

KFK-189

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1963

KFK 189

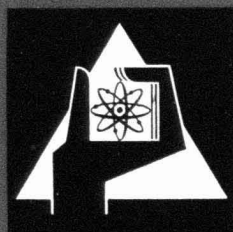
Institut für Radiochemie

Entwicklung einer Apparatur zur Durchführung schneller
Flüssig-flüssig-Extraktionen

L. Koch, H. Münzel und H. Thoma

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbücherei

4. März 1964



KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE

4. Mrz 1964

Entwicklung einer Apparatur zur Durchführung schneller Flüssig–flüssig-Extraktionen

Von L. KOCH, H. MÜNDEL und H. THOMA, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Mit 6 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen. (Eingegangen am 25. Mai 1963)

Zusammenfassung Es werden mehrere Ausführungsformen einer auch in heißen Zellen anwendbaren Apparatur beschrieben, welche zur schnellen Durchführung von Flüssig–flüssig-Extraktionen dient. Diskontinuierliche Extraktionen im Laboratoriumsmaßstab können damit in etwa 10–20 Sekunden durchgeführt werden. Die gewünschte abgetrennte Phase ist – besonders bei Verwendung der mit einem „Ventil“ versehenen Modelle – völlig frei von der unerwünschten Phase. Die Apparatur kann auch zur kontinuierlichen Extraktion verwendet werden.

Summary Several types of an apparatus for fast liquid-liquid extraction are described which is applicable in hot cells, too. Discontinuous extractions in laboratory scale can be done in 10–20 seconds. The desired separated phase is – especially when one of the models with a “valve” is used – absolutely free from the undesired one. The apparatus can also be used for continuous extractions.

Résumé Quelques types d'un appareil pour l'extraction liquide-liquide vite sont décrits, qui s'appliquent aussi aux cellules fortement radioactives. Les extractions discontinues en quantités de laboratoire peuvent être faites dans 10–20 secondes. La phase désirable se sépare – spécialement dans les modèles à «soupape» – quantitativement de la phase non désirable. L'appareil se prête aussi aux extractions continues.

In der Radiochemie hat sich die Flüssig–flüssig-Extraktion zur Isolierung von Radionukliden bewährt. Bei der Abtrennung von Radionukliden, deren Halbwertszeit kleiner als einige Minuten ist, versagen Extraktionsverfahren jedoch häufig, da die Phasentrennung zu lange dauert. Die zur Durchführung einer Extraktion benötigte Zeit setzt sich aus den Zeitintervallen zusammen, die für die folgenden hintereinander ablaufenden Arbeitsschritte benötigt werden: Mischen der Extraktionsphasen bis zur Einstellung der Verteilungsgleichgewichte, Trennung der Phasen und Überführung der Phasen in die nächsten Reaktionsgefäße.

Zumeist ist die Phasentrennung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, welcher im Gegensatz zu den beiden anderen Arbeitsgängen mit fast allen bisher beschriebenen Extraktionsapparaturen kaum beschleunigt werden kann. Als Ausnahmen sind uns bekannt die von D. G. VALLIS und J. L. PERKINS [1] beschriebene Apparatur für Extraktionen im Labormaßstab und die von der Firma Lurgi gebauten Maschinen zur Durchführung kontinuierlicher Extraktionen im technischen Maßstab. Bei beiden Apparaturen wird die Beschleunigung der Phasentrennung durch Anwendung von Zentrifugalkräften erreicht. Die Entnahme der gewünschten Phase erfolgt in der Apparatur von VALLIS

und PERKINS über eine hydrophil bzw. hydrophob gemachte Keramik-Filterscheibe, welche als eine Art Ventil wirken soll und nur die wäßrige bzw. organische Phase passieren läßt. Nach unseren, in Modellversuchen gewonnenen Erfahrungen arbeitet dieses „Ventil“ nicht sehr zuverlässig. Bei den für kontinuierliche Extraktionen gebauten Apparaturen der Firma Lurgi, welche kein solches „Trennventil“ enthalten, wird durch einen genau geregelten Zulauf der beiden Phasen die Lage des Phasentrennraumes quasistationär gehalten. Schon kleine Störungen in der Lage des Trennraumes sollten sich in unsauberer Phasentrennung bemerkbar machen. Bei einer, nach dem Konstruktionsprinzip dieser Maschinen für Extraktionen im Laboratoriumsmaßstab gebauten Apparatur wäre die genaue Einregelung der Lage des Phasentrennraumes außerordentlich kritisch.

Im folgenden werden einige als „Trennrührer“ bezeichnete Extraktionsapparaturen beschrieben, welche die Arbeitsgänge Mischen, Trennen und Transportieren der Phasen in sehr kurzer Zeit auszuführen gestatten. Bei den Modellen I–IV wird mit einer quasistationären Lage des Phasentrennraumes gearbeitet, während die Modelle V–VII zusätzlich ein „Phasenventil“ enthalten.

1. D. G. VALLIS and J. L. PERKINS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 1 (1961).

Konstruktionsprinzip und Arbeitsweise des Trennrührers

Bei der Entwicklung der Trennrührer waren folgende Überlegungen maßgebend:

1. Mischen: Um eine schnelle Einstellung der Verteilungsgleichgewichte zu erreichen, sollte man einen Rührer mit einer guten Mischwirkung verwenden. Einen solchen Rührer zu konstruieren, stellt kein wesentliches Problem dar.
2. Trennen: Zum schnellen Trennen des entstandenen Gemisches kann eine Zentrifuge dienen, da in ihr zusätzlich zu der Gravitationskraft eine starke Zentrifugalkraft auf das System einwirkt. Es liegt deshalb nahe, einen Rührer zu verwenden, dessen Inneres als Zentrifuge wirkt (Trennrührer).
3. Überführen: Um die zur Extraktion benötigte Zeit klein zu halten, sollte die Überführung der Phasen in die nächsten Reaktionsgefäße kontinuierlich erfolgen.

Die Kombination dieser Forderungen bzw. Vorschläge führte zunächst zu der Entwicklung der Modelle I-IV.

Modelle I-IV

Bei diesen Modellen (Abb. 1a-d) dringt durch die Öffnung (1) ein Teil des den Trennrührer umgebenden Flüssigkeitsgemisches in dessen Inneres (Zentrifuge) ein, wobei sich die schwere Phase an die Rührerwandung und die leichte Phase darüberlegt. Aus der Zentrifuge kann die gewünschte Phase durch den hohlen Rührerschaft entnommen werden. Die andere Phase wird aus der Zentrifuge direkt in die Mischung zurückgeschleudert, wodurch der Mischeffekt zusätzlich verbessert wird. Bei den Trennrührern I und III wird die schwere Phase durch die Öffnungen (2) in die Mischung zurückgeschleudert, während bei den Trennrührern II und IV die leichte Phase durch den zentralen Auslauf (4) bzw. die nach innen gestülpten Öffnungen (3) ins Extraktionsgefäß zurückgelangt.

Die Entnahme durch den Rührerschaft erfolgt bei den Trennrührern I und II durch Herauspumpen mittels eines variablen Überdruckes im Extraktionsgefäß. Bei den Trennrührern III und IV wird die gewünschte Phase mit Hilfe der Zentrifugalkraft entnommen. Man macht dabei von der Tatsache Gebrauch, daß flüssige Systeme in schnell rotierenden Gefäßen Rotationsparaboloide in der Form

$$h = \frac{2\pi^2\gamma^2}{g} \cdot r^2 \quad (1)$$

(h = Höhe, r = Radius des Paraboloides, g = Gravitationskonstante, γ = Umdrehungszahl)

ausbilden.

Gestaltet man den Rührerschaft derart, daß die Steigung seiner Wandung geringer ist als die eines sich ab einer definierten Tourenzahl ausbildenden Flüssigkeitsparaboloides, so kann die Flüssigkeit an einem beliebigen Punkte aus dem Rührerschaft entnommen werden. Mit den in unserem Labor hergestellten Modellen I-IV konnten kontinuierliche Extraktionen mit Ausflußgeschwindigkeiten der abgetrennten Phase bis zu 5 ml/sec durchgeführt werden.

Die angeführten Trennrührer besitzen jedoch einige Nachteile. So ist die Entnahme durch Überdruck zwar leicht zu steuern; sie kompliziert aber die Extraktionsapparatur und deren Bedienung. Außerdem dürfen keine Niederschläge oder Schmutzteilechen in der

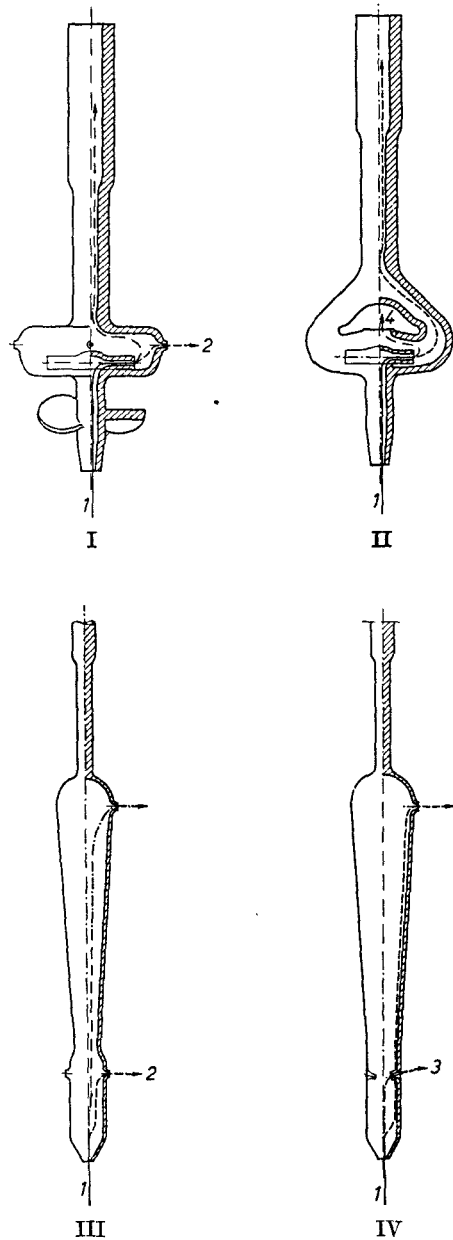


Abb. 1a-d. Modelle I bis IV. Bewegungsrichtung: —→ Phasengemisch; - - - -> schwere Phase; ·····> leichte Phase. (1) Eintrittsöffnung für das Gemisch; (2) Austrittsöffnung für die schwere Phase; (3) und (4) Austrittsöffnungen für die leichte Phase

Flüssigkeit vorhanden sein, da sie in den Abflußlöchern hängenbleiben könnten und diese somit verengen oder gar verstopfen. Dadurch würde das empfindliche Gleichgewicht zwischen Zu- und Abfluß im Trennraum gestört, was zu einer unsauberen Phasentrennung führen kann. Eine Störung dieses Gleichgewichtes tritt auch dann auf, wenn der Anteil der abzutrennenden Phase am Flüssigkeitsgemisch auf weniger als

ungefähr 10% abgesunken ist. Bei diskontinuierlichen Extraktionen kann deshalb nur ein Teil der gewünschten Phase sauber abgetrennt werden.

Automatisch arbeitendes Ventil

Um die Trennrührer sowohl vom Volumen als auch von der Zusammensetzung des Gemisches unabhängig zu machen und außerdem eine möglichst vollständige Abtrennung der gewünschten Phase zu erreichen, müssen die Ausflußöffnungen mit einem „automatischen Ventil“ versehen werden. Das von uns benutzte Ventil arbeitet nach folgendem Prinzip (vgl. Abb. 2):

In zwei miteinander kommunizierenden Gefäßen bildet sich bei einem Dichteunterschied der Phasen unter der Einwirkung von Gravitations- oder/und Zentrifugalkräften im statischen Gleichgewicht ein Niveauunterschied ($r_1 - r_2$ bzw. $r_1 - r_0$) der Phasengrenzflächen aus. Leitet man in ein solches Gefäß (wie in Abb. 2 ersichtlich) ein Gemisch ein, so fließen beide Phasen

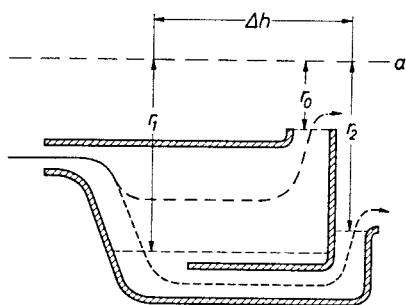


Abb. 2. Schematische Darstellung des „Ventils“. Bewegungsrichtung: —→ Phasengemisch; ---→ schwere Phase; ·····→ leichte Phase

getrennt aus. Dabei wirkt die schwere Phase als Sperrflüssigkeit. Ist die Linie *a* eine vertikale Rotationsachse (Drehung der Abb. 2 um 90° entgegen dem Uhrzeigersinn), so gilt für r_0, r_1, r_2 näherungsweise die Beziehung

$$r_2^2 = r_1^2 + V_B (r_0^2 - r_1^2) \quad (2)$$

r_0, r_1, r_2 s. Abb. 2

$$V_B = \frac{\text{Dichte der leichten Phase}}{\text{Dichte der schweren Phase}}$$

Die durch die Höhendifferenz zwischen r_0 und r_2 bedingte Änderung von r_1 kann vernachlässigt werden, da die Zentrifugalkraft in den Trennrührern im Normalfall wesentlich größer ist als die Gravitationskraft. Auch der Einfluß der durch den Zu- und Abfluß bedingten Bewegung der Flüssigkeiten im Trennraum wurde bei der Ableitung der Gleichung 2 nicht berücksichtigt. Nach Gleichung 2 ist die Ventilwirkung drehzahlunabhängig. Außerdem sollte ein für das Dichteverhältnis V_B konstruiertes Ventil auch für Dichteverhältnisse $V < V_B$ verwendbar sein.

Modelle V-VII

Abb. 3, 4 und 5 zeigen drei Trennrührer mit diesem Ventil. Mit Modell V bzw. VI kann aus dem Gemisch die schwere bzw. leichte Phase isoliert werden. Mo-

dell VII hingegen ermöglicht die Abtrennung und Entnahme beider Phasen. Dieser Trennrührer gleicht Modell V, jedoch befindet sich der die Trennung bewirkende Teil (a) außerhalb des Extraktionsgefäßes (b)

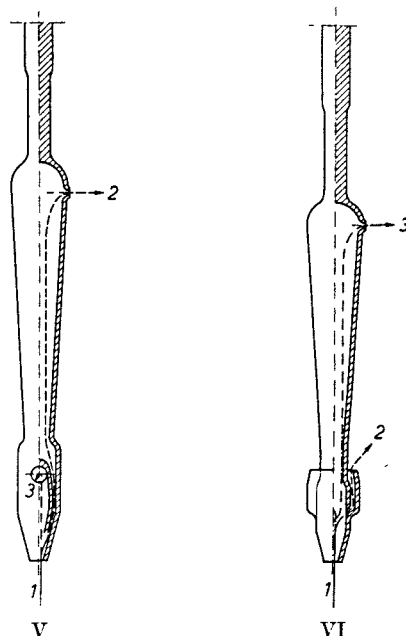


Abb. 3 und 4. Modelle V und VI. Bewegungsrichtung: —→ Phasengemisch; ---→ schwere Phase; ·····→ leichte Phase. (1) Eintrittsöffnung für das Gemisch; (2) Austrittsöffnung für die schwere Phase; (3) Austrittsöffnung für die leichte Phase

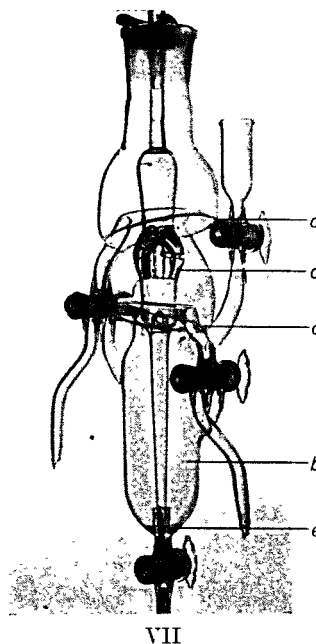


Abb. 5. Modell VII. a) Trennkammer; b) Extraktionsgefäß; c) Fangkammer für die leichte Phase; d) Fangkammer für die schwere Phase; e) Mischglocke

zwischen zwei Auffanggeräten (c) und (d), in welche die leichtere bzw. die schwerere Phase abgeschleudert wird. Bei diesem Modell wird die Mischung durch eine Mischglocke (e) bewirkt (siehe Abb. 5). Die Ausfluggeschwindigkeit der abgetrennten Phasen beträgt bei

diesen Modellen ca. 2 ml/sec. Das Totvolumen, d. h. der nicht mehr abzutrennende Teil der Phasen im Rührer, konnte, wie aus Abb. 3, 4 und 5 ersichtlich ist, durch die besondere Konstruktion klein gehalten werden (ca. 2 ml).

Alle für $V_B < 0,9$ gebauten Modelle arbeiten einwandfrei. Ein für $V_B = 0,97$ konstruiertes Modell ergab jedoch nur noch in einem eng begrenzten Umdrehungszahlbereich saubere Phasentrennung. Wahrscheinlich ist dies auf die bei der Ableitung der Gleichung nicht berücksichtigte Bewegung der Flüssigkeit im Trennraum zurückzuführen, welche die Phasenscheidung beeinflussen kann. Auch die Vibrationsbewegungen des gesamten Rührers können sich störend bemerkbar machen, da bei diesem Rührer der Niveauunterschied $r_2 - r_1$ nur noch 0,3 mm betrug.

Um die zur schnellen Gleichgewichtseinstellung benötigte gute Mischung der Phasen zu erhalten, sind bei den angeführten Modellen Umdrehungszahlen bis zu ca. 2000 U/min erforderlich. Die Abtrennung der Phasen soll erst dann beginnen, wenn sich das Verteilungsgleichgewicht eingestellt hat. Zum Beispiel wurde bei der Konstruktion des Modells VII diese Forderung dadurch berücksichtigt, daß der Durchmesser des Steigrohres beim Übergang in die Trennkammer so groß gewählt wurde, daß er etwa dem Durchmesser des sich bei ca. 2500 U/min ausbildenden Rotationsparaboloids entspricht. Auf diese Weise wurde erreicht, daß erst oberhalb dieser Drehzahl Flüssigkeitsgemisch in die Trennkammer transportiert wird.

Alle Modelle wurden aus Duran-50- oder Pyrex-Glas hergestellt. Eine spezielle Glasbearbeitungstechnik, die von einem von uns (H. T.) entwickelt wurde, gestattete es, die Radien r_0 , r_1 und r_2 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm herzustellen. Durch die Verwendung von

Glas als Werkstoff wurden die Ausführungsformen der vorliegenden Modelle mitbestimmt. Bei Verwendung anderer Werkstoffe sind unter Beibehaltung der Konstruktionsprinzipien andere Ausführungsformen möglich. Als Beispiel ist in Abb. 6 ein Trennrührer des Modells VII in Metallausführung gezeigt.

Die beschriebene Apparatur (Trennrührer) ist unter der Nummer K 48 112 III/82 b als Patent angemeldet.

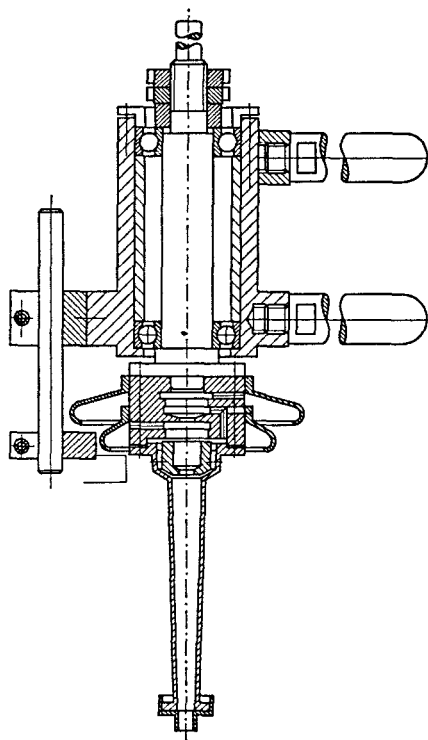


Abb. 6. Konstruktionszeichnung einer Ausführung des Modells VII in Metall