

KFK-170

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Mai 1963

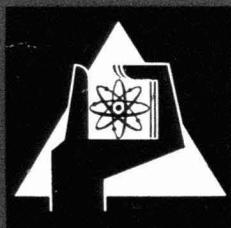
KFK 170

Institut für Heiße Chemie

Mixer-Settler für Extraktionsversuche

W. Ochsenfeld und S. Krawczynski

KERNREAKTOR
BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.
Verwaltung der Zentralbibliothek



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Von W. Ochsenfeld und S. Krawczynski* Aus dem Institut für Heiße Chemie der Kernreaktor Bau- und Betriebs-GmbH, Karlsruhe

Einleitung

Die Lösungsmittelextraktion und die verwendeten Extraktionsapparate für die Trennung und Reinigung verschiedener Substanzen haben in den letzten Jahrzehnten sehr an Bedeutung gewonnen. Das Verfahren ist besonders zur Trennung ähnlicher Elemente oder zum Erreichen extremer Reinheit geeignet, wenn diese durch Fällung oder Kristallisation nicht erzielt werden kann. Es dient u. a. in großem Maßstab zur Herstellung reiner Metalle, so auch des Urans oder Thoriums für Kernreaktoren, sei es aus Erzen, sei es aus bestrahlten Brennstäben.

Bei der Aufarbeitung von Brennelementen werden außer den üblichen Forderungen noch folgende Ansprüche an die Extraktionsapparate gestellt:

1. Sie sollen wenig stör anfällig und womöglich wartungsfrei arbeiten;
2. sie müssen ein möglichst kleines Volumen bei einem gegebenen Durchsatz und Trenneffekt haben, um die kritischen Mengen und die Abschirmung klein zu halten.

Zu nuklearen Zwecken werden meistens zwei Typen von Extraktionsapparaten verwendet: Mixer-Settler [1–3] und pulsierende Kolonnen. Beide benötigen mechanische Energie zur Mischung der Phasen und Erzielung des Gegenstromes. Sie können infolge intensiver Mischung gegenüber früheren Extraktionsapparaten kompakter sein. Horizontale Anordnung, wie die des Mixer-Settlers, wird wegen der kleineren notwendigen Abschirmungskosten oft der vertikalen vorgezogen. Um bei Laboratoriumsversuchen mit Lösungen möglichst hoher spezifischer Aktivitäten arbeiten zu können, wählt man den Inhalt des Extraktionsapparates, wie im vorliegenden Fall, möglichst klein.

Die verwendete Apparatur

Der im Centre d'Étude pour l'Énergie Nucléaire (CEN) in Mol entwickelte Mixer-Settler [4] wurde den eigenen Erfordernissen gemäß für die Dibutylätherextraktion [5] modifiziert (Abb. 1), um die mögliche Verstopfung der dort angewandten Rührer auszuschalten und mit gleichbleibender Effektivität störungsfrei auch kleine Durchsätze zu extrahieren. Der Apparat besteht aus drei Plexiglasplatten. In der einen Platte sind die 16 Mischkammern mit einem nutzbaren Inhalt von je 12,5 ml, in der anderen sind die 16 Trennkammern von 17,5 ml Inhalt mit einer Neigung von 45° gefräst, die dritte Platte dient als Dichtung zwischen den Misch- und Trenn-

kammern und enthält die Verbindungsöffnungen zwischen den zwei Kammerplatten. Jede Mischkammer ist mit drei Trennkammern in Verbindung. Aus der einen Trennkammer fließt oben die leichte Phase hinzu, in die nächste mittlere wird das Gemisch gedrückt und aus der dritten wird unten die schwere Phase angesaugt. Ebenso steht jede Trennkammer mit drei Mischkammern in Verbindung. Der quadratische Querschnitt der Mischkammer ist für die gute Durchmischung der Phasen günstig. Plexiglas ist Dibutyläther und Tributylphosphat gegenüber beständig, hat den Vorteil, transparent zu sein, und läßt sich leicht bearbeiten. Wir haben auch Mixer-Settler derselben Art aus V4A-Stahl gebaut. Der Rührer wird durch einen Motor über ein Zahnradgetriebe angetrieben, die geschlossenen Mixer-Settler werden durch Leitungen über Filter entlüftet.

Der Apparat arbeitet nach dem Gegenstromprinzip. Die eintretende schwere Phase wird mit der durch die 15 vorherigen Stufen gewanderten leichten Phase gemischt. Die Mischung wird in den Trennraum gedrückt, wo sich beide Phasen trennen. Die leichte Phase fließt oben aus der Trennkammer ab, die schwere Phase wird durch den Rührer der nächsten Mischkammer angesaugt, usw. Die leichte Phase fließt durch Überlauf in der Apparatur, die schwere Phase wird durch die Rührer gefördert. In der letzten Mischkammer trifft die auslaufende schwere Phase mit der frischen leichten zusammen. Das Niveau der schweren Phase in der Auslaufkammer wird durch einen verstellbaren Überlauf geregelt, der gleichzeitig das Entleeren des Mixer-Settlers verhindert. Leichte und schwere Phase fließen in dem Maße aus der Apparatur, wie sie eindosiert werden.

Die sehr kleinen Flüssigkeitsströme wurden mit Luftförderung [6] dosiert.

Vergleich verschiedener Rührertypen

Für die Effektivität des Extraktionsapparates sind die Rührer von entscheidender Bedeutung, durch die das Mischen und die Entmischungszeit der Phasen (evtl. Emulsionsbildung), der Transport bzw. Durchsatz der schweren Phase und die Trennung der einzelnen Extraktionsstufen voneinander durch eine Schicht der schweren Phase bestimmt werden. Die erste Aufgabe bestand darin, Rührer zu finden, die bei guter Rührwirkung eine möglichst kleine Pumpwirkung haben, um die Trennung der Extraktionsstufen zu gewährleisten.

In einer Rührkammer des Mixer-Settlers wurden verschiedene Rührer geprüft und die Besten (Abb. 2) genauer untersucht. Zur Beurteilung der Rührer wurden zwei Kriterien als maßgebend gemessen: die Rührwirkung und die Pumpwirkung. Die Verhältnisse des 16stufigen Mixer-Settlers konnten am schnellsten in einer einzelnen Einheit, bestehend aus einer Misch- und einer Trennkammer, gemessen werden.

Rührwirkung der Rührer

Die bei verschiedenen Umdrehungszahlen der Rührer und bei variablen Strömungsgeschwindigkeiten und Volumenverhältnissen der Lösungen ermittelten Effektivitäten der günstigsten Rührer sind in Abb. 3 und 4 zusammengefaßt. Eine Lösung von 0,01 m $UO_2(NO_3)_2$, 4 m $Ca(NO_3)_2$, 0,5 n HNO_3 wurde mit Di-n-butyläther extrahiert und die Verteilung des Urans zwischen den zwei Phasen photometrisch (nach der Thio-

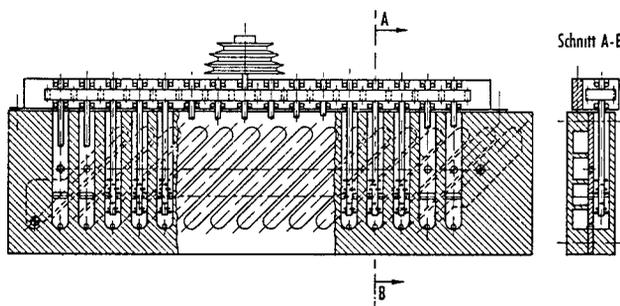


Abb. 1: Mixer-Settler

* Jetzige Anschrift: EURATOM, Casella postale 1, Ispra (Varese), Italien.

22. Okt 1963

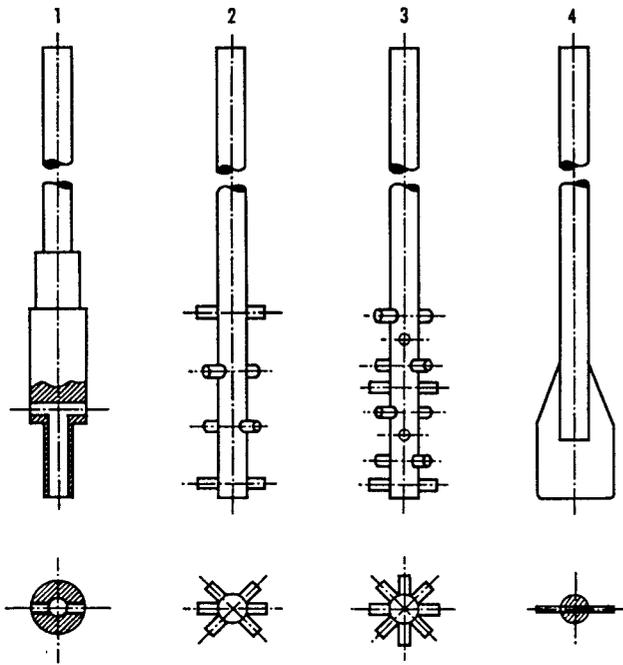


Abb. 2: Rührer der Mixer-Settler

glykolat-Methode [7]) bestimmt. Als Wirksamkeit wird das Verhältnis $(X_1 - X_2) / (X_1 - X^*)$ bezeichnet. X_1 ist die Ausgangskonzentration, X_2 die bei den Versuchen nach dem Verteilen erreichte Konzentration und X^* die Gleichgewichtskonzentration der wässrigen Lösung des Urans, die in einem gesonderten Versuch nach langem Schütteln erreicht wurde.

Saugwirkung der Rührer

Um eine Trennung der Lösungen der einzelnen Kammern voneinander und dadurch die mehrstufige Extraktion im Gegenstrom zu verwirklichen, ist die Ausbildung von Trennschichten zwischen den Extraktionsstufen, bestehend aus schwerer Phase, in den Trennkammern notwendig. Erfolgt keine Phasentrennung, so wirkt der 16stufige Mixer-Settler

als eine Kammer, einer theoretischen Stufe entsprechend. Die Rührer müssen deshalb so arbeiten, daß sich sichtbare Trennschichten in den Trennkammern ausbilden können. Die Rührer unterscheiden sich in ihrer Pumpwirkung. Die Pump-

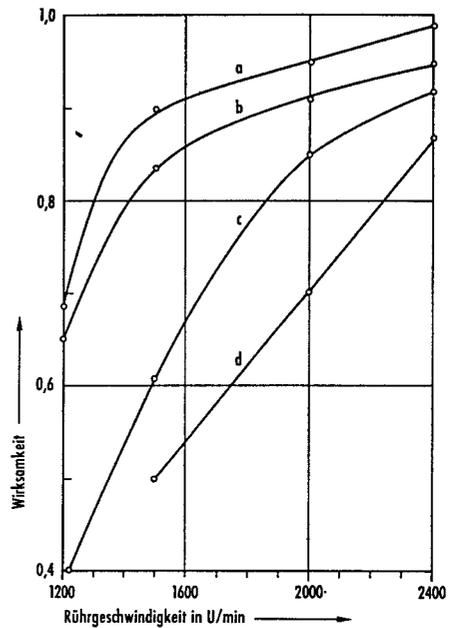


Abb. 4: Wirksamkeit des Rührers 3 bei verschiedenen Durchsätzen als Funktion der Rührgeschwindigkeit

- a) Gesamtdurchsatz 420 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 1,5 : 1$;
- b) Gesamtdurchsatz 410 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 6 : 1$;
- c) Gesamtdurchsatz 2000 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 6 : 1$;
- d) Gesamtdurchsatz 3000 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 6 : 1$.

wirkung verschiedener Rührer wurde in der in Abb. 5 wiedergegebenen Anordnung gemessen, wobei in den Zulauf der anorganischen Lösung ein Manometer angeschlossen war. Durch Verschiebung des Einlaufrohres konnte die Pumpwirkung auch an verschiedenen Stellen gemessen werden. Der Unterdruck an der Einlaufstelle der schweren Phase in die Mischkammer bei variabler Umdrehungszahl der Rührer

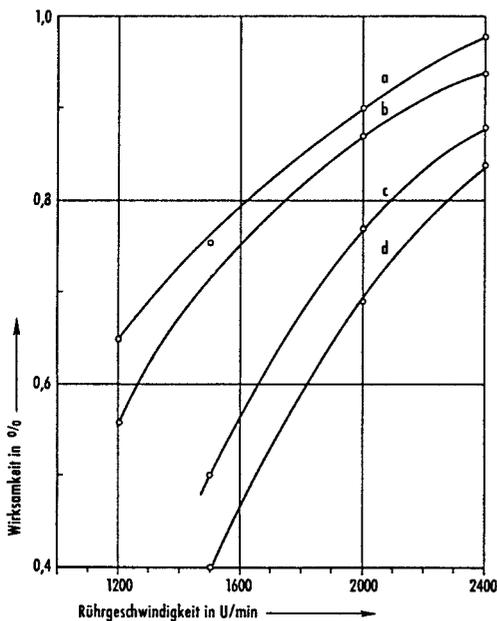


Abb. 3: Wirksamkeit des Rührers 2 bei verschiedenen Durchsätzen als Funktion der Rührgeschwindigkeit.

- a) Gesamtdurchsatz 400 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 1,5 : 1$;
- b) Gesamtdurchsatz 400 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 6 : 1$;
- c) Gesamtdurchsatz 2000 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 6 : 1$;
- d) Gesamtdurchsatz 3000 ml/h, $V_{org} : V_{anorg} = 6 : 1$.

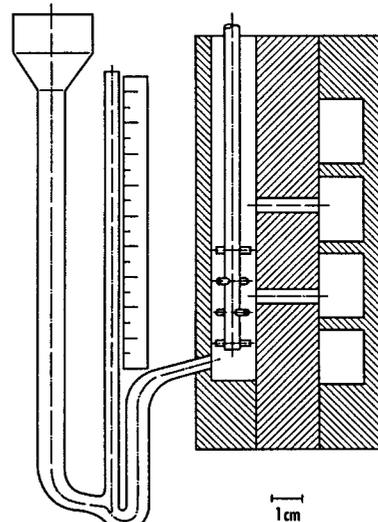


Abb. 5: Meßkammer für die Sogwirkung der Rührer

Der Unterdruck an der Einlaufstelle der schweren Phase in die Mischkammer bei variabler Umdrehungszahl der Rührer

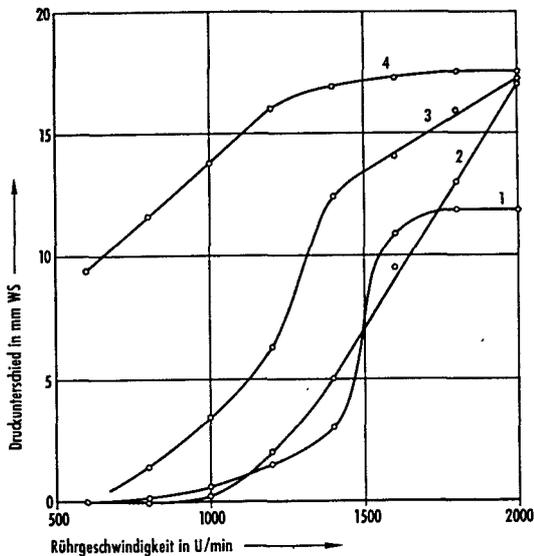


Abb. 6: Druckunterschied am Einlauf der schweren Phase als Funktion der Rührgeschwindigkeit bei den Rührern 1—4. 60 ml/h 4 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 360 ml/h Di-n-butyläther

ist in Abb. 6 dargestellt. Als günstig hinsichtlich Rühr- und Pumpwirkung wurden Rührer 1, 2 und 3 gefunden. Bei dem CEN-Rührer 1 besteht neben einer etwas geringeren Rührwirkung die Gefahr einer Verstopfung der Ansauglöcher des Pumprohres im Rührer. Der Blattührer 4 rührt sehr gut, hat jedoch eine relativ große Pumpwirkung, weshalb die Ansaugöffnungen der schweren Phase gedrosselt werden müssen, um eine Trennschicht zu erhalten. Die Kreuzbalkenrührer 2 und 3 haben den Vorteil, bei etwa gleich gutem Röhreffekt geringe Pumpwirkung und keine Verstopfungsmöglichkeit zu haben. Nach der zu fördernden Menge wird man Rührer 2 oder 3 wählen. Auf einer vertikalen Welle sind in regelmäßigen Abständen V4A-Drähte von 2 mm Durchmesser angebracht (Abb. 2). Bei Rührer 3 sind die acht Rühräste jeweils um 60° , bei Rührer 2 die vier Rühräste jeweils um 120° versetzt.

Versuche im Mixer-Settler

Das Schema der experimentellen Anordnung eines Mixer-Settlers mit 16 Kammern zeigt Abb. 7.

Untersucht wurden

1. die Extraktion calciumnitratthaltiger Uranylнитratlösungen mit Di-n-butyläther;
2. die Extraktion salpetersaurer Uranylнитratlösungen mit Tributylphosphat.

Zur Extraktion mit Di-n-butyläther wurden verwendet

Lösung A: 0,01 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
4 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,
0,5 m HNO_3 ;

Lösung B: etwa 0,3 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
5 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$,
0,5 m HNO_3 .

Zur Extraktion mit 30% TBP in Testbenzin (Sdp. 150°C – 180°C) wurden verwendet

Lösung C: 3 m HNO_3 ;
Lösung D: 0,3 m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$,
3 m HNO_3 .

Zur Bestimmung der Wirksamkeit der Extraktionsapparate wurde die verdünnte 0,01 molare uranylнитratthaltige Lösung A gewählt, um möglichst im Bereiche idealer Verteilung mit

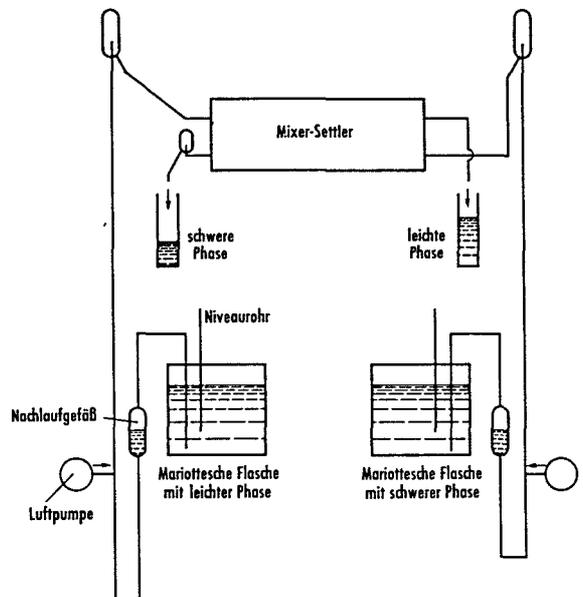


Abb. 7: Extraktionsanordnung mit einem Mixer-Settler

konstanten, konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten zu arbeiten.

Der maximale Durchsatz für die Mixer-Settler-Anordnung mit Di-n-butyläther und Tributylphosphat wurde zuerst mit den Versuchen der Tab. 1 und 2 bestimmt. In den Tabellen sind die Schichthöhen der schweren Phase bei variablen Rührgeschwindigkeiten und Gesamtdurchsätzen aufgetragen.

Aus Tab. 1 ist zu entnehmen, daß auch bei sehr verschiedenen Durchsatzverhältnissen der zwei Lösungen die notwendige Trennschichthöhe der schweren Phase vorhanden ist. Mit Di-n-butyläther liegt der Flutungspunkt, bei dem infolge

Tab. 1: Maximale Durchflußmengen für die Mixer-Settler-Anordnung

Organische Phase: Di-n-butyläther; anorganische Phase: 4 m $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 m HNO_3 ; Rührer: 2

Verhältnis der Durchsätze $V_{\text{org}} : V_{\text{anorg}}$	Gesamtdurchsatz ml/h	Niveauhöhen der schweren Phase in den Trennkammern bei		
		1200 U/min mm	1800 U/min mm	2200 U/min mm
1:1	1000	28	28	28
	2000	28	28	28
	4000	28	28	28
	5000		Flutung	
16:1	1000	28	22	10
	2000	28	22	10
	4000	28	22	10
	5000		Flutung	

Tab. 2: Maximale Durchsätze für die Mixer-Settler-Anordnung

Organische Phase: 30% Tributylphosphat in 70% Testbenzin (Sdp. 150°C – 180°C); anorganische Phase: 3 n HNO_3 ; Verhältnis der Durchsätze: $V_{\text{org}} : V_{\text{anorg}} = 3:1$; Rührer: 2

Gesamtdurchsatz ml/h	Niveauhöhen der schweren Phase in den Trennkammern bei			
	1200 U/min mm	1350 U/min mm	1500 U/min mm	1750 U/min mm
400	25	10–20	unregelmäßig	0
1000	25	10–25	5–20	10 wenig E
2000	25	15–25	10–20	10 E
3000	25	15–25 Beginn der E	E	E

E bedeutet Emulsionsbildung

der großen Durchsätze die leichte Phase überläuft, bei einem Gesamtdurchsatz von über 4000 ml/h. Bei Tributylphosphat lassen sich so große Durchsätze nicht realisieren. Tributylphosphat neigt bei einer Rührgeschwindigkeit von über 1350 U/min zur Emulsionsbildung, so daß man den maximalen Durchsatz nicht ausnutzen kann.

Die Wirksamkeit des Mixer-Settlers errechnet sich aus dem Verhältnis der bei den Versuchen erreichten mit McCabe-Thiele-Diagrammen oder rechnerisch ermittelten theoretischen Stufenzahl N_t zu der tatsächlichen Stufenzahl N_k . Letztere entspricht der jeweiligen Kammerzahl der Versuchsanordnung.

Tab. 3: Wirksamkeit der Extraktion in Mixer-Settlern

Anorganische Phase	Rührer	Rührgeschw. U/min	Durchsatz organ. ml/h	Durchsatz anorg. ml/h	Verhältnis der Durchsätze $V_{org} : V_{anorg}$	Wirksamkeit %
1. Extraktion mit Di-n-butyläther						
Lösung A	4	1000	300	60	5	55
	2	1200	360	60	6	40
	3	1200	360	60	6	50
	3	2000	360	60	6	85
	2	2000	300	60	5	80
Lösung B	2	2200	370	60	6,1	75
	2	2200	360	72	5	80
	2	2200	310	220	1,4	90
2. Extraktion mit TBP (30% in Testbenzin)						
Lösung C	2	1350	300	100	3	80
Lösung D	2	1350	300	100	3	85

In den Mixer-Settler wurden die Kreuzbalkenrührer 2, 3 und die Blattrührer 4 eingesetzt und im Durchlauf geprüft (Tab.3),

wobei sowohl mit Di-n-butyläther als auch mit Tributylphosphat bei genügender Rührgeschwindigkeit in den Extraktionskammern Wirksamkeiten von etwa 90% einer theoretischen Stufe erreicht werden konnten. Bei kleinen Rührgeschwindigkeiten sinkt die Wirksamkeit bis unter 50%. Auch bei kleinen Durchsätzen konnten mit den Rührern 2 und 3 gleichmäßige Trennschichthöhen in den Trennkammern erzielt werden.

Aus Tab.3 ist zu entnehmen, daß bei annähernd gleichen Volumina der zwei Phasen der Wirkungsgrad der Extraktion am besten ist. Der Mixer-Settler ist mit gutem Extraktionseffekt bei in weiten Grenzen variablen Volumenverhältnissen der Lösungen anwendbar.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Born möchten wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit danken. Unser Dank gilt außerdem Herrn Dr. H. Scholz für Diskussionen, Herrn Theiss und Herrn Pürstinger für die experimentelle Arbeit.

Literatur

- [1] Coplan, B. V., J. K. Davidson, J. H. Holmes und A. C. Schafer: The multistage pump-mix mixer-settler Bericht KAPL-513 (1951).
- [2] Coplan, B. V., J. K., Davidson und E. L. Zebroski: The "pump-mix" mixer-settler. A new liquid-liquid extractor. Chem. Engng. Progr. 50, 403 (1954).
- [3] Holmes, J. H., und A. C. Schafer: Some operating characteristics of the pump-mix mixer settler. Chem. Engng. Progr. 52, 201 (1956).
- [4] De Witte, R., P. Schonken, J. Draulans und M. De Proost: The C. E. N. mixer-settler for liquid-liquid extraction. Madrid: J. E. N. 1959.
- [5] Born, H.-J., S. Krawczynski, W. Ochsenfeld und H. Scholz: Verwendbarkeit von Dibutyläther für die Aufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe mittels Extraktion. Chemie-Ing.-Technik 34, 537 (1962).
- [6] Scholz, H.: Pneumatische Förderung und Dosierung radioaktiver Lösungen im Labormaßstab. Kerntechnik 3, 261 (1961).
- [7] Davenport, W. H., und P. F. Thomason: Kolorimetrische Uran(VI)-Bestimmung mit Ammoniumthioglykolat in Gegenwart von Anionen. Analytic. Chem. 9, 1093 (1949).