der Durchströmung des salzbeladenen Haufwerks wird im Filterkuchen ein elektroosmotischer Fluss induziert, welcher der Durchströmungsrichtung entgegenwirkt [54, 67]. Ursache dafür ist die elektrochemische Doppelschicht: Der diffuse Teil ist beweglich und wird aufgrund der Durchströmung des Filterkuchens von den Partikeln abgeschert. Da das System bestrebt ist, diese Ladungsänderung zu kompensieren, entsteht der Gegenfluss. Dieser ist umso stärker, je weniger Ladungsträger im Filterkuchen vorhanden sind [95]. Dadurch wirkt sich der Effekt bei geringen Salzkonzentration deutlich stärker aus und der Massenstrom sinkt gegen Versuchsende (siehe Abschnitt 4.2). Bereits 1946 beschrieb RUTH [93] das schrittweise Ansteigen des Widerstandes bei der Filterkuchenwäsche als offensichtliches Beispiel für das Wirken elektrokinetischer Effekte. Auch bei der Filtration von Suspensionen beeinflusst die Salzkonzentration die Strömungsgeschwindigkeit während der Kuchenbildung. Je höher er die Ionenstärke in seinen Suspensionen wählte, desto geringer war der Filtrationswiderstand. Die Beispiele werden für die Filtration von Kieselgursuspensionen in Filterpressen angegeben. Bei einer Suspension aus entionisiertem Wasser war der Filtrationswiderstand mehr als doppelt so hoch im Vergleich zu Suspensionen mit 0,13 molarer NaCl. Die in dieser Arbeit verwendeten KCl-Lösungen sind mit 10 g/L ebenfalls 0,13 molar, die Partikelgröße der Feststoffe könnte im Bereich der von RUTH untersuchten Kieselgur liegen.

Für die Überprüfung dieser Erklärung sind in Abbildung 7.14 die Ergebnisse weiterer Untersuchungen des Massenstroms gezeigt. Dazu wurde einmal ein Filterkuchen aus Kieselgel 1000 wie unter den üblichen Bedingungen aus einer KCl-haltigen Suspension

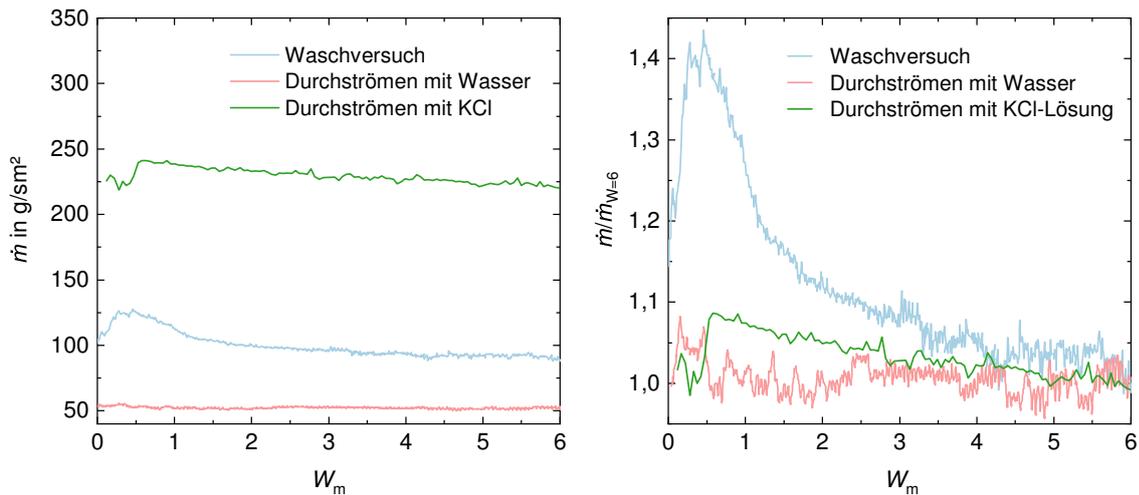


Abbildung 7.14.: Entwicklung des Massenstroms bei der Filterkuchenwäsche von Kieselgel 1000-Partikeln. Vergleich eines klassischen Waschversuchs mit der Durchströmung von Filterkuchen mit ihrer jeweiligen Mutterlauge (Wasser bzw. KCl-Lösung). Der linke Teil der Abbildung zeigt die absolut gemessenen Werte, der rechte den Massenstrom normiert auf den Wert bei  $W_m = 6$ .

gebildet, jedoch mit einer KCl-Lösung in derselben Konzentration (10 g/L) durchströmt. Außerdem wurde Kieselgel in entionisiertem Wasser dispergiert, daraus ein Filterkuchen gebildet und dieser mit entionisiertem Wasser durchströmt. Ein Absinken des Massenstroms ist in beiden Fällen kaum zu verzeichnen. Bei der Durchströmung mit KCl-Lösung lässt sich zu Beginn ein etwa 1,1-facher Massenstrom im Vergleich zum Ende feststellen, was im direkten Vergleich mit einem klassischen Waschversuch einer sehr geringen Änderung entspricht. Der Versuch mit Wasser hingegen zeigt keinen klaren Trend, der Massenstrom bleibt über die Versuchsdauer konstant und liegt außerdem mit ca. 50 g/sm<sup>2</sup> wesentlich niedriger als bei den anderen Experimenten. Damit kann die Theorie des elektroosmotischen Gegenflusses untermauert werden. Weiterhin lässt sich ausschließen, dass der Durchströmungswiderstand der Filterkuchen aufgrund einer Porositätsverringerung ansteigt, weil der Filterkuchen durch die Waschflüssigkeit komprimiert wird. Dieser Effekt müsste dann auch bei den Versuchen auftreten, in denen die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit identisch sind (siehe Abbildung 7.14). Ebenfalls kann ausgeschlossen werden, dass kleinere Partikel während des Waschens im Filterkuchen mobilisiert werden und auf dem Filtertuch eine schwer durchströmbare Schicht bilden. Dies wurde durch Messen der Partikelgröße an der Unter- und Oberseite eines gewaschenen Filterkuchens überprüft. Auch die Viskositäten von Mutterlauge (KCl-Lösung) und Waschflüssigkeit (Wasser) sind mit 0,89 mPas gleich (siehe Tabelle A.1, Seite 152) und beeinflussen das Durchströmungsverhalten nicht.

## 7.7. Ergebnisse – Negative Adsorption von Chlorophyllin

Das Chlorophyllin-Natriumsalz (Abbildung 7.15) ist ein sehr gut wasserlösliches Derivat des natürlichen Farbstoffs Chlorophyll und dient als zusätzliche Modellverunreini-

gung für ausgewählte Waschversuche. Dazu wird – wie bei den vorher beschriebenen

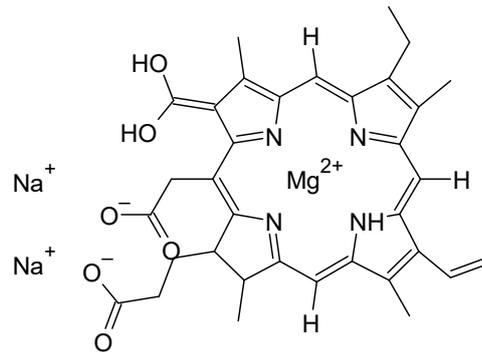


Abbildung 7.15.: Strukturformel von Chlorophyllin [2]

Versuchen – aus 20 g Kieselgel und 85,5 g einer KCl-Lösung ( $c_{L,0} = 10 \text{ g/L}$ ) eine Suspension hergestellt. Dieser werden 50 mg Chlorophyllin zugesetzt, was einer Konzentration von  $c_0 = 590 \text{ mg/L}$  entspricht. Der mittels Filtration gebildete Filterkuchen wird verpresst und mit entionisiertem Wasser durchströmt. Die üblichen Waschintervalle zu  $\Delta W_m = 0,3$  werden ebenso beibehalten wie die Resuspendierung des Kuchens nach dem Trocknen. Zur Konzentrationsbestimmung der Chlorophyllinlösungen werden mittels UV-Vis-Spektroskopie (Cary 60, Agilent) die Spektren im Bereich von 350-800 nm aufgezeichnet. Über eine externe Kalibrierung werden für die Wellenlängen  $\lambda = 404 \text{ nm}$  und  $651 \text{ nm}$  und der zugehörigen Extinktion die Konzentrationen der Lösungen ermittelt. Bei der Auswertung der Waschfiltratproben fällt auf, dass die Filtratkonzentration  $c_F$  gegenüber  $c_0$  mit  $269 \text{ mg/L}$  statt  $588 \text{ mg/L}$  nahezu halbiert ist. Zu Beginn der Durchströmung

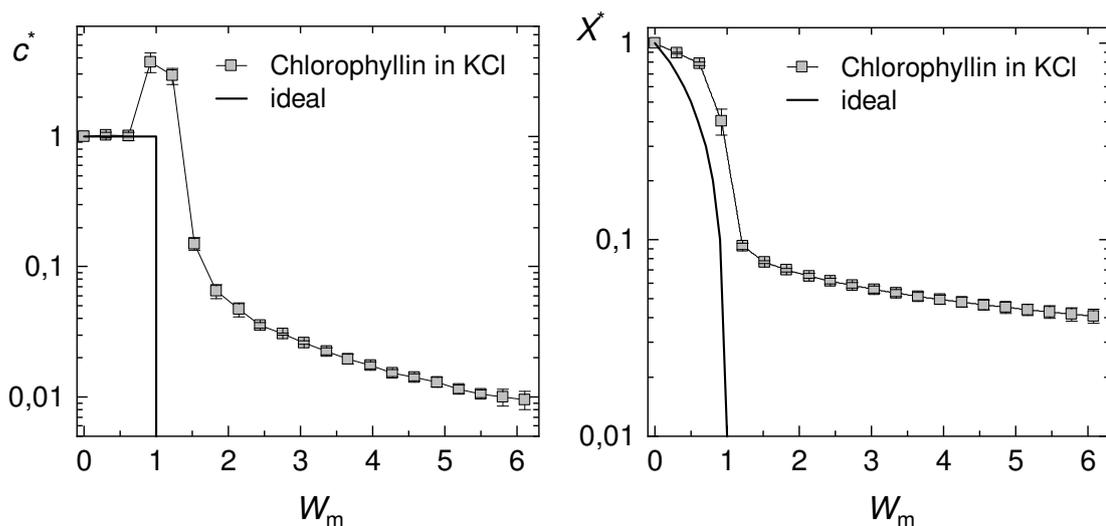


Abbildung 7.16.: Auswaschen von Chlorophyllin in KCl-haltiger Mutterlauge aus Kieselgel 1000 (Mittelwerte aus Dreifachbestimmung).

haben die Waschfiltratproben eine ähnliche Konzentration, bis bei  $W_m = 0,9$  ein Durchbruch zu verzeichnen ist und die Konzentration des Waschfiltrats das Vierfache der Fil-

tratkonzentration beträgt (Abbildung 7.16). Dieser Effekt lässt eine Desorption vermuten, die aufgrund der Durchströmungswäsche einsetzt. Die Chlorophyllinmoleküle und die Ionen aus der KCl-Lösung gleichen ihre Ladungen derart aus, dass die negativ geladenen Farbstoffmoleküle nicht mehr von der Kieselgeloberfläche abgestoßen werden. Dies führt zu einer Konzentrationsverringering des Chlorophyllins im Filtrat. Durch das Auswaschen wird die KCl-Konzentration verringert, wodurch die Abstoßung zwischen den Farbstoffmolekülen und der Kieselgeloberfläche wieder überwiegt. Dadurch reichert sich Chlorophyllin in den Waschfiltratproben an und erreicht höhere Konzentrationen als im Filtrat. Dies verursacht den ungewöhnlichen Verlauf der beiden Waschkurven. Gegen Ende sinkt die Chlorophyllinkonzentration auf ein Hundertstel der Filtratkonzentration. Die Darstellung des Beladungsverhältnisses lässt erkennen, dass die reale Waschkurve ungewöhnlicherweise *über* der idealen liegt. Durch die Abstoßung des Chlorophyllins und die damit einhergehende Aufkonzentrierung in den Waschfiltratproben ergibt sich ein formal besseres Waschresultat, als theoretisch möglich ist. Die Restbeladung beträgt bei diesen Versuchen  $X^* = 0,04$  und bedeutet einen guten Wascherfolg.

Ein anderes Ergebnis zeigt sich, wenn die Suspension ohne KCl aus entionisiertem Wasser, Chlorophyllin und Kieselgel 1000 gebildet wird. Die Waschkurven für diesen Versuch zeigt Abbildung 7.17. Die Besonderheit bei diesen Ergebnissen liegt darin, dass die

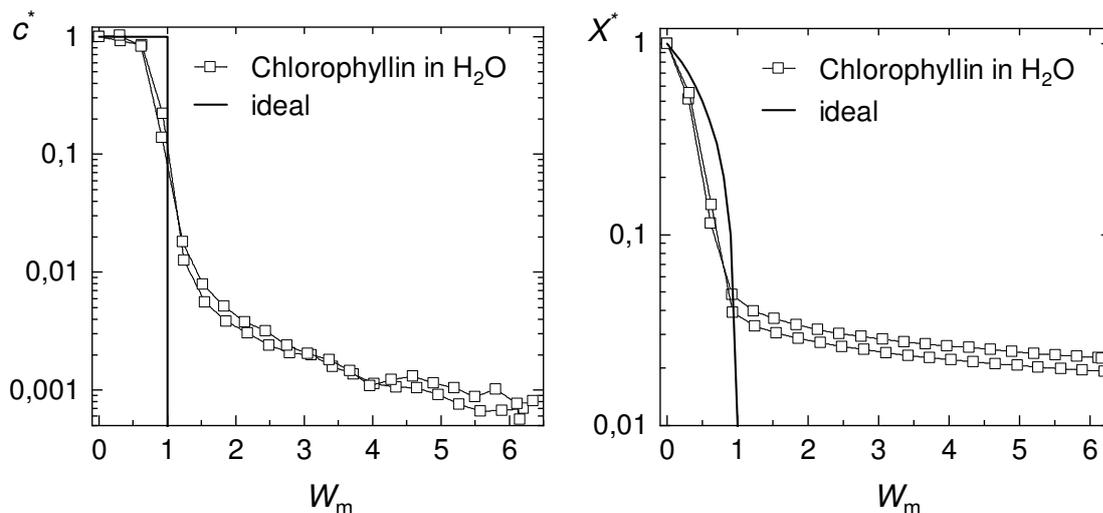


Abbildung 7.17.: Auswaschen von Chlorophyllin in wässriger Mutterlauge aus Kieselgel 1000 (Doppelbestimmung)

Filtratkonzentration mit 765 mg/L wesentlich höher ist als die Konzentration der Chlorophyllinlösung, die für den Versuch mit 588 mg/L angesetzt wird. Diese Aufkonzentrierung deutet auf eine negative Adsorption hin, also auf Abstoßung einer Spezies von einer Oberfläche [39]. Konkret werden im vorliegenden Fall die negativ geladenen Chlorophyllinmoleküle von der ebenfalls negativ geladenen Kieselgeloberfläche abgestoßen. Das Konzentrationsverhältnis sinkt mit  $c^* = 0,001$  auf einen zehnfach niedrigeren Wert als bei den Versuchen mit salzhaltiger Chlorophyllinlösung. Das Beladungsverhältnis erreicht ein Minimum von etwa  $X^* = 0,02$  und ist damit geringer als die Restbeladung

der Versuche mit KCl-haltiger Chlorophyllinlösung (Abbildung 7.16). Die Waschkurven zeigen einen üblichen Verlauf, also keine sprunghaften Konzentrationsänderungen wie in Abbildung 7.16. Die Absolutwerte der gemessenen Konzentrationen für beide Experimente können im Anhang A.10 eingesehen werden.

### **Abschätzen der negativen Adsorption**

Der Effekt der negativen Adsorption kann zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen genutzt werden. Nach VAN DEN HUL [109] hängt die Konzentrationserhöhung einer Spezies durch negative Adsorption von der Oberfläche des Feststoffs ab und kann über den Zusammenhang

$$\Delta c = \frac{SA'c}{V_L \kappa} \quad (7.24)$$

berechnet werden. Die Oberfläche  $S$  des Feststoffs in der Suspension ergibt sich mit  $S = S_m m_S$  aus der spezifischen Oberfläche und der Feststoffmasse. Die Konzentration  $c$  ist die der Lösung und  $V_L$  das Flüssigkeitsvolumen. Die Konstante  $A'$  ist tabelliert und hängt vom Elektrolyten ab, die DEBYE-Länge  $\kappa$  wird gemäß

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum z_i c_i}{RT \epsilon \epsilon_0}} \quad (7.25)$$

bestimmt. Die FARADAY-Konstante  $F$  und die universelle Gaskonstante  $R$  sind ebenso tabelliert wie die elektrische Feldkonstante  $\epsilon$  und die Permittivität  $\epsilon_0$ . Die Ladung  $z_i$  der Elektrolyten und die Konzentrationen  $c_i$  fließen auch in die Berechnung ein, für die Temperatur  $T$  werden 298 K angenommen. Die Konzentrationserhöhung ergibt nach der Berechnung mit den o. g. Gleichungen  $\Delta c = 108$  mg/L, wodurch sich die Konzentration in der Lösung aufgrund negativer Adsorption von 588 mg/L auf 696 mg/L erhöht. Dieser Wert stimmt hinreichend mit der gemessenen Konzentration von 765 mg/L überein. Die Unterschiede zwischen Experiment und Rechenwert können beispielsweise durch Messunsicherheiten bei der Konzentrationsbestimmung des Chlorophyllins begründet sein oder an der Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Kieselgels liegen. Bei den Filterkuchen, die mit KCl gebildet werden, tritt diese negative Adsorption nicht auf. Vermutlich kompensieren die Kationen des Salzes die Abstoßung zwischen negativ geladenen Chlorophyllinmolekülen und der negativen Kieselgeloberfläche. Erst bei der Durchströmungswäsche mit entionisiertem Wasser und der sinkenden KCl-Konzentration wird die negative Adsorption wirksam. Damit lässt sich der Verlauf der Waschkurven erklären. Diffusionsprozesse sind bei diesen Versuchen nicht dominant. Der Diffusionskoeffizient von Chlorophyllin beträgt laut Messungen mittels Dynamischer Lichtstreuung (Nanophox, Sympatec)  $D_0 = 2,4 \cdot 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Eine Berechnung der Diffusionszeit aus einer Einzelpore nach Gleichung (8.35) ergibt für das Molekül  $t_{\text{Diff}} = 80$  s. Mittels STOKES-

EINSTEIN-Beziehung lässt sich aus dem Diffusionskoeffizienten der Moleküldurchmesser zu  $d_M = 2$  nm berechnen. Damit ist bei einer Porengröße von 100 nm eher unwahrscheinlich, dass die Chlorophyllinmoleküle aufgrund einer sterischen Hinderung nicht in die Poren eindringen können.

### **Optische Beurteilung des Wascherfolges**

Durch diese Versuche kann das Waschergebnis für die Filterkuchen zusätzlich optisch beurteilt werden. So ist nach der Durchströmungswäsche anhand der übrigen Farbe im Filterkuchen sichtbar, an welchen Stellen die Wäsche weniger effektiv war. Abbildung 7.18 zeigt beispielsweise die Unterseite des Filtertuchs nach einem Waschversuch. Es sind deutlich dunkelgrüne Stellen zu erkennen, was auf eine erhöhte Farbstoffkonzentration in diesem Bereich schließen lässt.

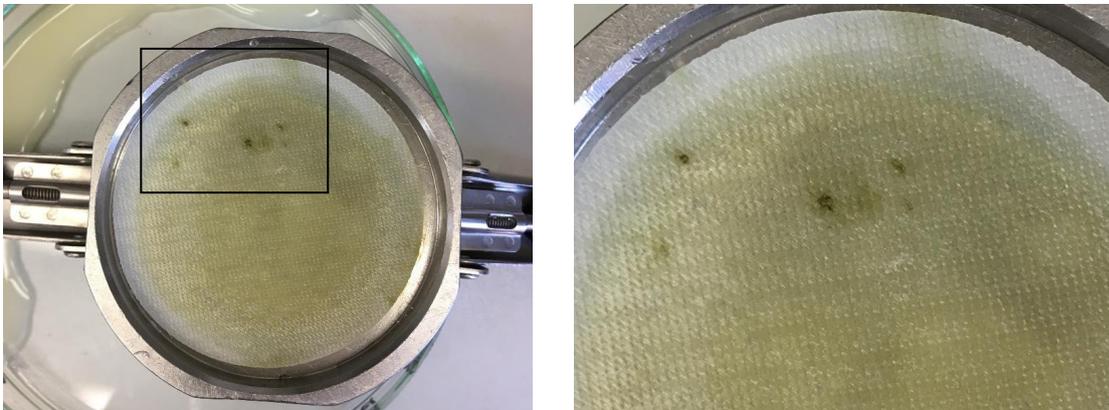


Abbildung 7.18.: Unterseite des Filtertuchs nach Auswaschen von Chlorophyllin (KCl-haltige Mutterlauge). Der markierte Ausschnitt links ist im rechten Teil vergrößert dargestellt.



Abbildung 7.19.: Gewaschener und getrockneter Filterkuchen mit Chlorophyllinresten

Weiterhin werden in Abbildung 7.19 dunklere Bereiche am Rand des Filterkuchens sichtbar. Ein Blick ins Innere eines getrockneten Kuchens lässt allerdings keine intensive Färbung erkennen, d. h. das Chlorophyllin wird lediglich an den Rändern schlechter ausgewaschen.

## 8. Modellbildung

Im Rahmen der Arbeit werden verschiedene Modellansätze zum Waschverhalten der untersuchten Produkte überprüft. Da sich bei den Waschergebnissen kaum Unterschiede zwischen porösen und unporösen Produkten zeigen, ergeben sich mehrere Lösungsansätze zur Erklärung der beobachteten Effekte. Zunächst wird mit Hilfe von Modellen aus der Chromatographie überprüft, ob eine Durchströmung der inneren Poren der Einzelpartikel (Perfusion) bei den gegebenen Versuchsparametern möglich ist. Außerdem werden klassische Verweilzeitmodelle angewandt, um den Diffusionsbereich bei der Wäsche vom Übergangsbereich abzugrenzen. Als dritte Variante wird die Diffusion der Kaliumionen aus den Innenporen betrachtet. Mit Hilfe einer vereinfachten Berechnungsformel kann die Diffusionszeit abgeschätzt werden. Der Vergleich von Diffusions- und Durchströmungszeiten zeigt, welcher Prozess unter den gegebenen Prozessparametern überwiegt und damit die Filterkuchenwäsche maßgeblich beeinflusst. Außerdem wird mittels dimensionsloser Kennzahlen das Verhältnis zwischen Stoffübergang und Diffusion anhand des Filmmodells abgeschätzt.

### 8.1. Durchströmung der Einzelpartikel – Perfusion

Die Durchströmungswäsche poröser Partikel kann in wesentlichen Punkten mit Chromatographieprozessen verglichen werden. Ausführliche Grundlagenwerke sind beispielsweise von BÖCKER [22] und SCHMIDT-TRAUB et al. [97] veröffentlicht worden. Bei der Flüssigadsorptionschromatographie werden als stationäre Phase Schüttungen aus porösen Feststoffpartikeln verwendet, die sich in einer gleichmäßig gepackten Säule befinden. Die flüssige mobile Phase strömt durch die Säule, so dass Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen oder Ionen in der Flüssigkeit und den funktionellen Gruppen an den porösen Partikeln stattfinden können. Je nach Stärke der Wechselwirkungen der zu trennenden Substanzen ergeben sich unterschiedliche Verweildauern und damit Retentionszeiten in der Säule, weshalb eine Trennung mehrerer gelöster Verbindungen möglich wird.

Dieses Grundprinzip findet beispielsweise bei der Hochleistungsflüssigphasenchromatographie, kurz HPLC (von *high performance liquid chromatography* oder *high pressure liquid chromatography*) Anwendung. Typische Maße einer Säule sind im Laborbereich etwa 20-50 mm Durchmesser und 100-300 mm Länge. Die Größe der verwendeten Partikel beträgt oft 2-60  $\mu\text{m}$ . Je nach Anwendung bestehen diese aus anorganischen Materialien, z. B. Kieselgelen, Zeolithen, Aluminiumoxiden, oder Polymeren wie speziellen

Harzen auf Polystyrenbasis [22, 97]. Die Packung der Säule ist ein entscheidendes Kriterium für den Trennerfolg, da durch diese die Porosität der Schüttung und damit das Durchströmungsverhalten der mobilen Phase beeinflusst wird.

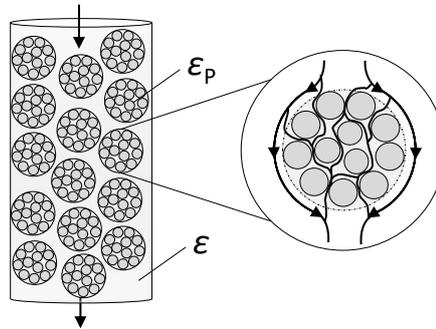


Abbildung 8.1.: Perfusion eines porösen Einzelpartikels bei der Durchströmung einer Chromatographiesäule nach CARTA [29]

Von CARTA et al. [29] werden bei der Chromatographie drei wesentliche Porositäten beschrieben: die Gesamtporosität der Säule  $\epsilon_t$ , die Porosität  $\epsilon$  der Partikelschüttung und die intrapartikuläre Porosität der Einzelpartikel  $\epsilon_p$ . Dieselbe Unterscheidung lässt sich auch für die Kuchenwäsche anwenden. Ein Stofftransport der flüssigen Phasen im Inneren der Partikel findet meist nur über Diffusionsvorgänge statt, da der Durchmesser der Innenporen oft nur bis zu 10 nm beträgt. Eine Ausnahme bilden Partikel, die kleiner als 20  $\mu\text{m}$  sind und Poren mit Durchmessern von mehr als 100 nm aufweisen. Bei solchen Systemen ist eine intrapartikuläre Konvektion, auch als *Perfusion* bezeichnet, grundsätzlich nicht ausgeschlossen, solange die Fließgeschwindigkeit der fluiden Phase hoch genug ist (siehe Abbildung 8.1).

Die sehr guten Waschergebnisse lassen darauf schließen, dass Diffusionsprozesse entweder sehr schnell ablaufen oder die porösen Einzelpartikel von der Waschflüssigkeit durchströmt werden. Für Berechnungen zur Partikeldurchströmung sind unter anderem im Fachgebiet der Perfusionschromatografie bereits viele Untersuchungen durchgeführt wurden. Bei dieser Methode werden für die stationäre Phase Partikel eingesetzt, die sogenannte Durchflussporen mit 600-800 nm Porenweite besitzen und gleichzeitig über diffusive Poren verfügen. Deren Größenbereich wird von GARCIA et al. [45] mit 80-150 nm angegeben, POTSCHKA et al. [81] nennen 50-100 nm. Da ein Großteil der stationären Phase während der Chromatographie durchströmt wird, verringert sich der Durchströmungswiderstand der gesamten Säule im Vergleich zu Materialien, die nur über diffusive Poren verfügen. Damit kann die Trennung schneller erfolgen. Außerdem sind auch funktionelle Gruppen im Inneren der Partikel für die zu trennenden Teilchen oder Moleküle zugänglich, was wiederum eine Erhöhung der Trennleistung bedeutet. Verwendung findet die Perfusionschromatografie in der Biotechnologie bei der Trennung von Proteinen und anderen Makromolekülen [83, 46, 30].

### **Berechnung der Durchströmung**

Die Berechnungs- und Modellierungsansätze aus der Perfusionschromatographie können für die Kuchenwäsche verwendet werden, da der Filterkuchen eine Packung aus porösen Partikeln darstellt. Laut Quecksilberporosimetrie (Abschnitt 5.2.1) liegt die Porengröße des Kieselgels 1000 zwischen 30 nm und 300 nm. Damit fallen die meisten Poren laut o. g. Definitionen eher in den Bereich der diffusiven Poren. Dennoch soll anhand der Berechnungsmethoden eine Durchströmung der Einzelpartikel überprüft werden. CARTA et al. [29] beschreiben die intrapartikuläre Durchströmung als Bruchteil  $F_P$  der Gesamtströmung in einer Chromatographiesäule. Unter der Annahme, dass das Verhältnis von intrapartikulärer Strömung zur Gesamtströmung in einer Säule vergleichbar ist mit dem Verhältnis der intrapartikulären Permeabilität  $B_P$  zur gesamten Permeabilität  $B_0$  in der Säule, gilt

$$F_P = \frac{B_P}{B_0} = \frac{B_P}{B_c}. \quad (8.1)$$

Angewandt auf die Filterkuchenwäsche, wird die Permeabilität der Säule mit der Kuchenpermeabilität  $B_c$  gleichgesetzt. Diese wird vereinfacht aus dem Filterkuchenwiderstand  $r_c$  berechnet:

$$B_c = \frac{1}{r_c}. \quad (8.2)$$

Nach CARTA et al. [29] kann die Partikelpermeabilität  $B_P$  mit Hilfe der CARMAN-KOZENY- bzw. BLAKE-KOZENY-Gleichung berechnet werden (s. Abschnitt 3.1)

$$B_P = \frac{x_P^2 \varepsilon_P^3}{150 (1 - \varepsilon_P)^2}. \quad (8.3)$$

Für die Durchströmung der Einzelpartikel wird in Gleichung (8.3) die Partikelporosität  $\varepsilon_P$  eingesetzt. Nach CARTA et al. [29] kann ein poröses Einzelpartikel als Schüttung angesehen werden, welche aus Kugeln besteht, deren Durchmesser dreimal so groß ist wie die Porenweite des Materials. Bei Kieselgel 1000 bedeutet dies bei einem Porendurchmesser von 100 nm eine Primärpartikelgröße  $x_P=300$  nm. Diese sind auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.9 zu erkennen, so dass die Partikelpermeabilität  $B_P$  mit diesen Annahmen berechnet wird. Für Kieselgel 60 wird die Durchströmung der Partikel ebenfalls überprüft. Hier liegen keine REM-Aufnahmen vor, daher wird der Primärpartikeldurchmesser aufgrund der Porenweite von 6 nm mit  $x_P=18$  nm angenommen (siehe Tabelle 7.2). Aus dem Permeabilitätsverhältnis lässt sich die Durchströmungsgeschwindigkeit  $u_P$  im Inneren eines Partikels über den Ansatz

$$u_P = F_P u = \frac{\dot{V}}{A} \quad (8.4)$$

ermitteln. Dafür wird die Leerrohrgeschwindigkeit  $u$  eingesetzt, welche aus dem Volumenstrom während der Durchströmungswäsche und der Filterfläche  $A$  berechnet wird.

Mit Hilfe der Partikelgröße  $x$  lässt sich die Perfusionszeit  $t_{\text{Perf}}$  bestimmen

$$t_{\text{Perf}} = \frac{x}{u_p} . \quad (8.5)$$

Für die Berechnungen im Rahmen dieser Arbeit werden für beide Kieselgele zwei Einzelversuche herangezogen. Wie in Kapitel 7.6 gezeigt, variiert der Volumenstrom während der Filterkuchenwäsche aufgrund von elektrokinetischen Effekten und in Abhängigkeit des jeweiligen Filterkuchenwiderstandes. Für beide Kieselgele wird als Mittelwert bei der Durchströmung ein Massenstrom von  $120 \text{ g/sm}^2$  angenommen, was bei einer Filterfläche von  $19,6 \text{ cm}^2$  etwa einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 0,24 \text{ cm}^3/\text{s}$  entspricht. Der Filterkuchenwiderstand bei diesem Volumenstrom beträgt für Kieselgel 1000  $r_c = 1 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$  und für Kieselgel 60  $r_c = 1,8 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ . Eine rechnerische Überprüfung der REYNOLDS-Zahl ergibt für alle Filterkuchen ein laminares Durchströmungsverhalten (siehe Anhang A.11). Für die durchströmte Partikellänge werden  $100 \mu\text{m}$  angenommen (vgl. Abschnitt 8.3).

Tabelle 8.1.: Kuchenpermeabilität  $B_c$ , Partikelpermeabilität  $B_p$  und Permeabilitätsverhältnis  $F_p$  für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60

	$B_c$ in $\text{m}^2$	$B_p$ in $\text{m}^2$	$F_p$	$\dot{V}$ in $\text{cm}^3/\text{s}$	$u_p$ in $\mu\text{m}/\text{s}$	$t_{\text{Perf}}$ in s
Kieselgel 1000	$1 \cdot 10^{-14}$	$2,1 \cdot 10^{-15}$	0,2	0,24	24,6	4
Kieselgel 60	$5,6 \cdot 10^{-15}$	$7,4 \cdot 10^{-18}$	0,0013	0,24	0,16	632

Aus Tabelle 8.1 geht hervor, dass sich für Kieselgel 1000 eine Partikeldurchströmung mit einem Anteil  $F_p = 0,2$  der Gesamtströmung ergibt. Dies resultiert für das gewählte Beispiel in einer Perfusionszeit von wenigen Sekunden. Für Kieselgel 60 beträgt diese hingegen etwa zehn Minuten. Voraussetzung ist hierbei, dass die Primärpartikel des Kieselgels 1000 als freie Kugeln vorliegen, welche alle einen Durchmesser von  $300 \text{ nm}$  haben.

### ***Bedeutung der berechneten Zeiten für diese Arbeit***

In Abbildung 8.2 ist der zeitliche Verlauf des Konzentrationsverhältnisses  $c^*$  je einer Waschkurve für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 aufgetragen. Die in Tabelle 8.1 berechneten Perfusionszeiten von  $632 \text{ s}$  für Kieselgel 60 und  $4 \text{ s}$  für Kieselgel 1000 beziehen sich auf eine Partikellänge von  $x_p = 100 \mu\text{m}$ . Da die Kuchenhöhe  $h_K$  ca.  $25 \text{ mm}$  beträgt (Abschnitt 7.2), wird diese als gesamte zu durchströmende Länge angenommen und die gesamte Perfusionszeit  $t_{\text{Perf,ges}}$  entsprechend erhalten:

$$t_{\text{Perf,ges}} = \frac{h_K}{x_p} t_{\text{Perf}} \quad (8.6)$$

Für Kieselgel 60 ergibt sich damit eine gesamte Perfusionszeit von  $44 \text{ Stunden}$  und für Kieselgel 1000 von  $1000 \text{ s}$ , einen Überblick gibt Tabelle 8.2. Außerdem sind die berechneten Zeiten in den zeitlich aufgetragenen Waschkurven markiert. Da die Diffusionszeiten

vergleichsweise kurz sind, wird auf deren Markierung im Diagramm verzichtet. Es wird erkennbar, dass die Waschzeiten für Kieselgel 1000 die Durchströmung des gesamten Kuchens ermöglichen, für Kieselgel 60 ist immerhin eine Durchströmung der Einzelpartikel möglich. Die Perfusion der Partikel hat demnach je nach Porendurchmesser durchaus einen Einfluss auf das Waschergebnis. Hiermit lässt sich mitunter die in Abbildung 7.11 gezeigte Abweichung der Waschkurve von Kieselgel 60 von den Kurven der anderen Feststoffe erklären. Durch die vergleichsweise langsame Durchströmung der Einzelpartikel kann der verkürzte Verdrängungsbereich im Vergleich zum Kieselgel 1000 erklärt werden.

Tabelle 8.2.: Perfusionszeiten für Kieselgel 60 und Kieselgel 1000 für Einzelpartikel und Filterkuchen

	$x_p$ in $\mu\text{m}$	$t_{\text{Perf,P}}$ in s	$h_K$ in mm	$t_{\text{Perf,ges}}$ in s	$t_{\text{Perf,ges}}$ in h
Kieselgel 1000	100	4	25	1000	0,3
Kieselgel 60	100	632	25	$1,6 \cdot 10^5$	44

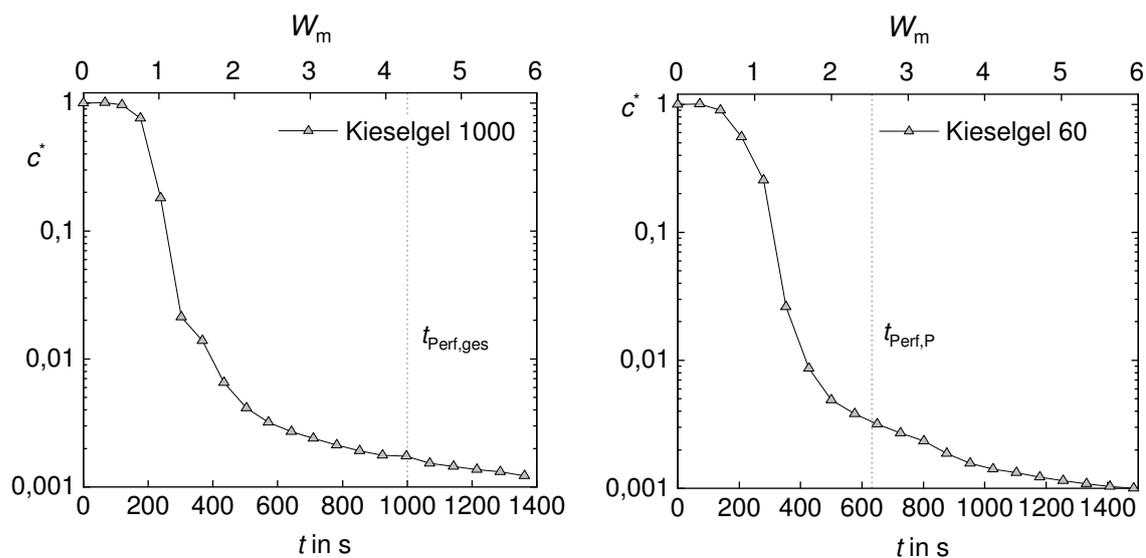


Abbildung 8.2.: Einzelwaschkurven für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 nach der Zeit. Markiert sind die Perfusionszeiten bei Kieselgel 1000 für den gesamten Kuchen (links) und bei Kieselgel 60 für ein Partikel von  $100 \mu\text{m}$  Länge (rechts).

### **Perfusionszeit in Abhängigkeit von Porendurchmesser und Kuchenpermeabilität**

Für die hier gewählten Parameter mit einem Volumenstrom von  $\dot{V} = 0,24 \text{ cm}^3/\text{s}$  und einer Partikellänge von  $x_p = 100 \mu\text{m}$  lässt sich die Perfusionszeit außerdem in Abhängigkeit des jeweiligen Porendurchmessers  $d_p$  und der Kuchenpermeabilität  $B_c$  berechnen und darstellen (vgl. Abbildung 8.3). Je größer die Kuchenpermeabilität ist, desto länger dauert die Durchströmung eines Einzelpartikels. Für mesoporöse Systeme variiert die

Perfusionszeit im Sekunden- bis Stundenbereich, für makroporöse Partikel kann sie bereits innerhalb von Sekundenbruchteilen ablaufen. Ein Vergleich der Perfusionszeit mit der Diffusionszeit wird in Abschnitt 8.4 betrachtet.

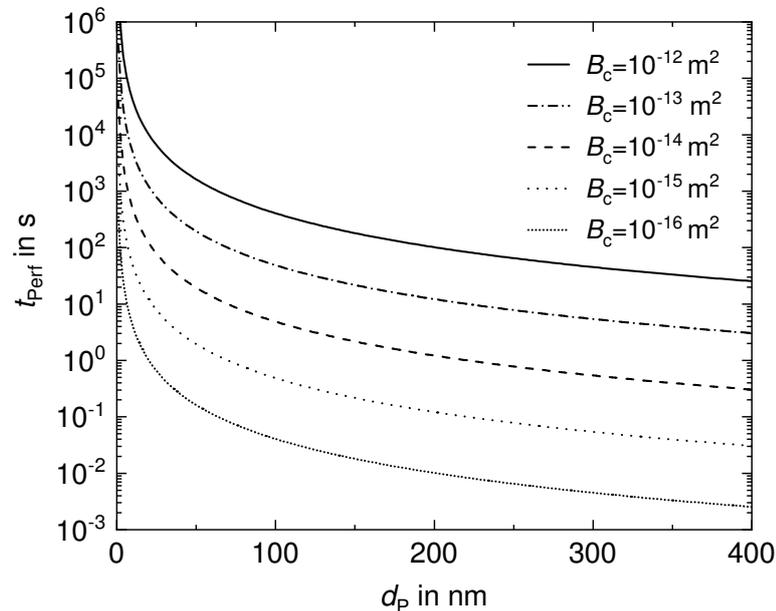


Abbildung 8.3.: Perfusionszeit  $t_{\text{Perf}}$  in Abhängigkeit des Einzelpartikelporendurchmessers  $d_p$  für verschiedene Filterkuchenpermeabilitäten  $B_c$

## 8.2. Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten

Der axiale Dispersionskoeffizient  $D_{\text{ax}}$  wird häufig herangezogen, um in den Waschkurven eine Unterscheidung zwischen Übergangsbereich und Diffusionsbereich treffen zu können. Überwiegt die Dispersion und damit die mechanische Durchmischung bei der Wäsche, spielt die Diffusion nur eine geringe Rolle. Bereits WILKENS [116] wandte Modelle der Verweilzeitverteilung an, um den Dispersionskoeffizienten aus den Daten seiner Waschversuche zu berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein ähnliches Vorgehen gewählt, welches sich an den Verweilzeitbetrachtungen von BAERNS et al. [17] und LEVENSPIEL [64] orientiert.

### 8.2.1. Berechnung der Verweilzeitverteilung aus der Waschkurve

In der Reaktionstechnik werden Verweilzeitverteilungen bestimmt, um verschiedene Reaktoren hinsichtlich ihres Verhaltens zu charakterisieren. Eine solche Charakterisierung kann beispielsweise mit Hilfe einer Tracersubstanz erfolgen. Üblicherweise werden Elektrolyten, Farbstoffe oder radioaktive Moleküle als Tracerstoffe verwendet. Bei einer sogenannten Stoßmarkierung wird die Substanz in den Reaktor gegeben und an dessen Ausgang die Konzentration gemessen. Das Messsignal ergibt die sogenannte Antwortkurve, deren Form Aufschluss über die Verweilzeitverteilung gibt (siehe Abbildung 8.4).

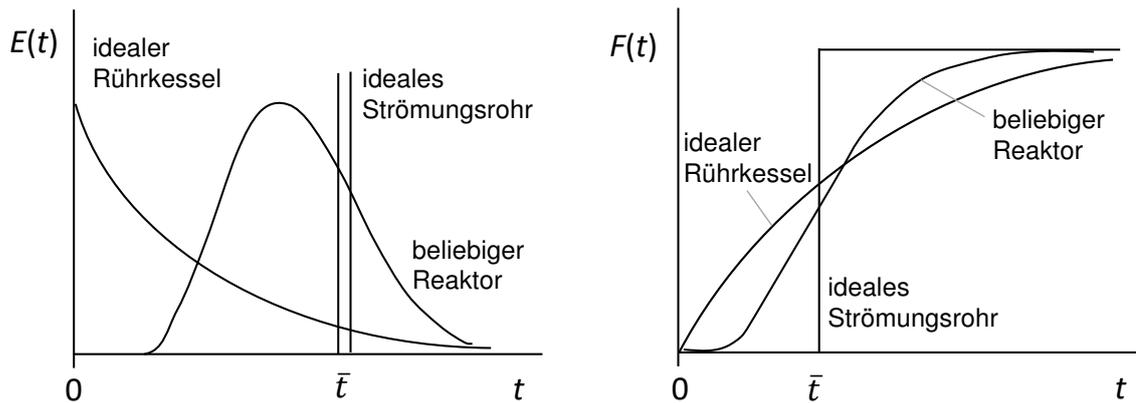


Abbildung 8.4.: Schematische Darstellung der Verweilzeitverteilung  $E(t)$  und der Antwortkurve einer Sprungfunktion  $F(t)$  nach BAERNS [17]

Die Verweilzeitverteilung  $E(t)$  gibt nach BAERNS et al. [17] die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Teil der ursprünglichen Menge  $n_0$ , die zur Zeit  $t = 0$  in den Reaktor gelangt, zur Zeit  $t$  wieder aus diesem austritt. Der Volumenstrom  $\dot{V}$  wird als konstant angenommen und der Strömungszustand im Reaktor sei stationär

$$E(t) = \frac{\dot{V} c(t)}{n_0}. \quad (8.7)$$

Eine weitere Methode ist die Charakterisierung mittels Sprungfunktion. Dabei wird der bisherige Reaktorinhalt ausgetauscht, indem an dessen Eingang zum Zeitpunkt  $t = 0$  kontinuierlich die Tracersubstanz mit der Konzentration  $c_0$  zugegeben wird. Die dabei ermittelte Antwortkurve wird als sogenannte  $F$ -Kurve bezeichnet

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0}. \quad (8.8)$$

Da die Verteilungen  $E(t)$  und  $F(t)$  über den Zusammenhang

$$E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (8.9)$$

verknüpft sind, kann die Verweilzeitverteilung aus der Sprungfunktion ermittelt werden. Im Fall der Kuchenwäsche lässt sich der Beginn der Durchströmung des Filterkuchens mit entionisiertem Wasser als sprunghafte Konzentrationsänderung auffassen, die Waschkurve stellt die Antwortfunktion dar. Für die Ermittlung der Verweilzeit muss lediglich die Konzentration  $c(t)$  den verschiedenen Zeiten zugeordnet werden. Damit ergibt sich die  $F$ -Kurve aus dem Konzentrationsverhältnis  $c^*$ , indem diese „gespiegelt“ wird

$$F(t) = 1 - \frac{c(t)}{c_0} = 1 - c^*. \quad (8.10)$$

Um den Konzentrationsverlauf in Abhängigkeit der Zeit darzustellen, wird in der Waschkurve jedem Waschverhältnis  $W_m$  die Zeit  $t$  zugeordnet, die bis zu diesem Waschinter-

vall vergangen ist. Aus der so leicht verfügbaren  $F$ -Kurve wird die Verweilzeitverteilung berechnet. Abbildung 8.5 zeigt dies für ein Beispiel von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von  $\Delta p_W = 6$  bar. Diese zeigt für  $E(t)$  einen symmetrischen Verlauf, was für die Anwendbarkeit des Dispersionsmodells entscheidend ist. Zu erkennen ist, dass der Großteil der Verunreinigung nach 400 s den Reaktor (Filterkuchen) verlassen hat, was einem Waschverhältnis von  $W_m=2$  entspricht.

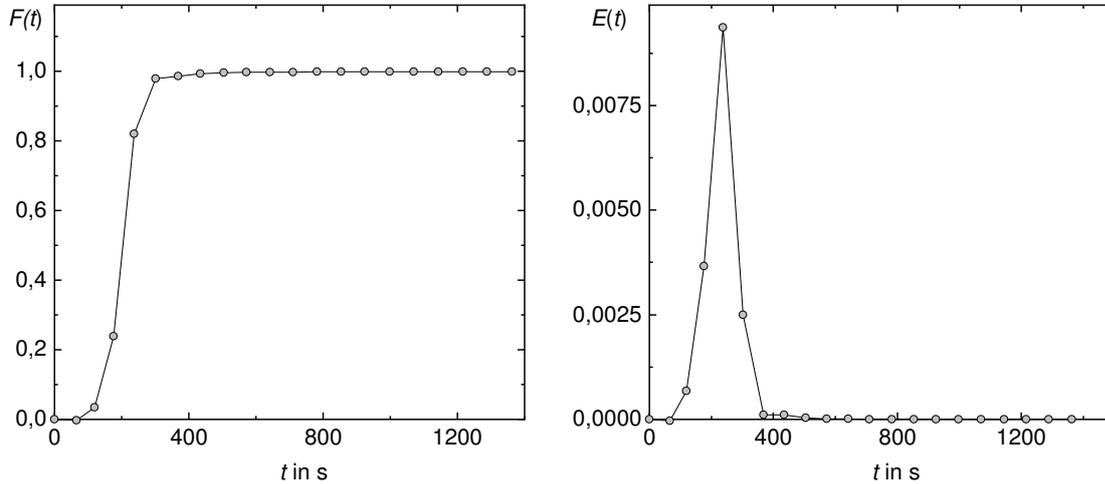


Abbildung 8.5.:  $F$ -Kurve (links) und Verweilzeitverteilung  $E(t)$  (rechts) berechnet aus der Waschkurve für Kieselgel 1000 bei  $\Delta p_W = 6$  bar (Einzelversuch)

Ein weiterer wichtiger Parameter ist der arithmetische Mittelwert der Verweilzeit  $\bar{t}$ . Dieser kennzeichnet die Lage der Verteilung und ist über die Beziehung

$$\bar{t} \cong \sum_0^1 t \Delta F \quad (8.11)$$

zugänglich. Die Streuung  $\sigma^2$  der Verweilzeiten um den Mittelwert kann mit

$$\sigma^2 = \int_0^1 (t - \bar{t})^2 dF \quad (8.12)$$

bestimmt werden. Um verschiedene Verweilzeitverteilungen zu vergleichen, wird die Darstellung über die dimensionslose Zeit  $\theta$  verwendet

$$\theta = \frac{t}{\tau}, \quad (8.13)$$

wobei  $\tau$  die hydrodynamische Verweilzeit darstellt. Diese ergibt sich aus dem Volumenstrom des Fluids  $\dot{V}$  und dem Reaktorvolumen  $V$  gemäß

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}}. \quad (8.14)$$

Laut BAERNS et al. [17] gilt  $\bar{t} = \tau$ , solange sich die Dichte des Reaktionsgemisches nicht ändert. Auch das ist bei der Kuchenwäsche der Fall (siehe Tabelle A.1).

### 8.2.2. Anwendung des Dispersionsmodells

Beim Dispersionsmodell wird grundsätzlich von einem Verweilzeitverhalten wie im idealen Strömungsrohr ausgegangen, d. h. es herrscht eine Kolbenströmung mit idealer Vermischung im Rohrquerschnitt. Zusätzlich wird ein Dispersionsterm in axialer Richtung eingeführt, es kommt entlang des Reaktors also zu einer Rückvermischung. Ursachen dafür können Abweichungen von der Kolbenströmung sein, welche durch Geschwindigkeitsschwankungen entstehen. Das Verhältnis der charakteristischen Dispersionszeit  $t_{Dax}$  zur hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau$  wird mit der BODENSTEIN-Zahl  $Bo$  bezeichnet [17]

$$Bo = \frac{t_{Dax}}{\tau} = \frac{u L}{D_{ax}} . \quad (8.15)$$

Dabei ist  $D_{ax}$  der axiale Dispersionskoeffizient,  $u$  bezeichnet die Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids im Reaktor und  $L$  dessen Länge. Laut LEVENSPIEL [64] kann das Dispersionsmodell auch für Strömungen in Festbetten verwendet werden, was für diese Arbeit die Anwendbarkeit für den vorliegenden Fall der Kuchenwäsche bedeutet. Weiterhin betrachtet er den dimensionslosen Quotienten  $(D_{ax}/uL)$  als Gesamtheit. Diese Reaktordispersionszahl nimmt beim idealen Strömungsrohr den Wert Null an und wird für starke Dispersionen (Rührkessel) unendlich groß. Um das Verweilzeitverhalten eines Reaktors auf das Dispersionsmodell anzuwenden, folgt eine weitere Unterteilung:

- $D_{ax}/uL < 0,01$ : Das Verhalten des Reaktors ist dem idealen Strömungsrohr ähnlich. Die Dispersion verändert die Form der Antwortkurve kaum. Für das Modell kann eine symmetrische Funktion angenommen werden, z. B. eine *error*-Funktion oder Normalfunktion
- $D_{ax}/uL > 0,01$ : Das Reaktorverhalten weicht stark von dem des idealen Strömungsrohres ab. Durch hohe Dispersion wird die Pulsantwort breit und unsymmetrisch.

Für eine Anwendung des Dispersionsmodells müssen mehrere Fälle unterschieden werden:

- beidseitig offener Reaktor
- am Eingang geschlossener Reaktor
- am Ausgang geschlossener Reaktor
- beidseitig geschlossener Reaktor.

Unter „offen“ wird bei dieser Einteilung verstanden, dass das Fluid frei strömen kann, wohingegen „geschlossen“ bedeutet, dass eine Kolbenströmung vorliegt. Da beim Fall der Filterkuchenwäsche die Waschflüssigkeit über einen perforierten Pressstempel in den Kuchen eintritt und frei aus dem Filtratablauf der Nutsche ausströmen kann, liegt hier am ehesten der Fall des am Eingang geschlossenen Reaktors vor, d. h. vor dem Eingang herrscht eine Kolbenströmung wie im idealen Strömungsrohr und am Ausgang

(Unterseite des Filterkuchens) kann das Fluid ungehindert strömen. Eine analytische Lösung ist allerdings nur für den Fall des beidseitig offenen Reaktors möglich, alle weiteren Fälle erfordern eine numerische Lösung. Daher soll an dieser Stelle trotzdem das Modell für den beidseitig offenen Reaktor angewandt werden. Das ist nach LEVENSPIEL unter anderem dann möglich, wenn die Form der Antwortkurve symmetrisch ist. Weil dies bei der Kuchenwäsche der Fall ist (Abbildung 8.5), wird das Modell des beidseitig offenen Reaktors verwendet. Es gilt

$$\sigma_{\theta}^2 = 2 \frac{D_{ax}}{uL} + 8 \left( \frac{D_{ax}}{uL} \right)^2. \quad (8.16)$$

Dabei ist  $\sigma_{\theta}^2$  die Streuung um den Mittelwert der Verweilzeit bezogen auf die quadrierte durchschnittliche Verweilzeit  $\bar{t}^2$ , welche über

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} \quad (8.17)$$

ermittelt wird. Zur Lösung der Gleichung (8.16) wird diese in die Normalenform einer quadratischen Gleichung umgeformt

$$0 = \frac{D_{ax}}{uL} + 4 \left( \frac{D_{ax}}{uL} \right)^2 - 2\sigma_{\theta}^2. \quad (8.18)$$

Damit lässt sich durch Anwendung der Lösungsformel für  $(D_{ax}/uL)$  die Lösung der Gleichung berechnen. Der negative Teil wird dabei vernachlässigt, da dieser keine physikalisch sinnvolle Aussage liefert. Nach LEVENSPIEL wird anhand des Zahlenwertes für den Quotienten  $(D_{ax}/uL)$  anschließend überprüft, mit welchem Modell eine Anpassung der Messwerte am besten gelingt. Dabei soll vor allem auch die Form der  $E$ -Kurve beachtet werden. Im Fall der Kuchenwäsche von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 6 bar beträgt  $(D_{ax}/uL) = 0,027$ . Damit handelt es sich um ein Reaktorverhalten, welches vom idealen Strömungsrohr stark abweicht. Da die Kurvenform der Verweilzeitverteilung symmetrisch ist und nur für das Modell des beiderseitig offenen Reaktors eine analytische Lösung möglich ist, werden die Messdaten dennoch über den Zusammenhang

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{D_{ax}}{uL}}} \exp \left[ -\frac{(1-\theta)^2}{4\theta \left( \frac{D_{ax}}{uL} \right)} \right] \quad (8.19)$$

an dieses Modell angepasst. Die dabei erhaltene Funktion  $E(\theta)$  lässt sich über

$$E(\theta) = t E(t) \quad (8.20)$$

wieder in die Form  $E(t)$  umwandeln. Daraus wird anschließend mittels Gleichung (8.9) die modellierte Kurve  $F(t)$  ermittelt. Die Darstellung als  $1 - F(t)$  ermöglicht den direkten

Vergleich mit einer Waschkurve der Form  $c(t)/c_0 = f(t)$ . Außerdem kann nachträglich den Zeiten wiederum das Waschverhältnis  $W_m$  zugeordnet werden, was eine Darstellung über diesem ermöglicht.

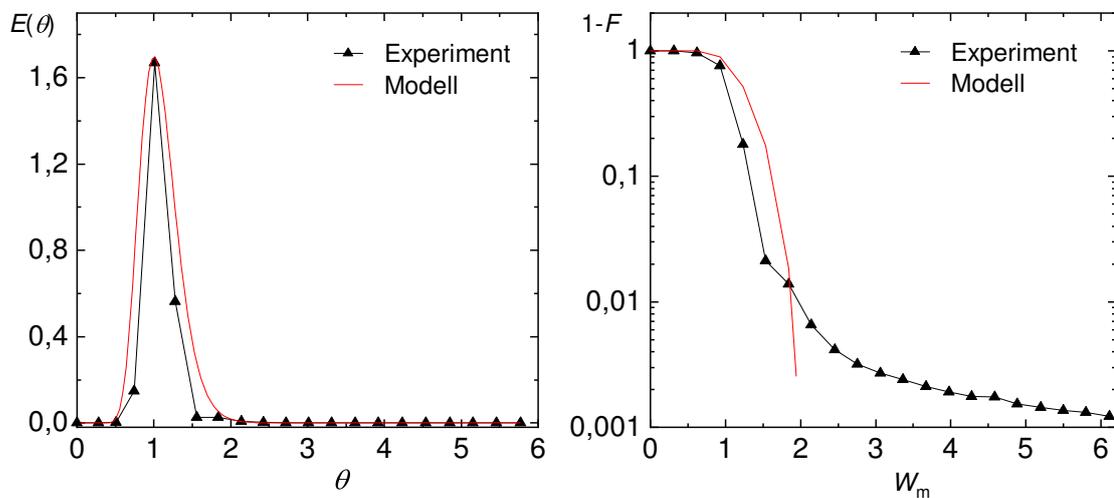


Abbildung 8.6.: Vergleich des Verlaufs von  $E(\theta)$  für modellierte und experimentelle Daten (links) sowie die aus dem Dispersionsmodell berechnete Funktion  $1 - F(W_m)$  im Vergleich zur experimentell ermittelten Waschkurve  $c^*(W_m)$  von Kieselgel 1000 bei  $\Delta p_W = 6$  bar (rechts).

Abbildung 8.6 zeigt die modellierte Kurve für  $E(\theta)$  sowie den Verlauf der experimentell bestimmten Daten. Letztere wurden mittels Gleichung (8.20) berechnet. Außerdem ist die Waschkurve von Kieselgel 1000 im Vergleich zur modellierten Funktion  $1 - F(W_m)$  dargestellt. Der Vergleich zwischen Modell und experimentellen Daten von  $E(\theta)$  zeigt, dass die Verläufe bis zu einem Waschverhältnis von  $W_m = 2$  prinzipiell übereinstimmen. Die modellierten Daten ergeben eine breitere Verteilung als im Experiment, allerdings liegen aus den Versuchen auch nur wenige Messpunkte vor. Da sich die  $F$ -Kurve nicht zwangsläufig zu 1,0 ergibt, sondern diesen Wert auch überschreiten kann, werden beim Bilden der Werte  $1 - F$  ab einem Waschverhältnis von  $W_m = 2$  negative Ergebnisse erreicht. Diese lassen sich im halblogarithmischen Diagramm nicht mehr darstellen, weshalb die modellierte Kurve an dieser Stelle endet. Damit folgen die experimentell bestimmten Waschkurven dem Modell nicht mehr, der Dispersionsbereich ist nicht mehr dominant. Außerdem musste für die Berechnungen das Modell des beidseitig offenen Reaktors gewählt werden, was bei der Kuchenwäsche nicht zwingend vorliegt. Auch diese Annahme kann zur Abweichung der Ergebnisse von den berechneten Daten führen. Zusätzlich erfolgen die Berechnungen für je einen Vertreter der übrigen gewaschenen Materialien, konkret für Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von  $\Delta p_W = 0,5$  bar, für Kieselgel 60, Glaskugeln bei einem Waschdruck von  $\Delta p_W = 1$  bar sowie für Quarz. Damit ist auch für diese Daten ein Vergleich der jeweiligen Waschkurven mit dem Verlauf  $1 - F(W_m)$  möglich. Abbildung 8.7 zeigt, dass die mittels Modellbildung berechnete Kurve  $1 - F(W_m)$  bei allen vier Feststoffen bis zum Waschverhältnis von 1 gut übereinstimmt. Bis zu einem Waschverhältnis von 2 zeigen sich bereits größere Abweichungen zwischen Modell und Waschkurve, darüber hinaus verlaufen beide völlig unterschiedlich. Dies deutet darauf

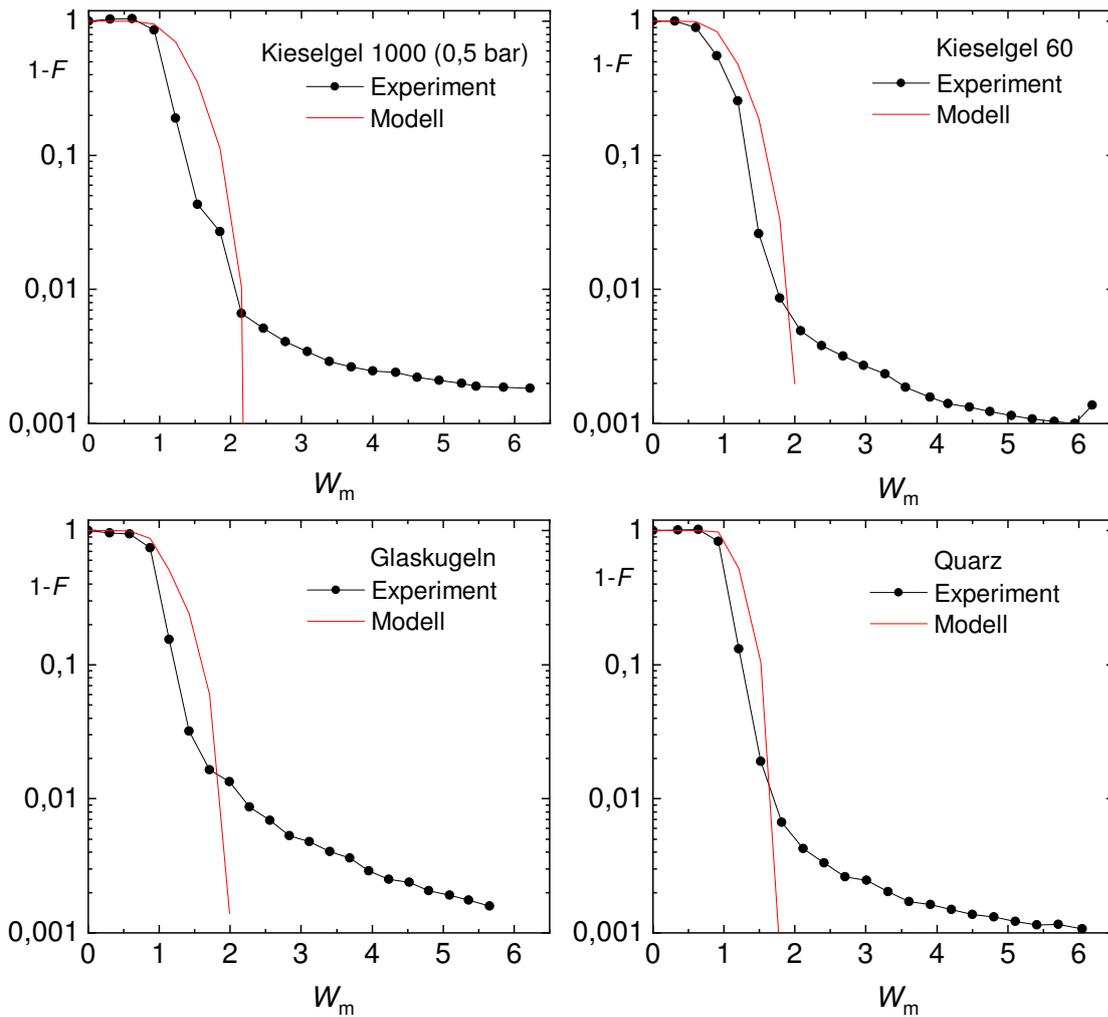


Abbildung 8.7.: Aus dem Dispersionsmodell berechnete Funktion  $1-F(W_m)$  im Vergleich zur experimentell ermittelten Waschkurve  $c^*(W_m)$  für Kieselgel 1000 (0,5 bar Waschdruck), Kieselgel 60, Glaskugeln und Quarz.

hin, dass die Dispersion in diesem Bereich nicht mehr dominiert und der Übergangsbereich der Waschkurve hier endet. Weiterhin muss also überprüft werden, welchen Einfluss Diffusionsvorgänge bei der Kuchenwäsche haben.

### **Berechnung der Bodensteinzahl**

Gemäß Gleichung (8.15) kann aus den Daten der Verweilzeitverteilung außerdem die BODENSTEINZahl über den Zusammenhang

$$Bo = \frac{u L}{D_{ax}} \quad (8.21)$$

ermittelt werden. Damit ist der axiale Dispersionkoeffizient  $D_{ax}$  zugänglich, wenn die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  und die Reaktorlänge  $L$  bekannt sind. Für letztere wird die Kuchenhöhe  $h_K$  nach dem Pressvorgang eingesetzt. Die Leerrohrgeschwindigkeit  $u$  ist

über den Volumenstrom  $\dot{V}$  und die Querschnittsfläche  $A$  der Nutsche ermittelbar

$$u = \frac{\dot{V}}{A} \quad (8.22)$$

Die Berechnungen wurden für je einen Versuch pro verwendetem Feststoff durchgeführt (siehe Tabelle 8.3)

Tabelle 8.3.: Kennwerte zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten aus dem Dispersionsmodell

	$u$ in mm/s	$L$ in mm	$Bo$	$D_{ax}$ in $10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s
Kieselgel 1000 ( $\Delta p_W = 6$ bar)	0,1	25,1	37	7,1
Kieselgel 1000 ( $\Delta p_W = 0,5$ bar)	0,01	24,5	26	0,6
Kieselgel 60	0,08	24,5	25	8,3
Quarz	0,08	25,9	21	10,4
Glaskugeln	0,06	26,3	19	8,2

Die berechneten BODENSTEINZahlen liegen für alle Materialien in einem Bereich zwischen  $19 < Bo < 37$  und weichen damit nur in geringem Maße voneinander ab. Generell können Bodensteinzahlen Werte zwischen  $Bo = 0$  (vollständige Rückvermischung, Rührkessel) und  $Bo = \infty$  (keine Rückvermischung, ideales Strömungsrohr) annehmen. Die berechneten Werte liegen aufgrund des breiten Definitionsbereiches näher an Null und damit dichter am Rührkessel als am Strömungsrohr. Die daraus berechneten Dispersionskoeffizienten nehmen Werte zwischen  $D_{ax} = 0,6 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s und  $10,4 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s an. Das liegt vor allem an den unterschiedlichen Leerrohrgeschwindigkeiten  $u$ , welche vom Widerstand des gebildeten Filterkuchens beeinflusst werden. Die Filterkuchenhöhe und somit die durchströmte Reaktorlänge  $L$  sind bei allen Versuchen etwa gleich groß.

### 8.3. Diffusion aus einer Pore

Die Ergebnisse der Kuchenwäsche zeigen, dass für alle Produkte Restbeladungen von etwa 1 % erreicht werden und kein so genannter Diffusionsbereich existiert. Daher sollen an dieser Stelle die charakteristischen Zeiten der beteiligten Diffusionsvorgänge abgeschätzt werden. Dazu werden zunächst grundlegende Begriffe der Diffusion vorgestellt, immer bezogen auf die Diffusion gelöster Stoffe in wässriger Umgebung.

#### 8.3.1. Diffusion aus einer Einzelpore

Die Dauer der meisten Waschversuche beträgt etwa 30 min bei einem Waschdruck von 6 bar. Läuft ein Großteil des Stofftransportes in diesem Zeitraum über Diffusion ab, so nimmt sie entscheidenden Einfluss auf die Wäsche. Die Diffusionszeit soll in einem vereinfachten Modell berechnet werden. Dazu wird in Abbildung 8.8 eine mit Kaliumio-

nen in wässriger Lösung gefüllte Einzelpore betrachtet, in welcher keine Konvektion herrscht. Die Pore ist am rechten Rand geschlossen und der Konzentrationsausgleich kann nur über reine Diffusion zum offenen Ende der Pore am linken Rand erfolgen. Die Geometrie der Pore wird durch einen Zylinder idealisiert, in der 1D-Betrachtung

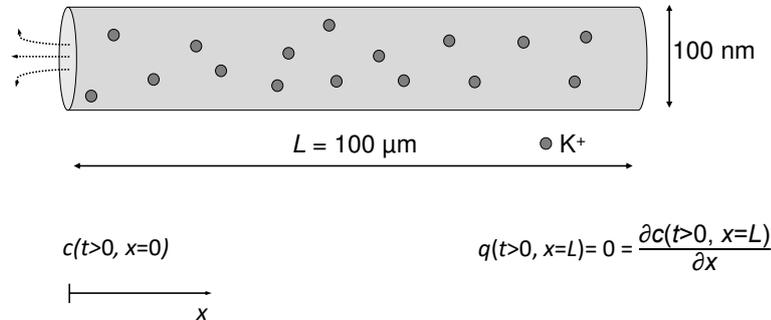


Abbildung 8.8.: Mit Kaliumionen in wässrigem Milieu gefüllte Einzelpore. Nur zur rechten Seite ist die Pore geöffnet, was eine Diffusion der Ionen ermöglicht.

für die Berechnung werden nur noch Porenlänge und -durchmesser berücksichtigt. Für letzteren werden 100 nm angenommen, da ein Großteil der Poren des untersuchten Partikelsystems in diesem Bereich liegt. Die Partikelgrößenverteilung zeigt, dass die größten Kieselgelteilchen einen Durchmesser von maximal 70  $\mu\text{m}$  aufweisen (vgl. Kapitel 5). Zur Berücksichtigung der Tortuosität  $\tau_p$  aufgrund der unregelmäßigen Form der Poren wird daher als konservative Abschätzung eine Porenlänge von 100  $\mu\text{m}$  angenommen. Die Konzentration  $c$  hängt von der Zeit  $t$  und der Ortskomponente  $x$  ab, die entlang der gedachten Porenlängsachse verläuft. Als Grundlage der Modellierung der Diffusion dienen die Fickschen Gesetze. Das erste Ficksche Gesetz für eine Diffusion in  $x$ -Richtung beschreibt mit

$$q = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (8.23)$$

die Teilchenstromdichte  $q$  (Teilchen pro Fläche und Zeit), die dem Konzentrationsgradienten proportional und entgegengerichtet ist. Der Diffusionskoeffizient wird als konstante Größe angenommen. Für ein ruhendes Fluid in der Pore lautet das zweite Ficksche Gesetz mit Gleichung (8.23)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (8.24)$$

Um eine normierte Darstellung der Feldgleichung zu erhalten, wird eine Koordinatentransformation eingeführt

$$\xi = \frac{x}{L}, \quad \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{1}{L}. \quad (8.25)$$

Mit  $L$  wird die Länge der Pore bezeichnet. Durch Einführen der Konzentration als  $c(t, \xi)$  lautet die allgemeine Feldgleichung (8.24) unter Beachtung von Gleichung (8.25)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{L^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2}. \quad (8.26)$$

Zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichung sind Anfangs- und Randbedingungen notwendig. Als Anfangsbedingung zur Zeit  $t = 0$  kann eine konstante Verteilung der Konzentration in der Pore gegeben sein

$$c(t = 0, \xi) = c_0. \quad (8.27)$$

Die Randbedingungen gelten für alle Zeiten  $t > 0$  an den Rändern  $x = 0$  und  $x = L$  bzw. in normierter Darstellung  $\xi = 0$  und  $\xi = 1$ . Dabei wird angenommen, dass der Raum außerhalb der Pore (Zwischenkornvolumen im Filterkuchen) bereits vollständig von Verunreinigungen befreit ist und dass Ionen, die aus der Pore diffundieren, sofort vollständig durch die Waschflüssigkeit abtransportiert werden. Diese Annahme wird durch die Vorgabe der Konzentration am offenen Porenende

$$c(t > 0, \xi = 0) = 0 \quad (8.28)$$

formuliert. Die Randbedingung am geschlossenen Ende der Pore (rechter Rand)

$$\frac{\partial c}{\partial \xi}(t > 0, \xi = 1) = 0 \quad (8.29)$$

impliziert, dass der Teilchenstrom verschwindet, da der Gradient zu Null vorgeschrieben ist. Mithilfe des Produktansatzes

$$c(t, \xi) = T(t)V(\xi) \quad (8.30)$$

kann die partielle Differentialgleichung (8.26) in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen separiert werden. Durch Lösen der beiden Gleichungen ergibt sich die Gesamtlösung

$$c(t, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 t\right) \sin\left(\frac{2n+1}{2} \pi \xi\right). \quad (8.31)$$

Um die Lösung entsprechend auf die Anfangsbedingungen anzupassen, wird eine FOURIER-Reihenentwicklung angewandt. Damit lautet die Gesamtlösung

$$c(t, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} c_0 \frac{4}{\pi(2n+1)} \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 t\right) \sin\left(\frac{2n+1}{2} \pi \xi\right). \quad (8.32)$$

Für das geschlossene Porenende ergibt sich aufgrund von  $\xi = 1$  der Term zu

$$c(t, \xi = 1) = \sum_{n=0}^{\infty} c_0 \frac{4}{\pi(2n+1)} \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 t\right) \underbrace{\sin\left(\frac{2n+1}{2} \pi\right)}_{\pm 1}. \quad (8.33)$$

Mit ansteigendem  $n$  in Gleichung (8.33) klingen die Lösungsterme schneller ab. Wird nur

der langsamste Anteil  $n = 0$  berücksichtigt, ergibt sich

$$\tilde{c}(t, \xi = 1) = c_0 \frac{4}{\pi} \exp\left(-\frac{D}{4L^2} \pi^2 t\right). \quad (8.34)$$

Aus dieser vereinfachten Gleichung kann eine Formel zur Abschätzung der Diffusionszeit abgeleitet werden. Durch Umstellen der Gleichung nach der Zeit gilt

$$t_{\text{Diff}} = \ln(\beta) \frac{4L^2}{\pi^2 D}. \quad (8.35)$$

Damit kann berechnet werden, nach welcher Zeit  $t_{\text{Diff}}$  noch ein Bruchteil  $\beta$  der Ausgangskonzentration  $4c_0/\pi$  am Porenende ( $\xi = 1$ ) vorliegt. Dabei kann  $\beta$  je nach gewünschtem Wascherfolg gewählt werden und die Porenlänge  $L$  ist bekannt. Lediglich der jeweils gültige Diffusionskoeffizient  $D$  muss für das vorliegende System bestimmt werden.

### 8.3.2. Bestimmen der Diffusionskoeffizienten

Für viele Stoffe liegen Diffusionskoeffizienten tabelliert vor, welche für unendlich verdünnte Lösungen gelten. Der Diffusionskoeffizient  $D_0$  für Kaliumionen beträgt beispielsweise bei einer Temperatur von 25 °C nach VANYSEK [110]  $D_{0,K^+} = 1,957 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Nach CARTA et al. [29] ist der Diffusionskoeffizient in einer Pore  $D_e$  allerdings geringer als in freier Lösung und kann über den Zusammenhang

$$D_e = \frac{\varepsilon_P D_0}{\tau_P} \psi_P \quad (8.36)$$

berechnet werden. Die intrapartikuläre Porosität für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 beträgt  $\varepsilon_P = 0,69$  (siehe Abschnitt 5.2.1). Für die Tortuosität  $\tau_P$  wird vereinfacht 1,5 als typischer Wert angenommen [29].  $\psi_P$  beschreibt die diffusive Hemmung und hat vor allem dann eine hohe Bedeutung, wenn der Ionendurchmesser im Größenbereich des Porendurchmessers liegt. Die Berechnung von  $\psi_P$  ist über

$$\psi_P = \left(1 + \frac{9}{8} \lambda_m \ln \lambda_m - 1,539 \lambda_m\right) \quad \text{für } \lambda_m < 0,2 \quad (8.37)$$

mit

$$\lambda_m = \frac{r_{K^+}}{r_{\text{Pore}}} \quad (8.38)$$

möglich. Bei beiden Kieselgelen gilt  $\psi_P > 0,5$ , womit laut CARTA et al. [29] keine starke Beeinträchtigung der Diffusion vorherrscht. Diese tritt erst auf, wenn  $\psi_P < 0,5$  gilt. Das Verhältnis  $\lambda_m$  wird berechnet, indem der Kristallradius  $r_{K^+}$  für Kaliumionen eingesetzt wird. Dieser kann zuverlässig mittels Röntgendiffraktometrie gemessen werden, MARCUS [68] und PERSSON [78] geben für Kaliumionen ca. 0,15 nm an.

Tabelle 8.4.: Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_e$  von  $K^+$ -Ionen für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60.

	$r_{K^+}$ in nm	$r_{\text{Pore}}$ in nm	$\lambda_m$	$\psi_P$	$D_e$ in $m^2/s$	$D_e/D_0$
Kieselgel 1000	0,15	50	0,003	0,98	$8,7 \cdot 10^{-10}$	0,45
Kieselgel 60	0,15	3	0,05	0,76	$6,8 \cdot 10^{-10}$	0,35

Der Diffusionskoeffizient für Kaliumionen in den Poren von Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 beträgt  $0,45D_0$  bzw.  $0,35D_0$  (Tabelle 8.4). Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Werten überein, die von BOVING [25] für vergleichbare Porositäten ermittelt wurden.

### 8.3.3. Abschätzen der Diffusionszeit

Anhand von Gleichung (8.35) und den tabellierten bzw. berechneten Diffusionskoeffizienten  $D_0$  und  $D_e$  lässt sich die Zeit  $t_{\text{Diff}}$  bestimmen, welche notwendig ist, damit sich am linken Rand der gedachten Einzelpore mit  $100 \mu\text{m}$  Länge allein durch Diffusion die Konzentration  $\beta$  einstellt. Tabelle 8.4 zeigt die Ergebnisse der Berechnung. Dabei werden für die Diffusion von  $K^+$ -Ionen aus Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 verschiedene  $\beta$  angenommen und Berechnungen für den durch die Poren reduzierten Diffusionskoeffizienten  $D_e$  durchgeführt.

Tabelle 8.5.: Berechnete Zeiten für die Diffusion von Kaliumionen aus einer  $100 \mu\text{m}$  langen Einzelpore im wässrigen Medium.

	Kieselgel 1000 $D_e = 8,7 \cdot 10^{-10} m^2/s$	Kieselgel 60 $D_e = 6,8 \cdot 10^{-10} m^2/s$
$\beta$	$t_{\text{Diff}}$ in s	$t_{\text{Diff}}$ in s
0,1	11	14
0,01	21	27
0,001	32	41
0,0001	43	55

Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration in der Pore bereits nach etwa zwanzig bzw. dreißig Sekunden auf ein Hundertstel des Ausgangswertes absinkt ( $\beta = 0,01$ ). Zu beachten ist hierbei, dass für den Raum außerhalb der Pore bei den Randbedingungen eine Konzentration von  $c = 0$  angenommen wird. Da sich im Filterkuchen die salzhaltige Mutterlauge mit entionisiertem Wasser mischt, kann die Konzentration in der Porenumgebung nicht komplett ionenfrei sein. Realistischer ist beispielsweise ein Wert, der den Waschfiltratproben gegen Ende des Waschversuches entspricht, also  $5 \text{mg/L} < c < 10 \text{mg/L}$ . Damit ist ein weiterer Konzentrationsausgleich in den Poren nicht mehr möglich, da durch die hydrodynamischen Prozesse im Filterkuchen die Konzentration auf einem bestimmten Niveau bleibt. Außerdem ist zu beachten, dass die Konzen-

trationsänderung durch die Diffusion erst einsetzen kann, wenn zwischen der gefüllten Pore und außerhalb der Pore ein Konzentrationsunterschied herrscht. Dies ist erst der Fall, wenn bereits Mutterlauge aus dem Filterkuchen entfernt wurde. Laut Waschkurven sinkt das Beladungsverhältnis  $X^*$  ab einem Waschverhältnis von 2 bereits auf  $X^* = 0,02$ , wodurch ein ausreichend hoher Konzentrationsunterschied vorliegt. Eine weitere Vereinfachung liegt in der Annahme, der Diffusionskoeffizient sei konstant. Dies ist kritisch zu beurteilen, da dieser konzentrationsabhängig ist und sich die Konzentration in der Pore ändert. Zudem gilt ein Diffusionskoeffizient nur in unendlich verdünnten Lösungen, zu Beginn der Wäsche herrscht in der Pore allerdings eine hohe Konzentration.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Berechnung liegt darin, den richtigen Zahlenwert für den Ionenradius zu verwenden. Da es sich um hydratisierte Ionen handelt, scheint die Berücksichtigung der Hydrathülle plausibel, da dadurch der Ionenradius im Vergleich zu einem Ion im Kristallgitter vergrößert wird [69]. Allerdings lässt sich schwer abschätzen, wie groß die Hydrathülle tatsächlich ist, da diese beispielsweise von der Konfiguration der Wassermoleküle abhängt, welche unter anderem von der Größe und den elektronischen Eigenschaften des Ions beeinflusst wird [78]. Wird für Kaliumionen angenommen, dass diese auf den Radius bezogen ein Wassermolekül aufweisen, kann deren Größe überschlagen werden. Der Abstand zwischen dem Zentrum eines Kaliumions und dem eines Wassermoleküls wird mit 0,28 nm angegeben [68, 78]. Addiert man den Radius von 0,14 nm für ein Wassermolekül [69] hinzu, ergeben sich 0,42 nm. Für diese Größe beträgt der effektive Diffusionskoeffizient für Kieselgel 60  $D_e = 0,22D_0$  und  $D_e = 0,43D_0$  für Kieselgel 1000. Dies erhöht für den Fall  $\beta = 0,01$  beispielsweise die Diffusionszeit in Kieselgel 1000 auf  $t_{\text{Diff}} = 22$  s und in Kieselgel 60 auf 44 s. Verglichen mit den Werten in Tabelle 8.5 liegen diese Werte noch in derselben Größenordnung. Damit hat die Berücksichtigung der Hydrathülle keinen entscheidenden Einfluss auf die Ergebnisse. Dennoch bestätigen die Berechnungen die experimentellen Ergebnisse, welche keinen ausgeprägten Diffusionsbereich für die porösen Kieselgele erkennen lassen.

### **Bestimmung weiterer Diffusionszeiten**

Für eine Erweiterung der Kenntnisse werden außerdem die Diffusionszeiten für andere Modellverunreinigungen berechnet. Dabei wird als Ziel wiederum ein Hundertstel der Ausgangskonzentration ( $\beta = 0,01$ ) angenommen. Allerdings erfolgt die Berechnung nur für ausgewählte, tabelliert vorliegende Diffusionskoeffizienten  $D_0$ , da die Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten immer vom Stoffsystem abhängt und für den Einzelfall bestimmt werden muss. Für Kieselgel 1000 halbiert sich  $D_e$  im Vergleich zu  $D_0$ , was zu einer Verdoppelung der Diffusionszeit führt (vgl. Tabelle 8.4). Abbildung 8.9 zeigt am Beispiel von anorganischen Ionen, aromatischen Verbindungen und Proteinen die ungefähren Bereiche für die Diffusionskoeffizienten und -zeiten. Darin ist zu erkennen, dass Diffusionszeiten bei Weglängen von 100  $\mu\text{m}$  für Diffusionskoeffizienten  $D_0 > 5 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$  noch im Sekundenbereich ablaufen, wenn eine Verringerung der Ausgangskonzentration

on auf 1 % angenommen wird. Dies spiegelt den Größenbereich wider, in welchem sich die meisten anorganischen Ionen befinden. Bei kleiner werdenden Diffusionskoeffizienten kann eine solche Diffusion bereits mehrere Minuten in Anspruch nehmen. Zusätzlich zeigt der rechte Teil der Abbildung 8.9 eine andere Einteilung. Auf Basis der Kenntnisse zum Stand der Technik bei Trennapparaten können für die Wäsche von Filterkuchen die Prozesszeiten abgeschätzt werden. Wird ein Produkt auf einem Trommelfilter gewaschen, beträgt die Verweildauer nur wenige Sekunden, in einer Filterpresse hingegen bis zu mehrere Stunden. Auf Basis der Abschätzformel kann unter Kenntnis der Wegstrecke für die Diffusion und des Diffusionskoeffizienten überprüft werden, welcher Apparat für das Verfahren geeignet ist.

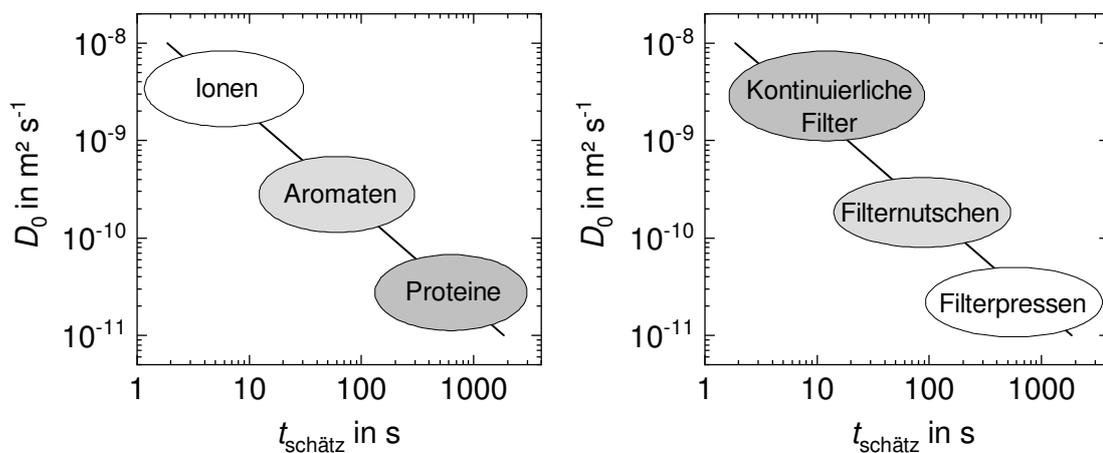


Abbildung 8.9.: Berechnete Diffusionszeiten in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (links) und mögliche Apparate für die Filterkuchenwäsche in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (rechts). Beide für Weglängen von  $100 \mu\text{m}$  und  $\beta = 0,01$ .

## 8.4. Vergleich von Diffusion und Perfusion

Die Modelle zur Berechnung von Perfusion und Diffusionsprozessen zeigen, dass beide Mechanismen eine Rolle bei der Durchströmungswäsche von Filterkuchen spielen. Ein Vergleich zwischen den berechneten Zeiten ermöglicht einen Überblick, welcher Prozess bei gegebenen Parametern überwiegt. Dazu wird ein Partikel mit einem Durchmesser von  $x_p = 100 \mu\text{m}$  angenommen, der Porendurchmesser  $d_p$  wird von 2 nm bis 400 nm variiert. Des Weiteren werden folgende Annahmen getroffen:

- Die Diffusionszeit  $t_{\text{Diff}}$  wird für Kaliumionen gemäß Gleichung (8.35) berechnet. Dabei wird der effektive Diffusionskoeffizient  $D_e$  jeweils als Funktion des Porendurchmessers  $d_p$  mittels Gleichung (8.36) bestimmt.
- Die Partikelpermeabilität ändert sich in Abhängigkeit des Porendurchmessers gemäß Gleichung (8.3).

- Da die Perfusionszeit  $t_{\text{Perf}}$  auch von der Filterkuchenpermeabilität  $B_c$  abhängt, wird sie für Kieselgel 60 und Kieselgel 1000 separat mit dem jeweiligen Wert berechnet und betrachtet (siehe Tabelle 8.1).

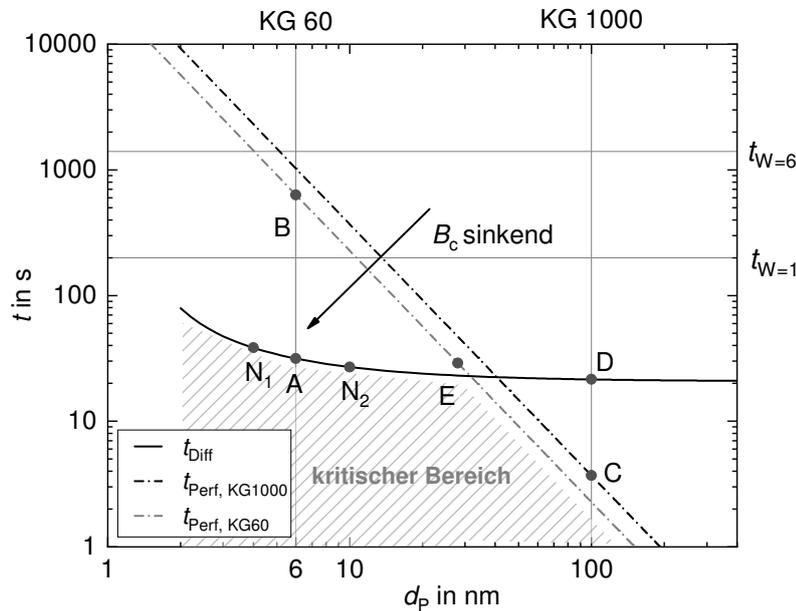


Abbildung 8.10.: Perfusions- und Diffusionszeiten für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60. Die Buchstaben markieren charakteristische Punkte und sind im Text erläutert. Gekennzeichnet sind außerdem Waschzeiten aus dieser Arbeit mit  $t_{W=1}$  und  $t_{W=6}$

In Abbildung 8.10 wird erkennbar, dass die Diffusionszeit bei Porendurchmessern von 2 nm bis 400 nm von 80 s auf 20 s sinkt. Die Perfusionszeit variiert zwischen mehreren Stunden bei mesoporösen Feststoffen ( $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$ ) und einigen Sekunden für makroporöse Materialien ( $d_p > 50 \text{ nm}$ ). Dies ist allerdings immer abhängig von der Permeabilität  $B_c$  des Filterkuchens.

Bei der Filterkuchenwäsche im Rahmen dieser Arbeit wird ein Waschverhältnis von  $W_m = 1$  nach etwa 200 s erreicht (siehe Abschnitt 8.1). In dieser Zeit ist bei Kieselgel 60 die Diffusion aus den Innenporen möglich, da diese 32 s dauert (Punkt A im Diagramm). Die Partikelperfusion dauert den Berechnungen zufolge hingegen 630 s und muss als Knotenpunkt der gestrichelten Geraden für die Kuchenpermeabilität  $B_c$  mit dem dazugehörigen Porendurchmesser  $d_p$  gesucht werden (Punkt B). Bis zum Erreichen eines Waschverhältnisses von  $W_m = 6$  vergehen ca. 1200 s, so dass die Perfusion in dieser Zeit ablaufen kann. Bei Kieselgel 1000 liegt der umgekehrte Fall vor: die Perfusion dauert nur 4 s (Punkt C), die Diffusion hingegen 22 s (Punkt D). Da die gesamte Waschzeit mehr als 1500 s beträgt, werden Perfusion und Diffusion in jedem Fall beteiligt sein. Ähnliche Abschätzungen können auch für andere Porengrößen getroffen werden. Um die Perfusionszeiten zu bestimmen, muss jeweils wieder der Schnittpunkt zwischen dem Porendurchmesser und der dazugehörigen Kuchenpermeabilität gesucht werden. Beispielsweise für Feststoffe, deren Porendurchmesser weniger als 30 nm beträgt. Hier wird bei der gezeigten Filterkuchenpermeabilität von Kieselgel 60 eine Perfusionszeit von 23 s

notwendig sein, die Diffusionszeit ist genau so lang (Punkte E). Beträgt die Waschzeit dann lediglich 20 s oder weniger, können weder die Diffusion aus dem Einzelpartikel noch eine Perfusion abgeschlossen werden. Bei Kombinationen aus Waschzeiten und Porendurchmessern, die von den Kurven für die Diffusionszeit und die Kuchenpermeabilität eingeschlossen werden, ist mit einem vergleichsweise schlechten Waschergebnis zu rechnen, weshalb das Diagramm dort mit „kritischer Bereich“ markiert ist.

Hier bietet sich zusätzlich ein Vergleich mit der Arbeit von NOERPEL et al. [76] an, in welcher unter anderem das Waschverhalten von Kieselgelen mit 4 nm (SG40) bzw. 10 nm (SG100) Porenweite untersucht wurde. Eine der Modellverunreinigungen ist Natriumsulfat, weshalb die Diffusionszeit vereinfacht wie in dieser Arbeit mit der von Kaliumionen abgeschätzt wird. Aufgrund ihres ähnlichen Ionenradius ist von einem ähnlichen Diffusionsverhalten auszugehen. Die berechneten Diffusionszeiten betragen für SG40  $t_{\text{Diff}} = 38$  s und für SG100  $t_{\text{Diff}} = 26$  s. Diese Punkte sind mit  $N_1$  bzw.  $N_2$  ebenfalls in Abbildung 8.10 eingetragen. Die von NOERPEL et al. angegebenen Massenströme (1,1 bzw. 6,3 g/s) beim Waschen und die Kuchenvolumina ermöglichen zusammen mit den Waschverhältnissen von  $W = 15$  ein Abschätzen der Gesamtwaschzeit, welche je nach Massenstrom etwa 60 bis 330 s beträgt. Damit ist die Diffusion bei den hohen Massenströmen ein bis zweimal möglich. Dass die Perfusion im Rahmen dieser Zeit ebenfalls stattfindet, scheint auf Basis der vorliegenden Daten nicht möglich. Die Partikel sind mit 63–200  $\mu\text{m}$  wesentlich grober als die in dieser Arbeit verwendeten und bilden so auch geringere Filterkuchenwiderstände. Dies resultiert in einer höheren Permeabilität der Filterkuchen, was eine Durchströmung der inneren Poren in den angegebenen Zeiten eher unwahrscheinlich macht. In der Arbeit von NOERPEL et al. nimmt die Diffusion aufgrund der kurzen Waschzeiten daher entscheidenden Einfluss auf das Waschergebnis. Eine detaillierte Ausführung zu den Berechnungen findet sich im Anhang in Tabelle A.11.

## 8.5. Abschätzen des Stoffübergangs

Neben der Diffusion der Ionen aus dem Inneren der Partikel findet auch ein Stoffübergang von der Partikeloberfläche in die Flüssigkeit statt. Vor allem in den Bereichen der Katalyse und der Chromatographie wird dazu vom sogenannten Filmmodell ausgegangen. Dabei liegt ein Film der Dicke  $\delta$  um das poröse Partikel und der Stofftransport erfolgt durch diesen in die umgebende Flüssigkeit bzw. aus dieser zum Partikel (Abbildung 8.11). Mithilfe dimensionsloser Kennzahlen kann abgeschätzt werden, ob der Stoffübergang oder die Diffusion überwiegt. Die SHERWOOD-Zahl beschreibt mit

$$Sh = \frac{kL}{D_0} \quad (8.39)$$

eben dieses Verhältnis von Stoffübergang zu Diffusion. Dabei sind  $k$  der Stoffübergangskoeffizient und  $L$  die charakteristische Länge. Sind diese Größen schwer zugänglich,

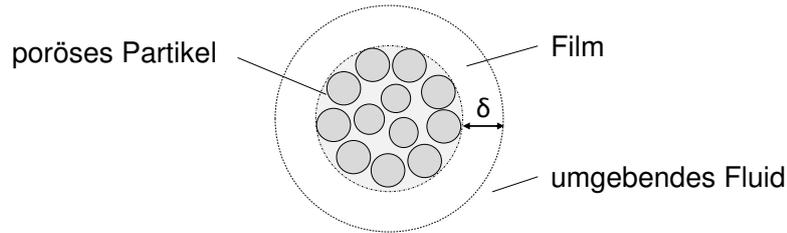


Abbildung 8.11.: Poröses Partikel umgeben von einem Fluidfilm der Dicke  $\delta$ .

kann die SHERWOOD-Zahl auch mit Hilfe weiterer Kennzahlen bestimmt werden (VDI-Wärmetlas [5]). Die SCHMIDT-Zahl beschreibt das Verhältnis von dynamischer Viskosität  $\eta$  zum Diffusionskoeffizienten  $D_0$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_0}, \quad (8.40)$$

während die REYNOLDS-Zahl das Verhältnis von Trägheitskraft zur inneren Reibung angibt

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\eta}. \quad (8.41)$$

Für einen Waschversuch von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 6 bar wird eine Partikelgröße von  $d_p = 30 \mu\text{m}$  angenommen (siehe Tabelle 5.3). Die Leerrohrgeschwindigkeit  $u$  wird aus dem Verhältnis von Volumenstrom zu Querschnittsfläche  $A$  der Nutsche berechnet

$$u = \frac{\dot{V}}{A} \quad (8.42)$$

und beträgt 1 mm/s (siehe Abschnitt 8.1). Die Porosität  $\varepsilon$  des Filterkuchens geht mit 0,42 in die Berechnungen ein, da die Betrachtungen für Partikel in Schüttschichten durchgeführt werden [57]. Weiterhin ist die Dichte der Flüssigkeit  $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$  und die dynamische Viskosität  $\eta = 0,89 \text{ mPas}$ . Daraus ergeben sich eine sehr niedrige REYNOLDS-Zahl von  $Re = 0,004$  (schleichende Strömung um das Partikel) und eine SCHMIDT-Zahl mit  $Sc = 468$ . Für Flüssigkeiten sind Werte bis  $Sc > 1000$  möglich, was auf ein Überwiegen des Impulstransportes gegenüber dem diffusiven Stofftransport hinweist [36].

Für die Berechnung der SHERWOOD-Zahl gibt es nach CARTA [29] verschiedene Ansätze, welche in Tabelle 8.6 aufgeführt sind. Aus der SHERWOOD-Zahl kann über Gleichung (8.39) der Stoffübergangskoeffizient  $k$  berechnet werden. Über die Beziehung

$$\delta = \frac{D_0}{k} \quad (8.43)$$

ist außerdem die Filmdicke  $\delta$  um das Partikel abschätzbar.

Mit Hilfe der verschiedenen Ansätze kann die SHERWOOD-Zahl zu Werten zwischen  $Sh = 0,9$  (CARBERRY [27]) bzw.  $Sh = 3$  (WILSON [118]) und  $Sh = 2,4$  (KATAOKA [57]) bestimmt werden. Für Werte von  $Sh > 1$  überwiegt der Stoffübergang im Vergleich zur

Tabelle 8.6.: Berechnung der SHERWOOD-Zahl nach Modellansätzen von CARBERRY, WILSON und KATAOKA.

Autoren	Ansatz	$Sh$	$k$ in m/s	$\delta$ in $\mu\text{m}$
CARBERRY [27]	$Sh = 1,85 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{0,33} Re^{0,33} Sc^{0,33}$	0,9	$5,6 \cdot 10^{-5}$	34
WILSON [118]	$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33}$	3	$2 \cdot 10^{-4}$	9
KATAOKA [57]	$Sh = 1,85 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)^{0,33} Re^{0,33} Sc^{0,33}$	2,4	$1,5 \cdot 10^{-4}$	12

Diffusion somit in zwei Fällen, nach CARBERRY gilt mit  $Sh < 1$  der umgekehrte Fall. Dabei ist allerdings kritisch zu betrachten, dass letzterer Ansatz am besten auf Daten angepasst werden kann, bei denen  $Re > 100$  gilt [57], was in dieser Arbeit nicht der Fall ist. Die Ansätze nach WILSON und KATAOKA zeigen auch für Datensätze mit  $Re < 1$  gute Modellanpassungen. Die berechneten Filmdicken betragen  $9\mu\text{m} < \delta < 34\mu\text{m}$  und sind damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Partikel selber, welche mit  $d_p = 30\mu\text{m}$  angenommen werden.

Diese Berechnungen sind nur als ergänzende Abschätzungen zu verstehen und sollen einen Hinweis darauf geben, dass der Stofftransport durch den Film gegenüber der Diffusion durch den Film überwiegt. Das Ergebnis hängt zudem von der Partikelgröße ab, welche nur vereinfacht angenommen wurde. Außerdem hat der Volumenstrom während der Wäsche nicht bei allen Versuchen den selben Betrag (siehe Abschnitt 7.6). Eine Abweichung der Parameter kann damit zu anderen Ergebnissen für  $Sh$  führen. Werden größere Partikel betrachtet, steigt  $Re$  (vgl. Gleichung (8.41)), was eine noch größere SHERWOOD-Zahl zur Folge hat. Das Gleiche gilt für eine höhere Strömungsgeschwindigkeit  $u$ .

## 8.6. Zusammenfassung zur Modellbildung

Die verschiedenen Ansätze zur Modellbildung in diesem Kapitel geben Aufschluss über mögliche Vorgänge bei der Durchströmungswäsche poröser Partikel. So wird in Abschnitt 8.1 die Durchströmung der Einzelpartikel anhand einer Berechnungsmethode aus dem Bereich der präparativen Chromatographie überprüft. Für Kieselgel 1000 ergibt sich, dass bei hinreichend großen Poren eine Durchströmung von maximal 20 % im Vergleich zur Gesamtströmung im Filterkuchen möglich ist. Die Partikel von Kieselgel 60 können laut Berechnungen nur zu einem sehr geringen Anteil durchströmt werden. Da die Waschkurven der beiden Kieselgele aber sehr ähnlich sind und bei beiden Restbeladungen von ca. 1 % erreicht werden, kann die Reinigung nicht allein auf der anteiligen Durchströmung der Innenporen von Kieselgel 1000 beruhen. Dann müsste das Waschergebnis für Kieselgel 60 entsprechend schlechter ausfallen.

Um zu überprüfen, ab welchem Punkt in der Waschkurve der Diffusionsbereich beginnt, wird in Abschnitt 8.2 der axiale Dispersionskoeffizient berechnet. Dazu wird zunächst die Verweilzeitverteilung aus den Waschkurven ermittelt und das Dispersionsmodell

nach LEVENSPIEL zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten angewandt. Diese Berechnungen werden beispielhaft an je einem Versuch der gewaschenen Materialien Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln durchgeführt. Bei allen Ergebnissen zeigt sich, dass ab einem Waschverhältnis von  $W_m = 2$  das Modell stark von den Waschkurven abweicht. Der axiale Dispersionskoeffizient erreicht für die verschiedenen Feststoffe Werte zwischen  $9,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} < D_{\text{ax}} < 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , was an unterschiedlichen Durchströmungsgeschwindigkeiten bei der Wäsche liegt. Dennoch zeigen sich keine Unterschiede im Verweilzeitverhalten oder bei den Restbeladungen für die verschiedenen Feststoffe. Die Durchströmungsgeschwindigkeit hat demnach im Bereich der variierten Zeiten keinen erheblichen Einfluss auf den Wascherfolg.

Da Diffusionskoeffizienten in freier Lösung andere Werte annehmen als in Poren, werden für die Berechnungen der Diffusionszeiten in Abschnitt 8.3 zunächst die Diffusionskoeffizienten von Kaliumionen in den Innenporen der Kieselgele ermittelt. Weiterhin wird auf Grundlage der Vorstellung einer Einzelpore mit  $100 \mu\text{m}$  Länge und  $100 \text{ nm}$  Durchmesser ein 1-D-Modell angewandt und aus diesem eine Abschätzformel abgeleitet. Diese dient zur Berechnung der Zeit, bis sich in der Pore ein Bruchteil  $\beta$  der Anfangskonzentration eingestellt hat. Dabei werden nur Diffusionsvorgänge betrachtet, d. h. das Fluid ruht in der Pore. Diese Berechnungen führen für die Diffusionskoeffizienten von Kaliumionen auf Zeiten, die wenige Sekunden betragen und somit weit unterhalb der Waschzeiten von etwa 30 min für die verschiedenen Materialien liegen.

Des Weiteren wird in Abschnitt 8.5 der Stoffübergang für ein umströmtes Partikel anhand des Filmmodells abgeschätzt. Mittels dimensionsloser Kennzahlen ( $Re$ ,  $Sh$ ,  $Sc$ ) ergibt sich, dass der Stoffübergang durch den Film des Partikels überwiegt im Vergleich zur Diffusion.

Damit kann im Rahmen dieser Arbeit festgehalten werden, dass für die gewählten Parameter für die Durchströmungswäsche Prozesszeiten erreicht werden, innerhalb derer die Diffusion aus den Innenporen schnell genug verläuft, um nicht die Ursache für die langsame Konzentrationsabnahme ab einem Waschverhältnis von  $W_m = 2$  zu sein. Dies wird mitunter auf schlecht durchströmte Bereiche im Filterkuchen zurückzuführen sein. Liegen Zonen zwischen den Einzelpartikeln vor, die nicht von der Waschflüssigkeit durchdrungen werden, so kann weder über Diffusion noch über Durchströmung eine Reinigung dieser Bereiche stattfinden. In diesem Fall ist eine Resuspendierung des Filterkuchens sinnvoller als ein weiteres Durchströmen. Die Innenporen der Materialien sind an diesem Punkt meistens schon zu einem Großteil gereinigt, was sich an der Bilanz der Beladungsverhältnisse zeigt. Damit sind diese nicht die problematischen Bereiche bei der Durchströmungswäsche der Filterkuchen.

## 9. Zusammenfassung der Arbeit

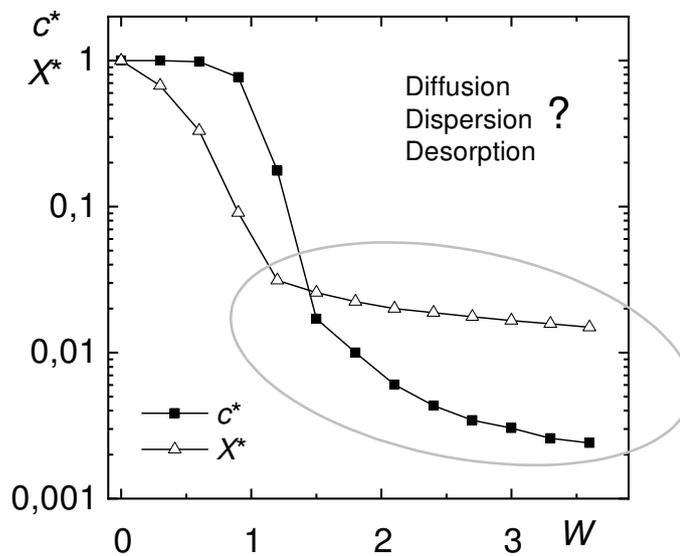


Abbildung 9.1.: Schematische Waschkurve - gibt es einen Diffusionsbereich?

Die Durchströmungswäsche von Filterkuchen ist ein industriell bedeutsamer Prozess, dessen Erforschung auch heute noch verstärkte Relevanz erhält. Untersuchungen aus der Vergangenheit haben gezeigt, dass verschiedene Prozesse wie Diffusion, Dispersion und Desorption ablaufen. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur oft postuliert, dass vor allem innenporöse Partikel eine Herausforderung beim Waschen darstellen, da insbesondere die Diffusion aus den Innenporen als langwieriger und damit geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wird. Daher widmet sich diese Arbeit dem Waschverhalten innenporöser Partikelsysteme.

### **Durchführung und Ergebnisse**

Mit Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 wird je ein Vertreter für makroporöse und einer für mesoporöse Materialien untersucht. Die umfassende Charakterisierung der beiden Feststoffe zeigt Porengrößen von 100 nm bzw. 6 nm, wobei es sich um Durchgangsporen handelt, da die Primärpartikel der Kieselgele bei ihrer Herstellung netzwerkartig aggregieren. Als Modellverunreinigung wird Kaliumchlorid gewählt, wobei die Kaliumionen mittels ICP-OES bestimmt werden können. In einer Drucknutsche werden Filterkuchen mit Gesamtporositäten von mehr als 80 % gebildet, wobei ca. 50 % der Mutterlauge in den Innenporen enthalten ist. Die Ergebnisse der Experimente zur Durchströmungswäsche zeigen, dass sich das Waschverhalten der beiden Feststoffe nicht signifikant von

dem der unporösen Vergleichsmaterialien Quarz und Glaskugeln unterscheidet. Es tritt kein deutlich ausgeprägter Diffusionsbereich in der klassischen Waschkurve auf. Die Restbeladung beträgt bei allen Materialien etwa 1 % der Anfangsbeladung, womit die Reinigung der Innenporen sicher ist.

### **Modelle zur Beschreibung der Ergebnisse**

Im Zuge der experimentellen Ergebnisse werden für eine Erweiterung der Modellvorstellung für die Vorgänge beim Waschen verschiedene Ansatzpunkte betrachtet. Als Erstes wird die Durchströmung der Einzelpartikel rechnerisch mit einem Ansatz nach CARMAN-KOZENY überprüft. Die Berechnung der Durchströmungszeiten ergibt, dass diese bei beiden Kieselgelen wenige Sekunden bis mehrere Minuten beträgt und damit die Durchströmung im Rahmen der Waschzeiten ablaufen kann. Für die Diffusion wird auf Basis der FICKSchen Gesetze ein Modell entwickelt, bei dem die Kaliumionen aus einer einseitig geschlossenen Pore herausdiffundieren. Die berechneten Zeiten für das nahezu vollständige Entleeren der Poren unter Idealbedingungen liegen im Sekundenbereich. Bei Waschzeiten von bis zu 30 min ist die Diffusion demnach nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für weitere Anwendungen werden vereinfachende Annahmen zur Berechnung der Diffusionszeiten vorgestellt. Damit können für verschiedene Verunreinigungen in Abhängigkeit der Porengröße die Diffusionszeiten abgeschätzt werden. Dies unterstützt Anwender:innen beispielsweise bei der Apparateauswahl für eine konkrete Waschfragestellung.

Der zeitliche Verlauf der Waschkurven wird ebenfalls unter dem Aspekt der berechneten Zeiten für Diffusion und Perfusion betrachtet. Es zeigt sich, dass vor allem die Perfusion von Einzelpartikeln stark abhängt vom Verhältnis der Kuchenpermeabilität zur Partikelpermeabilität. Beide Größen können berechnet bzw. gemessen werden. Damit zeigt sich für das makroporöse Kieselgel 1000 ein für die Wäsche günstiges Zusammenspiel aus Perfusion und Diffusion, die beide am Prozess beteiligt sind. Ergebnisse für Kieselgel 60 geben Hinweise darauf, dass die Partikelperfusion hier nicht den überwiegenden Anteil der Wäsche ausmacht, sondern vielmehr die Diffusion im Zeitrahmen eines Waschversuches schnell abläuft und die Reinigung positiv beeinflusst.

Zusätzlich wird mit Hilfe von Modellen der Verweilzeitverteilung überprüft, ob die Dispersion und damit der Dispersionsbereich gegenüber den anderen Vorgängen beim Waschen abgegrenzt werden kann. Dies gestaltet sich aufgrund der wenigen vorhandenen Messpunkte schwierig und sollte nur als grobe Schätzung verstanden werden.

Als letzter Punkt bleibt noch die Desorption der Verunreinigungen während der Wäsche, welche sich nur schwer quantifizieren lässt. Batchversuche und Waschversuche mit reduzierter Kaliumkonzentration deuten darauf hin, dass sich Ionen nicht durch bloßes Spülen mit entionisiertem Wasser von den Kieselgelen entfernen lassen. Damit können für dieses Stoffsystem Desorptionsprozesse ausgeschlossen werden, können allerdings bei anderen Kombinationen von Feststoff und Verunreinigung eine Rolle spielen. Eine

Erforschung dieser Sachverhalte erfolgt beispielsweise durch HOFFNER [51]. Was bleibt also im sogenannten Diffusionsbereich der Waschkurve? Sicherlich eine Mischung aus allen Effekten, Diffusion wird nicht nur aus den Innenporen der Einzelpartikel stattfinden. Im Filterkuchen gibt es auch Bereiche, die von der Strömung nicht erfasst werden. Somit kann auch dort nur über Diffusion ein Konzentrationsausgleich nach außen stattfinden. Die mechanische Dispersion wird ebenfalls stattfinden, in einigen Fällen auch die Desorption von den Partikeloberflächen.

### ***Bedeutung für die technische Anwendung***

Die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungsansätze benötigen nur Parameter, die in der technischen Anwendung leicht zugänglich sind. Dazu zählen der Diffusionskoeffizient, der tabelliert für viele Stoffe vorliegt, der Volumenstrom beim Waschen, der Waschdruck, die Kuchenhöhe und die Filterfläche sowie die Partikelgröße. Die einfach zu lösenden Gleichungen ermöglichen eine rasche Überprüfung der wichtigsten Vorgänge und können zur Unterstützung der Verfahrensgestaltung beitragen. Wird die Diffusionszeit berechnet, lässt sich der passende Apparat auswählen. Auf einem Trommelfilter können beispielsweise aufgrund seiner Konstruktion nur Waschzeiten von wenigen Sekunden realisiert werden. Müssen Proteine mit vergleichsweise kleinen Diffusionskoeffizienten ausgewaschen werden, kann die Diffusionszeit mehrere Minuten betragen. In diesem Fall ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Anwender:innen können auf Basis dieser Abschätzung die Apparateauswahl überdenken und auf Bandfilter oder Filterpressen zurückgreifen. Sinnvoll ist möglicherweise auch eine Kombination aus Resuspendierung und Durchströmungswäsche auf dem Trommelfilter. Perfusion wird beim Waschen auf dem Trommelfilter kaum zum Tragen kommen, da die Filterkuchen bedüst werden und dabei die Flüssigkeit nicht mit genügend hohem Druck durch das Haufwerk gepresst wird. Wird hingegen eine Filterpresse verwendet, kann eine Partikelperfusion möglich sein, je nach Permeabilität der Kuchen und der Partikel. Dies kann die Wäsche unterstützen und sollte bei der Auswahl mit in Betracht gezogen werden. Neben diesen beiden Beispielen gibt es sicherlich noch weitere Fälle, in denen die Praxis von den hier vorgestellten Modellansätzen profitieren kann.

### ***Ausblick***

Gegenstand künftiger Untersuchungen kann es sein, die wesentlichen Prozesse beim Waschen voneinander abzugrenzen. Dies bedeutet hohen experimentellen Aufwand mit geeigneten Stoffsystemen. Soll vor allem die Diffusion verstärkt untersucht werden, sind makroporöse Glaspartikel vorstellbar. Diese wechselwirken eventuell weniger stark mit anderen Stoffen als Kieselgel. Als Modellverunreinigung wird dann ein Makromolekül benötigt, welches einen kleinen Diffusionskoeffizienten aufweist und damit entsprechend lange braucht, um aus den Poren zu diffundieren. Die Waschversuche dazu sollten

relativ schnell durchgeführt werden, wobei vor allem die Probenahme der limitierende Schritt ist. Mit technischen Anpassungen lässt sich diese evtl. besser handhaben. Zusätzlich müssen die Adsorptions- und Desorptionseigenschaften des Moleküls am Feststoff experimentell ermittelt werden. Spontan könnten Proteine in Betracht gezogen werden. Diese haben allerdings funktionelle Gruppen und wechselwirken ihrerseits mit Oberflächen. Außerdem ist ein zuverlässiger Nachweis der Proteinkonzentration erforderlich, wozu eine geeignete Methode gewählt werden muss. Mit dieser sollten vor allem geringe Konzentrationsänderungen noch zuverlässig bestimmbar sein. Trotz dieser zahlreichen Vorüberlegungen zur Problematik solcher Versuchsreihen ist nicht auszuschließen, dass mit weiteren Untersuchungen zusätzlich Licht ins Dunkel der Waschkurve gebracht werden kann. Wichtig ist dabei, dass von pauschalen Aussagen zu bestimmten Stoffsystemen Abstand genommen wird und stattdessen eine breite Datenbasis geschaffen wird, mit welcher Effekte in geeigneter Weise untersucht werden können. Soll beispielsweise das Desorptionsverhalten während der Wäsche im Vordergrund stehen, muss auch hierfür ein geeignetes System aus Feststoff und Modellverunreinigung gewählt werden.

## Symbolverzeichnis

Symbol	Erläuterung	Einheit
$\Delta p_F$	Filtrationsdruck	bar, Pa
$\Delta p_W$	Waschdruck	bar, Pa
$A_F$	Filterfläche	cm <sup>2</sup>
$A_{\text{Film}}$	Querschnittsfläche des Filtratfilms	sq.ft
$A_K$	Querschnittsfläche des Porenkanals	sq.ft
$A_S$	Oberfläche für den Stoffübergang in der Pore	sq.ft
$B_c$	Kuchenpermeabilität	m <sup>2</sup>
$B_P$	Partikelpermeabilität	m <sup>2</sup>
$c^*$	Konzentrationsverhältnis	-
$c_0$	Ausgangskonzentration einer Lösung	mg/L
$c_F$	Filtratkonzentration	mg/L
$c_{\text{Ggw}}$	Gleichgewichtskonzentration	mg/L
$c_{K^+}$	Konzentration Kaliumionen	mg/L
$c_{Na^+}$	Konzentration Natriumionen	mg/L
$c_V$	Feststoffvolumenanteil in einer Suspension	-
$D$	Diffusionskoeffizient (allgemein)	m <sup>2</sup> /s
$D_0$	Diffusionskoeffizient in freier Lösung	m <sup>2</sup> /s
$D_{0,K^+}$	Diffusionskoeffizient in freier Lösung für Kaliumionen	m <sup>2</sup> /s
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
$D_e$	effektiver Diffusionskoeffizient in einer Pore	m <sup>2</sup> /s
$d_{\text{hyd}}$	hydraulischer Durchmesser	m
$d_P$	Porendurchmesser	m
$d_{P,K}$	Durchmesser der Haufwerksporen im Filterkuchen	µm
$F$	FARADAY-Konstante	As/mol
$F_P$	Verhältnis von Porenpermeabilität zu Kuchenpermeabilität	-
$h_K$	Filterkuchenhöhe	mm
$k$	Stoffübergangskoeffizient	m/s
$k_1, k_2$	modifizierte Stoffübergangskoeffizienten nach KUO	1/s
$K_L$	LANGMUIR-Koeffizient	L/g
$L$	Länge	m
$L_e$	tatsächliche Porenlänge	m
$L_{\text{KCl}}$	Löslichkeit von KCl	g/L
$l_{\text{mfp}}$	mittlere freie Weglänge von Teilchen	m

<b>Symbol</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
$m_{\text{ads}}$	adsorbierte Masse (allgemein)	mg
$m_{\text{Ion}}$	Masse der Ionen	mg
$m_{\text{K,Ads}}$	Masse an adsorbiertem Kalium	mg
$m_{\text{K,RF}}$	Masse Kalium in der Restfeuchte des Kuchen	mg
$m_{\text{K,tr}}$	Masse des trockenen Filterkuchens	g
$m_{\text{L}}$	Masse Flüssigkeit	g
$m_{\text{ML}}$	Masse Mutterlauge im Kuchen	g
$m_{\text{RF}}$	Masse der Restfeuchte	g
$m_{\text{S}}$	Feststoffmasse	g
$m_{\text{Susp}}$	Masse der Suspension	g
$m_{\text{sol}}$	Masse gelöster Verunreinigungen	g
$p$	Druck (allgemein)	bar
$R$	universelle Gaskonstante	J/mol K
$r_c$	Filterkuchenwiderstand	$\text{m}^{-2}$
$R_{\text{m}}$	Filtermittelwiderstand	$\text{m}^{-1}$
$r_{\text{M}}$	Molekülradius	m
$r_{\text{Pore}}$	Porenradius	m
$S$	Sättigung des Filterkuchens	-
$S_{\text{H}}$	Oberfläche durchströmter Kanäle	$\text{m}^2$
$S_{\text{m}}$	massenspezifische Oberfläche	$\text{m}^2/\text{g}$
$S_{\text{V}}$	volumenspezifische Oberfläche	$\text{m}^2/\text{m}^3$
$t$	Zeit (allgemein)	s
$\bar{t}$	mittlere Verweilzeit	
$t_{\text{Diff}}$	Diffusionszeit	s
$t_{\text{Kontakt}}$	Kontaktzeit zwischen Feststoff und Flüssigkeit	h
$t_{\text{Perf}}$	Perfusionszeit	s
$u$	Strömungsgeschwindigkeit (Anströmgeschwindigkeit)	m/s
$u_{\epsilon}$	Strömungsgeschwindigkeit bezogen auf Porosität	m/s
$u_{\text{p}}$	Strömungsgeschwindigkeit in Partikelinnenporen	mm/s
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3/\text{s}$
$V_{\text{A}}$	flächenbezogenes Filtratvolumen	$\text{m}^3/\text{m}^2$
$\dot{V}_{\text{A}}$	flächenbezogener Filtratvolumenstrom	$\text{m}^3/\text{sm}^2$
$V_{\text{H,K}}$	Volumen der Partikelzwischenräume in einem Filterkuchen	$\text{cm}^3$
$V_{\text{H,ges}}$	gesamtes Hohlraumvolumen	$\text{cm}^3$
$V_{\text{L}}$	Flüssigkeitsvolumen	mL
$V_{\text{ML}}$	Volumen Mutterlauge	mL
$V_{\text{Pore}}$	Porenvolumen eines Feststoffs	$\text{cm}^3$
$V_{\text{R}}$	Reaktorvolumen	mL
$V_{\text{S}}$	Feststoffvolumen	mL

<b>Symbol</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
$V_{\text{Spez}}$	spezifisches Porenvolumen	$\text{cm}^3/\text{g}$
$V_{\text{WF}}$	Volumen Waschflüssigkeit	mL
$W$	Waschverhältnis (allgemein)	-
$W_{\text{m}}$	massebezogenes Waschverhältnis	-
$x$	Partikeldurchmesser	$\mu\text{m}$
$x_{\text{P}}$	Primärpartikeldurchmesser	nm
$x_{50,3}$	Medianwert einer Volumen- oder Massenverteilung	$\mu\text{m}$
$x_{n,3}$	Modalwert einer Volumen- oder Massenverteilung	$\mu\text{m}$
$x_{\text{ST}}$	SAUTERdurchmesser eines Partikels	$\mu\text{m}$
$X^*$	Beladungsverhältnis	-
$X_0$	Anfangsbeladung des Feststoffs	mg/g
$X_{\text{ges}}$	Beladung des Feststoffs für Desorptionsversuche	mg/g
$X_{\text{Ggw}}$	Gleichgewichtsbeladung	mg/g
$X_{\text{m}}$	maximale Beladung	mg/g
$X_{\text{sol}}$	gelöster Anteil der Beladung	mg/g
$X_{\text{ads}}$	adsorbierter Anteil der Beladung	mg/g
$X_{\text{K}^+}$	Beladung mit Kaliumionen	mg/g
$X_{\text{Na}^+}$	Beladung mit Natriumionen	mg/g
$X_i$	aktuelle Beladung im Kuchen	mg/g
$\varepsilon$	Porosität (allgemein)	-
$\varepsilon_0$	elektrische Permittivität	As/Vm
$\varepsilon_{\text{ges}}$	gesamte Porosität (eines Filterkuchens)	-
$\varepsilon_{\text{H,K}}$	Haufwerksporosität (im Filterkuchen)	-
$\eta$	dynamische Viskosität	mPa s
$\theta$	Kontaktwinkel	°
$\lambda_{\text{m}}$	Verhältnis zwischen Molekülradius und Porenradius	-
$\nu$	kinematische Viskosität	$\text{mm}^2/\text{s}$
$\rho_{\text{KCl}}$	Feststoffdichte von Kaliumchlorid bei 25 °C	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{L}}$	Dichte einer Flüssigkeit oder Lösung	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{Lsg}}$	Dichte einer Salzlösung	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{P}}$	Partikeldichte	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{RF}}$	Dichte der Restfeuchte	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\rho_{\text{S}}$	Reindichte eines Feststoffes	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\sigma$	Oberflächenspannung	N/m
$\sigma_{\theta}^2$	Streuung um Mittelwert der Verweilzeit	-
$\tau$	hydrodynamische Verweilzeit	-
$\tau_{\text{P}}$	Tortuosität eines Einzelpartikels	-
$\psi_{\text{P}}$	diffusiver Hinderungskoeffizient	-

<b>Symbol</b>	<b>Erläuterung</b>	<b>Einheit</b>
$\zeta$	Zeta-Potential	mV

### **Dimensionslose Kennzahlen**

<i>Bo</i>	BODENSTEIN-Zahl
<i>Kn</i>	KNUDSEN-Zahl
<i>Re</i>	REYNOLDS-Zahl
<i>Re<sub>p</sub></i>	Partikel REYNOLDS-Zahl
<i>Sc</i>	SCHMIDT-Zahl
<i>Sh</i>	SHERWOOD-Zahl

### **Abkürzungen**

REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
BSE	back scattered electrons (Rückstreuelektronen)
RE	Rückstreuelektronen
FIB	focused ion beam (fokussierter Ionenstrahl)
SE	Sekundärelektronen
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy – Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

## Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Hood und M. E. Nordberg, US Patent 2, 106, 744 (1938).
- [2] National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. CID=90471452, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/90471452> (accessed on Oct. 16, 2019).
- [3] DIN-51562-1: Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter. Teil 1: Bauform und Durchführung der Messung. 1999.
- [4] DIN 51562-4: Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter. Teil 4: Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit. 1999.
- [5] *VDI-Wärmeatlas, Vol. 10*. Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [6] *BVT-Merkblatt „Anorganische Grundchemikalien–Feststoffe und andere“*. Umweltbundesamt, Dessau, 2007.
- [7] *VDI 2762-2. Filtrierbarkeit von Suspensionen - Bestimmung des Filterkuchenwiderstands*. Beuth-Verlag, Berlin, 2010.
- [8] *Solver of Intrusion Data Software for PASCAL 140/240/440 Series Mercury Porosimeters. User Guide*, volume 3. Thermo Fisher Scientific Inc., Rodano-Milan, 2011.
- [9] Sicherheitsdatenblatt Kaliumchlorid, Carl Roth GmbH und Co. KG, Karlsruhe, 2015.
- [10] Spezifikation Kieselgel 1000, Art. Nr.: 5409, Carl Roth GmbH und Co. KG Karlsruhe, 2016.
- [11] Spezifikation Kieselgel 60, Art. Nr.: 5401, Carl Roth GmbH und Co. KG, Karlsruhe, 2016.
- [12] S. Ahrland, I. Grenthe, B. Norén, N. Levitin, und G. Westin. The ion exchange properties of silica gel. The sorption of Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Zr(IV) + Nb, U(IV), and Pu(IV). *Acta Chemica Scandinavica - ACTA CHEM SCAND*, 14:1059–1076, 1960.
- [13] C. M. Alles. *Prozeßstrategien für die Filtration mit kompressiblen Kuchen*. Dissertation, 2000. Karlsruhe, Univ.

- [14] H. Anlauf. Combination of thickener and continual pressure filter to improve solid/liquid separation processes. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 61(9):686–693, 1989.
- [15] H. Anlauf. Fest/Flüssig-Trennung. *Chemie Ingenieur Technik*, 90(12):1929–1938, 2018.
- [16] H. Anlauf. *Wet Cake Filtration: Fundamentals, Equipment, Strategies*. John Wiley & Sons, 2019.
- [17] M. Baerns, A. Behr, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palakovits, und A. Renken. *Technische Chemie*. John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim, GERMANY, 2013.
- [18] W. Bender. Filtrieren, Auswaschen und Entfeuchten feindisperser Feststoffe. *Chemie Ingenieur Technik*, 48(4):270–281, 1976.
- [19] W. Bender. Das Auswaschen von Filterkuchen. *Chemie Ingenieur Technik*, 55(11):823–829, 1983.
- [20] BHS Sonthofen. Taktbandfilter. *BHS-Sonthofen GmbH, An der Eisenschmelze 47, 87527 Sonthofen*, 2018.
- [21] P. M. M. Blauwhoff, J. W. Gosselink, E. P. Kieffer, S. T. Sie, und W. H. J. Stork. *Zeolites as Catalysts in Industrial Processes*, 1999.
- [22] J. Böcker. *Chromatographie: instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophorese*. Vogel, 1997.
- [23] A. Borges und J. Aldi. Using a statistical model in the red mud filtration to predict the caustic concentration in the red mud. *Light Metals*, 2009:117–120, 2009.
- [24] R. Bott, H. Anlauf, und W. H. Stahl. Die kontinuierliche Druckfiltration - Stand der Technik. *Chemie Ingenieur Technik*, 59(9):685–694, 1987.
- [25] T. B. Boving und P. Grathwohl. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 53(1):85–100, 2001.
- [26] A. Braun, D. Mrotzek, und M. Ruhland. Filterapparate. *Chemie Ingenieur Technik*, 72(12):1469–1480, 2000.
- [27] J. J. Carberry. A boundary-layer model of fluid-particle mass transfer in fixed beds. *AIChE Journal*, 6(3):460–463, 1960.
- [28] P. C. Carman. Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15:150–166, 1937.

- [29] G. Carta und A. Jungbauer. *Protein Chromatography: Process Development and Scale-Up*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.
- [30] B. K. Choi, Y. M. Cho, S. H. Bae, C. C. Zouboulis, und Y. K. Paik. Single-step perfusion chromatography with a throughput potential for enhanced peptide detection by matrix-assisted laser desorption/ionization-mass spectrometry. *Proteomics*, 3(10):1955–1961, 2003.
- [31] H. M. Cuadrado, A. Valentini, E. Robles, A. Brooker, N. Cioffi, und G. Palazzo. Measurement of the zeta-potential of solid surfaces through Laser Doppler Electrophoresis of colloid tracer in a dip-cell: Survey of the effect of ionic strength, pH, tracer chemical nature and size. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019.
- [32] E. L. Cussler. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [33] H. Darcy. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon*. Dalmont, 1856.
- [34] A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, und J. Lyklema. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2):194–224, 2007.
- [35] DIN-66133. Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion. *DIN Deutsches Institut für Normung e. V.*, 1993.
- [36] J. Draxler und M. Siebenhofer. *Grundlagen Wärme-, Stoff- und Impulstransport*, Seiten 53–99. Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2014.
- [37] F. Dullien. *Porous Media Fluid Transport and Pore Structure*. Elsevier Science, 2012.
- [38] W. V. Engelhardt und H. Pitter. Über die Zusammenhänge zwischen Porosität, Permeabilität und Korngröße bei Sanden und Sandsteinen. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 2(6):477–491, 1951.
- [39] D. H. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4):577–638, 1972.
- [40] A. Fick. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik*, 170(1):59–86, 1855.
- [41] O. W. Flörke, H. A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H. E. Bergna, W. O. Roberts, W. A. Welsh, C. Libanati, und M. Ettliger. *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, book section Silica. Wiley-VCH Verlag, 2008.

- [42] R. A. Freeze. Henry Darcy and the Fountains of Dijon. *Ground Water*, 32(1):23–30, 1994.
- [43] J. J. Fried. *Groundwater Pollution*. Elsevier Science, 1975.
- [44] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149):1230444, 2013.
- [45] M. C. García, M. L. Marina, und M. Torre. Perfusion chromatography: an emergent technique for the analysis of food proteins. *Journal of Chromatography A*, 880(1):169–187, 2000.
- [46] M. C. García, M. Torre, und M. L. Marina. Characterization of commercial soybean products by conventional and perfusion reversed-phase high-performance liquid chromatography and multivariate analysis. *Journal of Chromatography A*, 881(1):47–57, 2000.
- [47] L. Gómez-Hortigüela, J. Pérez-Pariente, R. García, Y. Chebude, und I. Díaz. Natural zeolites from Ethiopia for elimination of fluoride from drinking water. *Separation and Purification Technology*, 120:224–229, 2013.
- [48] J. Gorbe, J. Lasobras, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez, I. Kumakiri, und H. Kita. Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production. *Separation and Purification Technology*, 200:164–168, 2018.
- [49] W. Gösele. Grenzflächenprobleme bei der Fest/Flüssig-Trennung. *Chemie Ingenieur Technik*, 58(3):169–175, 1986.
- [50] M. Gräfe, G. Power, und C. Klauber. Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*, 108(1):60 – 79, 2011.
- [51] B. Hoffner. Characterization and simulation of displacement washing process in filter cakes. In *Filtech*, Cologne, 2019.
- [52] B. Hoffner, B. Fuchs, und J. Heuser. Washing processes for disperse particulate systems - Process spectrum and aspects for the process choice. *Chemical Engineering and Technology*, 27(10):1065–1071, 2004.
- [53] A. F. Holleman, E. Nils Wiberg, und G. Fischer. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 2007.
- [54] R. J. Hunter. *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, volume 2. Academic Press, 2013.
- [55] M. Järveläinen und H. V. Norden. A theoretical study of filter cake washing. *BIT Numerical Mathematics*, 8(4):295–309, 1968.

- [56] S. Kaskel. Metallorganische Gerüstverbindungen (MOFs). *Chemie Ingenieur Technik*, 82(7):1019–1023, 2010.
- [57] T. Kataoka, H. Yoshida, und K. Ueyama. Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5(2):132–136, 1972.
- [58] T. Kinnarinen, B. Lubieniecki, L. Holliday, J.-J. Helsto, und A. Häkkinen. Recovery of sodium from bauxite residue by pressure filtration and cake washing. *International Journal of Mineral Processing*, 141:20–26, 2015.
- [59] J. Kozeny. Über kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften*, 1927.
- [60] R. Krishna. Methodologies for screening and selection of crystalline microporous materials in mixture separations. *Separation and Purification Technology*, 194:281–300, 2018.
- [61] M. T. Kuo. Filter cake washing performance. *AIChE Journal*, 6(4):566–568, 1960.
- [62] M. T. Kuo und E. C. Barrett. Continuous filter cake washing performance. *AIChE Journal*, 16(4):633–638, 1970.
- [63] G. Lagaly, O. Schulz, und R. Zimehl. *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997.
- [64] O. Levenspiel. *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, 1999.
- [65] E. Löwer, T. H. Pham, T. Leißner, und U. A. Peuker. Study on the influence of solids volume fraction on filter cake structures using micro tomography. *Powder Technology*, 363:286–299, 2020.
- [66] K. Luckert. *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Vulkan-Verlag, 2004.
- [67] J. Lyklema, N. V. Churayev, V. D. Sobolev, Z. M. Zorin, G. Peschel, B. A. Pethica, B. Stuke, D. W. J. Osmond, A. Cameron, H. E. Ries, D. Tabor, A. J. Groszek, A. J. Smith, A. Dyson, K. J. Mysels, A. D. Roberts, T. F. Tadros, E. Drauglis, und G. Frens. General discussion. *Spec. Discuss. Faraday Soc.*, 1:257–268, 1970.
- [68] Y. Marcus. Ionic radii in aqueous solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 12(4):271–275, 1983.
- [69] Y. Marcus. *Ions in Solution and their Solvation*. John Wiley & Sons, 2015.

- [70] J. Maurath, J. Dittmann, N. Schultz, und N. Willenbacher. Fabrication of highly porous glass filters using capillary suspension processing. *Separation and Purification Technology*, 149:470–478, 2015.
- [71] K. Meyer und P. Klobes. Comparison between different presentations of pore size distribution in porous materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363(2):174–178.
- [72] H. Mondria. Continuous filtration: Calculation of cake impurity and liquid yield. *Chemical Engineering Science*, 1(1):20–35, 1951.
- [73] D. Mrotzek und K. H. Steiner. Filterapparate. *Chemie Ingenieur Technik*, 60(12):972–985, 1988.
- [74] W. Müller. *Mechanische Verfahrenstechnik und ihre Gesetzmäßigkeiten*. De Gruyter eBook-Paket Ingenieurwissenschaften. De Gruyter, Berlin, 2014.
- [75] M. Münzner, G. Dornberg, C. Küster, und D. Enke. Synthese von porösen Voll- und Core-Shell-Glaskugeln zur Trennung von chiralen Anästhetika. *Chemie Ingenieur Technik*, 88(11):1761–1769, 2016.
- [76] S. Noerpel, V. Siau, und H. Nirschl. Filter cake washing of mesoporous particles. *Chemical Engineering and Technology*, 35(4):661–667, 2012.
- [77] B. Perlmutter. Application of pressure nutsche filtration and drying technology for toxic chemicals. *Process Safety Progress*, 18(3):161–165, 1999.
- [78] I. Persson. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures? *Pure and Applied Chemistry*, 82(10):1901–1917, 2010.
- [79] U. A. Peuker. *Über die kombinierte Dampfdruck- und Zentrifugalentfeuchtung von Filterkuchen*. Shaker, 2002. Dissertation.
- [80] U. A. Peuker. Aktuelle Entwicklungen der kontinuierlichen kuchenbildenden Vakuum und Druckfiltration. *Chemie Ingenieur Technik*, 79(11):1893–1903, 2007.
- [81] M. Potschka und P. L. Dubin. Strategies of size-exclusion chromatography. In *ACS Symposium*, volume 635.
- [82] J. Ramkumar und T. Mukherjee. *Ion Exchange Technology I*, book section Principles of Ion Exchange Equilibria, Seiten 41–49. Springer Netherlands, Dordrecht, 2012.
- [83] F. E. Regnier. Perfusion chromatography. *Nature*, 350(6319):634–635, 1991.
- [84] B. Reich. Die Bestimmung der Porengrößen-Verteilung in grobporösen Körpern mit Hilfe der Quecksilber-Porosimetrie. *Chemie Ingenieur Technik*, 39(22):1275–1279, 1967.

- [85] F. Rhodes. Washing in filtration. *Industrial Engineering Chemistry*, 26(12):1331–1333, 1934.
- [86] S. Ripperger, W. Gösele, C. Alt, und T. Loewe. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, book section Filtration, 2. Equipment. Wiley VCH Verlag, 2013.
- [87] H. L. Ritter und L. C. Drake. Pore-size distribution in porous materials—Pressure porosimeter and determination of complete macropore-size distributions. *Industrial and Engineering Chemistry*, 17(12):782–786, 1945.
- [88] E. Robens. Poröse Materialien – Kurze Vor- und Frühgeschichte. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(6):763–768, 2010.
- [89] J.-E. Roth. Grenzflächeneffekte bei der Fest/Flüssigtrennung. *Chemie Ingenieur Technik*, 63(2):104–115, 1991.
- [90] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. Sing, und K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66:1739, 1994.
- [91] B. Ruth. Studies in filtration - II: Fundamental Axiom of Constant-Pressure Filtration. *Industrial Engineering Chemistry*, 25(2):153–161, 1933.
- [92] B. F. Ruth. Studies in filtration - III: Derivation of general filtration equations. *Industrial Engineering and Chemistry*, 27(6):708–723, 1935.
- [93] B. F. Ruth. Correlating filtration theory with industrial practice. *Industrial Engineering and Chemistry*, 38(6):564–571, 1946.
- [94] B. F. Ruth, M. G. H., und R. E. Montonna. Studies in Filtration - I: Critical Analysis of Filtration Theory. *Industrial Engineering and Chemistry*, 25:76–82, 1933.
- [95] B. Schäfer und H. Nirschl. Einflüsse auf die elektroosmotische Durchströmung von nanoporösen Haufwerken. *Chemie Ingenieur Technik*, 79, 2007.
- [96] A. E. Scheidegger. *The Physics of Flow Through Porous Media*. University of Toronto Press, 1957.
- [97] H. Schmidt-Traub, M. Schulte, und A. Seidel-Morgenstern. *Preparative Chromatography*. Wiley, 2012.
- [98] SCHOTT. CoralPor Porous Glass - Product Information. *SCHOTT North America, Inc. Business Development, 400 York Avenue, Duryea, PA 18642, USA*, 2013.
- [99] H. Schubert. *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, volume 3. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 2., völlig neu bearb u. erw. Aufl. edition, 1984.

- [100] H. Schubert. *Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik*, volume 2. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [101] F. Schüth. Poröse Materialien im Überblick. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(6):769–777, 2010.
- [102] S. Seupel und U. A. Peuker. Filterkuchenwäsche makroporöser Kieselgelpartikel. *Chemie Ingenieur Technik*, 91(12):1842–1852, 2019.
- [103] W. R. Sherman. The movement of a soluble material during the washing of a bed of packed solids. *AIChE Journal*, 10(6):855–860, 1964.
- [104] T. Sparks. Alumina: Filtration in the alumina production process. *Filtration & Separation*, 47(3):20–23, 2010.
- [105] D. N. Strazhesko, V. B. Strelko, V. N. Belyakov, und S. C. Rubanik. Mechanism of cation exchange on silica gels. *Journal of Chromatography A*, 102:191–195, 1974.
- [106] E. Tewes. *Aufbereitung von Athabasca Ölsand*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2015.
- [107] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, und K. S. W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10):1051–1069, 2015.
- [108] B. Unger, K. Schumann, und A. Brandt. Zeolithe als Sorptionsmittel. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(6):929–940, 2010.
- [109] H. J. Van Den Hul und J. Lyklema. Determination of specific surface areas of dispersed materials by negative adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 23(4):500–508, 1967.
- [110] P. Vanysek. *CRC handbook of Chemistry and Physics*, book Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution. CRC Boca Raton, 2005.
- [111] D. Voit, M. Johnson, und D. Maki. Hafnium hydroxide filtration, expression, and washing. *Minerals Engineering*, 8(1-2):179–189, 1995.
- [112] R. Wakeman. The influence of particle properties on filtration. *Separation and Purification Technology*, 58(2):234–241, 2007.
- [113] R. J. Wakeman. Diffusional extraction from hydrodynamically stagnant regions in porous media. *The Chemical Engineering Journal*, 11(1):39–56, 1976.
- [114] R. J. Wakeman und A. Rushton. A structural model for filter cake washing. *Chemical Engineering Science*, 29(9):1857–1865, 1974.

- [115] E. W. Washburn. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 7(4):115–116, 1921.
- [116] M. W. Wilkens. *Flushing - Entfernen von organischen Lösungsmitteln aus Haufwerken und Filterkuchen*. Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2013.
- [117] M. W. Wilkens und U. A. Peuker. Grundlagen und aktuelle Entwicklungen der Filterkuchenwaschung. *Chemie Ingenieur Technik*, 84(11):1873–1884, 2012.
- [118] E. Wilson und C. Geankoplis. Liquid mass transfer at very low reynolds numbers in packed beds. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(1):9–14, 1966.
- [119] P. Wollmann. High-throughput screening: speeding up porous materials discovery. *Chemical Communications*, 47(18):5151–5153, 2011.



# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schematische Darstellung der Durchströmungswäsche eines Filterkuchens. Der Filterkuchen besteht aus innenporösen Partikeln, aus denen die Mutterlauge entfernt werden muss. . . . .	7
2.1.	Beispiel für poröse Strukturen in einem Partikel gezeigt an einem Querschnitt (nach ROUQUEROL [90]). . . . .	9
2.2.	Kristallgitterstruktur von Zeolith A . . . . .	11
2.3.	Skizze der Kieselgeloberfläche mit Silanolgruppen und adsorbierten Wassermolekülen (nach FLÖRKE [41]) . . . . .	13
2.4.	Bedarf und Einsatz von Fällungskieselsäuren und Kieselgelen in der westeuropäischen Industrie nach Angaben des Umweltbundesamtes [6] . . .	14
2.5.	Schema zur Bildung von Kieselgel aus Kieselsol nach HOLLEMANN und WIBERG [53] . . . . .	15
2.6.	Fließbild zur Herstellung von Kieselgelen und Fällungskieselsäuren nach FLÖRKE [41] . . . . .	16
3.1.	Dispersion in einer geraden Pore a) und einem durchströmten porösen Medium b), nach FRIED [43] . . . . .	19
3.2.	Der Konzentrationsausgleich zwischen dem hochkonzentrierten linken Rand und dem gering konzentrierten rechten Rand des Gefäßes findet nur durch Diffusion statt. . . . .	20
4.1.	Schematische Darstellung der kuchenbildenden Filtration . . . . .	24
4.2.	Der linke Teil der Abbildung zeigt die Bestimmung der Widerstände $r_c$ und $R_m$ aus der grafischen Auftragung im $t/V$ - $V$ -Diagramm, der rechte Teil die möglichen Abweichungen vom idealen Verlauf der Kurve. Beides nach LUCKERT [66]. . . . .	26
4.3.	Potentialverlauf eines Partikels in wässriger Lösung, vereinfacht nach DELGADO et al. [34]. An der Grenzfläche bildet sich die STERN-Schicht (a), gefolgt von der diffusen Doppelschicht (b). . . . .	27
4.4.	Darstellung des Strömungspotentials in einem Filterkuchen. Der elektroosmotische Fluss (E) wirkt dem Fluidstrom (F) entgegen. . . . .	28
4.5.	Prinzip zur Durchführung einer Durchströmungswäsche (links) und einer Resuspendierungswäsche (rechts) . . . . .	29
4.6.	Schematische Darstellung eines Vakuumtrommelfilters . . . . .	30

4.7.	Skizze zur Funktionsweise eines Bandfilters . . . . .	32
4.8.	Schematische Darstellung einer Filterpresse . . . . .	33
4.9.	Schematische Darstellung einer Drucknutsche mit Rührwerk . . . . .	34
4.10.	Gesättigter Filterkuchen vor dem Waschen . . . . .	35
4.11.	Ideale und reale Verläufe der Waschkurven für das Konzentrationsverhältnis $c^*$ im Filtrat (links) sowie für das Beladungsverhältnis $X^*$ im Filterkuchen (rechts). Im linken Teil der Abbildung sind die drei Teilbereiche einer Waschkurve eingezeichnet (I, II und III). . . . .	36
4.12.	Modellvorstellung zur Verteilung der Mutterlauge im Filterkuchen während der drei Waschbereiche . . . . .	37
4.13.	Waschkurve nach WAKEMAN [114] . . . . .	38
4.14.	Kritische Stellen für die Durchströmungswäsche von Filterkuchen . . . . .	39
4.15.	Schema der Modellvorstellung nach KUO . . . . .	40
4.16.	Darstellung der Seitenkanalgeometrie nach WAKEMAN [114] . . . . .	42
5.1.	Partikelgrößenverteilungen von Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Glaskugeln (Messbereich: 1,8-350 $\mu\text{m}$ ) und Quarz (Messbereich: 4,5-875 $\mu\text{m}$ ) . . . . .	48
5.2.	Mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Kieselgel 1000. . . . .	50
5.3.	Hysteresekurve für die Intrusion und Extrusion von Quecksilber für Kieselgel 1000 (Pulverprobe) . . . . .	52
5.4.	Mittels Quecksilberporosimetrie ermittelte Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Kieselgel 60. . . . .	53
5.5.	Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Quarzpartikel . . . . .	54
5.6.	Porenvolumenverteilung (Pulverprobe und Filterkuchenstück) und differentielles Porenvolumen (Pulverprobe) für Glaskugeln . . . . .	54
5.7.	Mittels Stickstoffphysisorption bestimmte Porengrößenverteilung von Kieselgel 60 . . . . .	56
5.8.	REM-Aufnahmen (Rückstreuelektronen) von Kieselgel 1000 (a), Kieselgel 60 (b), Quarz (c) und Glaskugeln (d). . . . .	57
5.9.	REM-Aufnahme von Kieselgel 1000 (SE) mit Platinpflaster und dem mittels FIB geschnittenen Bereich. . . . .	58
5.10.	REM-Aufnahmen der mittels FIB geschnittenen Bereiche direkt unter dem Platinpflaster (links) und der Partikeloberfläche von Kieselgel 1000 (rechts) . . . . .	58
6.1.	Skizze zum Ionenaustausch an Kieselgeloberflächen nach AHRLAND [12] . . . . .	63

6.2.	Sorptionsmaximum für Kieselgel 1000 bei Batchversuchen (BV) mit variiertem Kaliumkonzentration im linken Diagramm und im Vergleich zu Werten aus Filtrationsversuchen (FV) im rechten Diagramm. Die Fehlerbalken zeigen die Unsicherheiten auf Basis einer Fehlerabschätzung. . . . .	65
6.3.	Ermittelte Gleichgewichtsbeladung von Kieselgel 1000 für Batchversuche mit variiertem Feststoffmasse bei gleicher Konzentration der Ausgangslösung. Fehlerbalken zeigen die berechnete Unsicherheit auf Basis der Konzentrationsmessung. . . . .	66
6.4.	Sorptionsmaximum für Kieselgel 60 bei Batchversuchen mit variiertem Salzkonzentration (BV) und mit Ergebnissen aus Filtrationsversuchen (FV). Fehlerbalken zeigen die Unsicherheit der Bestimmung aufgrund einer Abschätzung des Messfehlers. . . . .	66
6.5.	Sorptionskinetik von Kieselgel 1000 (links) und Kieselgel 60 (rechts). . . . .	68
6.6.	Ionenaustausch an Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 zwischen Kalium und Natriumionen in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der Kaliumionen. . . . .	68
6.7.	Ermittelte Beladungen $X_1$ und $X_2$ von Kieselgel 1000 (links) und Kieselgel 60 (rechts) nach zwei Desorptionsstufen, jeweils in Doppelbestimmung. Zum Vergleich ist die berechnete Gleichgewichtsbeladung eingetragen, grau hinterlegt ist die Messunsicherheit für diesen Wert. . . . .	71
6.8.	Ionenaustausch an Kieselgel 1000 - Kaliumionen werden durch Calciumionen von der Oberfläche verdrängt. . . . .	72
7.1.	Aufbau der Drucknutsche . . . . .	76
7.2.	Kuchenbildungseinheit mit abnehmbarem Filtratablaufteil in der Ansicht (links) und abnehmbarer Filtratablaufteil in der Aufsicht (rechts) . . . . .	77
7.3.	Fließschema zur Durchströmungswäsche von Filterkuchen . . . . .	77
7.4.	Perforierter Pressstempel für die Durchströmungswäsche von Filterkuchen	78
7.5.	Verteilung von Porositäten und Volumina in einem Filterkuchen aus innenporösen Partikeln . . . . .	84
7.6.	Waschkurven für Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 0,5 und 6 bar. Gezeigt sind die Mittelwerte von Wiederholungsversuchen, Fehlerbalken markieren die Standardabweichung. . . . .	87
7.7.	Waschkurven für Kieselgel 60 bei einem Waschdruck von 6 bar. Dargestellt sind die Mittelwerte aus einer Dreifachbestimmung, Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung. . . . .	88
7.8.	Waschkurven für Quarz mit dem Konzentrationsverhältnis $c^*$ (links) und dem Beladungsverhältnis $X^*$ (rechts). Der Waschdruck betrug für alle Versuche $\Delta p_W = 6$ bar . . . . .	89

7.9.	Waschkurven für Glaskugeln mit dem Konzentrationsverhältnis $c^*$ (links) bzw. dem Beladungsverhältnis $X^*$ (rechts) aufgetragen über dem Waschverhältnis $W_m$ . Gezeigt werden Mittelwerte aus drei Wiederholungsversuchen, Fehlerbalken kennzeichnen die Standardabweichung. . . . .	90
7.10.	Waschkurven zum Vergleich der verwendeten Materialien. Dargestellt sind die Konzentrationsverläufe im Filtrat sowie die Beladungsverhältnisse im Kuchen über dem Waschverhältnis. . . . .	91
7.11.	Änderung der Konzentrationsverhältnisse für alle verwendeten Feststoffe. Der Verdrängungsbereich ist vergrößert dargestellt, wodurch die Abweichung des Waschverhaltens der Kieselgel 60-Partikel gegenüber den anderen Materialien deutlicher wird. . . . .	91
7.12.	Waschkurven für Kieselgel 1000 bei reduzierten Salzkonzentrationen (jeweils Doppelbestimmung). Die Beladung berücksichtigt die rechnerisch adsorbierte Kaliummasse. . . . .	94
7.13.	Entwicklung des Waschfiltratmassenstroms $\dot{m}$ während der Wäsche als Funktion des Waschverhältnisses. Links sind die Absolutwerte gezeigt, rechts der Massenstrom normiert auf dessen Endwert bei $W_m = 6$ . Für jedes Material wird ein typischer Verlauf anhand eines Einzelbeispiels gezeigt. . . . .	95
7.14.	Entwicklung des Massenstroms bei der Filterkuchenwäsche von Kieselgel 1000-Partikeln. Vergleich eines klassischen Waschversuchs mit der Durchströmung von Filterkuchen mit ihrer jeweiligen Mutterlauge (Wasser bzw. KCl-Lösung). Der linke Teil der Abbildung zeigt die absolut gemessenen Werte, der rechte den Massenstrom normiert auf den Wert bei $W_m = 6$ . . . . .	96
7.15.	Strukturformel von Chlorophyllin [2] . . . . .	97
7.16.	Auswaschen von Chlorophyllin in KCl-haltiger Mutterlauge aus Kieselgel 1000 (Mittelwerte aus Dreifachbestimmung). . . . .	97
7.17.	Auswaschen von Chlorophyllin in wässriger Mutterlauge aus Kieselgel 1000 (Doppelbestimmung) . . . . .	98
7.18.	Unterseite des Filtertuchs nach Auswaschen von Chlorophyllin (KCl-haltige Mutterlauge). Der markierte Ausschnitt links ist im rechten Teil vergrößert dargestellt. . . . .	100
7.19.	Gewaschener und getrockneter Filterkuchen mit Chlorophyllinresten . . . . .	100
8.1.	Perfusion eines porösen Einzelpartikels bei der Durchströmung einer Chromatographiesäule nach CARTA [29] . . . . .	102
8.2.	Einzelwaschkurven für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 nach der Zeit. Markiert sind die Perfusionszeiten bei Kieselgel 1000 für den gesamten Kuchen (links) und bei Kieselgel 60 für ein Partikel von 100 $\mu\text{m}$ Länge (rechts). . . . .	105

8.3.	Perfusionszeit $t_{\text{Perf}}$ in Abhängigkeit des Einzelpartikelporendurchmessers $d_p$ für verschiedene Filterkuchenpermeabilitäten $B_c$ . . . . .	106
8.4.	Schematische Darstellung der Verweilzeitverteilung $E(t)$ und der Antwortkurve einer Sprungfunktion $F(t)$ nach BAERNS [17] . . . . .	107
8.5.	$F$ -Kurve (links) und Verweilzeitverteilung $E(t)$ (rechts) berechnet aus der Waschkurve für Kieselgel 1000 bei $\Delta p_W = 6$ bar(Einzerversuch) . . . . .	108
8.6.	Vergleich des Verlaufs von $E(\theta)$ für modellierte und experimentelle Daten (links) sowie die aus dem Dispersionsmodell berechnete Funktion $1-F(W_m)$ im Vergleich zur experimentell ermittelten Waschkurve $c^*(W_m)$ von Kieselgel 1000 bei $\Delta p_W = 6$ bar (rechts). . . . .	111
8.7.	Aus dem Dispersionsmodell berechnete Funktion $1-F(W_m)$ im Vergleich zur experimentell ermittelten Waschkurve $c^*(W_m)$ für Kieselgel 1000 (0,5 bar Waschdruck), Kieselgel 60, Glaskugeln und Quarz. . . . .	112
8.8.	Mit Kaliumionen in wässrigem Milieu gefüllte Einzelpore. Nur zur rechten Seite ist die Pore geöffnet, was eine Diffusion der Ionen ermöglicht. . . . .	114
8.9.	Berechnete Diffusionszeiten in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (links) und mögliche Apparate für die Filterkuchenwäsche in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (rechts). Beide für Weglängen von $100 \mu\text{m}$ und $\beta = 0,01$ . . . . .	119
8.10.	Perfusions- und Diffusionszeiten für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60. Die Buchstaben markieren charakteristische Punkte und sind im Text erläutert. Gekennzeichnet sind außerdem Waschzeiten aus dieser Arbeit mit $t_{W=1}$ und $t_{W=6}$ . . . . .	120
8.11.	Poröses Partikel umgeben von einem Fluidfilm der Dicke $\delta$ . . . . .	122
9.1.	Schematische Waschkurve - gibt es einen Diffusionsbereich? . . . . .	125
A.1.	Mittelwerte der über Wiederfindung gemessenen Konzentrationen mit der zugehörigen Standardabweichung . . . . .	156
A.2.	Einzelergebnisse für Waschversuche von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 6 bar . . . . .	159
A.3.	Einzelergebnisse für Waschversuche von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 0,5 bar . . . . .	160
A.4.	Einzelergebnisse für Waschversuche von Kieselgel 60 bei einem Waschdruck von 6 bar . . . . .	160
A.5.	Einzelergebnisse für Waschversuche von Quarzpulver bei einem Waschdruck von 4 bar . . . . .	160
A.6.	Einzelergebnisse für Waschversuche von Glaskugeln . . . . .	161
A.7.	Absolut gemessene Chlorophyllkonzentrationen für die Waschversuche mit KCl-haltiger Lösung (links) und von Chlorophyllin in Wasser (rechts) . . . . .	161



## Tabellenverzeichnis

5.1.	Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung von Feststoffeigenschaften	47
5.2.	Ergebnisse zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln. . . . .	55
5.3.	Partikelgröße (Medianwert), Porendurchmesser (Modalwert), spezifische Oberfläche, Partikeldichte und Durchmesser der Haufwerksporen im Filterkuchen für Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln . . . .	59
6.1.	Grundbeladung der verwendeten Feststoffe . . . . .	64
6.2.	Messwerte zur Berechnung der Beladung von Kieselgel für Desorptionsversuche . . . . .	70
7.1.	Ausgewählte Parameter bei der Durchführung von Filtrations- und Waschversuchen . . . . .	79
7.2.	Experimentell ermittelte Filterkuchen- und Filtermittelwiderstände, Kuchenhöhen und Porositäten für Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln. Angegeben sind die Mittelwerte aus den Mehrfachbestimmungen sowie die berechnete Standardabweichung. . . . .	80
7.3.	Porositäten und Hohlraumvolumina für gepresste Filterkuchen aus Kieselgel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln . . . . .	85
7.4.	Mittelwerte für ausgewählte Kenngrößen der Waschversuche aller Materialien. Die genauen Werte zu den Konzentrationen im Filtrat finden sich im Anhang (A.5). . . . .	86
7.5.	Ausgewählte Daten zur Bestimmung der Beladung von Filterkuchen mit verringerter Startkonzentration (Mittelwerte aus Doppelbestimmung) . .	93
8.1.	Kuchenpermeabilität $B_c$ , Partikelpermeabilität $B_p$ und Permeabilitätsverhältnis $F_p$ für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60 . . . . .	104
8.2.	Perfusionszeiten für Kieselgel 60 und Kieselgel 1000 für Einzelpartikel und Filterkuchen . . . . .	105
8.3.	Kennwerte zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten aus dem Dispersionsmodell . . . . .	113
8.4.	Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_e$ von $K^+$ -Ionen für Kieselgel 1000 und Kieselgel 60. . . . .	117
8.5.	Berechnete Zeiten für die Diffusion von Kaliumionen aus einer 100 $\mu m$ langen Einzelpore im wässrigen Medium. . . . .	117

8.6. Berechnung der SHERWOOD-Zahl nach Modellansätzen von CARBERRY, WILSON und KATAOKA. . . . .	123
A.1. Dichte, kinematische und dynamische Viskosität für entionisiertes Wasser und Salzlösung mit 1 Ma% KCl bei 20 °C, 25 °C und 30 °C. Für die Ermittlung von $\nu$ wurde jeweils eine Dreifachbestimmung bei der Messung durchgeführt. . . . .	152
A.2. Messwerte zur Dichtebestimmung der Kieselgele in Suspension nach ARCHIMEDES . . . . .	153
A.3. Porositäten und Hohlraumvolumina für gepresste Filterkuchen aus Kiesel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln . . . . .	154
A.4. Gemessene $K^+$ -Filtratkonzentrationen nach Material und Versuchsnummer für Kieselgele . . . . .	154
A.5. Gemessene $K^+$ -Filtratkonzentrationen nach Material und Versuchsnummer für Quarzpulver und Glaskugeln . . . . .	155
A.6. Sorbierte Beladung je Filterkuchen auf Basis der Ergebnisse aus Tabelle 6.2	155
A.7. Berechnete Mittelwerte und Standardabweichung der Wiederfindungsversuche für verschiedene Kalium-Konzentrationen . . . . .	156
A.8. Abgeschätzte Messunsicherheiten für die Bestimmung der Beladung bei Sorptionsexperimenten . . . . .	158
A.9. Berechnete REYNOLDS-Zahlen für Waschversuche zur Überprüfung des Strömungsverhaltens . . . . .	162
A.10. Diffusionskoeffizienten und berechnete Diffusionszeiten für ausgewählte Stoffe . . . . .	163
A.11. Daten aus Noerpel et al., ergänzt um eigene Berechnungen . . . . .	163

## A. Anhang

### A.1. Zerkleinerung der Kieselgele in der Porzellanmühle

Die Zerkleinerung erfolgte mittels Trockenmahlung des jeweiligen Kieselgels in einer Porzellankugelmühle.

- Volumen Porzellantopf: 6 L
- Masse Mahlkörper: 6,1 kg
- Durchmesser Mahlkörper: 10 mm
- Masse Mahlgut (Kieselgel): 150 g
- Umdrehungen auf Rollbock: 90/min
- Mahldauer: 10 min

### A.2. Charakterisierung der Salzlösung

Die kinematische Viskosität der eingesetzten KCl-Lösung mit einer Konzentration von 10 g/L wurde nach DIN51562 [3, 4] mit einem UBBELOHDE-Viskosimeter bestimmt. Außerdem erfolgten Messungen für entionisiertes Wasser. Für alle Lösungen wurden Temperaturen von 20 °C, 25 °C und 30 °C realisiert. Mit Hilfe der Dichte  $\rho_{\text{Lsg}}$  der Salzlösung kann die bei der Messung bestimmte kinematische Viskosität  $\nu$  in die dynamische Viskosität  $\eta$  umgerechnet werden.

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (\text{A.1})$$

Die Dichten der Salzlösungen lassen sich berechnen, da sich durch das Auflösen eines gut löslichen Salzes das Volumen des Lösemittels nicht ändert. Somit gilt

$$\rho_{\text{Lsg}} = \frac{m_{\text{Lsg}}}{V_{\text{Lsg}}} = \frac{m_{\text{Salz}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.2})$$

Die Feststoffdichte von Kaliumchlorid bei 25 °C beträgt 1,988 g/cm<sup>3</sup> [9], für Wasser sind die Dichten bei den jeweiligen Temperaturen tabelliert [5] und ebenso wie die Berechnungsergebnisse in Tabelle A.1 aufgeführt.

Die Ergebnisse der Viskositätsbestimmung zeigen, dass die Werte für Wasser und eine KCl-Lösung mit 10 g/L nur geringe Unterschiede aufweisen. Größer ist hingegen

Tabelle A.1.: Dichte, kinematische und dynamische Viskosität für entionisiertes Wasser und Salzlösung mit 1 Ma% KCl bei 20 °C, 25 °C und 30 °C. Für die Ermittlung von  $\nu$  wurde jeweils eine Dreifachbestimmung bei der Messung durchgeführt.

		$\rho_L$ in g/cm <sup>3</sup>	$\nu$ in mm <sup>2</sup> /s	$\eta$ in mPa s
20 °C	Wasser	0,99821	1,0045	1,003
	KCl-Lösung 10 g/L	1,0056	0,9971	1,003
25 °C	Wasser	0,99705	0,8957	0,893
	KCl-Lösung 10 g/L	1,007	0,8884	0,895
30 °C	Wasser	0,99565	0,8024	0,799
	KCl-Lösung 10 g/L	1,006	0,8004	0,805

der Einfluss der Temperatur. Da bei der Versuchsvorbereitung die Suspension im Ultraschallbad mehrere Minuten behandelt wird, beträgt die Temperatur der Flüssigkeit für die meisten Versuche 25 °C. Zur Berechnung des Filterkuchenwiderstandes wird daher  $\eta = 0,89$  mPas eingesetzt.

### A.3. Überprüfen der Benetzung

Eine zentrale Frage bei der Probenvorbereitung ist die nach dem Erfolg des Einbringens der Modellverunreinigung in die Partikelporen. Nur, wenn dies gelingt, kann der Wascherfolg im Anschluss richtig beurteilt werden. Da die Kieselgele hygroskopisch sind, lässt sich davon ausgehen, dass sie wässrige Lösungen aufnehmen. Zusätzlich wirkt über das Porennetzwerk ein Kapillareffekt, durch welchen sich die Poren füllen sollten. Zur Bestätigung, dass die Poren der Kieselgele tatsächlich mit der KCl-Lösung gefüllt werden, wurden Versuche auf Basis des ARCHIMEDISCHEN Prinzips in Absetzzyindern durchgeführt. Dazu wurden 30 g KCl-Lösung ( $c = 1$  Ma%) mit 10 g des jeweiligen trockenen Feststoffs vermischt. Die Suspensionen wurden in Absetzzyylinder überführt und anschließend das Volumen und die Suspensionsmasse bestimmt. Das Gesamtvolumen der Suspension  $V_{\text{Susp}}$  kann der Gesamtmasse der Suspension  $m_{\text{Susp}}$  zugeordnet werden. Ist das Volumen  $V_L$  der Salzlösung bekannt, lässt sich das Volumen  $V_S$  berechnen, welches allein vom Feststoff in der Suspension verdrängt wird. Bei hohlen Partikeln, die nicht mit Lösung gefüllt werden, ergibt sich ein hohes Gesamtvolumen der Suspension. Füllen sich die Partikel hingegen mit der Lösung, verdrängen diese weniger Flüssigkeitsvolumen im Zylinder. Aus dem verdrängten Volumen durch den Feststoff und dessen Masse kann dann die Feststoffdichte  $\rho_S$  berechnet werden. Diese liegt bei gefüllten Partikeln im Bereich der Reindichte des Materials (ohne Porenvolumen). Lassen sich die Partikel nicht füllen, kann der Wert der Partikeldichte mit Berücksichtigung des Hohlraums erwartet werden.

$$V_S = V_{\text{ges}} - V_L \quad (\text{A.3})$$

$$\rho_S = \frac{m_S}{V_S} \quad (\text{A.4})$$

Tabelle A.2 zeigt, dass sich unmittelbar nach Anmischen der Suspension im Absetzzyylinder ein Gesamtvolumen von etwa 35 mL einstellt. Nach 24 Stunden wurde der Wert erneut bestimmt, um einen möglichen kinetischen Einfluss beim Füllen der Poren abzuschätzen. Für die Feststoffdichten ergeben sich Werte zwischen 2,1 und 2,25 g/cm<sup>3</sup> bei Kieselgel 60 und 2,2 bis 2,66 g/cm<sup>3</sup> für Kieselgel 1000. Die mittels Heliumpyknometrie bestimmten Reindichten  $\rho_S$  betragen 2,11 g/cm<sup>3</sup> bei Kieselgel 60 und 2,29 g/cm<sup>3</sup> für Kieselgel 1000. Damit lässt sich von einem erfolgreichen Füllen der Poren mit der Salzlösung ausgehen. Blieben die Hohlräume im Kieselgel unbenetzt, wäre mit einem Suspensionsvolumen von etwa 44 mL statt 35 mL zu rechnen.

Tabelle A.2.: Messwerte zur Dichtebestimmung der Kieselgele in Suspension nach ARCHIMEDES

	Kieselgel 60	Kieselgel 1000
$m_L$ in g	30,01	30,03
$V_L$ in mL	30,75	30,75
$m_S$ in g	10,03	10
$m_{\text{Suspension}}$ in g	39,94	39,89
$V_{\text{Suspension}}$ in mL	35,5	35,3
$V_{\text{Suspension}}$ nach 24 h in mL	35,2	34,5
$V_S$ in cm <sup>3</sup>	4,75	4,55
$V_S$ nach 24 h in cm <sup>3</sup>	4,45	3,75
berechnete Reindichten aus Versuchen		
$\rho_S$ in g/cm <sup>3</sup>	2,1	2,2
$\rho_S$ nach 24 h in g/cm <sup>3</sup>	2,25	2,6
gemessene Reindichte (Pyknometrie)		
$\rho_S$ in g/cm <sup>3</sup>	2,11	2,29
berechnete Partikeldichte		
$\rho_P$ in g/cm <sup>3</sup>	0,69	0,69

Die Abweichungen der mittels Pyknometrie bestimmten Reindichten im Vergleich zu den aus den Daten der Absetzversuche berechneten lassen sich mit der Messunsicherheit der Volumenbestimmung im Absetzzyylinder erklären, da diese  $\pm 0,75$  mL beträgt. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass sich das Volumen nach 24 h nur wenig ändert, womit ein Anmischen der Suspension auch unmittelbar vor einer Filtration und Waschung erfolgen kann. Die Kontaktdauer zwischen Feststoff und Salzlösung beträgt aufgrund der Routine für die Suspensionsvorbereitung immer mindestens 30 min (siehe Abschnitt 7.1).

## A.4. Porositäten und Porenvolumina der verpressten Filterkuchen

Ergänzend zu den Werten in Tabelle 7.3 finden sich hier weitere Angaben zu den Filterkuchenporositäten (Tabelle A.3).

Tabelle A.3.: Porositäten und Hohlraumvolumina für gepresste Filterkuchen aus Kiesel 1000, Kieselgel 60, Quarz und Glaskugeln

	Kiesel 1000	Kieselgel 60	Quarz	Glaskugeln
$h_{K,Press}$	24,9±0,4	24,5±0,1	26,4±0,3	26±0,2
$V_K$	48,8±0,7	48±0,1	51,9±0,6	51±0,3
$V_{H,K}$	21,1±0,7	21±0,2	26,4±0,6	17,4±0,2
$V_{Pore}$	19,3±0,1	18,8±0,2	-	-
$V_{H,ges}$	40,4±0,7	39,8±0,1		
$\epsilon_{ges}$	0,83±0,01	0,83±0,01	0,51±0,01	0,34±0,01
$\epsilon_{H,K}$	0,43±0,01	0,44±0,01		

## A.5. Gemessene Filtratkonzentrationen

Da die gemessenen Filtratkonzentrationen für die Versuche der Filterkuchenbildung Schwankungen unterliegen, sollen hier die Einzeldaten wiedergegeben werden. Dies vermittelt einen Eindruck der Ergebnisstreuung.

Tabelle A.4.: Gemessene  $K^+$ -Filtratkonzentrationen nach Material und Versuchsnummer für Kieselgele

Kieselgel 100	$c_F$ in mg/L	Kieselgel 60	$c_F$ in mg/L	$c_F$ in mg/L
KW21	5067,48	KE18	5108,8	5003,8
KW22	5161,00	KE19	5177,1	5039,0
KW23	5158,94	KE25	5151,7	5966,1
KW24	5051,23	KE26	4988,1	5070,0
KW25	5030,0	KE28	5439,8	
KW26	5012,00			
KW27	4908,39			
KW28	5269,63			
KW29	5287,80			
KW30	5130,16			
KW31	4848,00			
KW33	5522,00			

Tabelle A.5.: Gemessene  $K^+$ -Filtratkonzentrationen nach Material und Versuchsnummer für Quarzpulver und Glaskugeln

Quarz	$c_F$ in mg/L	Glaskugeln	$c_F$ in mg/L
Q9	5317,1	Ba4	5003,8
Q11	5061,7	Ba5	5039,0
Q12	4994,1	Ba6	5966,1
Q14	4861,7	Ba7	5070,0

## A.6. Sorbierte Beladung auf den Filterkuchen

Tabelle A.6.: Sorbierte Beladung je Filterkuchen auf Basis der Ergebnisse aus Tabelle 6.2

	$X_{Ggw}$ in mg/g	$m_S$ in g	$m_{ML}$ in g	$m_{K+ads}$ in mg	$m_{K+,ML}$ in mg	$m_{K+ads}$ in % Kuchen
Kieselgel 1000	0,2	20	42	4	210	1,9
Kieselgel 60	0,7	20	42	14	210	6,7

## A.7. Fehlerrechnung Waschversuche

Für die Bilanzierung der Waschversuche werden mittels ICP-OES die Kaliumkonzentrationen  $c_F$  im Filtrat bestimmt sowie die Konzentrationen  $c_i$  der einzelnen Waschverhältnisse. Die Ermittlung des Fehlers der ICP-OES erfolgte über eine Wiederfindung. Dabei wurden Lösungen mit Kaliumkonzentrationen von 5, 10, 20, 30 und 40 mg/L hergestellt und auf zehn Proben aufgeteilt. Diese Proben wurden nacheinander zehnmals gemessen, wobei eine Dreifachbestimmung erfolgte. Abbildung A.1 zeigt die Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen sowie die berechnete Standardabweichung als Fehlerbalken.

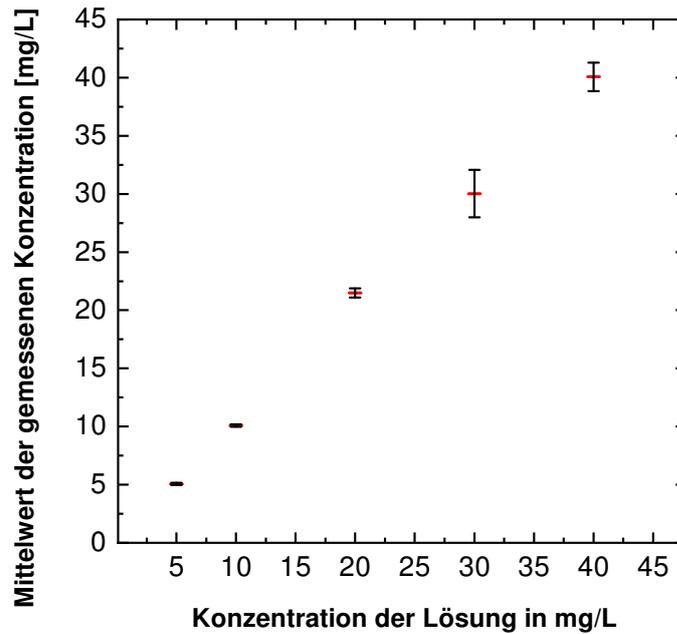


Abbildung A.1.: Mittelwerte der über Wiederfindung gemessenen Konzentrationen mit der zugehörigen Standardabweichung

Besonders auffällig bei den Ergebnissen für die Wiederfindung ist die hohe Standardabweichung bei den Lösungen mit einer Konzentration von 30 mg/L. Diese beträgt  $\pm 2$  mg/L und nimmt damit den höchsten Wert an (siehe Tabelle A.7). In diesen Konzentrationsbereich fallen etwa fünf bis acht Messungen je Waschversuch. Die weiteren Konzentrationen sind weniger fehlerbehaftet und werden im Diffusionsbereich detektiert.

Tabelle A.7.: Berechnete Mittelwerte und Standardabweichung der Wiederfindungsversuche für verschiedene Kalium-Konzentrationen

Mittelwert der Konzentration in mg/L	5,06	10,08	21,48	30,03	40,07
Standardabweichung in mg/L	$\pm 0,09$	$\pm 0,10$	$\pm 0,39$	$\pm 2,05$	$\pm 1,22$

Die größte Abweichung von  $\pm 2$  mg/L bei einer Kaliumkonzentration von 30 mg/L wurde zwar lediglich in einer Versuchsreihe für die Wiederfindung ermittelt – bei anderen Messreihen lag sie auch hier nur bei  $\pm 0,5$  mg/L. Dennoch wird bei der Abschätzung des Fehlers für die Waschkurve mit dem höchsten Wert von 2 mg/L gerechnet, da dieser offensichtlich auftreten kann.

### Fehler der Filtratkonzentration

Dieser setzt sich zusammen aus dem Fehler bei der Messung mittels ICP-OES und dem Fehler  $\Delta f$ , der durch die Verdünnung der Probe für die Messung entsteht. Für diesen ergibt sich ein sehr kleiner Fehler, da die Verdünnung über Wiegen auf der Analysenwaage bestimmt wird ( $\Delta m = \pm 0,0003$  g).

$$c_F = c_{\text{Mess}} f \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta c_F = \left| \frac{\partial c_F}{\partial c_{\text{Mess}}} \right| \Delta c_{\text{Mess}} + \left| \frac{\partial c_F}{\partial f} \right| \Delta f \quad (\text{A.6})$$

$$\Delta c_F = f \Delta c_{\text{Mess}} + c_{\text{Mess}} \Delta f \quad (\text{A.7})$$

Der Fehler für die Konzentration beträgt maximal 6 %, das betrifft die hochkonzentrierten Proben. Bei Konzentrationen um 10 mg/L reduziert sich der Fehler auf etwa 1 %. Für die Berechnung der Fehler der Konzentrationsverhältnisse  $c/c_0$  werden die relativen Fehler der beiden Konzentrationen addiert. Dieser beträgt dann für  $c_0$  immer konstante 5-6 % und für  $c_i$  richtet sich dieser nach der jeweils gemessenen Konzentration. Das ergibt einen maximalen Fehler von 10-12 % bei der Berechnung der Konzentrationsverhältnisse.

### Fehler der Masse ausgetragenen Kaliums während der Wäsche

$$m_{\text{K}^+} = c_i m_{\text{Probe}} \quad (\text{A.8})$$

Der Fehler der gewogenen Probe wird vernachlässigt, da er gegenüber dem Fehler der Konzentration sehr klein ist (Analysenwaage mit  $\Delta m = \pm 0,0003$  g). Also:

$$\Delta m_{\text{K}^+} = \Delta c_i m_{\text{Probe}} \quad (\text{A.9})$$

### Fehler der Anfangsmasse $m_{\text{K}^+,0}$ im Kuchen

$$m_{\text{K}^+,0} = c_F m_{\text{ML}} \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta m_{\text{K}^+,0} = \left| \frac{\partial m_{\text{K}^+,0}}{\partial c_F} \right| \Delta c_F + \left| \frac{\partial m_{\text{K}^+,0}}{\partial m_{\text{ML}}} \right| \Delta m_{\text{ML}} \quad (\text{A.11})$$

$$\Delta m_{\text{K}^+,0} = \Delta c_F m_{\text{ML}} + c_F \Delta m_{\text{ML}} \quad (\text{A.12})$$

### Fehler der Beladung

Die Masse des Kuchens kann über Wiegen des getrockneten Kuchens bestimmt werden. Der Fehler wird mit 0,2 g angenommen, da kleine Mengen Feststoff nicht komplett ausgetragen werden bzw. im Vorlagebehälter zurückbleiben. Die Differenz zur Ausgangsmasse des eingewogenen Feststoffes zur Herstellung der Suspension ist nicht größer als 0,3 ... 0,4 g. Der größere Einfluss ist wiederum die ermittelte Masse Kalium, d. h. es wird vereinfacht der Fehler der Massebestimmung für den Beladungsfehler angenommen.

## A.8. Fehlerrechnung für Sorptionsversuche

Da sich die Beladung der Feststoffe nach Gleichung (6.2) aus

$$X_{G_{gw}} = \frac{(c_0 - c_{G_{gw}}) \cdot m_L}{m_S \cdot \rho_L} \quad (\text{A.13})$$

ergibt, sind die Feststoffmasse  $m_S$ , die Flüssigkeitsmasse  $m_L$  und die gemessenen Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{G_{gw}}$  fehlerbehaftet. Die Messunsicherheiten wurden für die Massen aus dem Fehler der Analysenwaage abgeschätzt. Beim Wiegen kann beobachtet werden, dass die letzte Stelle der digitalen Anzeige um  $\pm 0,0003$  g schwankt. Die Unsicherheit bei Messungen mittels ICP-OES hängt ab von der gemessenen Konzentration und beträgt im Messbereich bis 50 mg/L bis zu 2 mg/L. Dies wurde im Rahmen einer Winderfindungsmessung ermittelt (siehe Abschnitt A.7). Tabelle zeigt die geschätzten Unsicherheiten der jeweiligen Messgrößen sowie den sich daraus ergebenden relativen Messfehler.

Tabelle A.8.: Abgeschätzte Messunsicherheiten für die Bestimmung der Beladung bei Sorptionsexperimenten

	Zahlenwert bei Experimenten	absoluter Fehler	relativer Fehler in %
$c_0$ und $c_{G_{gw}}$ in mg/L	5,0 ... 50	$\pm 0,1 \dots 2$ mg/L	4,0
$m_L$ in g	12,0000	$\pm 0,003$ g	0,0025
$m_S$ in g	0,50000	$\pm 0,003$ g	0,06

Der größte Fehler bei den Adsorptions- und Desorptionsversuchen liegt in der Messung der  $K^+$ -Konzentration mittels ICP-OES. Wie in Tabelle A.8 ersichtlich wird, beträgt der relative Fehler bei der Konzentrationsbestimmung etwa 4 % des ermittelten Wertes und ist damit mindestens um das 60-fache größer als der relative Fehler der ermittelten Massen, welche Unsicherheiten von 0,06 % bzw. 0,0025 % betragen.

Für eine Fehlerabschätzung bei der Berechnung der Beladung wird vereinfacht angenommen, dass der absolute Fehler bei beiden Konzentrationsmessungen  $\pm 0,5$  mg/L beträgt. Damit liegt die Fehlerabschätzung im Bereich der Konzentrationen, die am häufigsten bei den Messungen ermittelt wurden. Außerdem kann Gleichung A.13 vereinfacht werden. Da aus den gemessenen Konzentrationen  $c_0$  und  $c_{G_{gw}}$  die Differenz  $c_{Diff}$  berechnet wird, wird diese in der Gleichung verwendet. Damit addiert sich der Fehler für  $\Delta c_{Diff}$  zu 1,0 mg/L. Die Dichte der Flüssigkeit stellt keine Messgröße dar und wird mit 1000 g/L angenommen.

$$X_{G_{gw}} = \frac{c_{Diff} m_L}{m_S \rho_L} \quad (\text{A.14})$$

Mittels linearer Fehlerfortpflanzung wird  $\Delta X_{G_{gw}}$  über Gleichung A.15 ausgedrückt.

$$\Delta X_{Ggw} = \left| \frac{\partial X_{Ggw}}{\partial c_{Diff}} \Delta c_{Diff} \right| + \left| \frac{\partial X_{Ggw}}{\partial m_L} \Delta m_L \right| + \left| \frac{\partial X_{Ggw}}{\partial m_S} \Delta m_S \right| \quad (A.15)$$

$$\Delta X_{Ggw} = \left| \frac{m_L}{m_S \rho_L} \Delta c_{Diff} \right| + \left| \frac{c_{Diff}}{m_S \rho_L} \Delta m_L \right| + \left| \frac{c_{Diff} m_L}{-m_S^2 \rho_L} \Delta m_S \right| \quad (A.16)$$

Der mittels Gleichung A.16 geschätzte Fehler ergibt für eine angenommene Konzentrationsdifferenz von  $c_{Diff} = 10 \text{ mg/L}$  einen Fehler der Gleichgewichtskonzentration von  $\pm 0,029 \text{ mg/g}$ . Der relative Fehler  $\Delta X_{Ggw,rel}$  ergibt sich nach

$$\Delta X_{Ggw,rel} = \frac{\Delta X_{Ggw}}{X_{Ggw}} 100 \% \quad (A.17)$$

zu etwa 6 %, wenn eine berechnete Beladung  $X_{Ggw} = 0,48 \text{ mg/g}$  angenommen wird. Mit dem ermittelten Fehler können die erhaltenen Ergebnisse der Sorptions- und Desorptionsexperimente abgeschätzt werden.

## A.9. Einzelkurven Waschergebnisse

Ergänzend zu den Waschkurven mit den berechneten Mittelwerten für alle Versuche in Abschnitt 7.4 finden sich im Folgenden für alle Feststoffe die Einzelergebnisse.

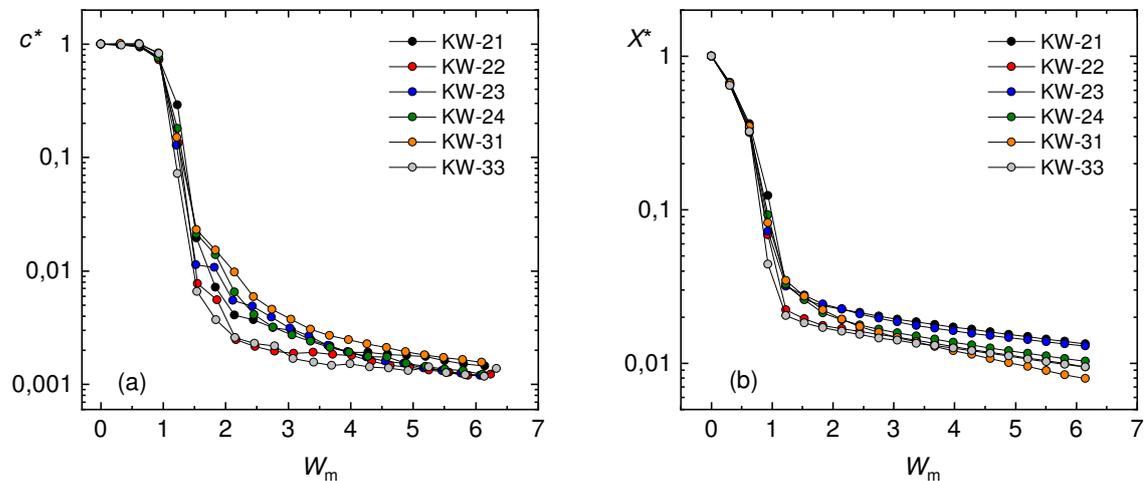


Abbildung A.2.: Einzelergebnisse für Waschversuche von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 6 bar

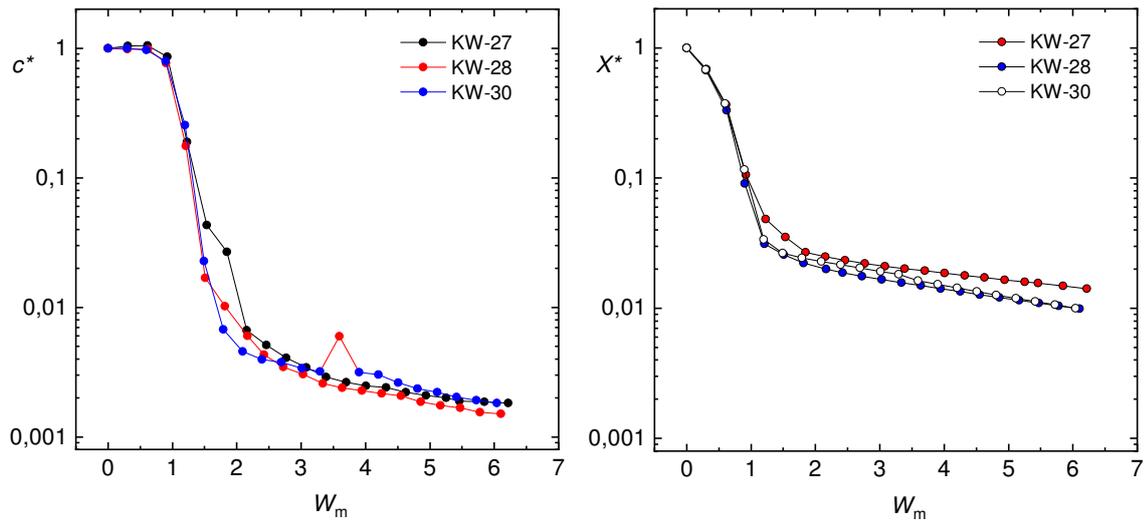


Abbildung A.3.: Einzelergebnisse für Waschversuche von Kieselgel 1000 bei einem Waschdruck von 0,5 bar

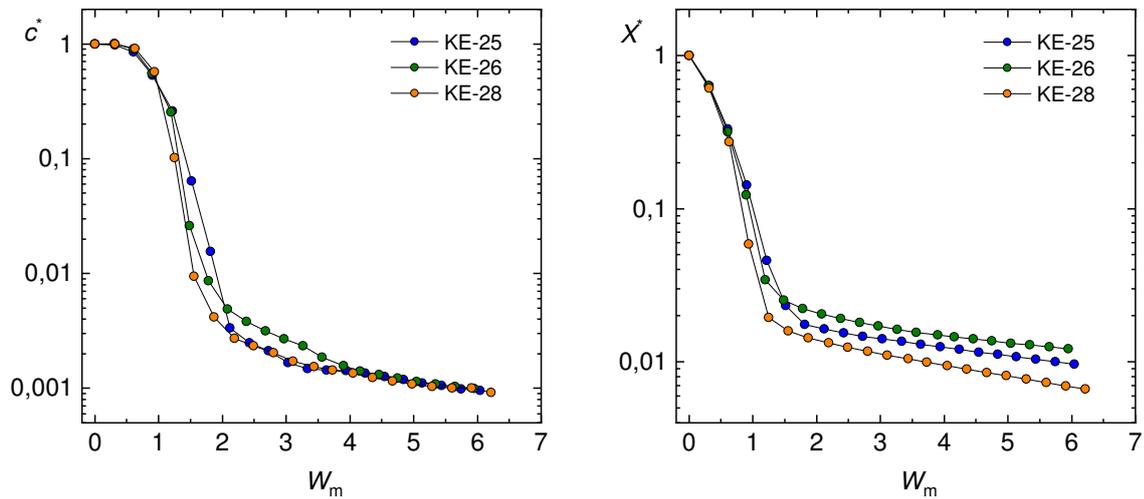


Abbildung A.4.: Einzelergebnisse für Waschversuche von Kieselgel 60 bei einem Waschdruck von 6 bar

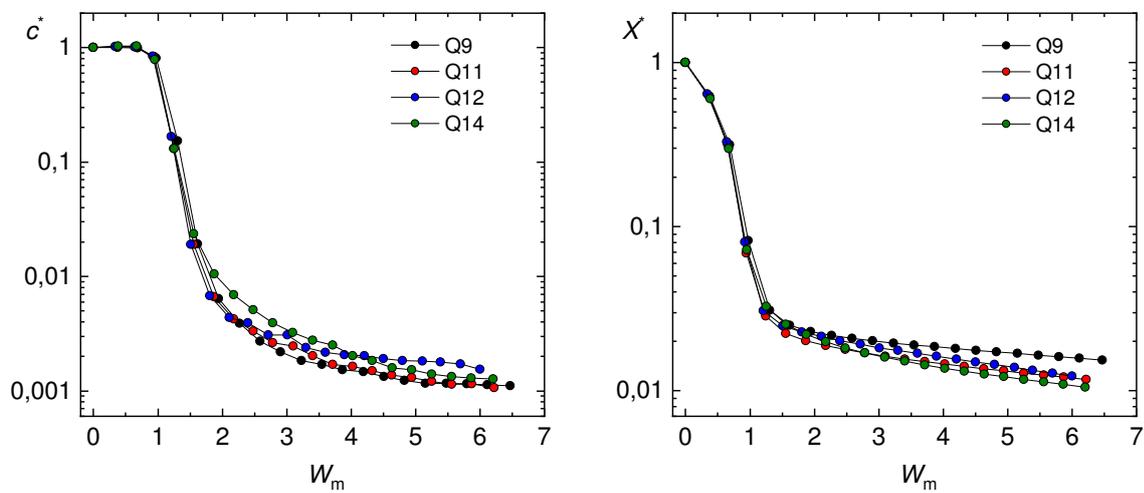


Abbildung A.5.: Einzelergebnisse für Waschversuche von Quarzpulver bei einem Waschdruck von 4 bar

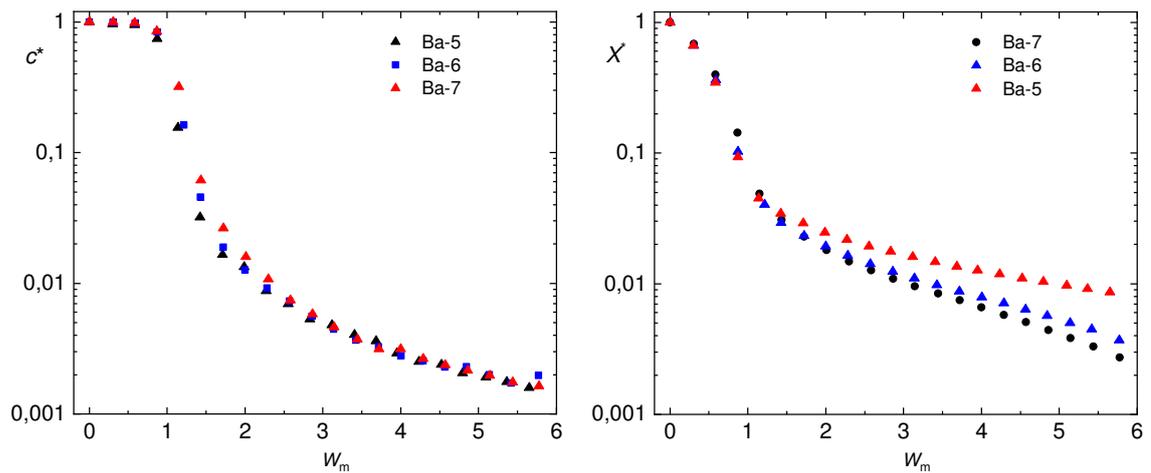


Abbildung A.6.: Einzelergebnisse für Waschversuche von Glaskugeln

## A.10. Waschergebnisse für Chlorophyllin – Absolutkonzentrationen

Die gemessenen Konzentrationen für die Waschversuche mit Chlorophyllin aus Kapitel 7.7 sind in Abbildung A.7 aufgetragen.

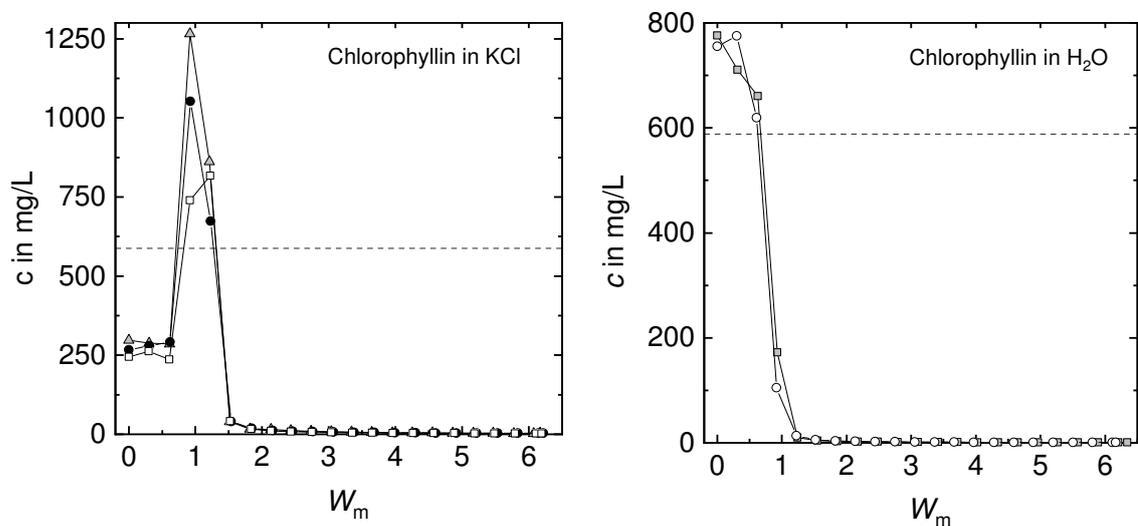


Abbildung A.7.: Absolut gemessene Chlorophyllinkonzentrationen für die Waschversuche mit KCl-haltiger Lösung (links) und von Chlorophyllin in Wasser (rechts)

## A.11. Laminare Durchströmung der Filterkuchen beim Waschen

Für die Anwendung der Gleichungen nach DARCY und CARMAN-KOZENY muss überprüft werden, ob die Filterkuchen laminar durchströmt werden. Dazu wird die REYNOLDS-Zahl

berechnet

$$Re = \frac{\rho u_\varepsilon d_{\text{hyd}}}{\eta} \quad (\text{A.18})$$

Die Porengeschwindigkeit  $u_\varepsilon$  ergibt sich aus dem Volumenstrom  $\dot{V}$  bei der Wäsche, der Filterfläche  $A$  und der Haufwerksporosität  $\varepsilon$  des Filterkuchens

$$u_\varepsilon = \frac{\dot{V}}{A\varepsilon} \quad (\text{A.19})$$

Die charakteristische Länge ist in diesem Fall der hydraulische Porendurchmesser  $d_{\text{hyd}}$  der Schüttung

$$d_{\text{hyd}} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} x_{\text{ST}}. \quad (\text{A.20})$$

Für die Filterkuchen der verschiedenen Materialien betragen die SAUTER-Durchmesser zwischen 5 und 16  $\mu\text{m}$ . Die Berechnungen erfolgen für jedes Material für den jeweils höchsten gemessenen Volumenstrom  $\dot{V}_{\text{max}}$  (siehe Tabelle A.9) und ergeben REYNOLDS-Zahlen deutlich kleiner als 1. Damit ist von einer laminaren Durchströmung der Filterkuchen auszugehen [100].

Tabelle A.9.: Berechnete REYNOLDS-Zahlen für Waschversuche zur Überprüfung des Strömungsverhaltens

	$x_{\text{ST}}$ in $\mu\text{m}$	$\varepsilon$	$\dot{V}_{\text{max}}$ in $\text{cm}^3/\text{s}$	$u_\varepsilon$ in $\text{mm}/\text{s}$	$d_{\text{hyd}}$ in $\mu\text{m}$	$Re$
Kieselgel 1000	15	0,43	0,3	0,35	7,5	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Kieselgel 60	16	0,44	0,3	0,34	8,4	$2,9 \cdot 10^{-3}$
Quarz	11	0,51	0,67	0,67	7,6	$5,1 \cdot 10^{-3}$
Glaskugeln	5,8	0,34	0,3	0,45	2	$8,9 \cdot 10^{-3}$

## A.12. Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten und berechneten Zeiten für verschiedene Stoffe aus Kapitel 8.3.3 sind nachfolgend in Tabelle A.10 dargestellt.

Tabelle A.10.: Diffusionskoeffizienten und berechnete Diffusionszeiten für ausgewählte Stoffe

	$D_0$ in $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ (25 °C)	$t_{\text{schätz}}$ in s	Stoffgruppe
H <sup>+</sup>	9,3110	2	anorganische Ionen [110]
OH <sup>-</sup>	5,2730	4	
Cl <sup>-</sup>	2,0320	9	
K <sup>+</sup>	1,9570	10	
Piperidin	0,9910	19	Aromaten [110]
Benzoat	0,8630	22	
Histidin	0,6000	31	
Ovalbumin	0,0780	239	Proteine [32]
Hämoglobin	0,0690	271	

### A.13. Vergleich mit den Daten aus NOERPEL et al.

NOERPEL et al. [76] haben Daten zum Waschen mesoporöser Kieselgele veröffentlicht. Da Natriumsulfat verwendet wurde, wird der Einfachheit halber der Diffusionskoeffizient für Kaliumionen angenommen. Na<sup>+</sup> hat einen Ionenradius von 0,12 nm ([68]), ähnlich dem von Kalium mit 0,15 nm. Das Kuchenvolumen beträgt 30,6 cm<sup>3</sup> und die Gesamtporosität  $\varepsilon_K = 0,80$ . Damit enthalten die Kuchen ca. 24,5 cm<sup>3</sup> Mutterlauge, ausgehend von einer Flüssigkeitsdichte von 1 g/cm<sup>3</sup> sind dies 24,5 g. Über die Beziehung

$$t_{\text{wasch}} = \frac{m_{\text{ML}}}{\dot{m}} \quad (\text{A.21})$$

können die Waschzeiten für  $W = 1$  berechnet werden. Die Versuche werden bis zu Waschverhältnissen von  $W = 15$  gefahren, was in einer Gesamtwaschzeit  $t_{\text{ges}}$  resultiert. Demgegenüber stehen die Diffusionszeiten  $t_{\text{Diff}}$  aus einer Innenpore von 100 µm Länge für das jeweilige Material.

Tabelle A.11.: Daten aus Noerpel et al., ergänzt um eigene Berechnungen

	$\dot{m}$ in g/s	$m_{\text{ML}}$ in cm <sup>3</sup>	$t_{\text{wasch}}$ in s ( $W = 1$ )	$t_{\text{ges}}$ in s	$t_{\text{Diff}}$ in s
SG40	1,1	24,5	22,3	335	38
	6,3	24,5	3,9	59	38
SG100	1,1	24,5	22,3	335	27
	6,3	24,5	3,9	59	27