

Modellidentifikation zur Beschreibung elektrodialytischer Prozesse zur Säurerückgewinnung (Kennziffer 2879)

Dipl.-Ing. M. Johannink, Prof. Dr.-Ing. W. Marquardt
Aachener Verfahrenstechnik - Prozesstechnik, RWTH Aachen

Zusammenfassung

Am Lehrstuhl für Prozesstechnik der Aachener Verfahrenstechnik werden mechanistische Modelle zur Beschreibung von Transportprozessen in Elektromembranverfahren identifiziert. Im Rahmen des Max-Buchner-Forschungsstipendiums wird ein strukturiertes Prozessmodell einer Elektrodialyseanlage zur Isolierung und Konzentration organischer Säuren aus komplexen Elektrolytlösungen erstellt. Das Modell beruht auf einer detaillierten dynamischen Beschreibung der lokalen Transportprozesse in den Elektrolytlösungen und Ionenaustauschermembranen. Im Hinblick auf eine konsistente Modellformulierung und eine verlässliche numerische Behandlung mit in der chemischen Industrie etablierten Modellierungsumgebungen, liegt ein wesentlicher Schwerpunkt der Forschungsarbeiten auf der strukturellen Analyse der resultierenden Systeme partieller differential-algebraischer Gleichungen. In zwei Fallstudien wird im Rahmen von Simulationsstudien das Potential des theoretischen Rahmenwerks und des entwickelten Modells demonstriert.

Einleitung – Elektromembranverfahren und der Elektrodialyseprozess

Elektromembranverfahren werden in vielen Bereichen der chemischen Industrie eingesetzt. Ausgenutzt werden bei dieser Art von Verfahren die ionenselektiven Eigenschaften von Ionenaustauschermembranen, was eine Trennung positiv und negativ geladener Ionen in einem elektrischen Feld ermöglicht. Ein wichtiger Prozess in der Familie der Elektromembranverfahren ist die Elektrodialyse (ED). Als Trennprozess wird sie unter anderem zur Entsalzung organischer Wertstoffe, zur Herstellung von Speisesalz sowie zur Rückgewinnung von Säuren und gelösten Metallionen aus wässrigen Lösungen verwendet. Besonders im Bereich der Isolierung und Konzentration organischer Säuren im Anschluss an einen fermentativen Herstellungsprozess wird dem Prozess ein großes wirtschaftliches Potential vorhergesagt [1].

Gegenwärtig erfolgt die verfahrenstechnische Auslegung eines ED-Prozesses größtenteils mit Hilfe von Heuristiken unter Nutzung von groben (halb-)empirischen Auslegungsmodellen. In diesen werden Transport- und Grenzflächeneffekte im Membranmodul, wie z.B. Konzentrationspotentiale oder Grenzschichteffekte, oft stark vereinfacht oder gar nicht betrachtet [2]. Als Entscheidungskriterium im Auslegungsprozess werden oft Leistungskennzahlen, wie z.B. die Faraday-Effizienz oder der spezifische Energieeinsatz, herangezogen, die experimentell ermittelt werden [3]. Im Allgemeinen kann bei einem solchen Vorgehen jedoch nicht davon ausgegangen werden, dass ein optimales Ergebnis erhalten wird, wie es bei einer modellgestützten Betrachtung oder gar bei einer numerischen Optimierung der Designparameter mittels rigoroser Modelle der Fall wäre [4].

Mit der Identifikation von prädiktiven Modellen wird am Lehrstuhl für Prozesstechnik ein wesentlicher Beitrag zu einer modellgestützten Analyse und Optimierung von Elektromembranverfahren geleistet. Im Rahmen dieses Projektes wird das entwickelte theoretische Rahmenwerk zur Beschreibung von Stofftransportprozessen ionischer Spezies in Elektrolytsystemen erweitert. Darauf aufbauend wird ein Prozessmodell des Elektrodialyseprozesses zur Konzentration von Elektrolytlösungen entwickelt.

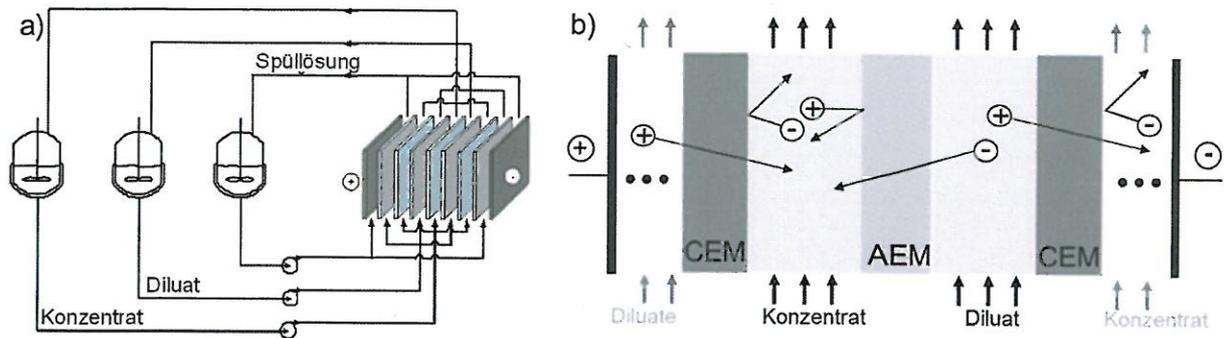


Abbildung 1: a) Prozessschema einer Elektrodialyseanlage im Batchbetrieb. b) Aufbau eines Membranmoduls einer Elektrodialyseanlage bestehend aus Kationen- (CEM) und Anionenaustauschermembranen (AEM), sowie Diluat und Konzentrat führenden Flusskanälen [4].

Strukturiertes Prozessmodell einer Elektrodialyseanlage

Der Aufbau einer im Batchbetrieb betriebenen Elektrodialyseanlage ist in Abbildung 1a dargestellt. In zwei geschlossenen Kreisläufen werden Konzentrat und Diluat aus einem Vorlagebehälter durch das Elektrodialysem modul gepumpt, bis die gewünschte Produktspezifikation erreicht ist. In einem dritten Kreislauf werden gasförmige Reaktionsprodukte der Arbeitselektroden über eine Spüllösung aus dem Modul ausge tragen. Der schematische Aufbau eines Plattenmoduls ist in Abbildung 1b skizziert. Das Modul wird begrenzt durch ein paar Arbeitselektroden in Form einer positiv geladenen Anode und einer negativ geladenen Kathode. Zwischen diesen werden alternierend Ionenaustauschermembranen, in Form von Kationaustauschermembranen (CEM) und Anion austauschermembranen (AEM), und mit Spacern gefüllte Flusskanäle angeordnet. Eine sich wiederholende Einheit aus CEM, Konzentrat-Flusskanal, AEM und Diluat-Flusskanal wird als Zellpaar oder elektrodialytische Zelle bezeichnet.

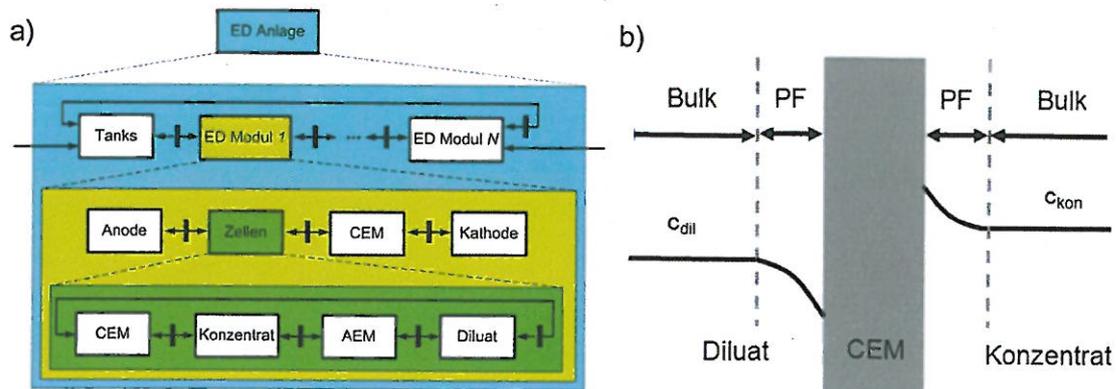


Abbildung 2: a) Hierarchische Modellstruktur des Prozessmodells [5]. b) Beschreibung von Polarisations effekten mit Hilfe des Filmmodells: Annahme einer ideal quervermischten Bulk-Phase (*Bulk*) und angrenzenden Polarisationsfilmen (*PF*).

In Abbildung 2a ist die im Rahmen der Forschungsarbeiten [5] erarbeitete hierarchische Modellstruktur abgebildet, die sich an der modularen Struktur von Elektrodialyseprozessen orientiert. Auf der obersten hierarchischen Ebene werden Teilmodelle für Vorlagebehälter mit einem oder mehreren Teilmodellen für ein Elektrodialysem modul verknüpft. Das Modell eines Elektrodialysem moduls beinhaltet wiederum Teilmodelle für die Arbeitselektroden, eine Kationenaustauschermembran und eine finite Zahl von elektrodialytischen Zellen. Auf der untersten hierarchischen Ebene werden ein Teilmodell einer CEM,

eines Konzentrat-Flusskanals, einer AEM und eines Diluat-Flusskanals zu einem Modell einer elektrodialytischen Zelle verknüpft.

Modellierung des Stofftransports in einer homogenen Elektrolytphase

Industriell eingesetzte Ionenaustauschermembranen können aufgrund ihrer makroskopisch homogenen Struktur als quasi-homogene Phase betrachtet werden. Der Einfluss der nano-strukturierten Membranmorphologie wird dabei durch das Einführen effektiver thermodynamischer und kinetischer Parameter erfasst. Dementsprechend ergibt sich ein Modellierungsproblem eines diffusions-dominierten Stofftransports in einer homogenen thermodynamischen Phase. Zur Beschreibung der komplexen Transportphänomene in den mit Spacern gefüllten Flusskanälen wird auf das weitläufig verwendete Filmmmodell zurückgegriffen [6]. Dies beinhaltet die Modellvorstellung einer ideal quervermischten Bulk-Phase und daran angrenzenden Polarisationsfilmen. Die Bulk-Phasen können mit einem eindimensionalen konvektionsdominierten Transportmodell beschrieben werden. Für die modellmäßige Beschreibung der Polarisationsfilme ergibt sich ebenfalls das Modellierungsproblem eines diffusions-dominierten Stofftransports in einer homogenen thermodynamischen Phase.

Die Basis für die Beschreibung der Transportprozesse geladener Spezies in einer homogenen thermodynamischen Phase bilden allgemeingültige Bilanz- und konstitutive Gleichungen. Für ein System mit n geladenen oder ungeladenen Spezies ergibt sich das Modell:

$$\frac{\partial c_k(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_k(\mathbf{x}, t), \quad k=1, \dots, n, \quad (1)$$

$$\mathbf{J}_k(\mathbf{x}, t) = -D_k(\mathbf{x}, t) \nabla c_k(\mathbf{x}, t) + z_k c_k(\mathbf{x}, t) F \frac{D_k(\mathbf{x}, t)}{RT} \mathbf{E}(\mathbf{x}, t), \quad k=1, \dots, n-1, \quad (2)$$

$$0 = \rho^{fix} + \sum_{k=1}^{n-1} z_k c_k(\mathbf{x}, t), \quad (3)$$

$$0 = \sum_{k=1}^n M_k \mathbf{J}_k(\mathbf{x}, t), \quad (4)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = -\nabla \phi(\mathbf{x}, t). \quad (5)$$

Hierbei sind (1) n molare Speziesbilanzen und (2) $n-1$ Nernst-Planck-Gleichungen zur Beschreibung der diffusiven Stoffströme $\mathbf{J}_k(\mathbf{x}, t)$. Die algebraischen Zwangsbedingungen (3) und (4) fordern lokale Elektroneutralität bzw. die lineare Abhängigkeit der diffusiven Stoffströme. Die Beziehung (5) definiert das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ als negativen Gradienten des elektrischen Potentials $\phi(\mathbf{x}, t)$. In den Gleichungen entspricht $D_k(\mathbf{x}, t)$ dem konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, z_k der Ladungszahl und $c_k(\mathbf{x}, t)$ der volumetrischen Konzentration einer Spezies k . Die Größe R ist die molare Gaskonstante, T die Temperatur und F die Faraday-Konstante. Für das Modell in Form partieller differential-algebraischer Gleichungen ist ein konsistenter Satz von Anfangs- und Randbedingungen zu spezifizieren.

Strukturelle Analyse zur Identifikation konsistenter Anfangs- und Randbedingungen

Im Rahmen einer strukturellen Analyse des hier betrachteten Modells (1)-(5) konnte von Johannink et al. [7] gezeigt werden, dass der Frage der Konsistenz von Anfangs- und Randbedingungen eine besondere Bedeutung zukommt. Als Grundlage dieser Betrachtung wird dabei die von Martinson und Barton [8] vorgeschlagene Analyse der generalisierten Differentiationsindices und der Charakteristiken des PDAE-Systems verwendet. In einem ersten Schritt werden dabei die Differentiationsindices in der Zeit und den örtlichen Koordinaten bestimmt. In Analogie zu der konsistenten Initialisierung von differential-algebraischen Systemen werden im Rahmen der Indexanalyse des PDAE-Systems zusätzliche Zwangsbedingungen identifiziert, welche die Spezifikation von konsistenten Anfangs- und Randbedingungen beschränken [8, 9]. Das primäre Ergebnis der Analyse ist damit die Anzahl der unabhängig

voneinander zu spezifizierenden Rand- und Anfangsbedingungen. Darüber hinaus ergeben sich Informationen bezüglich möglicher pulsförmiger Lösungsanteile in der Lösung des PDAE-Systems, welche entscheidend für die Auswahl geeigneter numerischer Methoden sind. Demnach können Lösungen pulsförmige Anteile aufweisen, wenn das System einen Index größer eins bezüglich der Zeit und der örtlichen Koordinaten besitzt. In der chemischen Industrie etablierte Modellierungsumgebungen setzen daher Systeme mit Differentiationsindices kleiner oder gleich eins voraus [9, 10].

Für das Modell (1) – (5) kann gezeigt werden, dass die algebraischen Gleichungen (3) und (4) einen differentiellen Index von zwei sowohl in der Zeit, als auch in den örtlichen Koordinaten hervorrufen [7]. Durch eine Reduktion der Indizes durch Differentiation von (3) und (4) ergibt sich nach analytischem Umformen

$$0 = \nabla \cdot \left(\sum_{k=2}^n \mathbf{J}_k(\mathbf{x}, t) \left(z_k - \frac{z_1 M_j}{M_1} \right) \right) \quad (6)$$

als zusätzliche Zwangsbedingung für die Spezifikation konsistenter Anfangsbedingungen. Darüber hinaus muss im Rahmen einer Spezifikation konsistenter Randbedingungen die Zwangsbedingung

$$\mathbf{J}_1(\mathbf{x}, t) = z_1 c_1(\mathbf{x}, t) F \frac{D_1}{RT} E(x_1, t) - D_1 \sum_{k=2}^n \left(z_k c_k(\mathbf{x}, t) \frac{F}{RT} E(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{D_k} \mathbf{J}_k(\mathbf{x}, t) \right) \quad (7)$$

berücksichtigt werden. Dementsprechend sind für das System (1)-(5) nur $n - 1$ Anfangs- und $3(2n - 1)$ Randbedingungen frei wählbar.

Entscheidend für die Konsistenz von Randbedingungen sind, neben der Berücksichtigung der Konsistenzbedingungen (6) und (7), die Charakteristiken des PDAE-Systems. In einer Analyse der Charakteristiken des PDAE-Systems durch die Bestimmung der generalisierten Eigenwerte der Systemmatrizen kann gezeigt werden [11], dass rein parabolisches Verhalten zugrunde liegt. Dementsprechend kann bei der Spezifikation der Randbedingungen und der Entwicklung numerischer Verfahren auf allgemeingültige Theorien für parabolische partielle Differentialgleichungen zurückgegriffen werden.

Implementierung des Prozessmodells

Der Ausgangspunkt für die Modelle von Ionenaustauschermembranen und Polarisationsfilmen ist das oben vorgestellte allgemeine Modell zur Beschreibung des Stofftransports in einer homogenen thermodynamischen Phase. Um die Komplexität des resultierenden Prozessmodells und den numerischen Aufwand zu reduzieren, wurde die allgemeine Formulierung auf eine 1,5-dimensionale quasistationäre Beschreibung reduziert. Die Implementierung des Prozessmodells erfolgt in der Modellierungsumgebung gPROMS[®]. Die Diskretisierung der örtlichen Koordinaten erfolgt mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode mit gleichförmig verteilten Stützstellen. Die Integration des resultierenden Systems differential-algebraischer Gleichungen erfolgt mit impliziten Runge-Kutta-Methoden.

Fallstudie 1: Entsalzung einer wässrigen NaCl-Lösung [5]

Für die Identifikation unbekannter Parameterwerte und die Evaluierung der entwickelten Modellstruktur und der Formulierung des ionischen Stofftransports, wird in einem ersten Schritt die Aufkonzentration einer NaCl-Lösung betrachtet. Hierbei wird eine von Fidaleo und Moresi [12] experimentell untersuchte Fallstudie zugrunde gelegt. Experimentelle Daten eines ersten Entsalzungsexperiments werden zur Identifikation unbekannter Parameterwerte für die Polarisationsfilmdicke, die effektive Membranoberfläche, die Elektrodenüberpotentiale und die Diffusionskoeffizienten innerhalb der Membranen verwendet. Zur Lösung dieses Parameterschätzproblems wird

ein Maximum-Likelihood-Ansatz mit in gPROMS[®] vorhandenen Methoden verwendet. Ein Vergleich der Prädiktion des gefitteten Modells mit den zugrundeliegenden experimentellen Daten für die Verläufe der Konzentrationen im Konzentrat- und Diluattank sowie der über das Membranmodul abfallenden Potentialdifferenz ist in Abbildung 3a abgebildet. Dementsprechend ist die gewählte Modellstruktur sehr gut in der Lage, die experimentellen Daten zu beschreiben. Leichte Abweichungen ergeben sich für die prädizierte Potentialdifferenz gegen Ende des Batchexperiments, wenn die Konzentration im Diluattank sehr klein wird.

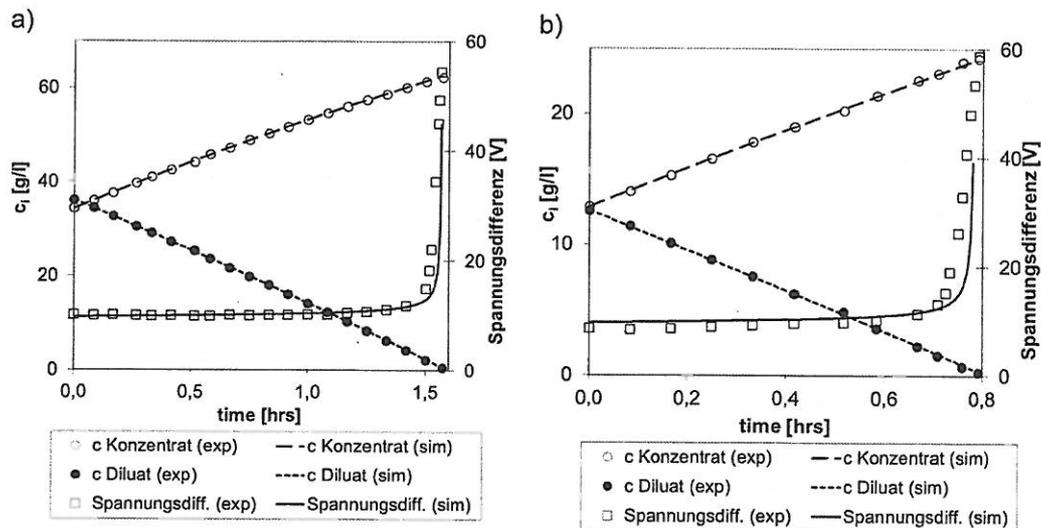


Abbildung 3: Vergleich der Modellprädiktion mit experimentellen Daten aus [12] a) Experiment zur Identifikation von Parameterwerten mit einem konstanten elektrischen Strom von 1 A; b) Experiment zur Evaluierung der Modellprädiktion mit einem konstanten elektrischen Strom von 1,5 A.

Der Vergleich der Modellprädiktion mit experimentellen Daten eines zweiten Experiments, welche nicht zur Identifikation von Parameterwerten genutzt wurden, ist in Abbildung 3b dargestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der prädizierten und gemessenen Konzentrationsverläufe im Diluat- und Konzentrat tank. Der prädizierte Verlauf der Potentialdifferenz weicht leicht von den gemessenen Werten ab.

Fallstudie 2: Transportprozesse in einer wässrigen NaCl / Na₂SO₄-Lösung [5]

In einer weiteren Fallstudie wird die Aufkonzentration einer Elektrolösung mit drei ionischen Spezies betrachtet. Da Parameterwerte bislang nur für wenige Systeme berichtet wurden, wird hier eine wässrige Lösung aus den Salzen NaCl und Na₂SO₄ betrachtet. Wesentliche Parameterwerte für dieses Stoffsystem wurden von Visser [13] für eine Elektrodialyseanlage im Labormaßstab bestimmt.

Die simulierten Verläufe der Konzentrationen der verschiedenen ionischen Spezies im Diluat- und Konzentrat tank sind in Abbildung 4a und 4b dargestellt. Es zeigt sich zunächst ein selektiver Transport von Natrium- und Chloridionen, bis die Konzentration an Chloridionen im Diluattank gegen null geht. Danach erst steigt der Transport an Sulphationen auf ein signifikantes Maß an. Besonders deutlich wird die zeitliche Änderung der Selektivität an den in Abbildung 4d dargestellten gemittelten Transportzahlen t_i in den AEM, welche den Anteil der Stoffströme der einzelnen Stoffströme an der elektrischen Stromdichte beschreiben. Neben dem signifikanten Abfall bzw. Anstieg der Transportzahl der Chloridionen bzw. Sulphationen ist ein Anstieg der Transportzahl der Natriumionen ersichtlich. Dementsprechend ist im Bereich mit einem sulphationendominierten Transport eine bedeutend geringere Selektivität der AEM zu beobachten. Zudem äußert sich der Übergang vom chlorid- zum sulphationendominierten Transport im in Abbildung 4c abgebildeten Verlauf der Spannungsdifferenz in einem

deutlichen Anstieg der Spannungsdifferenz. Diese Ergebnisse sind physikalisch plausibel, da die Sulphationen signifikant kleinere Diffusionskoeffizienten in den AEM aufweisen.

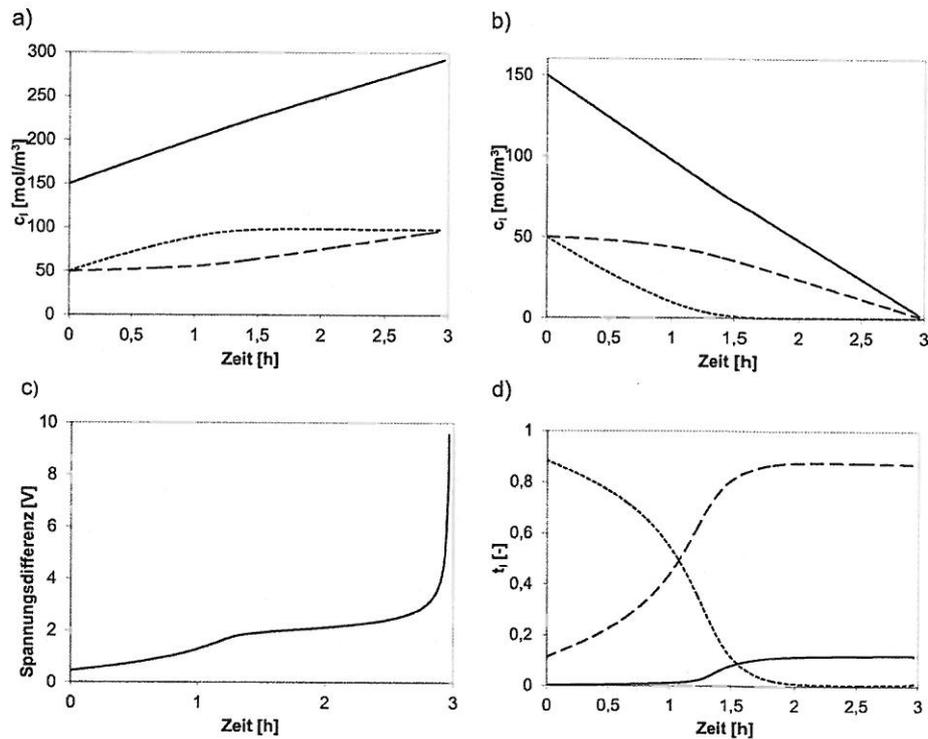


Abbildung 4: Verlauf der Konzentration der ionischen Spezies im (a) Konzentrat- und (b) Diluattank; (c) Spannungsdifferenz zwischen den Arbeitselektroden; (d) gemittelte Transportzahl in der AEM. Die durchgezogenen, gestrichelten und gepunkteten Linien in (a), (b) und (d) kennzeichnen die Spezies Na^+ , SO_4^{2-} bzw. Cl^- .

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Max-Buchner-Forschungsstipendiums wurde die Identifikation mechanistischer Modelle zur Beschreibung von Elektrodialyseprozessen zur Säurerückgewinnung untersucht. Durch eine Analyse der strukturellen Eigenschaften der zugrundeliegenden mechanistischen Modelle konnten wesentliche Grundlagen für eine verlässliche numerische Lösung wie z.B. Konsistenzbedingungen für Anfangs- und Randbedingungen identifiziert werden. Darauf aufbauend wurde ein strukturiertes Prozessmodell eines Elektrodialyseprozesses erstellt, welches in der Lage ist die Konzentration von Elektrolytlösungen mit mehreren ionischen Spezies in einem Batchprozess zu beschreiben. Der Schwerpunkt zukünftiger Forschungsarbeiten liegt auf der Identifikation von Parametern und Modellstrukturen mit Hilfe geeigneter experimenteller Daten. Darüber hinaus wird durch eine gezielte Erweiterung der Modellformulierung der Einfluss der komplexen Hydrodynamik auf die Stofftransportprozesse ionischer Spezies untersucht.

Literatur

- [1] HUANG, C.; XU, T.; ZHANG, Y.; XUE, Y.; CHEN, G. (2007): *Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments*. Journal of Membrane Science 288 (1-2), pp. 1–12.
- [2] STRATHMANN, H. (2004): *Ion-exchange membrane separation processes*. Amsterdam: Elsevier.
- [3] LEE, H.-J.; SARFERT, F.; STRATHMANN, H.; MOON, S.-H. (2002): *Designing of an electrodialysis desalination plant*. Desalination 142 (3), pp. 267–286.
- [4] JOHANNINK, M.; KRIEGER, A.; MHAMDI, A.; MARQUARDT, W. (2010): *Rigorous Modellierung von Elektromembranverfahren*. Chemie Ingenieur Technik 82 (9), pp. 1430-1436.
- [5] JOHANNINK, M.; MHAMDI, A.; MARQUARDT, W. (2010): *Rigorous Modeling of Electrodialysis Processes*. In Thomas Melin (Ed.): 13th Aachener Membran Kolloquium Proceedings. Aachen, pp. 473–480.
- [6] GERRIT KRAAIJEVELD, V. S. S. K. H. W. (1995): *Modelling electrodialysis using the Maxwell-Stefan description*. The Chemical Engineering Journal (57), pp. 163-176.
- [7] JOHANNINK, M.; MHAMDI, A.; MARQUARDT, W. (2011): *Towards a rigorous model of electrodialysis processes*. 21ST EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING 29, pp. 116–120.
- [8] MARTINSON, W. S.; BARTON, P. I. (2003): *Index and Characteristic Analysis of Linear PDAE Systems*. SIAM Journal on Scientific Computing 24 (3), pp. 905-923.
- [9] NEUMANN, J.; PANTELIDES, C. C. (2008): *Consistency on Domain Boundaries for Linear PDAE Systems*. SIAM Journal on Scientific Computing 30 (2), pp. 916-936.
- [10] UNGER, J.; KRÖNER A; MARQUARDT, W. (1995): *Structural Analysis of Differential-Algebraic Equation Systems - Theory and Applications*. Computers & Chemical Engineering (19), pp. 867–882.
- [11] M. JOHANNINK; A. MHAMDI; W. MARQUARDT (2011): *On the numerical solution of ionic mass transfer problems in electrodialysis processes*. 2nd International Conference on Computational Engineering. Darmstadt, 5/10/2011.
- [12] FIDALEO, M.; MORESI, M. (2005): *Optimal strategy to model the electrodialytic recovery of a strong electrolyte*. Journal of Membrane Science 260 (1-2), pp. 90–111.
- [13] CORNELIS RONALD VISSER (2001): *Electrodialytic Recovery of Acids and Bases*. Multicomponent Mass Transfer Description. Dissertation. Rijksuniversiteit Groningen, Groningen.