

RECEIVED BY DTIC MAY 27 1970

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

**MASTER**

DIRECTION DES MATERIAUX ET COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Département de Chimie

---

CEA-CONF-1536  
CONF-691122--4

EXPERIMENTATION D' EXTRACTEURS CENTRIFUGES

M. TARNERO

2ème COLLOQUE FRANCO-ESPAGNOL

MADRID - 17/19 Novembre 1969

## **DISCLAIMER**

**Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.**

1. INTRODUCTION - DESCRIPTION DES EXTRACTEURS DOLLFUS-ROBATEL.

On a essayé, à Fontenay-aux-Roses, un extracteur centrifuge du type Dollfus-Robatel. /1/ /2/

Ces extracteurs sont à contre-courant et à étages individualisés. Ils sont composés essentiellement d'un bol cylindrique tournant et d'un fût central fixe muni de disques agitateurs (figure 1). Dans le bol cylindrique sont empilées des pièces circulaires standard formant un cloisonnement dans des plans perpendiculaires à l'axe. Chaque étage comporte un compartiment annulaire de décantation précédé d'une gorge annulaire de mélange. Dans cette dernière plongent les disques agitateurs, dont le rôle est double : brassage énergétique des liquides et freinage des liquides, ce qui assure leur pompage, et leur circulation. Dans le compartiment de décantation le niveau de l'interphase est stabilisé par un jeu de déversoirs circulaires. La phase légère continue son chemin vers l'étage suivant alors que la phase lourde retourne par des canaux ménagés entre le bol et les étages, vers l'étage précédent. On a donc bien réalisé une circulation à contre-courant.

Les disques fixes sont interchangeables, ce qui permet d'en faire varier le diamètre ou la forme. Les déversoirs sont calculés au départ pour un certain domaine de rapports de densités. Cependant, pour des appareils de dimensions suffisantes, ils sont également interchangeables.

Au sujet des temps de séjour dans les extracteurs centrifuges, DOLLFUS /5/ a démontré que, pour 2 appareils de débit égal, imprimant aux phases des accélérations  $\gamma$  et  $\gamma'$ , les temps de séjour  $t$  et  $t'$  étaient liés par la relation :

$$\frac{t'}{t} = \left( \frac{\gamma}{\gamma'} \right)^{6/11}$$

Par exemple, si  $\gamma = \bar{g}$  (accélération de la pesanteur; cas du mélangeur-décanteur) et  $\gamma' = 500 \bar{g}$ , on trouve que :

$$\frac{t'}{t} \neq \frac{1}{30}$$

L'extracteur essayé à Fontenay-aux-Roses avait les caractéristiques suivantes (figure 2) :

- Nombre d'étages : 8
- Vitesse de rotation pouvant varier entre 1000 et 5000 tours. $\text{mn}^{-1}$
- Diamètre extérieur du bol tournant : 160 mm (accélération périphérique maximale : 2200  $\bar{g}$ )

.../...

C

- Volume de rétention : 950 ml. environ
- Débit maximum  $80 \text{ l.h}^{-1}$  environ
- Déversoirs de phases calculés pour des rapports de densité  $\frac{\text{phase lourde}}{\text{phase légère}}$  compris entre 1,20 et 1,35
- Montage pendulaire, la partie moteur-accouplement étant située au-dessus de l'extracteur, et séparée de ce dernier par des dalles de protection biologique.

Pour tous les essais effectués on a utilisé comme solvant du tributyl-phosphate (TBP) dilué à 30 % dans du dodécane, et comme phases aqueuses des solutions nitriques chargées ou non en nitrate d'uranyle.

## 2. FONCTIONNEMENT HYDRODYNAMIQUE.

Les premiers essais avec des disques agitateurs plans ont donné des résultats décevants : entraînements de phase aqueuse dans le solvant pouvant atteindre 2 %. On a ensuite muni les disques d'un dispositif anti-projections (une arête verticale circulaire) qui a réduit considérablement les entraînements.

- On a trouvé alors des plages de fonctionnement où les entraînements de phase aqueuse dans le solvant sont inférieurs à 1 ‰ (figures 3 et 4).
- Il n'y a jamais d'entraînement de solvant dans la phase aqueuse.

## 3. ESSAIS D'EXTRACTION ET DE REEXTRACTION D'URANIUM (Tableau 1).

On a fait varier les paramètres suivants :

- Concentration en uranium de l'alimentation,
- rapport de débit  $\frac{\text{organique}}{\text{aqueux}}$ ,
- débit total,
- Vitesse de rotation.

Les essais des séries 2 à 5 ont été effectués avec un rapport de débit tel que le solvant chargé titre toujours  $90 \text{ g.l}^{-1}$  en uranium.

On voit qu'avec les alimentations à 90 et  $180 \text{ g.l}^{-1}$  en uranium on a pu, sans précautions particulières, obtenir des raffinats titrant entre 0,1 et  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  en uranium. On constate l'influence néfaste de l'augmentation de la vitesse de

rotation et l'influence favorable de l'augmentation du débit total.

Avec les alimentations à  $400 \text{ g.l}^{-1}$ , on voit qu'il a fallu, pour obtenir les mêmes résultats, rendre étanche l'empilement des étages, au moyen de joints plats minces en polyéthylène ou en polytétrafluoréthylène entre étages (épaisseur des joints de 0,05 à 0,2 mm.).

Ces résultats, comme ceux de la série 1, mettent en évidence l'existence de petites fuites de phase aqueuse riche provenant des étages proches de l'alimentation, remontant jusqu'à la sortie du raffinat, et polluant ce dernier. Ces fuites sont favorisées par l'augmentation de la vitesse de rotation; leur dilution augmente avec le débit de phase aqueuse, ce qui explique les variations d'efficacité constatées lorsqu'on fait varier ces paramètres.

Les essais de la série 1, réalisés sans joints inter-étages, montrent que l'appareil possède, dans ces conditions, un nombre d'étages théoriques de l'ordre de 7.

Pour les autres essais, il est difficile de parler d'étages théoriques puisqu'un appareil d'extraction possédant 4 étages théoriques donnerait un raffinat titrant moins de  $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ , concentration en-dessous de laquelle on ne possède pas de méthode de mesure.

Il est préférable de parler du rendement de l'extraction. On voit qu'il est supérieur à 99,999 % lorsqu'on a choisi correctement les conditions de fonctionnement.

En réextraction, on constate (essais des séries 6 et 7) que les augmentations de vitesse et de débit ont un effet favorable, l'appareil possédant un nombre d'étages théoriques d'environ 6.

#### 4. REEXTRACTIONS REDUCTRICES DE CERIUM (IV). (Tableau 2)

Pour étudier la possibilité d'utiliser un extracteur centrifuge pour des réextractions réductrices de plutonium, on a simulé le solvant chargé en Pu(IV) par du solvant chargé en Ce(IV). Le réducteur, introduit aux étages 4 et 8 (numéros croissants dans le sens de progression du solvant) était du nitrate uraneux stabilisé par de l'hydrazine. On a utilisé un excès de réducteur dans les deux essais réalisés.

.../...

1er essai : avec 2,13 fois la quantité d' U(IV) nécessaire  
2ème " : avec 1,64 fois la quantité d' U(IV) nécessaire.

Le fonctionnement hydrodynamique est resté satisfaisant, bien que les rapports de débit  $\frac{\text{solvant}}{\text{phase aqueuse}}$  aient été très différents de ceux des extractions d'uranium (de l'ordre de 10 pour les étages 5 à 8, de 30 pour les étages 1 à 4).

Les résultats obtenus ont montré qu'un excès de réducteur était nécessaire, car avec 2,13 et 1,64 fois la quantité stoéchiométrique de réducteur, le solvant titrait à la sortie de l'appareil, respectivement  $16 \text{ mg.l}^{-1}$  et  $195 \text{ mg.l}^{-1}$  en cérium.

Il se peut que le brassage énergétique des solutions ait favorisé la réoxydation par l'air d'une partie de l'uranium (IV). Il faut également noter que les temps de séjour de la phase organique n'étaient que de 3 secondes par étage (soit moins de 30 secondes au total).

Ces résultats devront donc être précisés avec du plutonium.

#### 5. ESSAIS AVEC FORMATION DE PRECIPITES.

On a voulu connaître le comportement de l'appareil dans le cas de formation de précipités à partir du zirconium de fission et des produits de dégradation du solvant. Les essais ont été réalisés de manière à ce qu'une grande quantité de ces solides se forme en un temps relativement court. Pour cela, l'appareil a été alimenté avec les phases suivantes :

- Phase aqueuse	{	HNO <sub>3</sub>	2,1 N
		Zr	0,3 g.l <sup>-1</sup>
		Débit	7,3 l.h <sup>-1</sup>
- Phase organique	{	TBP 30 % - Dodécane	
		HDBP	1,36 g.l <sup>-1</sup> (2,85.10 <sup>-3</sup> M)
		H <sub>2</sub> MBP	0,15 g.l <sup>-1</sup> (0,97.10 <sup>-3</sup> M)

La vitesse de rotation était de  $2500 \text{ tours.mn}^{-1}$ .

On a fait deux essais, le premier d'une durée de 13 heures 30 minutes avec une interruption, le second de 24 heures sans interruption. On a constaté, pour les deux essais, qu'une faible quantité de précipités s'évacuait avec la phase aqueuse et que le solvant sortait plus émulsionné que normalement.

.../...

Pour le second essai, les entraînements de phase aqueuse dans le solvant sont passés progressivement de 0,01 % à 0,4 %. Leur augmentation de plus en plus rapide en fin d'expérience permet de penser que l'on était proche de l'engorgement.

Le démontage de l'extracteur a montré, pour les deux essais, que l'appareil avait accumulé du précipité. Sa quantité décroissait depuis l'étage d'entrée jusqu'à l'étage de sortie de la phase aqueuse. Le volume des solides accumulés lors du second essai était d'environ 500 ml (pour un volume de rétention total de 950 ml).

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus avec un autre extracteur de même type, mais de débit beaucoup plus élevé :  $1500 \text{ l.h}^{-1}$ . Avec ce dernier appareil, un essai de courte durée avait montré que les précipités semblaient s'évacuer avec la phase aqueuse. /3/

Il faut noter que les conditions d'encrassement ont été extrêmement sévères : les concentrations en acides mono-et dibutylphosphorique correspondent à une dégradation du solvant dans des extracteurs à temps de séjour élevé, ou à l'accumulation de précipité qui pourrait résulter de plusieurs mois de fonctionnement.

De plus, on ne peut exclure que les faibles diamètres des canaux de circulation aient empêché l'entraînement des solides avec la phase aqueuse. Ce dernier inconvénient pourrait ne pas exister pour des appareils industriels plus gros.

#### C O N C L U S I O N.

a) Pour des schémas d'extraction à  $400 \text{ g.l}^{-1}$  en uranium, on a mis en évidence la nécessité d'une très grande étanchéité entre les étages, afin de supprimer des fuites permettant aux phases aqueuses chargées de polluer les raffinats. Cette étanchéité n'est pas nécessaire avec les alimentations à  $180 \text{ g.l}^{-1}$  en uranium.

On a pu obtenir, dans tous les cas, des raffinats titrant entre 0,1 et  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  en uranium.

Pour des appareils devant traiter des solutions très radioactives, il faut éviter d'avoir recours à des joints d'étanchéité en un polymère quelconque. Il faudra plutôt obtenir une étanchéité métal-sur-métal, donc veiller à la finition des portées entre étages. D'autre part, un calcul fait en admettant que les fuites sont proportionnelles au périmètre du bol tournant et que leur dilution dans la phase aqueuse est responsable de la pollution des raffinats, montre que l'uti-

.../...

lisation d'appareils de gros diamètre devrait sensiblement diminuer l'effet de la pollution par fuites. /4/

b) Les réextractions réductrices de cérium (IV) ont montré que la quantité de réducteur à utiliser devait être au moins de 2 fois la quantité stoéchiométrique. Des essais avec du plutonium seront plus probants. Le fonctionnement hydrodynamique a été correct avec des rapports de débit  $\frac{\text{solvant}}{\text{phase aqueuse}}$  allant jusqu'à 29, donc peut permettre la mise en oeuvre de schémas de réextraction concentrant le plutonium.

c) Essais avec formation de précipités : Dans ce petit appareil, seule une faible proportion des solides accompagne la phase aqueuse, la majeure partie ayant tendance à s'accumuler dans l'appareil. Dans des conditions sévères, correspondant à des temps de séjour élevé, l'extracteur a cependant pu fonctionner correctement.

---

L'appareil décrit ici est actuellement installé à l'Atelier Pilote de Marcoule, où il sera essayé au premier cycle d'extraction.

Un autre extracteur identique doit être utilisé à l'usine de Marcoule pour l'étude de la réextraction réductrice du plutonium.

Une batterie de 3 extracteurs industriels de gros débit est montée au Centre du Bouchet. Elle doit permettre d'obtenir, entre autres, des données sur les risques de pollution par fuites entre étages et sur le fonctionnement en série pour un cycle complet : extraction, lavage, réextraction.

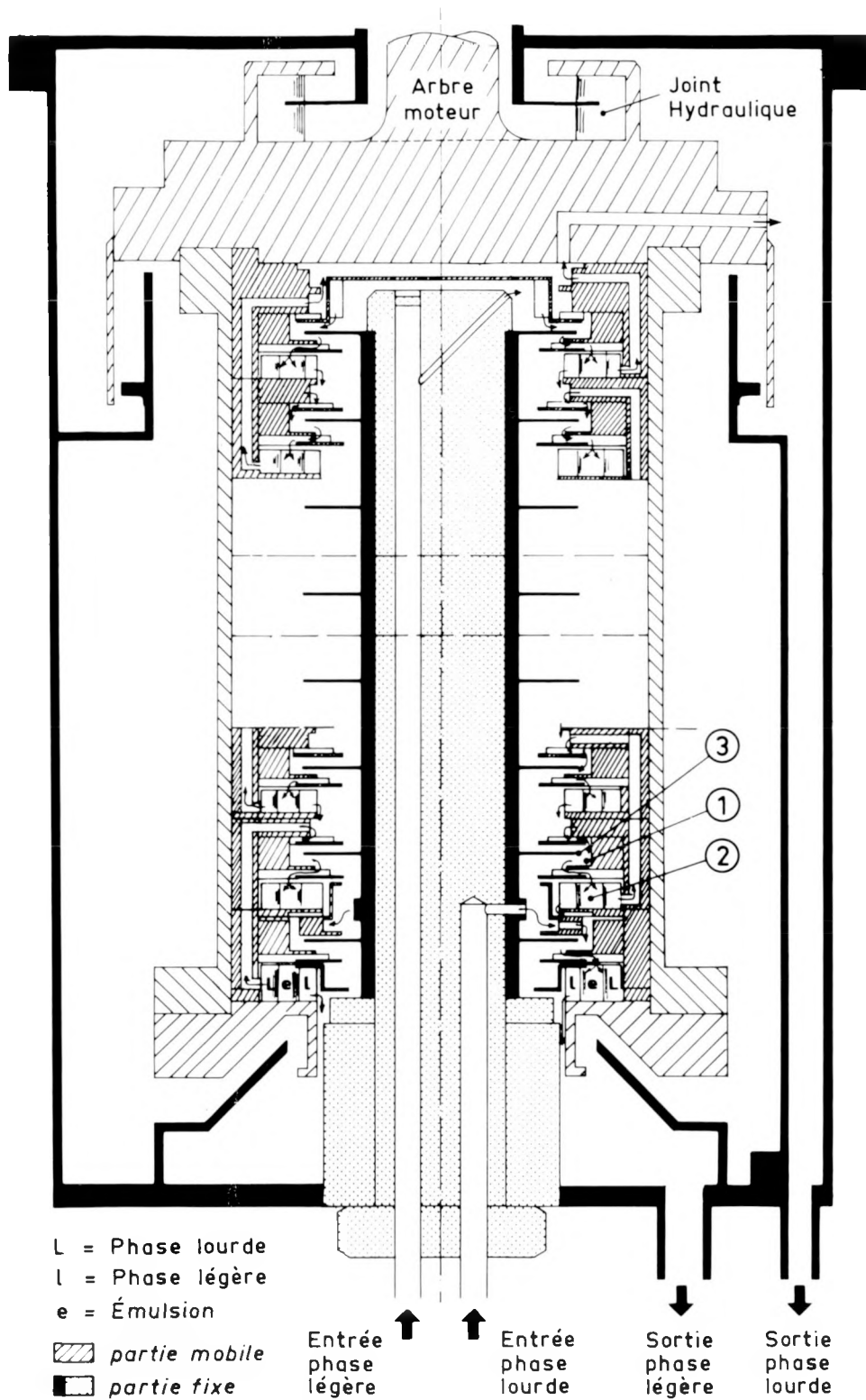
Enfin, un extracteur d'un débit d'environ  $200 \text{ l.h}^{-1}$  doit être essayé à Fontenay-aux-Roses. Il doit permettre d'examiner différentes solutions au problème de l'étanchéité des étages, d'effectuer des essais d'encrassement et d'évacuation de précipités, et d'étudier les temps de réponse à des perturbations.

---

## B i b l i o g r a p h i e

---

- /1/ S.G.N. - Dollfus (J.) Brevet français PV 929 358 du 29/3/1963
- /2/ Dollfus (J.), Tarnero (M.) "Le transfert de matière dans les appareils d'extraction centrifuges, multi-étages".  
Revue française Chimie et Industrie - Génie Chimique  
Vol. 99, n° 11, p. 1595-1602 (1968)
- /3/ Michel (P.), Tarnero (M.)  
Essais d'extracteurs centrifuges.  
Rapport semestriel du Département de Chimie. Juin-Novembre 1967.  
Note CEA-N-969 p. 189-193 (1968)
- /4/ Dollfus (J.), Michel (P.)  
Appareillage pour le traitement des combustibles fortement irradiés.  
CEA-Conf. 1359
- /5/ Dollfus (J.) IXèmes Journées de l'Hydraulique. Paris (1966)  
Techniques du Génie Chimique - Question VII, Rapport Général.
-



1 - Gorge de mélange. 2 - Gorge de décantation. 3 - Disque agitateur.

FIG. 2... EXTRACTEUR CENTRIFUGE 8 ÉTAGES  
 (Version pendulaire)

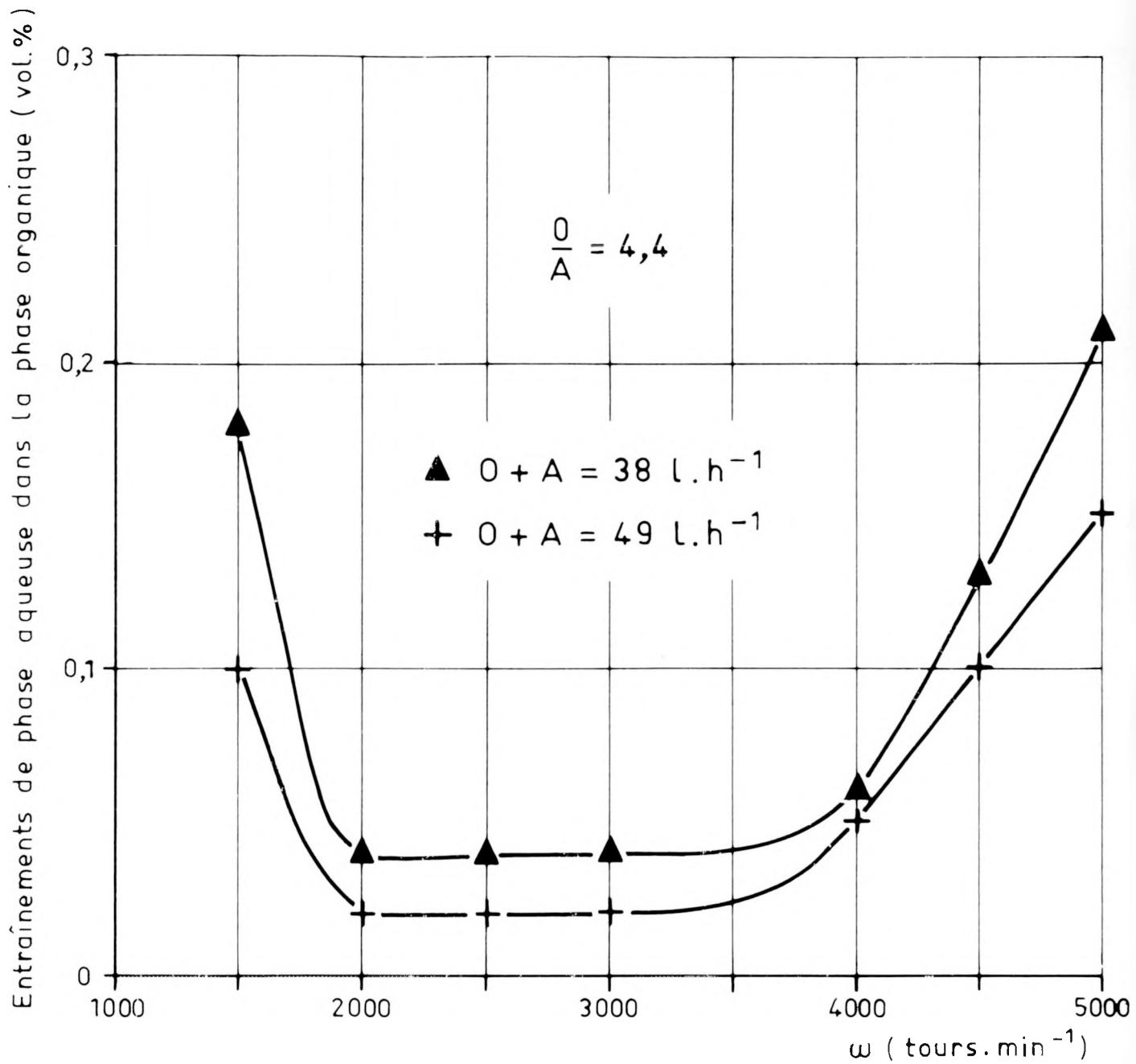


Fig. 3 - Fonctionnement hydrodynamique de l'extracteur avec disques agitateurs à arête circulaire.

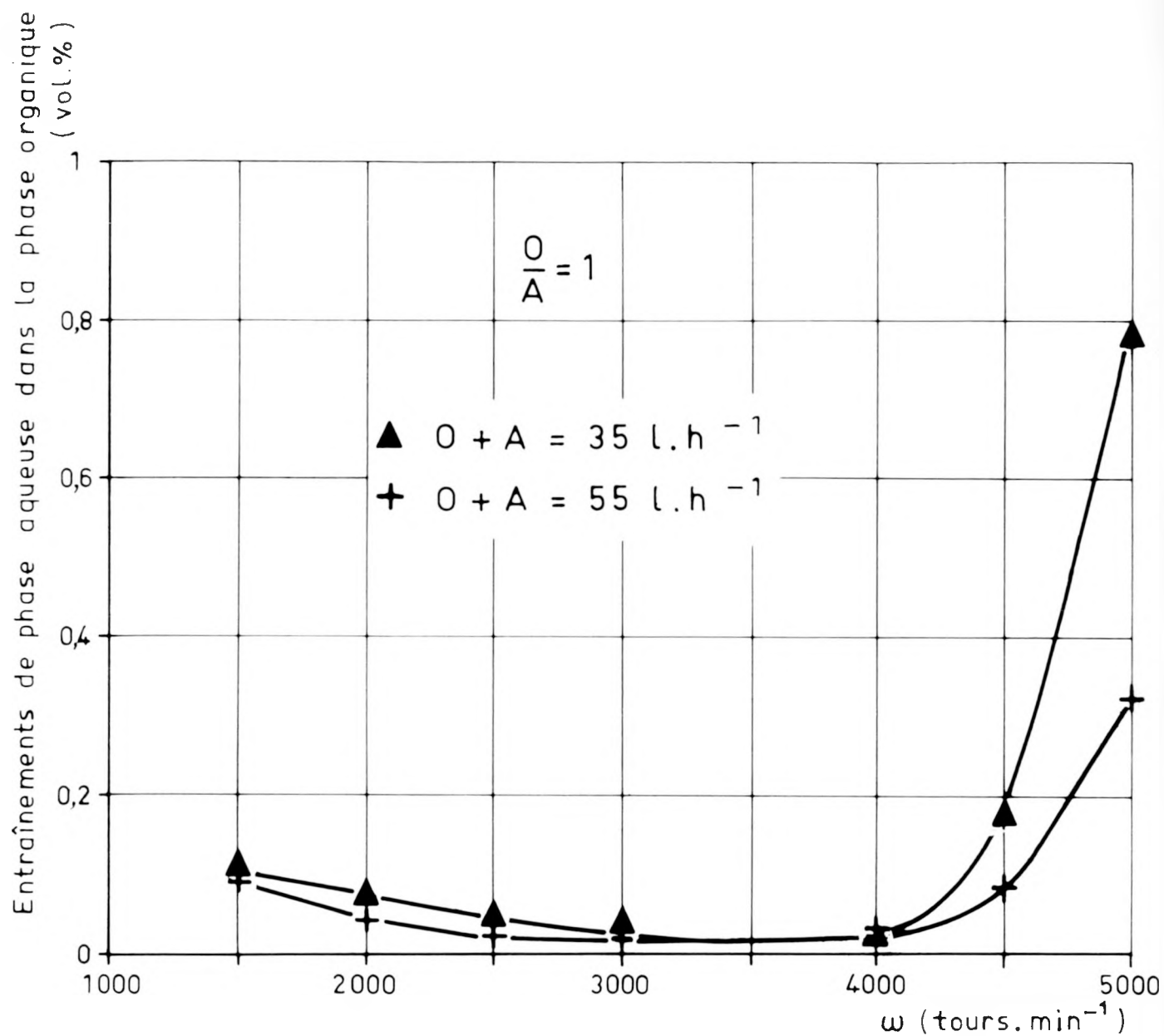
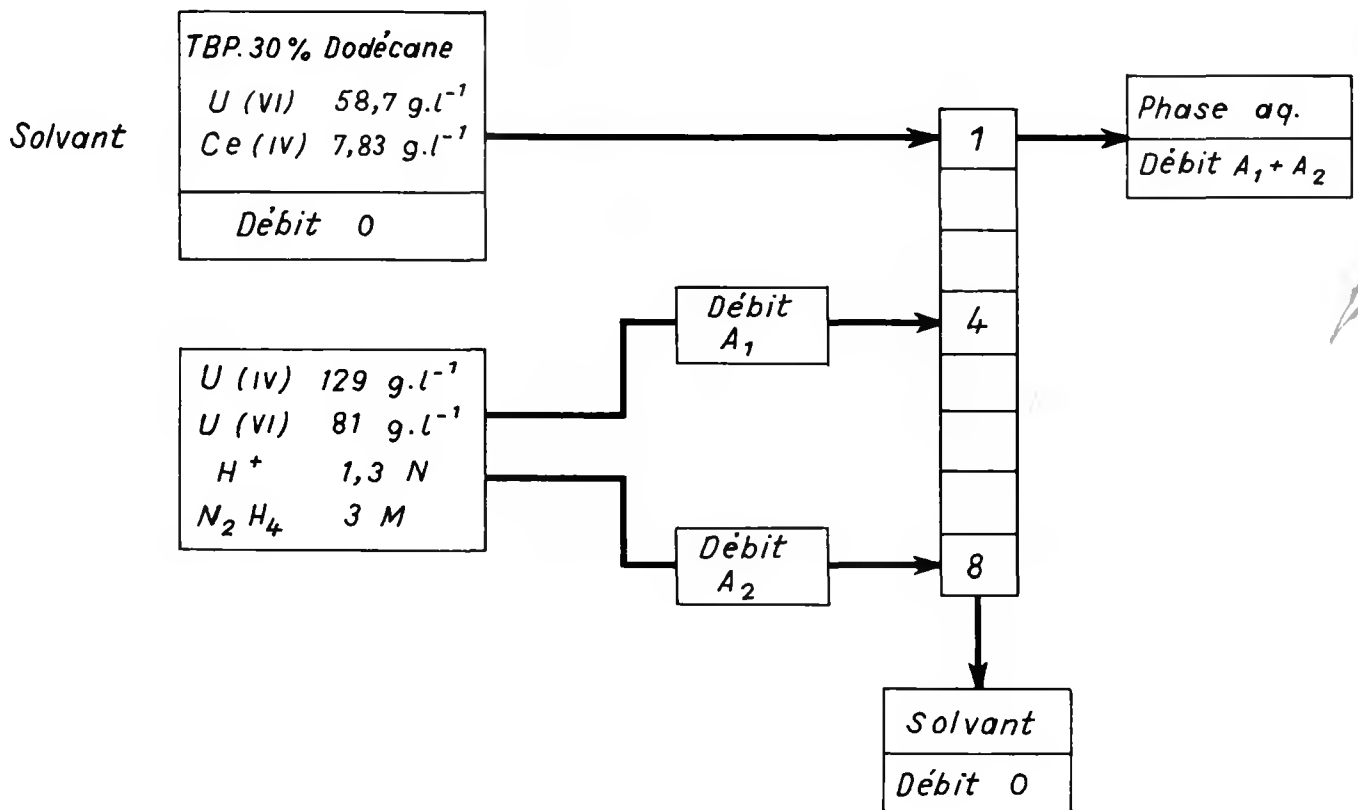


Fig. 4. - Fonctionnement hydrodynamique de l'extracteur avec disques à arête circulaire.

Tableau I - ESSAIS DE L'EXTRACTEUR CENTRIFUGE SGN-ROBATEL

1. Extraction de l'uranium par du TBP à 30 %									
Essai n°	Phase d'alimentation Concentrations		Débits			Vitesse de rotation t.min <sup>-1</sup>	Pertes en U dans la phase épuisée		Etages théoriques
	U g.l <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub> N	A l.h <sup>-1</sup>	O l.h <sup>-1</sup>	$\frac{O}{A}$		mg.l <sup>-1</sup>	ppm	
1	35	0,5	22	13	0,6	1500 2500	170 220		~ 7
2	90	2	17,5	17,5	1	1500	2	22	
			17,5	17,5	1	2500	0,7	8	
			17,5	17,5	1	4000	51	566	
			37,5	37,5	1	1500	0,1	1	
			37,5	37,5	1	2500	0,3	3	
3	180	2	12	23	2	1500	0,6	3	
			12	23	2	2500	2,4	13	
			15	30	2	1500	0,2	1	
			15	30	2	2500	0,5	3	
4	400	2	7	31	4,4	1500	10-30	25-75	
			7	31	4,4	2500	40-65	100-160	
			9	40	4,4	1500	12	30	
			9	40	4,4	2500	24	60	
5	400 avec joints d'étanchéité	2	7	31	4,4	1500	0,2	0,5	
						2500	0,2-0,4	0,5-1	
						4000	22	55	
2. Réextraction par l'acide nitrique 0,01 N									
6	70	0,2	20,6	14,4	0,7	2000	17	243	5,7
			20,6	14,4		4000	29	413	5,4
7	82	0,3	32,3	22,7	0,7	3000	16	195	6
			32,3	22,7	0,7	4000	17	207	6
			32,3	22,7	0,7	5000	3	36	6,3
			43	30	0,7	4000	5,8	70	6
			43	30	0,7	5000	3,5	43	6,1



Essai n°	A <sub>1</sub> (l.h <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub> (l.h <sup>-1</sup> )	O (l.h <sup>-1</sup> )	$\frac{O}{A_2}$ (étages 5 à 8)	$\frac{O}{A_1 + A_2}$ (étages 1 à 4)	Ce (mg.l <sup>-1</sup> ) dans le solvant de sortie
1	3	1,7	43,5	25,6	9,3	16
2	2,14	1,49	43,5	29,2	11,9	195

Tableau II. - Réextractions sélectives de Cérium (IV) .