

KfK 2763
April 1979

Extraktionsmittelwäsche mit Hydrazinkarbonat und Natriumkarbonat an einem Modell-Mischabsetzer im WAK- Maßstab

H. Willers, M. Heilgeist, G. Petrich
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2763
PWA 108/78

Extraktionsmittelwäsche mit Hydrazinkarbonat und
Natriumkarbonat an einem Modell-Mischabsetzer im WAK-Maßstab

H. Willers, M. Heilgeist, G. Petrich

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung:

Der Bericht erläutert hydrodynamische Untersuchungen sowie Versuche zur Extraktionsmittelwäsche mit Natriumkarbonat und Hydrazinkarbonat unter Verwendung einer mit Uran und Dibutylphosphat beladenen 30 %-igen Tributylphosphatlösung als Extraktionsmittel bei WAK-Durchsatzbedingungen an einem Holley-Mott-Mischabsetzer. (WAK = Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe).

Die Additionsverbindung von $N_2H_4 \cdot H_2O$ und CO_2 (Hydrazinkarbonat) liefert mindestens ebenso gute Waschresultate wie eine vergleichbare Natrium-Karbonatlösung, wobei die Vorzüge bei Verwendung von Hydrazinkarbonat vor allem in der Vermeidung von unnötigem Salzanfall (MAW) zu sehen sind. Der CO_2 -Anteil verhindert unerwünschte Uranausfällungen. Das in der aqu. Produktlösung verbleibende Hydrazin läßt sich problemlos durch Elektro-Oxidation oder mit N_2O_4 zersetzen, so daß eine nahezu salzfreie Abfalllösung entsteht.

Die Eignung des Hydrazinkarbonat-Waschverfahrens konnte in einem 40-stündigen Betrieb demonstriert werden. Die erzielten Dekontaminationsfaktoren in dem einstufigen Mischabsetzer lagen für HDBP bei 20. Die Stoffübergangskonstante β wurde in einer Anpassungsrechnung für HDBP mit 0,015 cm/min und für Uran mit 0,033 cm/min bestimmt.

Solvent wash process with aqueous $N_2H_4 \cdot CO_2^-$ and $Na_2CO_3^-$ -solutions in a model-mixer settler of WAK-scale.

Abstract:

Hydrodynamic examinations and experiments on the solvent wash process with aqueous $Na_2CO_3^-$ and $N_2H_4 \cdot CO_2^-$ -solutions in an Holley-Mott-mixer settler of WAK-scale are reported (WAK = Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe). As organic solvent 30 % TBP/dodecane loaded with Uranium and dibutylphosphoric acid ester (HDBP) was used.

The addition compound of $N_2H_4 \cdot H_2O$ with CO_2 (hydrazinecarbonate) brings about at least the same good results in solvent washing as comparable $Na_2CO_3^-$ -solutions. The advantage in using hydrazine carbonate is to be seen in avoiding unnecessary saltwaste (MAW). The part of CO_2 hinders the precipitation of Uranium compounds. The hydrazine which remains in the aqueous product stream can be oxidized either electrolytically or by means of N_2O_4 , resulting in an almost saltless solution .

The qualification of the solvent wash process with hydrazin carbonate was demonstrated in a run of 40 hours. The resulting decontamination factors for a one-step mixersettler lay at 20 for HDBP. The values for the mass transfer coefficients were determined by a fitting calculation, resulting in 0,015 cm/min for HDBP and 0,033 cm/min for Uranium.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
 2. Experimente
 - 2.1 Versuchseinrichtung
 - 2.2 Versuchsergebnisse
 - 2.2.1 Hydrodynamische Untersuchungen
 - 2.2.2 Extraktionsmittelwaschversuche
 - 2.2.3 Tropfenspektrum in der Mischkammer
 - 2.2.4 Stoffübergangszahl
 3. Literatur
- Tabellen
- Abbildungen

1. Einleitung

Die nach dem derzeitigen Stand der Technik in der Wiederaufarbeitung angewandten konventionellen Verfahren zur Extraktionsmittelwäsche sehen die Verwendung von Natriumkarbonat bzw. Natriumhydroxid als Waschmittel vor, wobei neben den mengenmäßig geringen Degradationsprodukten des Tributylphosphats hauptsächlich Natriumnitrat, das durch Neutralisation des alkalischen Waschmittels mit Salpetersäure gebildet wird, als radioaktiver Abfall entsteht.

Durch die Anwendung des neuen Waschmittels Hydrazincarbonat (1) lassen sich letztlich "salzfreie" Waschlösungen erzielen, wodurch der Anfall von MAW bei der Extraktionsmittelwäsche vermieden wird.

Das in den wäßrigen Abfallösungen verbleibende Hydrazincarbonat läßt sich durch anodische Oxidation oder mit N_2O_4 in gasförmige Produkte zersetzen.

Die zurückbleibende Salpetersäure kann in einem Verdampfer hoch aufkonzentriert werden und der relativ kleine Volumenstrom des Konzentrats dem hochaktiven Abfall zugeführt werden.

Die Grundlagen des Waschverfahrens sind in (1) und (2) dargestellt.

Versuche zur Extraktionsmittelwäsche von "heißem" Solvent mit Hydrazincarbonatwaschlösungen in einer abgeschirmten Laboranlage (Bleiburg) in Holley-Mott-Miniaturmischabsetzern sind in (3) beschrieben.

Aufbauend auf und in Ergänzung zu diesen Versuchen wurden die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an einem Holley-Mott-Mischabsetzer im WAK-Maßstab durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, sowohl Aussagen über das hydrodynamische Verhalten dieses Mischabsetzertyps als auch über seine Eignung beim Hydrazincarbonatwaschverfahren zu erhalten.

2. Experimente

2.1 Versuchseinrichtung

Die Versuche wurden in einem einstufigen Mischabsetzer vom Typ Holley-Mott (schematische Darstellung Abb. 1) durchgeführt.

Das Mischkammervolumen beträgt 20 l und das Absetzkammervolumen 60 l. Der Mischabsetzer ist mit einem Turbinenrührwerk ausgerüstet (Drehzahlbereich des Antriebmotors 460 - 4000 min^{-1} , stufenlos verstellbar) das durch seine Pumpwirkung eine Rezyklierung beider Phasen bewirkt, wobei die Rezyklierung der wäßrigen Phase über einen Bypass von der Absetzkammer zur Mischkammer wahlweise selbstansaugend oder kontrolliert über Einspeisung mittels einer Kreiselpumpe erfolgen kann. Damit auch ein optischer Eindruck vom Mischabsetzerverhalten gewährt wird, wurde eine Frontseite des Mischabsetzers mit einer Plexiglasscheibe versehen. In Höhe des Rührwerkstators ist an dieser Scheibe im Mischkammerbereich ein Probenahmesystem installiert mittelsdessen Mischphasenproben zwecks Bestimmung des Phasenverhältnisses entnommen werden können.

Der Ablauf der wäßrigen Phase sowie die Regelung der Grenzfläche erfolgt über ein Niveaugefäß; der Abzug der organ. Phase erfolgt im freien Ablauf.

2.2 Versuchsergebnisse

2.2.1 Hydrodynamische Untersuchungen

Bei verschiedenen Lagen der Grenzfläche war in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl das Mischphasenverhältnis zu bestimmen. Die ersten Versuchsreihen wurden mit offenem aqu. Recycle-Bypass gefahren, während die darauffolgenden bei geschlossenem Bypass zur Ermittlung des aqu. Recycle-Flusses über kontrollierte aqu. Rezyklierung mittels Kreiselpumpe gefahren wurden.

Die Bestimmung des Recycle-Flusses erfolgte dermaßen, daß mittels der Kreiselpumpe der Durchsatz solange variiert wurde, bis bei gleichem Phasenbild das gleiche Mischphasenverhältnis, wie zuvor bei gleicher Drehzahl und offenem Bypass, erreicht wurde (Betriebszustände s. Abb. 2). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 3 zusammengefaßt.

Versuchsparameter: Phasenverhältnis im Mischabsetzer

$$\frac{\text{organ.}}{\text{aqu.}} = \frac{20}{60}, \frac{30}{50}, \frac{40}{40}, \frac{50}{30}, \frac{60}{20}, \frac{1}{1}$$

$$\text{Rührerdrehzahl } n = 460, 1000, 1500 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{äußeres Phasenflußverhältnis: } \frac{\text{organ.}}{\text{aqu.}} = \frac{100}{2} \frac{\text{l/h}}{\text{l/h}}$$

organ. Phase: 30 %-iges Tributylphosphat (n-Alkan)

aqu. Phase: 0,5 m Na_2CO_3

$$\text{Mischphasenverhältnis} = \frac{\text{organ. Mischphasenanteil}}{\text{aqu. Mischphasenanteil}}$$

Nach einigen für die Versuche erforderlichen Modifikationen konnte der Mischabsetzer problemlos betrieben werden. Das Rührwerk erwies sich als sehr effektiv und leistungsstark. Der für eine gute Durchmischung und gleichmäßige Auftrennung erforderliche Drehzahlbereich liegt jedoch im unteren Teil des Drehzahlbereichs vom Antriebsmotor des Rührwerks ($460 - 4000 \text{ min}^{-1}$), d.h. bei 460 min^{-1} lag ein noch sehr gutes Mischabsetzerverhalten vor. Es zeigte sich jedoch, daß ein Drehzahlbereich zwischen 200 und 800 min^{-1} den Erfordernissen eher entspricht (Tab. 2, Abb. 4).

Drehzahlbereiche über 1000 min^{-1} führen zu sehr starken Turbulenzen in der Mischkammer, die kein homogenes Phasenbild gestatten. Weiterhin kommt es aufgrund erhöhter Mischphasenbildung zum Eintritt von Mischphase in den Phaseneinläufen des Rührwerks, wodurch eine Umkehr des Phasenverhaltens eintritt. Für hohe Drehzahlbereiche, wie in diesem Fall, ist auch der Absetzbereich des Mischabsetzers nicht ausreichend dimensioniert, vielmehr zeigt sich, daß wegen starken Entrainments die Phasengrenzen nicht mehr erkennbar sind bzw. die gesamte Absetzkammer vollends mit Mischphase ausgefüllt ist wodurch Mischphase unerwünscht in die Phasen-Abläufe gelangt. Bei der derzeitigen Ausführung des Mischabsetzers wurden die besten Resultate bei einem Phasenverhältnis von $1 = \frac{40 \text{ l org.}}{40 \text{ l aqu.}}$ und einer Drehzahl von 460 min^{-1} erzielt.

2.2.2 Waschversuche (Extraktionsmittelwäsche)

Es wurden Experimente mit Natriumkarbonat bzw. Hydrazinkarbonat als Waschlösung durchgeführt. Bei dem verwendeten Extraktionsmittel handelt es sich um 30 %-iges TBP-n-Dodekan, das entsprechend der Aufgabenstellung mit Dibutylphosphat oder mit Dibutylphosphat und Uran als zu extrahierende Substanzen versetzt war.

Das Analysenverfahren zur HDBP-Bestimmung hat eine untere Nachweisgrenze von 2 µg/ml; die Methodik ist im PWA-Bericht 6/77 erklärt. Eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse erfolgt in Tab. 3. Konstruktionsbedingt erfolgt der Mischabsetzerbetrieb organisch kontinuierlich, wäßrig dispers.

Versuchsparameter:

<u>Konstante:</u> Drehzahl $n = 460 \text{ min.}^{-1}$	<u>Variable:</u> Verweilzeit:
Durchsatz: organ. 100 l/h	HDBP-Konzentration
aqu. 2 l/h	U-Konzentration
Vers. 10 (5 l/h)	aqu. Recycling-Fluß

Bei Variation des Absetzkammer-Phasenverhältnisses von organ./aqu. = 30/50, 40/40 und 50/30 l/l wurden jeweils 3 Versuche mit einer HDBP-Beladung von 60 bzw. 600 mg/l in der organ. Feedlösung gefahren; als Waschlösung diente eine ca. 0,5 m Na₂CO₃-Lösung. Die Versuchszeit für jeden der 6 Versuche betrug in etwa 4 Std. (für die wäßrige Phase wurde die Gleichgewichtsbeladung nicht ermittelt). Die Überwachung der HDBP-Konzentration erfolgt durch stündliche Probenahme aus beiden Phasenabläufen. Die bei der ersten 3 Versuchen (Vers. 1 - 3, Abb. 5) ermittelten HDBP-Restkonzentrationen lagen zwischen 2 und 4 mg/l, bei einer Ausgangskonzentration von 60 mg/l. In den 3 darauffolgenden Versuchen (Vers. 4 - 6, Abb. 6) lag eine HDBP-Beladung von ca. 600 - 700 mg/l in organ. Feed vor, wobei nach dem Waschvorgang im organ. Produktstrom noch 10 - 15 mg/l nachgewiesen wurden. Das in Versuch 7 (Abb. 6) als Waschmittel eingesetzte Hydrazinkarbonat mit 1,38 m N₂H₅OH + 0,5 m CO₂ reduzierte den HDBP-Gehalt in der organ. Lösung von ca. 700 mg/l auf 6 - 10 mg/l.

Von einer Bewertung der Dekontaminationsfaktoren soll hier abgesehen werden, da gerade bei kleineren HDBP-Ausgangskonzentrationen die im organ. Produkt gefundenen HDBP-Konzentrationen durch die untere analytische Nachweisgrenze von 2 - 10 mg/l bedingt sind und die resultierenden DF's dadurch eine Begrenzung erfahren. Andererseits muß unter den Versuchsbedingungen mit einer HDBP Nachbildung gerechnet werden.

Ab Versuch 8 wurde neben HDBP auch mit Uran-Beladung gefahren. Im Versuch 9 lagen bei einem stationären Phasenverhältnis von 1:1 die Konzentrationen von HDBP bei 510 mg/l und vom Uran bei 525 mg/l im organ. Feed. Nach einer Versuchszeit von 5 Stunden wurden im organ. Produktstrom noch 30 - 40 mg/l HDBP und 15 mg/l U gemessen (Abb. 7 u. 8). Während des Versuches kam es zu starken, sich fortdauernd akkumulierenden, Ausfällungen in der Trennschicht, wodurch das Dispersionsverhalten der Phasen derart beeinträchtigt wurde, daß nach etwa 4 - 5 Std. Versuchsdauer der Mischabsetzerbetrieb eingestellt werden mußte.

Die wahrscheinliche Ursache hierfür liegt in dem für die Versuchsbedingungen (525 mg/l U, 510 mg/l HDBP, Hydrazin und CO₂-Konzentration) relativ großen Phasenflußverhältnis von organ./aqu. = 50.

Rechnet man die Konzentration vom Uran im organ. Feed und die CO₂-Konzentration im aqu. Feed unter Berücksichtigung des Phasenflußverhältnisses in Molaritäten gegeneinander auf, ergibt sich ein Molaritätsverhältnis von CO₂:U = 5. Davon ausgehend, daß mindestens die 6-fache Mol-Menge an CO₂ gegenüber der Anzahl an Uran-Molen erforderlich ist um lösliche Urankarbonat-Komplexe zu bilden, zeigt sich in dem vorliegenden CO₂-Unterschuß eine mögliche Ursache für die Ausfällungen (4).

Im letzten Versuch (Tab. 4, Abb. 9) erfolgte der Mischabsetzerbetrieb über eine Dauer von 40 Stunden bei einem Phasenflußverhältnis von 20:1 (100 l/h organ./5 l/h aqu.). Es sollte eine ausreichende Waschmittelkonzentration sowie das Erreichen des Gleichgewichtszustandes gewährleistet sein. Da der Versuch aufgrund begrenzter Behältervolumina chargenweise betrieben werden mußte, erfolgten in der organ. Feedvorlage 4 Ansätze à 1000 l 30 %-iges TBP mit einer Beladung von jeweils 600 mg/l HDBP und 600 mg/l U. Als Waschlösung diente eine 1,1 m N_2H_5OH + 0,5 m CO_2 -Lösung. Die Probenahme zur Bestimmung der Fremdstoffkonzentration wurde in 2-Stunden-Intervallen durchgeführt. Das Gleichgewicht stellte sich nach annähernd 24 Std. Betriebsdauer ein (Abb. 9). Der Hold-up der dispergierten (aqu.) Phase lag im Mittel bei 49 %. Während der gesamten Versuchszeit konnte der Mischabsetzer ohne Störungen (Ausfällungen) stabil betrieben werden. Die Restkonzentration im organ. Produktstrom lagen bei ca. 30 - 35 mg/l HDBP und 15 - 20 mg/l U. Anhand der durchgeführten Versuche läßt sich feststellen, daß Uran bei der Hydrazinkarbonatwäsche bevorzugt extrahiert wird, wenn es als Fremdstoffanteile neben HDBP in der organischen Phase vorliegt.

Wie Versuche in der abgeschirmten Laboranlage (Bleiburg) mit "heißem" Solvent zeigen, ist ein höherer HDBP-DF durch Verwendung von mehreren in Serie geschalteten Mischabsetzern zu erzielen (4).

Die erzielten U-DF's von ~35 im Versuch 9 u. 10 liegen im Vergleich zu ähnlichen Waschversuchen in der Bleiburg mit Holley-Mott-Miniaturmischabsetzern (U-DF 37 - 95) in der gleichen Größenordnung.

2.2.3 Tropfenspektrum

Eine Untersuchung des Tropfenspektrums im Mischbereich wurde im Verlauf des Versuches Nr. 10 (Tab. 4) durchgeführt. Die Tröpfchengröße wurde durch Auswertung einer Photographie des Mischbereiches mit dem optischen Tröpfchengrößenzähler (TGZ3 Fa. Zeiss) bestimmt (Tab. 5, Abb. 10). Für den häufigsten Tropfendurchmesser ergibt sich ein Wert von $\bar{d}_T = 0,28$ mm.

2.2.4 Stoffübergangszahl

Im folgenden soll Versuch 10 (Tab. 4, Abb. 9) zur Bestimmung der Stoffübergangszahlen β für HDBP und Uran ausgewertet werden, ausgehend von den Gleichungen für die Massenbilanzen beider Phasen:

$$V_x \frac{dx}{dt} = F_x (x_F - x) - O\beta(Dx - y) \quad (1)$$

$$V_y \frac{dy}{dt} = F_y (y_F - y) + O\beta(Dx - y)$$

Hierbei bedeuten:

β	Stoffübergangsgeschwindigkeit	(cm/min)
x	Konzentration wäßrige Phase	(g/cm ³)
y	Konzentration organische Phase	(g/cm ³)
$V_{x,y}$	Volumen der beiden Phasen	(cm ³ /min.)
$F_{x,y}$	Flüsse der beiden Phasen	(cm ³ /min)
O	Austauschfläche zwischen beiden Phasen	(cm ²)
D	Verteilungskoeffizient organisch/wäßrig	(-)
x_F	Feedkonzentration wäßrige Phase	(g/cm ³)
y_F	Feedkonzentration organische Phase	(g/cm ³)
t	Zeit	(min.)

Zunächst wird geprüft, ob die Meßergebnisse sich durch rein apparative Größen beschreiben lassen. Das wäre der Fall, wenn sich während der Verweilzeit im Apparat chemisches Gleichgewicht ($y = Dx$) einstellen würde. Bei kleinem Verteilungskoeffizientem ($D \ll 1$) wäre dann die Lösung von Gleichung (1) für die wäßrige Austrittskonzentration:

$$\frac{x}{y_f} \approx \frac{F_y}{F_x} \left(1 - e^{-\frac{F_x}{V_x} t} \right) \quad (2)$$

In Abb. 11 sind die Meßergebnisse zusammen mit der nach (2) gerechneten Kurve für $V_x = 40$ l aufgezeichnet. Das entspricht dem ideal gemischten wäßrigen Gesamtvolumen in Mixer und Settler. Die gemessenen wäßrigen Auslaufkonzentrationen stehen nach Abb. 11 nicht mit der obigen Annahme $y = Dx$ in Widerspruch. In Abb. 13 sind die gemessenen Werte von x/y als Punkte eingezeichnet. Das Verhältnis x/y müßte unter obigen Annahmen konstant gleich $1/D$ sein. Abb. 13 zeigt ein deutliches Ansteigen von x/y mit der Zeit. Das bedeutet, daß entweder die Verweilzeit nicht zur Einstellung des chemischen Gleichgewichtes ausgereicht hat, oder daß nicht mit einem konstanten Verteilungskoeffizienten gerechnet werden darf.

Die an sich naheliegende Annahme $V_x =$ wäßriges Mischkammer-
volumen = 10 l und Propfenfluß der Phasen im Settler läßt sich ausschließen, da dann die Auslaufkonzentration der wäßrigen Phase erst nach $V_{x\text{settler}}/F_x = 30/5 \text{ h} = 6 \text{ h}$ von Null verschieden sein dürfte. Nach Abb. 11 und Abb. 12 ist das nicht der Fall.

Damit ist gezeigt, daß unter den vorliegenden Bedingungen die Verweilzeit zu kurz war, um die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes zu erzielen. Die Gleichungen (1) müssen daher allgemein gelöst werden.

Es sei angenommen, daß die Werte von β und D konzentrationsunabhängig seien. Dann ist die Lösung von (1) mit $x_F = x(t=0) = y(t=0) = 0$

$$x(t) = \left\{ 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} e^{\alpha_1 t} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1} e^{\alpha_2 t} \right\} \cdot x_p \quad (3)$$

$$y(t) = \frac{V_x}{O\beta} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_2 - \alpha_1} \cdot (e^{\alpha_2 t} - e^{\alpha_1 t}) x_p + \left(\frac{F_x}{O\beta} + D \right) \cdot x(t) \quad (4)$$

mit

$$\alpha_{1,2} = -\frac{1}{2} \left\{ \frac{F_x + O\beta D}{V_x} + \frac{F_y + O\beta}{V_y} \pm \sqrt{\left(\frac{F_x + O\beta D}{V_x} - \frac{F_y + O\beta}{V_y} \right)^2 + 4 \frac{O^2 \beta^2 D}{V_x V_y}} \right\}$$

und

$$x_p = y \cdot \frac{F_y O\beta}{(F_x + O\beta D)(F_y + O\beta) - O^2 \beta^2 D}$$

Für Versuch 10 wurden die Werte von β und D für HDBP und Uran durch Anpassung von Gleichungen (3) und (4) an die gemessenen Auslaufkonzentrationen bestimmt:

	β	D
HDBP	0.015 cm/min.	0.0015
Uran	0.033 cm/min.	0

Die Austauschfläche O zwischen den beiden Phasen wurde aus dem mittleren Tropfendurchmesser $d_T = 0.028$ cm und dem Volumen der dispersen Phase in der Mischkammer angenähert:

$$O = 6 \frac{V_{dispers, Mixer}}{d_T} = 6 \frac{10000 \text{ cm}^3}{0.028 \text{ cm}} = 2.14 \times 10^6 \text{ cm}^2 \quad (5)$$

Abb. 12 zeigt den gemessenen und den nach Gleichung (3) berechneten Verlauf des Verhältnisses wäßrige Auslaufkonzentration zur organischen Feedkonzentration für HDBP und Uran.

Abb. 13 zeigt den gemessenen und den nach Gleichungen (3) und (4) berechneten Verlauf des Verhältnisses von wäßriger zu organischer Auslaufkonzentration als Funktion der Zeit.

Die für HDBP und Uran gefundenen niedrigen D-Werte von 0,0015 bzw. 0 waren zu erwarten aufgrund des bei der alkalischen Wäsche gebildeten Uranylcarbonatkomplexes bzw. der $N_2H_5^+DBP^-$ -Verbindung. In letzterem Fall dürfte der organische Butylrest den endlichen DF bestimmen.

Mit den so erhaltenen Werten für β und D lassen sich die für einen vorgegebenen Dekofaktor y_F/y_{out} benötigten Mischkammer-Volumina in einem n-stufigen Mischabsetzer abschätzen (5):

$$\frac{y_F}{y_{out}} = \frac{\left(\frac{F_y + D\beta}{F_y + D\beta E} \right)^n - E}{1 - E} \quad (6)$$

Für die Solventwäsche ist der Extraktionsfaktor $E = D \cdot F_y / F_x$ immer klein gegen 1. In guter Näherung gilt dann

$$V_{\text{Mischkammer}} \approx \frac{1}{6\epsilon_d} \cdot \frac{F_y d_T}{\beta} \cdot \frac{\sqrt[n]{\frac{y_F}{y_{out}}} - 1}{1 - E \cdot \sqrt[n]{\frac{y_F}{y_{out}}}} \quad (7)$$

ϵ_d ist der Holdup der dispersen Phase. Aus Gleichung (7) ergibt sich auch das maximale Flußverhältnis für einen vorgegebenen Dekofaktor (der Nenner muß größer als Null sein):

$$\left(\frac{F_y}{F_x} \right)_{\text{max}} < \frac{1}{D \cdot \sqrt[n]{\frac{y_F}{y_{out}}}}$$

Wenn sich das Flußverhältnis diesem oberen Grenzwert nähert, so muß zur Erzielung des vorgegebenen Dekofaktors das Mischkammervolumen gegen Unendlich gehen.

Im vorliegenden Fall der HDBP-Wäsche ergibt sich mit

$\epsilon_d = 0.5$, $d_T = 0.03$ cm, $F_Y = 100$ l/h, $F_X = 5$ l/h, $D = 0.0015$ und $\beta = 0.015$ cm/min:

Geforderter Dekofaktor	$(F_Y/F_X)_{\max}$		$V_{\text{Mischkammer}} (l)$	
	1 Stufe	2 Stufen	1 Stufe	2 Stufen
10	66	210	14.3	2.7
20	33	149	52.8	4.5
30	22	121	322	6.0
40	16	105	x)	7.3
50	13	94	x)	8.6

x) $F_Y/F_X = 20$ ist größer als $(F_Y/F_X)_{\max}$

Voraussetzung bei der Abschätzung des 2-stufigen Mischabsetzers ist ein vernachlässigbares Entrainment.

Unser besonderer Dank gilt den analytischen Gruppen des IHCH unter der Leitung von Herrn Dr. D. Ertel (Prozeßanalytik) bzw. von Herrn Dr. L. Stieglitz (organische Analytik) für die Durchführung der zahlreichen Analysen.

3. Literatur

- 1) H. Goldacker, H. Schmieder, F. Steinbrunn, L. Stieglitz
Ein neues Verfahren zur Lösungsmittelreinigung
bei kleinerem Abfallvolumen im Rahmen der Wieder-
aufarbeitung.
Kerntechnik, 1976, 10, S. 426
- 2) F. Baumgärtner
Entwicklungsstand und Aufgaben der Chemie und
Verfahrenstechnik in der Kernbrennstoff-Aufarbeitung.
Chem. Ing. Techn. 49, (1977), 10, S. 795
- 3) H. Schmieder, K.L. Huppert
Chemie der Nuklearen Entsorgung, Thiemig Verlag, Stuttgart, 1978
- 4) H. Schmieder, 1977, unveröffentlicht
- 5) G. Petrich, G. Wronna
Zur Abschätzung von Effektivität und Gerätedimensionen
in Mischabsetzern und Pulskolonnen
KfK-Bericht 2575, 1978

Tab. 1 Hydrodynamische Untersuchungen

Drehzahl n in min ⁻¹	Phasen- stand organ.:aqu.	Organ Feed l/h	aqu. Feed l/h	Mischphasen Verhältnis $\int \frac{\text{organ.}}{\text{aqu.}}$	organ.Hold-up in der Misch- phase %	aqu. recycling l/h	organ. recycl. l/h	Verweilzeit in der Misch- kammer		
460 1000 1500	20:60	100	2	1:2,44 = 0,41	29					
				1:2,1 = 0,48	32					
				1:6,1 = 0,16	14					
460	30:50					1:1,62 = 0,62	38	520	224	5,1
1000						1:2,36 = 0,42	29,8	735	210	5,7
460	40:40					1:1 = 1	50	415	322	4,5
1000						1:1,32 = 0,75	43	735	452	5,6
460	50:30					2,16:1	68,4			
1000						1,5:1	60			
460	60:20					3,67:1	78,6			
1000						1,9:1	65,5			

Tab. 2

Drehzahl n in min ⁻¹	Mischphasenverhältnis $\varphi = \frac{\text{organ.}}{\text{aqu.}}$	organ. Hold-up % in der Mischphase im Rührwerksphasenaustritt
460	1:1	50
600	1:1,04	49
750	1:1,20	45
1000	1:1,31	43
1250	1:1,46	41
1500	1:1,58	39

Tab. 3

Versuche zur Extraktionsmittelwäsche am Mischabsetzer-Teststand

Versuch Nr.	Dauer t /h/	aqu. Feed	organ. Feed		Mischabsetzer- Phasenstand	organ. HDBP mg/l	Produkt U mg/l	aqu. Produkt		HDBP	DF		Verweilzeit der organ. Phase in min.	f = org./aqu. mittleres Misch- phasenverhältnis
			0,01 - HDBP mg/l	0,05M H ⁺ U mg/l				organ. aqu.	HDBP mg/l		U mg/l	HDBP		
1	4	0,47 m Na ₂ CO ₃	60	-	50/30	2	-	620	-	30	-	-	2,25	
2	4	"	60	-	40/40	2	-	1050	-	30	-	4,5	1,1	
3	4	"	56	-	30/50	4	-	1520	-	14	-	5,1	0,59	
4	4	0,49 m Na ₂ CO ₃	647	-	50/30	10	-	8900	-	65	-	-	1,84	
5	31/2	"	647	-	40/40	14	-	12200	-	46	-	4,5	1,2	
6	4	0,47 m Na ₂ CO ₃	698	-	30/50 (35/45) ^x	15	-	14800	-	46	-	5,1	0,9	
7	4	1,38 m N ₂ H ₅ OH+	698	-	50/30 (44/36) ^x	6	-	10200	-	116	-	-	1,62	
8	5	0,6 m CO ₂								> 17	> 13	4,5	0,86	
		0,97 m N ₂ H ₅ OH+								≈ 12	≈ 35	4,5	1,37	
9	6(5)	0,5 m CO ₂	170	133	40/40 (33/47) ^x	10	< 10	6000	345					
		"	510	525,5	40/40	43	≈ 15	(9300)	(2767)					

Rührerdrehzahl: n = 460 min⁻¹ = konst.

Temperatur : 18 - 20 °C = konst.

aqu. Phase = dispergierte Phase

Äußeres Phasenflußverhältnis: organ./aqu. = 100 l/h = 50

organ. Phase: 30 % TBP-n-Alkan

^xPhasenverhältnisse, wie sie sich bei Versuchsende einstellten.

Tab. 4 Versuch Nr. 10

Versuchs- zeit in h	organ. Feed		aqu. Feed	organ. Produkt		aqu. Produkt		Deko-Faktoren		Mischphasenverhältnis $f = \frac{\text{organ.}}{\text{aqu.}}$
	HDBP mg/l	U mg/l		HDBP mg/l	U mg/l	HDBP mg/l	U mg/l	HDBP	U	
2	1. Charge ≈ 550	1. Charge ≈ 650	1,1 m N ₂ H ₅ OH + 0,5 m CO ₂	31	16,3	2900	2720	17,7	39,9	1,18
4				37	17,5	4900	4810	14,8	37,1	1,12
6				32	16,4	6500	7090	17,2	39,6	1,12
8				35	12,2	8000	8410	15,7	53,3	1,12
10				45	16,1	8200	8530	12,2	40,4	1,0
12	2. Charge ≈ 460 (640)	2. Charge ≈ 640	1,1 m N ₂ H ₅ OH + 0,5 m CO ₂	29	31,7	8800	9980	(22) 19	20,2	1,1
14				35	23,0	9100	9800	(18,3) 15,7	27,8	1,1
16				33	16,1	8700	9470	(19,4) 16,7	39,8	1,0
18				32	19,6	9000	11700	(20) 17,2	32,7	1,0
20				46	15,0	9000	11200	(14) 12	42,7	1,0
22	3. Charge ≈ 600 (527)	3. Charge ≈ 600	1,1 m N ₂ H ₅ OH + 0,5 m CO ₂	35	2,2 (?)	9600	12900	(15) 17	273	0,98
24				38	1,99 (?)	10000	12400	(13,9) 15,8	302	0,91
26				33	1,58 (?)	9900	12800	(16) 18,2	380	0,93
28				32	1,25 (?)	10200	11900	(16,5) 18,8	480	1,04
30				29	1,14 (?)	10200	11800	(18,2) 20,7	526	1,05
32	4. Charge ≈ 600 (228)	4. Charge ≈ 600	1,1 m N ₂ H ₅ OH + 0,5 m CO ₂	32	1,72 (?)	10000	7440	18,8	349	1,13
34				32	1,93 (?)	10000	9900	18,8	311	1,15
36				30	1,72 (?)	10600	12200	20	349	1,12
38				28	1,65 (?)	10400	11500	21,4	364	0,95
40				34	1,69 (?)	10400	11500	17,6	355	0,95

Äußeres Phasenflußverhältnis: organ./aqu. = 100 l/h/5 l/h = 20

Stationäres Phasenverhältnis: 40:40

Rührerdrehzahl : 460/min.

Tab. 5 Ermittlung des Tropfenspektrums

Zählwerk Nr.	Intervallgrenzen /mm/	Intervallmitten /mm/	Zählwerk Tropfen- zahl	Tropfen- durchmesser /mm/
1	0,4 - 0,59	0,5	0	0,089
2	- 0,77	0,68	3	0,12
3	- 0,96	0,86	14	0,15
4	- 1,14	1,05	19	0,187
5	- 1,32	1,23	27	0,22
6	- 1,51	1,42	31	0,25
7	- 1,69	1,60	42	0,28
8	- 1,88	1,78	22	0,32
9	- 2,06	1,97	19	0,35
10	- 2,24	2,15	10	0,38
11	- 2,43	2,34	7	0,42
12	- 2,61	2,52	4	0,45
13	- 2,80	2,70	4	0,48
14	- 2,89	2,89	1	0,52
15	- 3,16	3,07	1	0,55
16	- 3,35	3,26	0	0,58
17	- 3,53	3,44	1	0,61

optischer Vergrößerungsfaktor: 5,6

häufigster Tropfendurchmesser: $dt = 0,28 \text{ mm}$

Anzahl der ausgewerteten Tropfen: $n = 205$

Mischphase: aqu. dispers

Drehzahl : $n = 460 \text{ min.}^{-1}$

Phasenflüsse: 100 l/h organ. 5 l/h aqu.

Extraktionsmittelwäsche Mischabsetzer-Teststand

Schematischer Versuchsaufbau

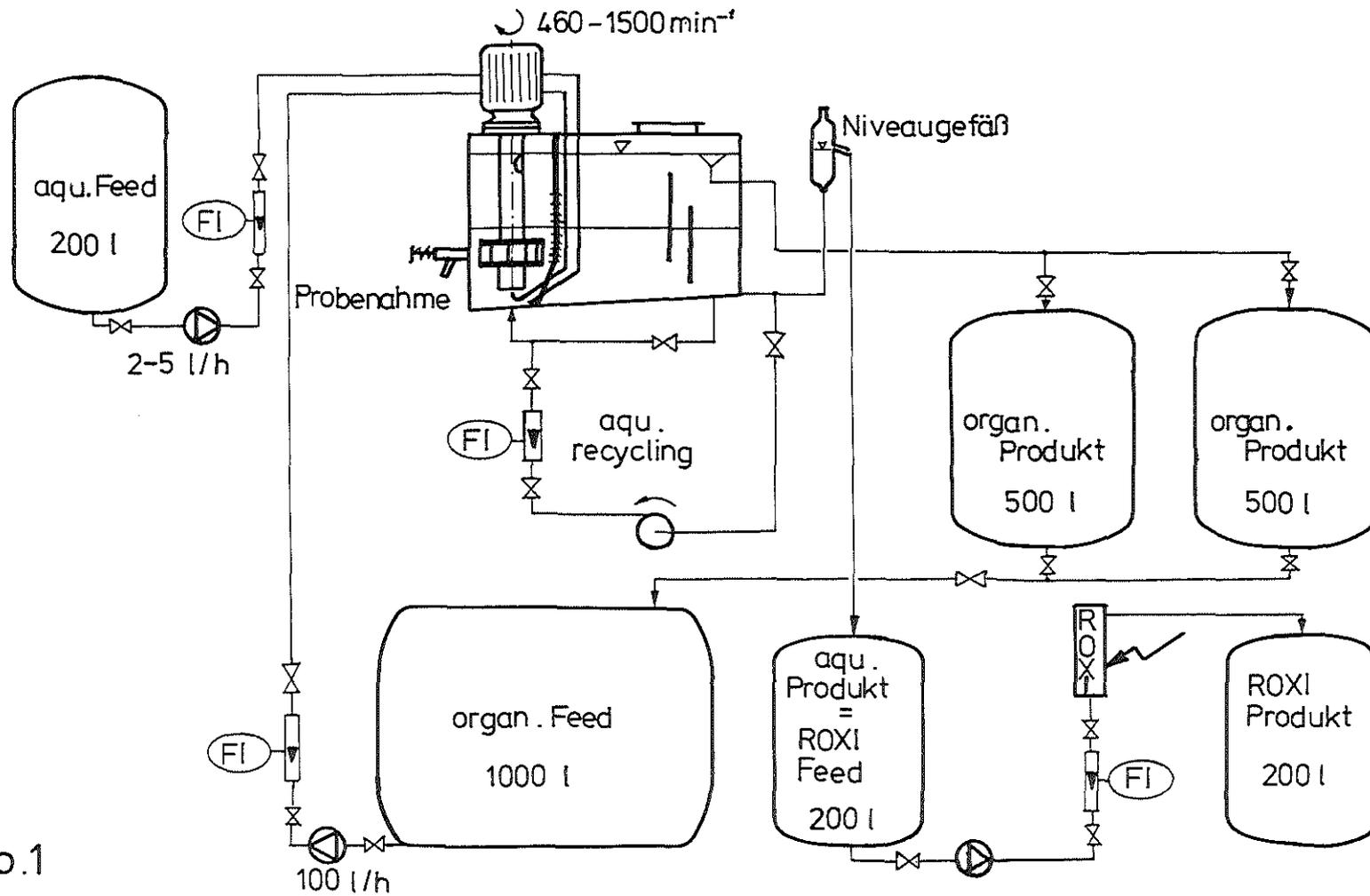
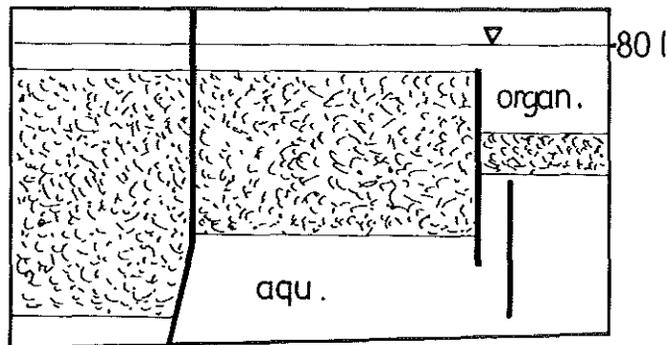


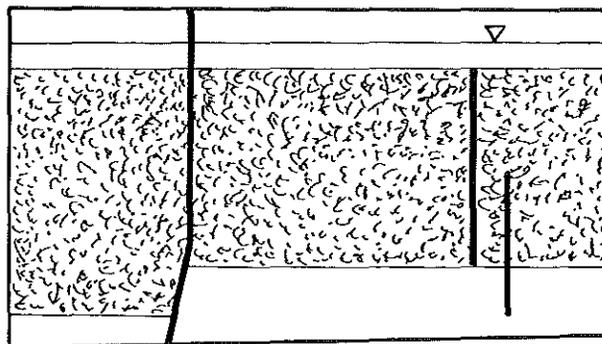
Abb.1

Betriebszustände

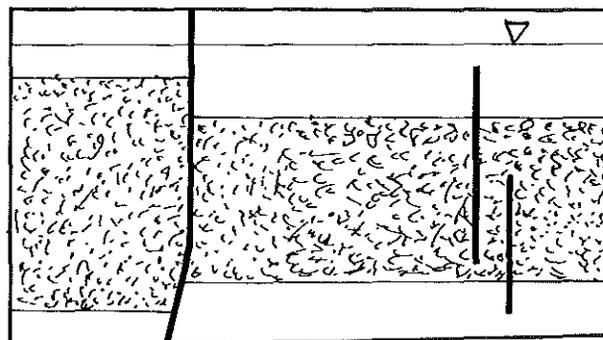
$n=460\text{min}^{-1}$, Feed: organ. 100 l/h
aqu. 2 l/h



Phasenfüllstand 30:50
Mischphasenverhältnis $\varphi = \text{organ.}/\text{aqu.}$
 $= 1:1,72$



Phasenfüllstand 40:40
 $\varphi = 1:1$



Phasenfüllstand 50:30
 $\varphi = 2,17:1$

Abb. 2

Mischphasen Hold up - Kurven

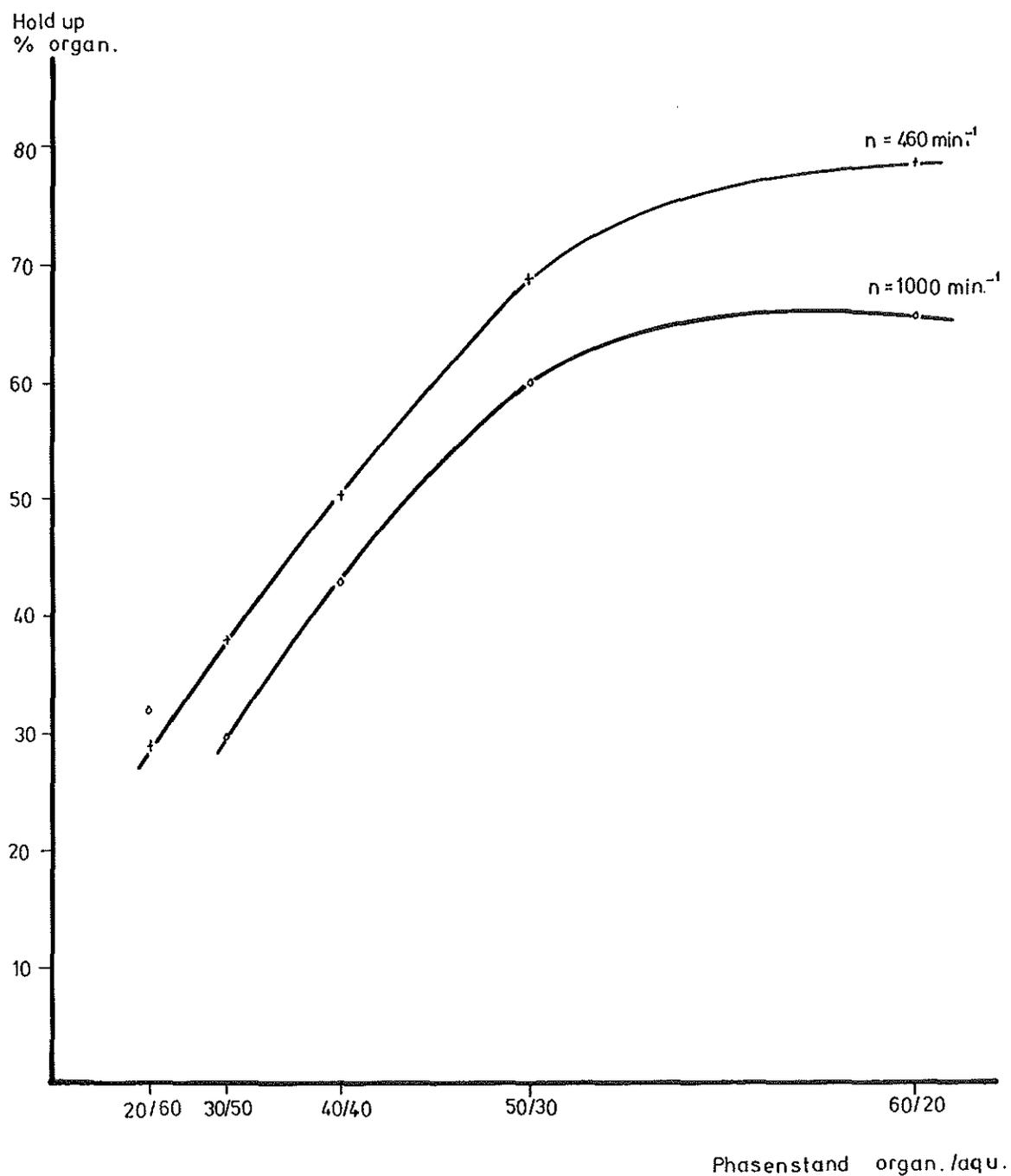


Abb. 3

HOLD UP - KURVEN

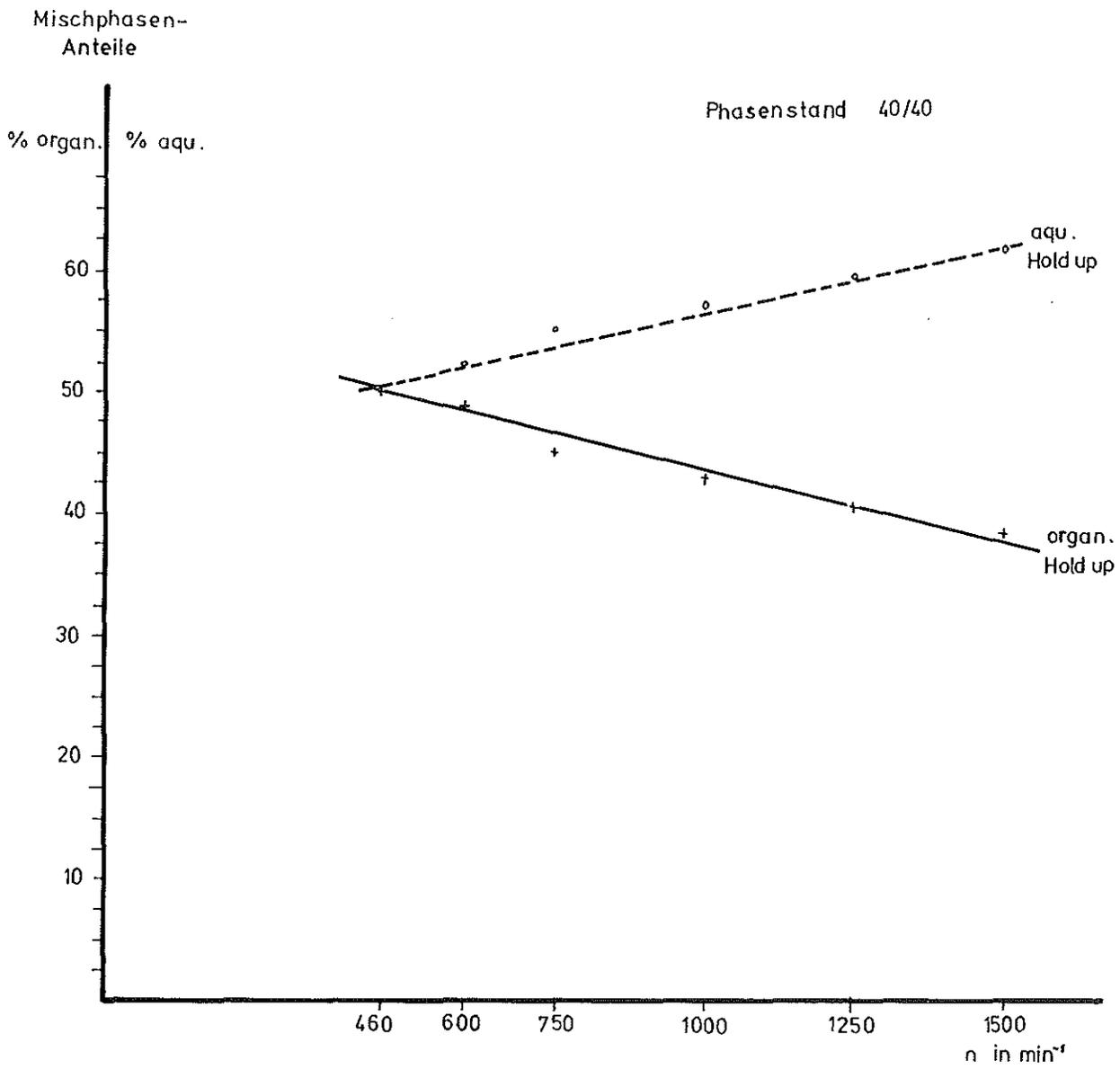


Abb. 4

HDBP-STOFFTRANSFER

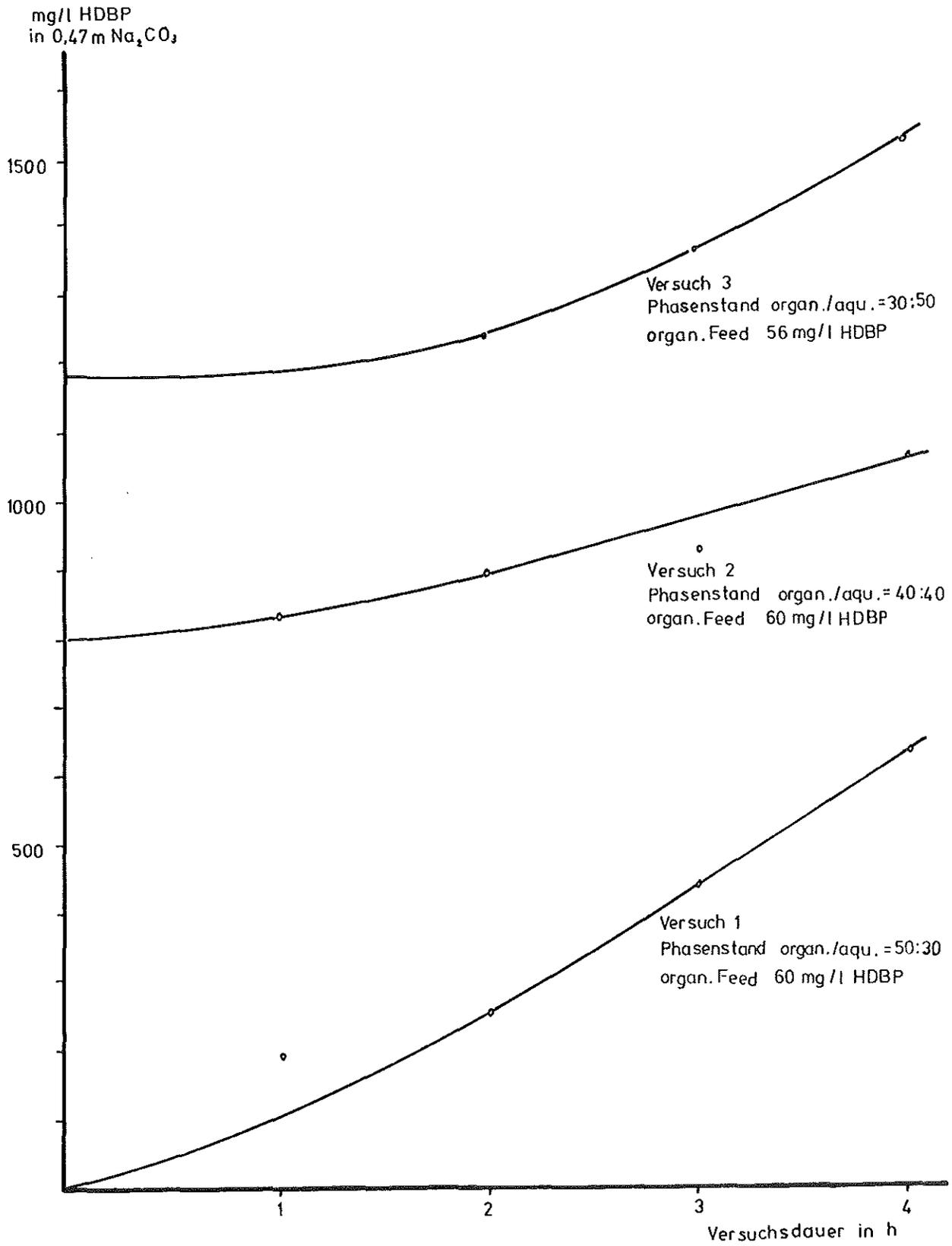


Abb. 5

HDBP - STOFFTRANSFER

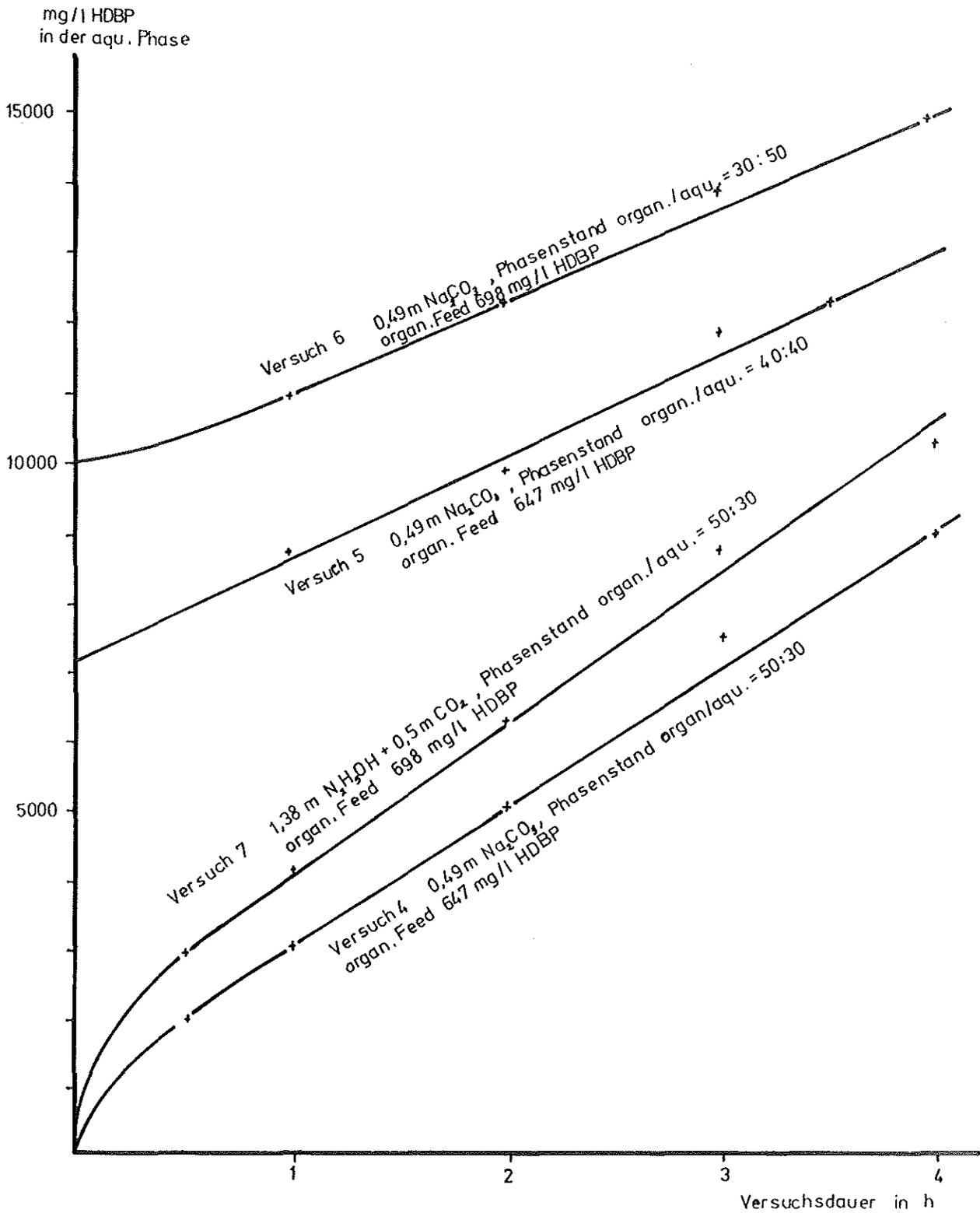


Abb. 6

HDBP - STOFFTRANSFER

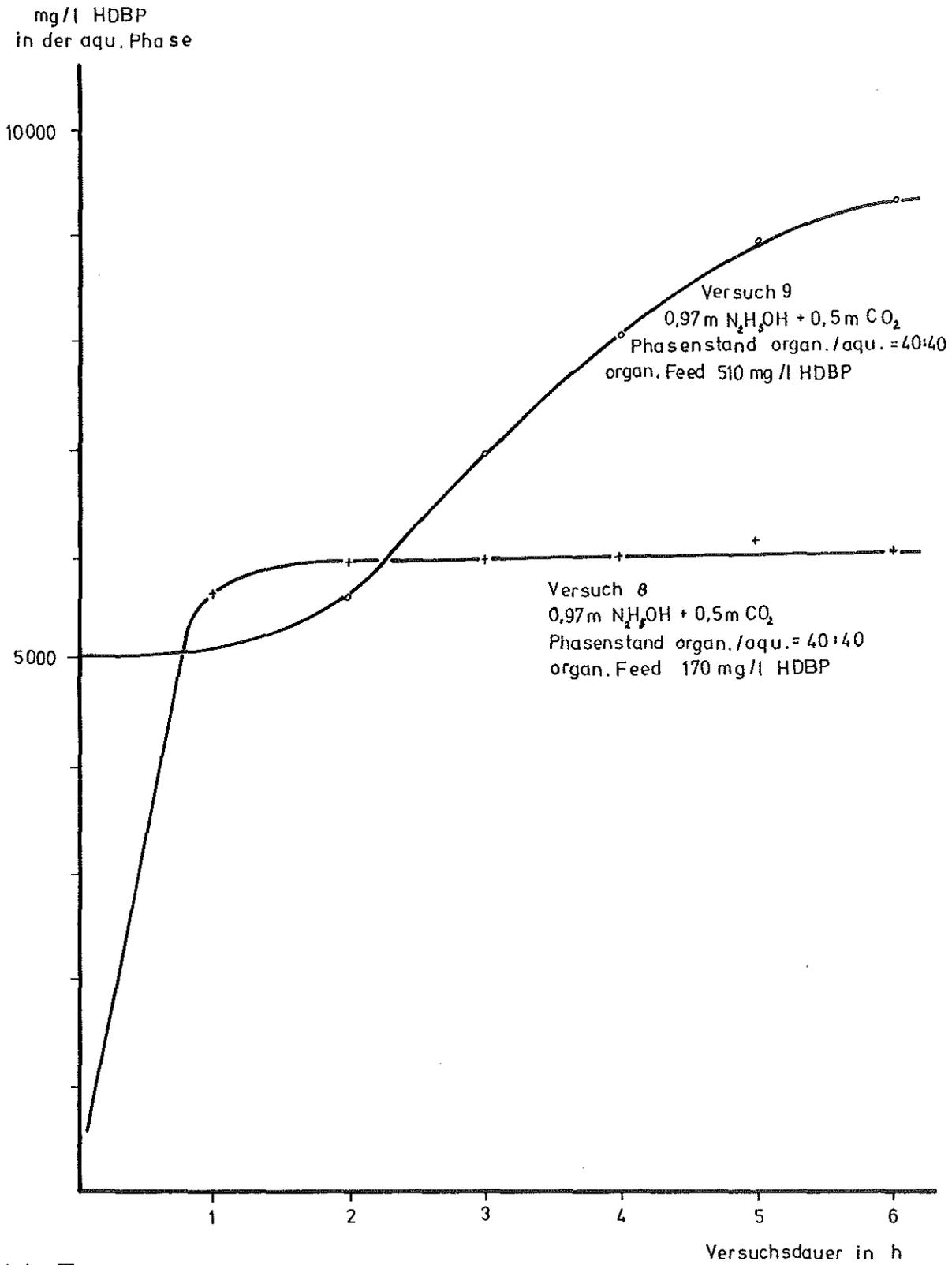


Abb.7

STOFFTRANSFER URAN

mg/l Uran
in 0,97m N_2H_5OH + 0,5 m CO_2

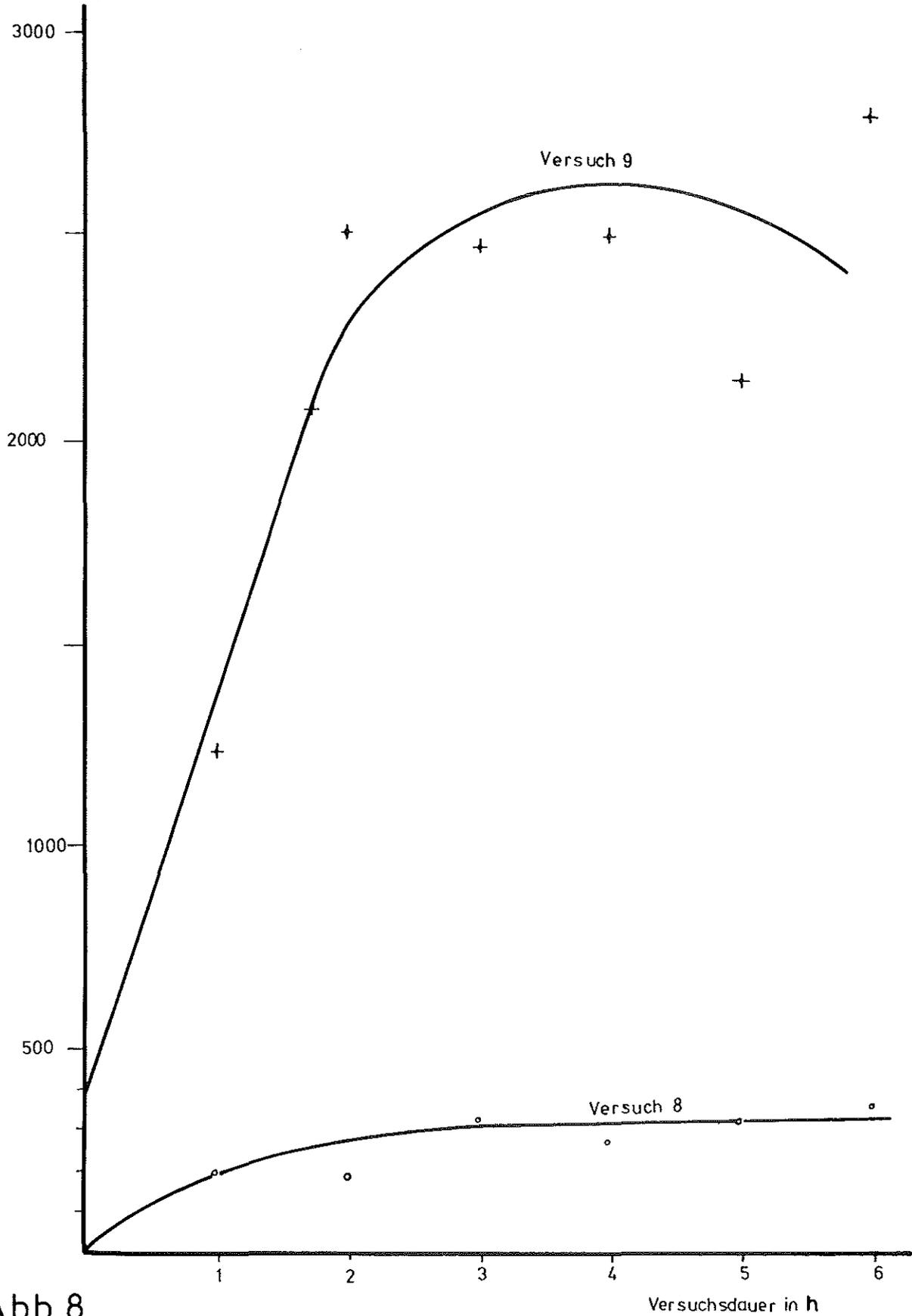


Abb. 8

Versuchsdauer in h

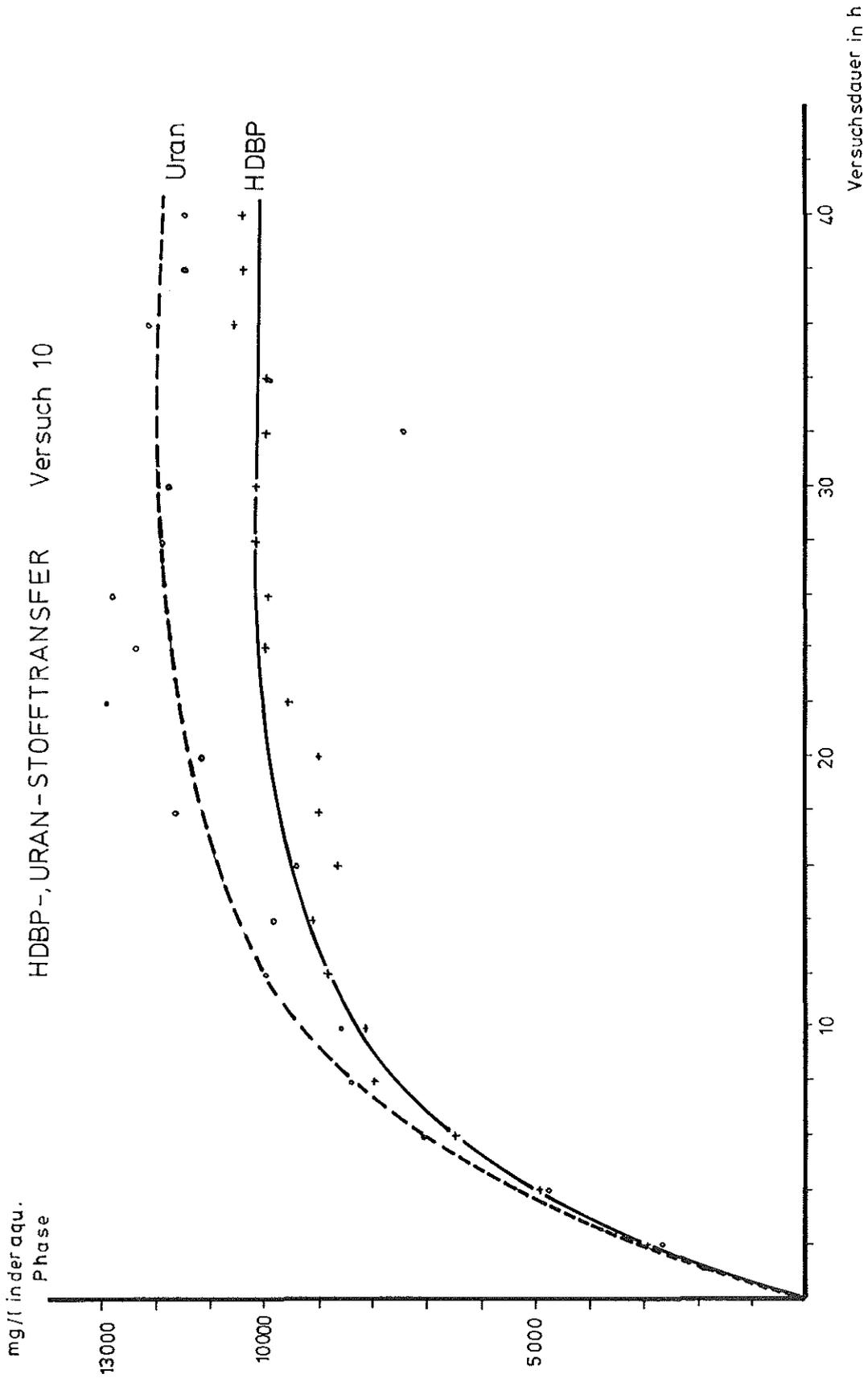


Abb.9

Mischphasentropfenspektrum im Rührbereich

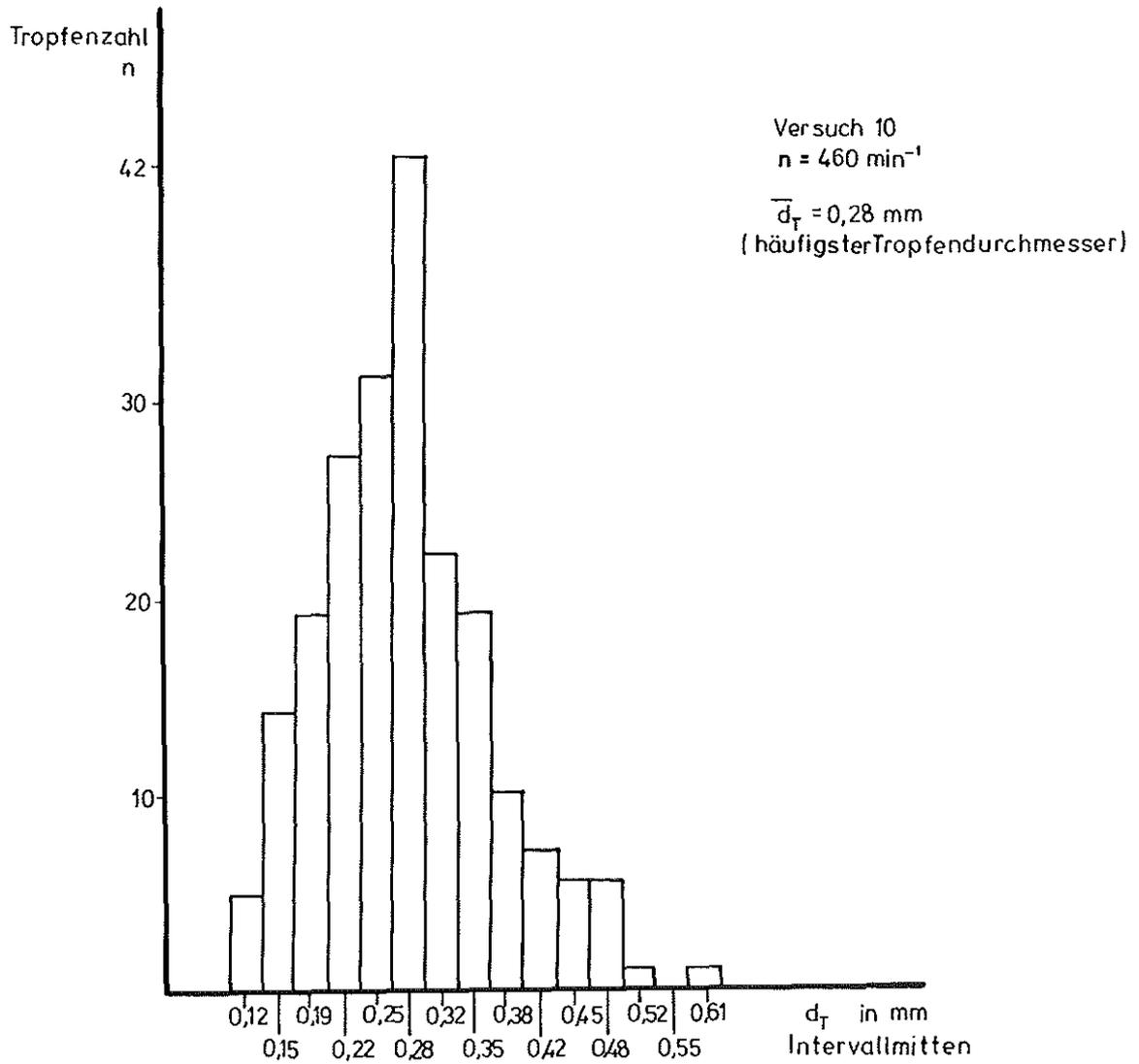
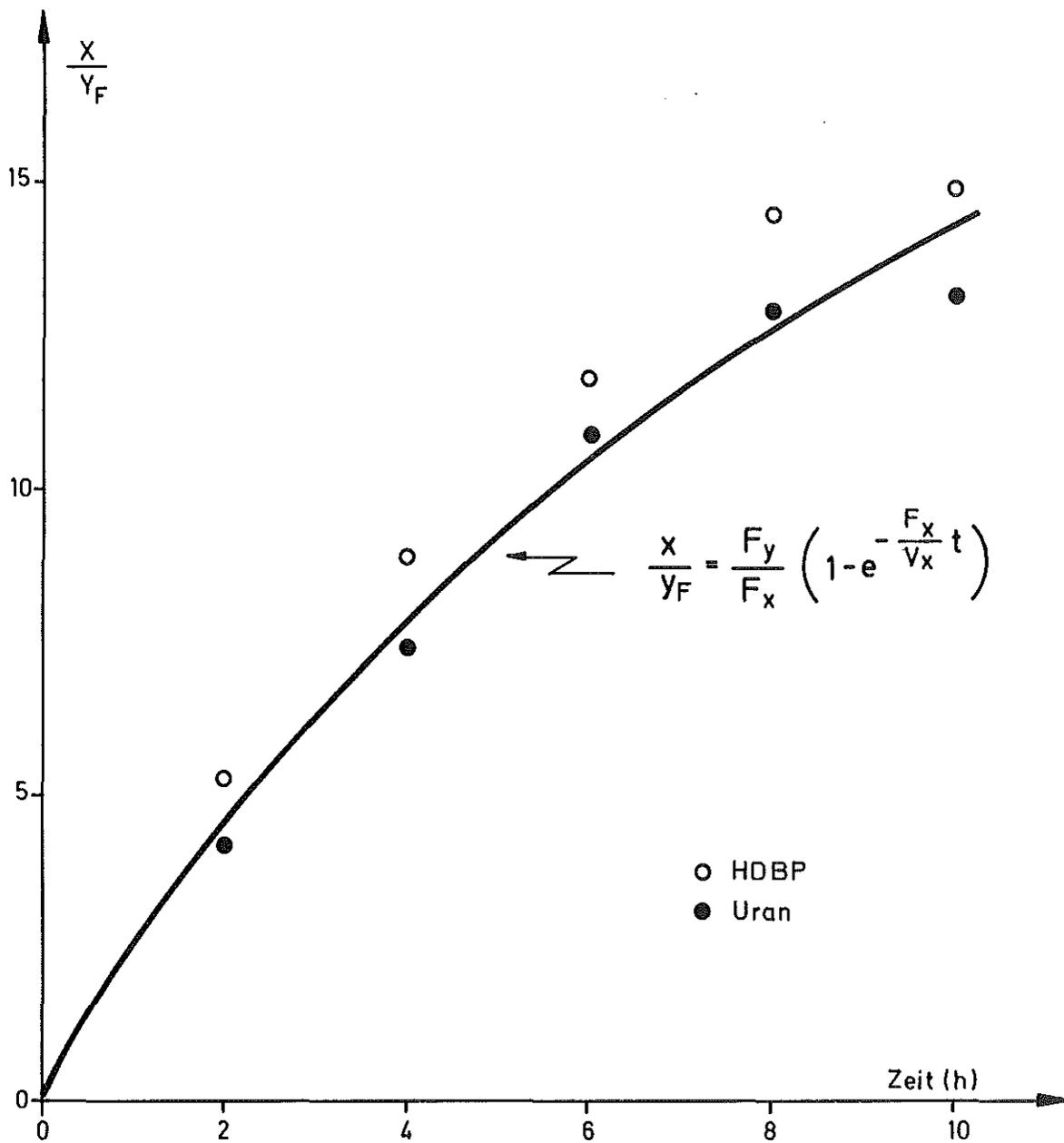
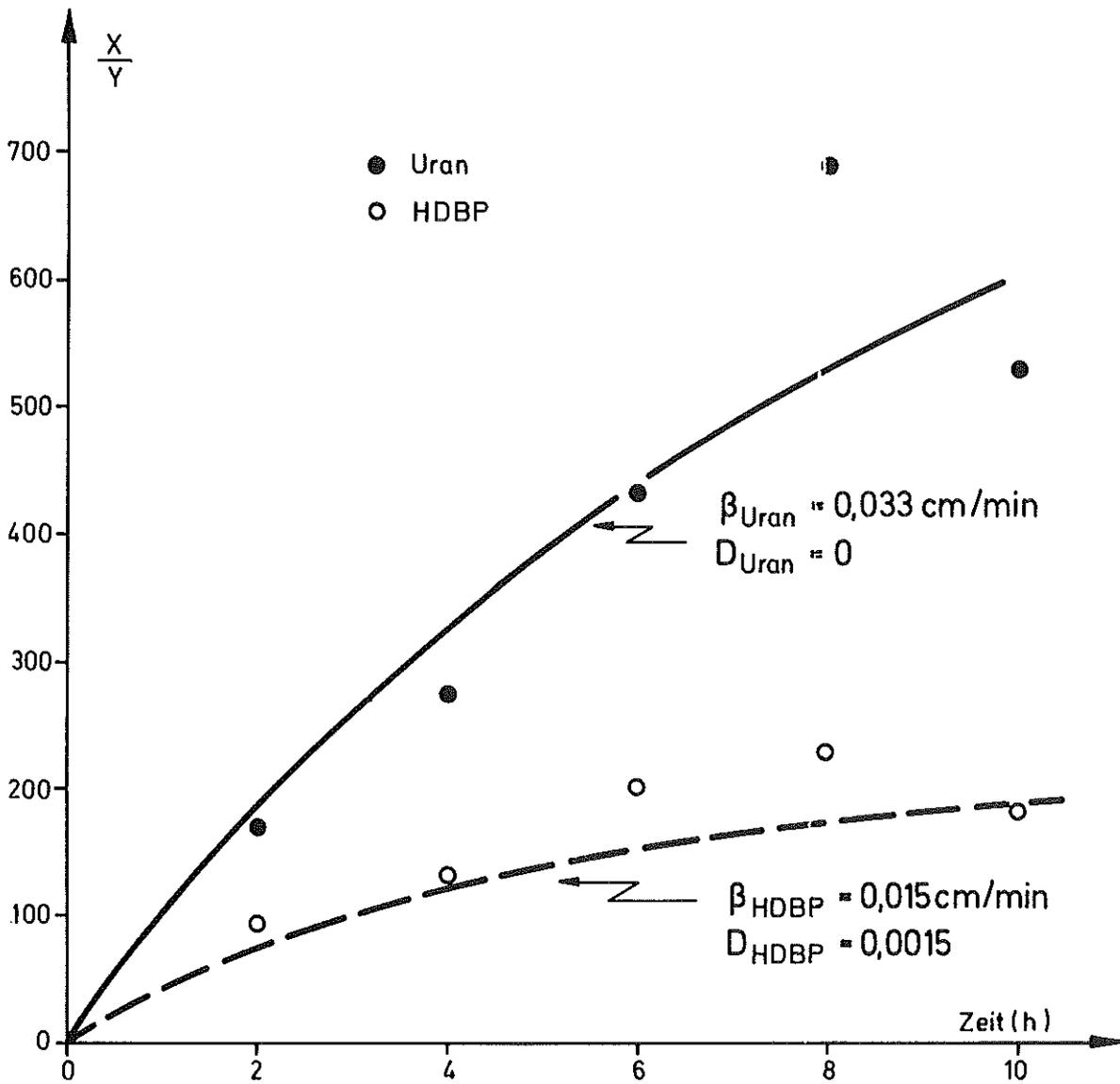


Abb. 10



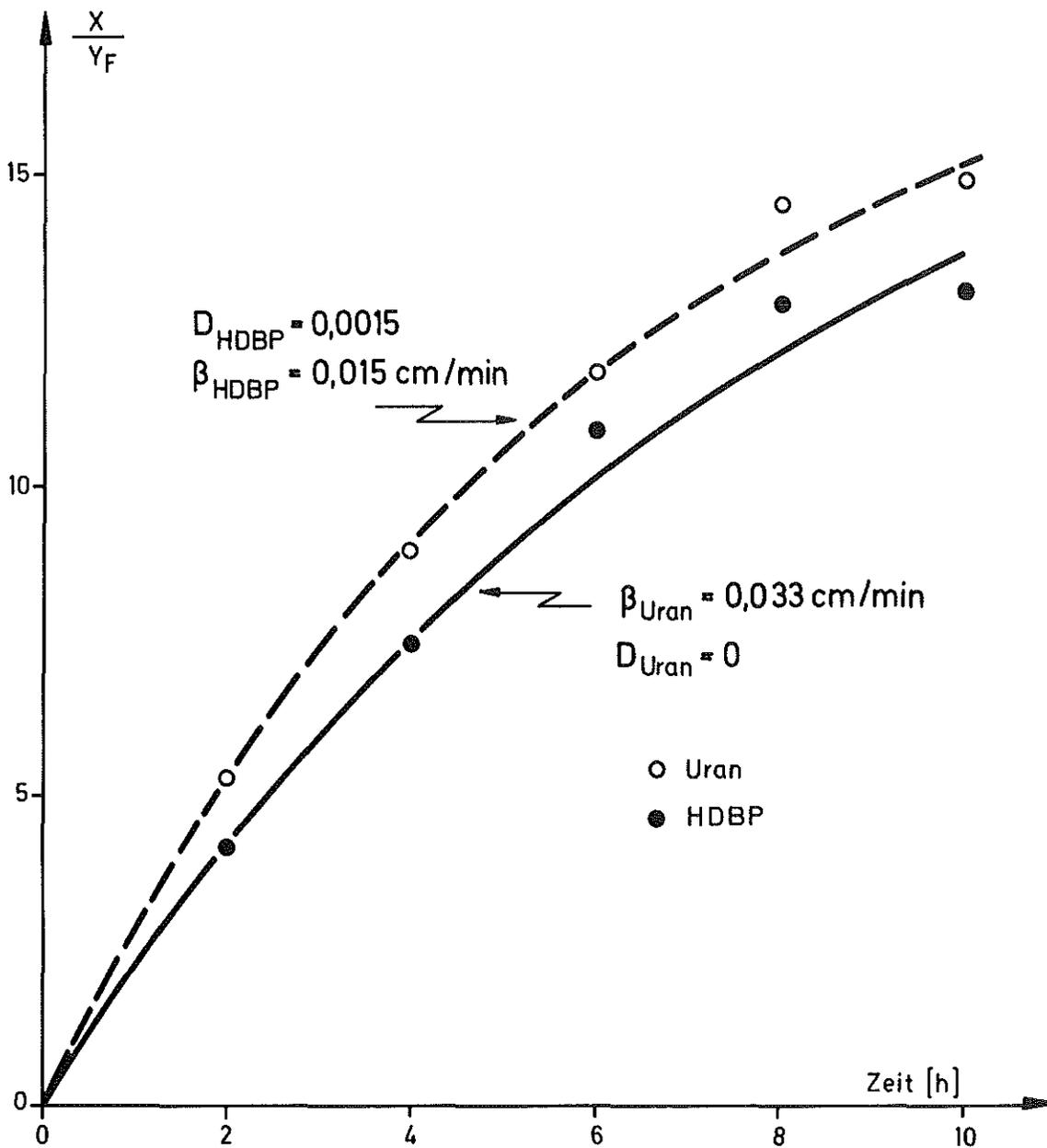
Zeitliche Änderung der wässrigen
Auslaufkonzentrationen von Versuch 10

Abb.11 Theoretische Kurve: chem. Gleichgewicht angenommen



Verhältnis der wässrigen zur organischen
Auslaufkonzentration von Versuch 10

Abb.12 Theoretische Kurven nach Gleichungen (3) und (4)



Zeitliche Änderungen der wässrigen
Auslaufkonzentrationen von Versuch 10

Abb.13

Theoretische Kurven nach Gleichung (3)