

30000459

Direction du Cycle du Combustible
Département des Procédés de Retraitement
Service d'Etudes et de Modélisation des Procédés
Section de Génie Chimique
Groupe Unité d'études des Procédés et d'Appareillages de Génie chimique

CEA-CONF - MFR
FR 940 287

**Technique de l'extraction
en colonne pulsée**

Pierre ROS

1 - HISTORIQUE

Depuis sa création, le CEA a été amené à mettre en oeuvre un certain nombre de techniques séparatives pour le traitement de l'Uranium naturel ou enrichi et le traitement des combustibles irradiés issus des réacteurs nucléaires.

Parmi ces techniques, l'extraction par solvant est très largement utilisée pour la séparation et la purification des matières nucléaires. Le CEA a consenti de gros efforts pour développer et mettre au point des procédés et appareillages d'extraction par solvant, et dans une certaine mesure continue à le faire pour l'amélioration des procédés existants et pour des applications nouvelles.

On a pu en effet constater que cette technique pouvait avec succès déborder le cadre nucléaire pour trouver d'autres applications dans les domaines de l'hydrométallurgie, la chimie, la pharmacie, la dépollution, l'agro-alimentaire.

Depuis 1967, le CEA transfère ses connaissances vers le domaine public et met à la disposition des industriels demandeurs ses techniques séparatives issues du nucléaire.

Parmi les appareils d'extraction fonctionnant en continu, le CEA a privilégié le développement des colonnes pulsées. Ce sont des appareils qui offrent de nombreuses possibilités ; leur champ d'application s'est révélé très vaste, en particulier dans l'extraction liquide-liquide, domaine qui commence à être très bien exploité.

Fort de cette expérience, le CEA s'est également orienté vers l'extraction solide-liquide en utilisant la colonne pulsée comme contacteur.

2 - SYSTEME LIQUIDE - LIQUIDE

2.1 - DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT

Les colonnes pulsées sont des appareils utilisés depuis quelques décennies. Le premier brevet date de 1935.

Dans ces contacteurs, on réalise une émulsion de phases non miscibles circulant à contre-courant qui sont mélangées tout au long de la colonne et séparées uniquement aux extrémités.

A aucun moment de l'extraction, les phases ne sont à l'équilibre, ce qui assure un transfert de matière continu.

Comme le montre la figure 1, la colonne est constituée de :

- une partie tubulaire centrale garnie de plateaux (figure 2) où la pulsation maintient une dispersion qui assure le contact entre les deux phases liquides.
- deux parties extrêmes, de section généralement élargie par rapport à la zone centrale, où s'effectue la séparation des phases.
- un dispositif de pulsation ; le système le plus répandu, à cause de sa grande fiabilité et son aptitude à être commandé à distance, est constitué par une jambe de pulsation remplie en partie par la phase continue. Cette jambe est mise en communication de façon périodique tantôt avec une capacité d'air à une pression constante, tantôt à la pression atmosphérique.

L'action de ce système se traduit par un mouvement de va-et-vient de l'ensemble de la masse liquide. Ce mouvement est caractérisé par son amplitude "a" et sa fréquence "F". La pulsation est définie couramment par le produit "aF".

Différents domaines de fonctionnement de la colonne pulsée

Le produit "αF" que l'on nomme souvent énergie de pulsation constitue une des variables opératoires de la colonne. Si l'on porte sur un diagramme (Figure 3) les valeurs de ce produit en fonction du débit spécifique total (Somme des débits de chacune des phases $V_d + V_c$ / section de colonne), on peut distinguer plusieurs types de fonctionnement et les limites du fonctionnement. Le diagramme comprend 5 zones :

Zone 1 : zone instable, dite zone d'engorgement par insuffisance de pulsation.

Zone 2 : la colonne fonctionne en "mélangeurs-décanteurs". La zone de contact présente des couches successives de phase lourde et de phase légère qui se dispersent alternativement l'une dans l'autre suivant le mouvement de la pulsation. L'efficacité n'est pas élevée car le contact entre phases ainsi que la turbulence sont insuffisants pour assurer un bon transfert.

Zone 3 : tout au long de la colonne se produit une émulsion formée de gouttes de petit diamètre, assez uniformes qui assurent un bon transfert de matière, c'est la zone communément adoptée.

Zone 4 : instable, caractérisée par une dispersion irrégulière et des inversions locales de la phase continue.

Zone 5 : la colonne ne peut fonctionner par suite de l'engorgement dû à une émulsion excessive des phases.

En réalité, ce diagramme peut varier de façon importante suivant la nature physico-chimique du système considéré et les variables géométriques qui définissent la colonne.

2.2 - MISE EN OEUVRE - PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT

Dans l'emploi d'une colonne, les caractéristiques techniques à considérer sont :

- la capacité qui est donnée par le débit spécifique total (somme des débits de la phase continue et la phase dispersée, ramenée à l'unité de surface)

$$DST = V_d + V_c$$

- l'efficacité qui est mesurée par la hauteur unitaire de transfert (HUT) ou la hauteur équivalente de plateau théorique (HEPT).

Un certain nombre de variables susceptibles d'influer sur ces deux caractéristiques vont intervenir dans la définition d'une colonne.

On peut classer ces variables en trois catégories :

- les variables géométriques.
- les variables opératoires.
- les variables physico-chimiques.

a) Les variables géométriques

Ce sont l'espacement des plateaux, le pourcentage de surface libre et le diamètre des trous.

L'efficacité augmente, mais la capacité diminue lorsque le pourcentage de surface libre et l'espacement des plateaux diminuent.

b) Les variables opératoires

Ce sont : la pulsation (produit "aF"), le DST et le rapport des débits de chacune des phases.

La HUT passe par un minimum pour une certaine valeur du produit aF qui correspond à un point de la zone d'émulsion. Comme la capacité de la colonne décroît avec le produit "aF", il existe un point de fonctionnement optimum tel que DST/HUT soit maximum, ce qui correspond au meilleur transfert sous le plus faible volume.

c) Les variables physico-chimiques

Ce sont : la densité des phases, l'écart de densité, la viscosité, la tension interfaciale, la mouillabilité des plateaux, les variables de partage (coefficient de partage, saturation du solvant), la cinétique de transfert.

Celles-ci vont jouer un grand rôle dans la qualité de l'émulsion obtenue et par suite, sur la capacité, l'efficacité et le choix des conditions opératoires.

On peut indiquer que la capacité croît avec la tension interfaciale et la différence de densité.

La mouillabilité des plateaux va déterminer le choix de la phase continue (et dispersée) pour une capacité optimum.

2.3 - CALCULS D'UNE COLONNE - EXTRAPOLATION

Pour simplifier le problème à l'extrême, le calcul d'une colonne va être lié à la mesure d'efficacité pour déterminer la hauteur utile de transfert, et à la mesure de capacité pour en déterminer le diamètre.

Pour un extracteur à échange continu, la notion théorique d'étage n'a plus de sens :

- pas de sens physique, car en tout point de la colonne les phases ne sont pas à l'équilibre chimique,
- pas de sens pratique, car si l'on peut pour un système donné et un appareil donné calculer une hauteur équivalente de plateau théorique (HET), cette HET varie généralement de façon très sensible le long de la colonne.

On est donc amené à définir une grandeur plus réaliste qui est la hauteur d'unité de transfert (HUT).

L'approche la plus simple consiste à employer la méthode Mac Cabe et Thiele, en utilisant les courbes de partage (figure 4).

On détermine graphiquement, par le profil des concentrations pour une colonne donnée et un système de phase donné, le nombre d'unités de transfert (NUT) et la hauteur d'unité de transfert (HUT).

Pour calculer la HUT, il existe également dans la littérature des équations qui sont le résultat de corrélation d'un grand nombre de mesure, mais leur emploi est limité, et difficilement extrapolable.

L'extrapolation aux colonnes de grosse taille à partir d'expérimentation effectuée sur colonne pilote, n'est pas aisée. Il n'y a pas de loi véritable, chaque système est un système particulier. On constate que l'augmentation de diamètre se traduit généralement par un accroissement plus ou moins rapide de la HUT.

Ceci est une conséquence du phénomène de diffusion (ou mélange) axial qui tend à homogénéiser les concentrations dans chacune des phases tout au long de la colonne et donc à réduire le transfert de matière. On peut cependant pallier à cela en agissant sur la coalescence (qui réduit la diffusion) et sur la géométrie du garnissage.

3 - SYSTEME SOLIDE-LIQUIDE

Les colonnes et dispositifs de pulsation sont les mêmes que ceux utilisés dans l'extraction liquide-liquide.

La phase dispersée est nécessairement le solide divisé.

Le schéma de fonctionnement est illustré par la figure 5. Le solide est alimenté en continu en haut de colonne, circule par gravité de haut en bas à travers le contre-courant de solvant et est évacué par entraînement hydraulique à partir du décanteur inférieur.

Le solvant circule de bas en haut. L'extrait est soutiré à partir du décanteur supérieur.

Dans tous les cas, les principes de base des opérations de transfert de matière restent applicables. Les études systématiques sont cependant plus compliquées à réaliser en raison de la grande diversité de la nature des solides. On procède toujours cas par cas en fonction de la spécificité des phases que l'on met en oeuvre.

3.1 - PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE

Capacité et efficacité d'une colonne vont être liées à un certain nombre de facteurs qui vont influencer le comportement hydrodynamique et chimique des phases.

Ce sont :

- la nature et l'état du solide (granulométrie),
- la nature du solvant,
- l'agitation du milieu (pulsation),
- la température.

a) Nature et état du solide

La granulométrie joue un rôle prépondérant. Plus la matière est finement divisée, plus la cinétique de transfert du soluté dans le solvant est importante. Mais, une trop grande finesse des solides va s'avérer gênante pour la séparation mécanique solide-liquide et risque par ailleurs d'engorger la colonne par accumulation de fines très difficiles à décanter. Il faut donc optimiser.

Le spectre de granulométrie doit ainsi être très homogène pour éviter d'opérer une classification des particules dans la colonne. La vitesse de circulation des particules est d'autant plus élevée que ces particules sont plus grosses.

La nature du soluté joue également un grand rôle.

Le soluté peut-être solide ou liquide, uniformément réparti ou se trouver à l'intérieur de micelles. Par exemple pour les graines oléagineuses, l'huile est enfermée dans des membranes cellulaires qui sont plus ou moins imperméables au solvant. Il faut donc ouvrir les cellules en procédant à une fragmentation en écailles ou en flocons, pour favoriser la diffusion de l'huile dans le solvant.

La préparation mécanique des solides est donc très importante.

b) Le solvant

Selon la capacité de dissolution du solvant, on pourra fonctionner avec un rapport massique solide minimum.
liquide

Il en résultera un gain d'énergie lors de la séparation solvant-soluté.

c) Agitation en milieu

La pulsation maintient en permanence le solide en suspension et assure un contact intime et homogène avec le solvant. Elle joue donc 2 rôles :

- d'une part, elle assure la fluidisation du solide,
- d'autre part, elle augmente l'efficacité de transfert de matière par renouvellement des couches de solvant en contact.

d) La température

Une élévation de température du milieu apporte toujours un gain à la cinétique de transfert.

Dans la pratique, comment calcule-t-on une colonne d'extraction solide-liquide ?

Il faut toujours procéder à une expérimentation rigoureuse en faisant varier tous les paramètres. Une étude théorique pourra nous donner des indications précieuses, mais en aucun cas ne pourra remplacer une série d'essais.

L'étude hydraulique du système solide-liquide va déterminer la capacité, donc le diamètre de la colonne.

L'étude de l'efficacité liée à la cinétique de transfert, donc au temps de séjour dans la colonne, va déterminer la hauteur de colonne pour un rendement recherché.

Le système étant à l'équilibre, un suivi de l'évolution de la concentration du soluté résiduel dans le solide, en fonction de l'altitude dans la colonne, donnera la hauteur de colonne pour obtenir un rendement optimisé.

4 - CARACTERISTIQUES ET AVANTAGES DES COLONNES PULSEES

4.1 - SYSTEME DE PULSATION

Ce système pneumatique est très souple et très fiable. Il ne comporte aucune pièce mécanique en mouvement. Il permet de faire varier indépendamment l'amplitude et la fréquence caractérisant l'intensité de la pulsation.

En extraction liquide-liquide, il permet de réaliser une dispersion des gouttelettes de phase dispersée permettant d'obtenir une aire interfaciale maximum aboutissant à un coefficient de transfert très élevé.

En extraction solide-liquide, il assure la fluidisation du solide et l'efficacité de transfert de matière par renouvellement des couches de solvant en contact.

4.2 - CAPACITE ET EFFICACITE

Le débit maximum (ou capacité) peut être obtenu facilement en faisant varier les paramètres amplitude et fréquence de la pulsation.

Les colonnes pulsées s'accoutument également de liquides en suspension et de crasses. Elles peuvent fonctionner jusqu'à 30 % de solides en suspension qui se rassemblent à l'interface et peuvent s'éliminer par soufflage périodique sans perturbation pour le fonctionnement de la colonne.

4.3 - CONNAISSANCE DES REGLES D'EXTRAPOLATION

Un important Know-how, fruit de nombreuses années d'études, a été acquis par le CEA permettant de bien connaître les règles d'extrapolation. Ces règles permettent d'effectuer une évaluation précise d'installations industrielles à partir d'études pilotes.

4.4 - MISE EN OEUVRE

- . La mise en oeuvre des colonnes pulsées est facile.
- . Le fonctionnement est continu et permet des économies de personnel et d'énergie.
- . L'entretien est quasiment nul.
- . Le coût de fonctionnement et les pertes par évaporation sont peu élevés.
- . Le hold-up et le temps de transit sont moins élevés que dans les mélangeurs-décanteurs.
- . La surface au sol est faible.
- . Les colonnes pulsées nécessitent une instrumentation simple et peu onéreuse.

4.5 - EXECUTION ET INVESTISSEMENT

Les colonnes pulsées peuvent être construites en tous matériaux plastiques ou métalliques.

Grâce à l'efficacité de leur construction simple, les colonnes pulsées sont des extracteurs de prix compétitifs.

5 - APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE COLONNES PULSEES EN SYSTEME LIQUIDE-LIQUIDE

. Hydrométallurgie

Séparation et purification de métaux : uranium, zinc, chrome, niobium, or.

. Dépollution

Traitement d'effluents : extraction d'acides organiques, de phénols, d'amines, de chrome, ...

. Traitement de surface

Récupération et purification d'acides minéraux à partir de bains de traitement usés.

. Chimie

- extraction d'acides minéraux (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3),
- extraction de colorants,
- lavage d'hydrocarbures (aromatiques et aliphatiques).

. Pharmacie

- séparation et purification :

- * alcaloïdes,
- * antibiotiques,
- * sapogénines,
- * anthocyanosides,
- * acides gras biologiques.

. Cosmétologie

Extraction d'essence et de parfums.

. Agroalimentaire

Extraction et déperoxydation d'essence d'agrumes.

Extraction d'arômes alimentaires à partir de fermentats, raffinage d'huiles végétales, traitement du café vert.

6 - CONCLUSION

Dans la mise en oeuvre des procédés d'extraction par solvant, la colonne pulsée est un outil qui peut être la solution à de nombreux problèmes. Sa technologie est relativement simple, son adaptabilité (par ses variables géométriques) ainsi que sa souplesse d'emploi sont très vastes grâce à l'étendue des variables opératoires en exploitation.

Néanmoins, l'utilisation doit être étudiée avec soin si l'on veut en tirer le meilleur profit. Il est souvent nécessaire et toujours prudent d'expérimenter sur colonne pilote, pour extrapoler la taille industrielle du contacteur au procédé considéré. Dans certains cas, cette extrapolation pourra être complétée mathématiquement à partir des données hydrodynamiques sans transfert de masse.

Dans le domaine des corps gras en extraction liquide-liquide, la colonne pulsée peut être envisagée avec succès pour des extractions difficiles où il faut éviter les émulsions trop stables.

Dans le domaine solide-liquide, la colonne pulsée peut répondre aux exigences d'un procédé d'extraction en continu. Cependant, l'hydraulique du système pose encore un certain nombre de problèmes qu'il faut résoudre cas par cas (en particulier dans la préparation mécanique du solide). On peut cependant envisager pour l'avenir avec cette technologie, l'équipement de petites unités d'extraction.

COLONNE PULSEE

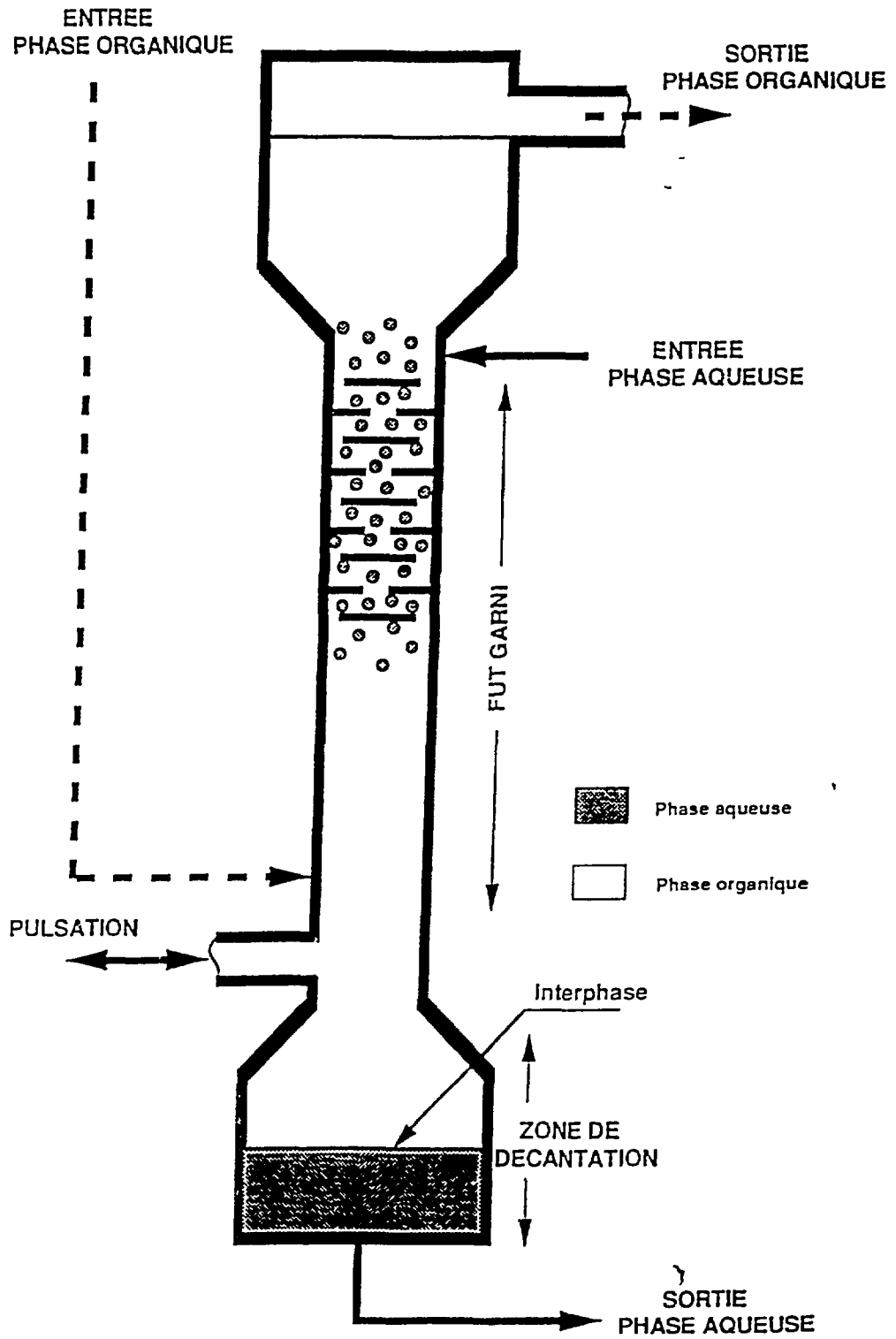
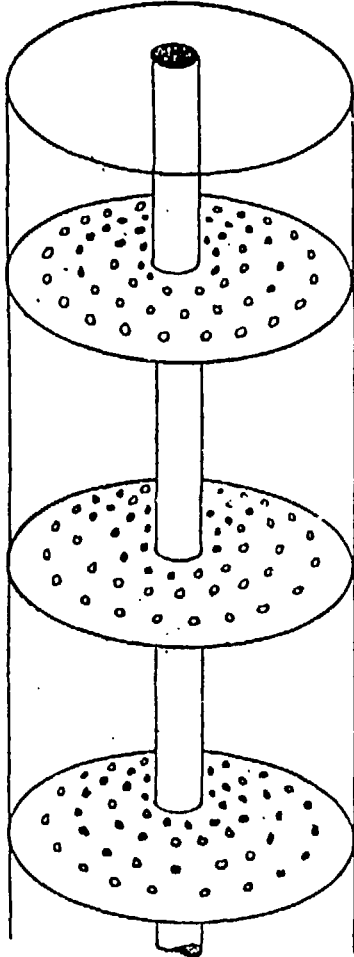


Fig.1

EMPILEMENT A PLATEAUX PERFORES



EMPILEMENT A DISQUES ET COURONNES

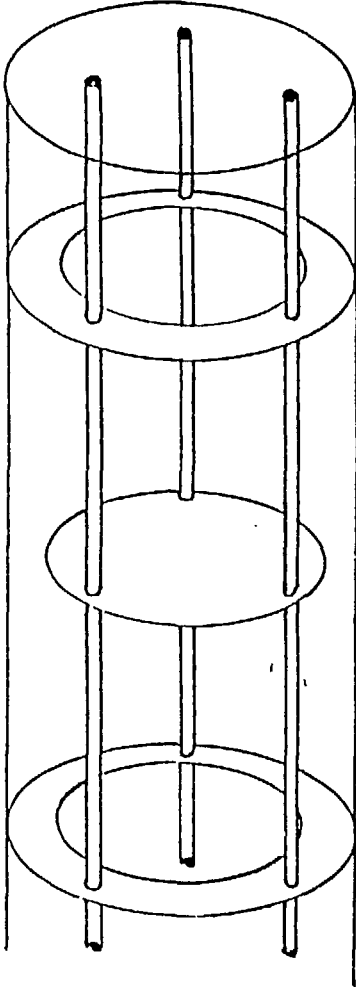


Fig.2

DIAGRAMME DE SEGE ET WOODFIELD

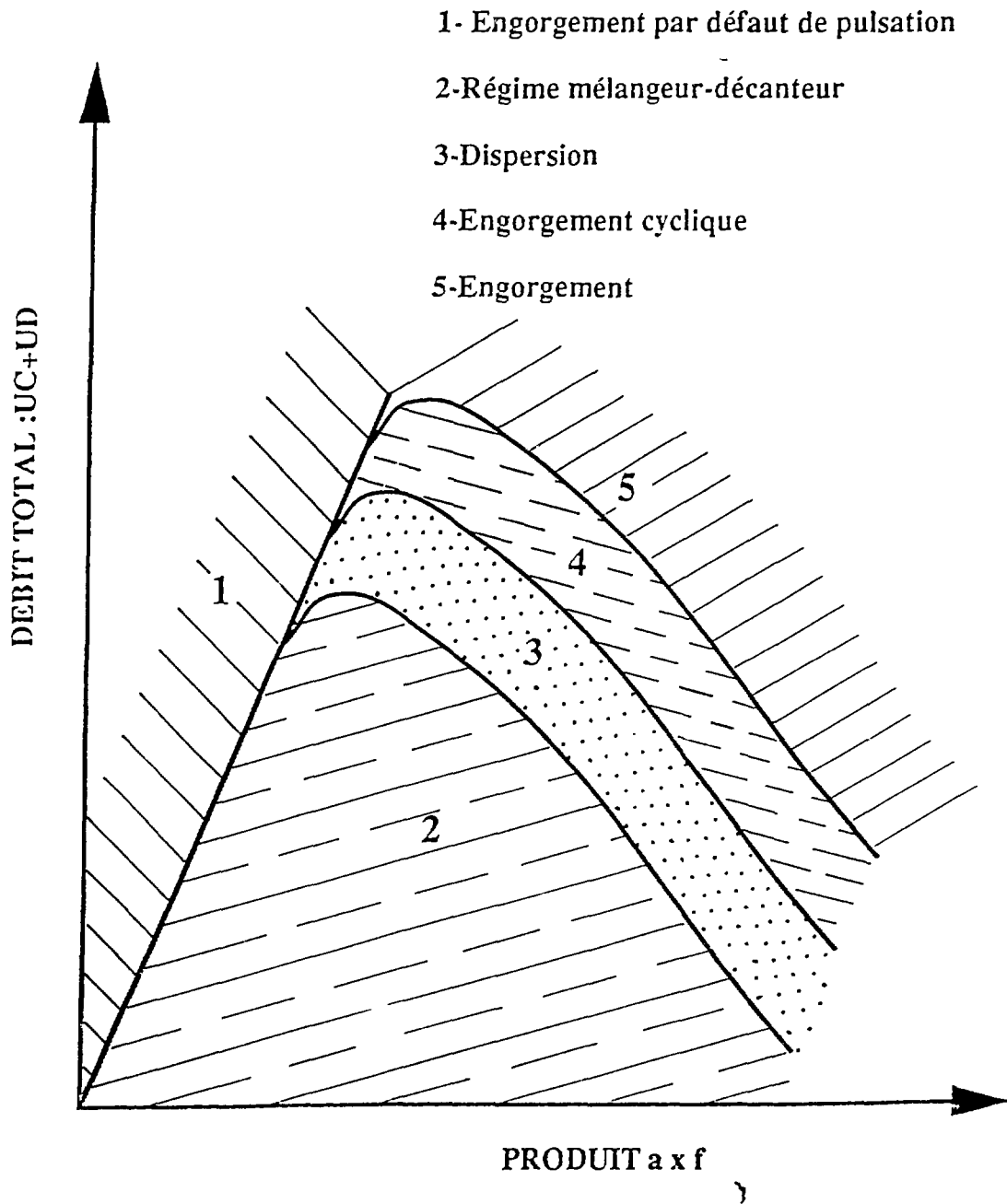


Fig.3

DIAGRAMME DE Mac CABE ET THIELLE

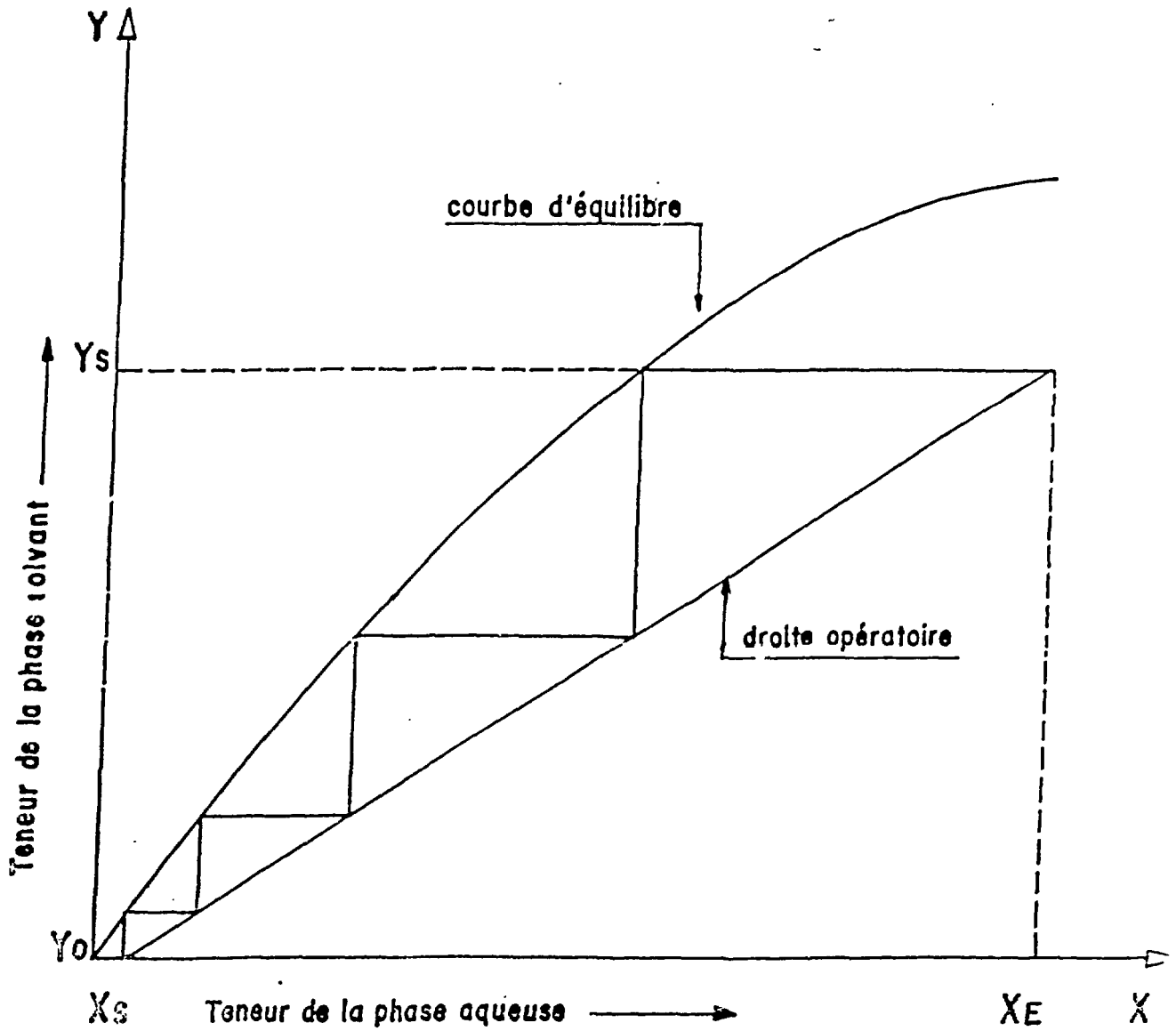


Fig.4

PILOTE D'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

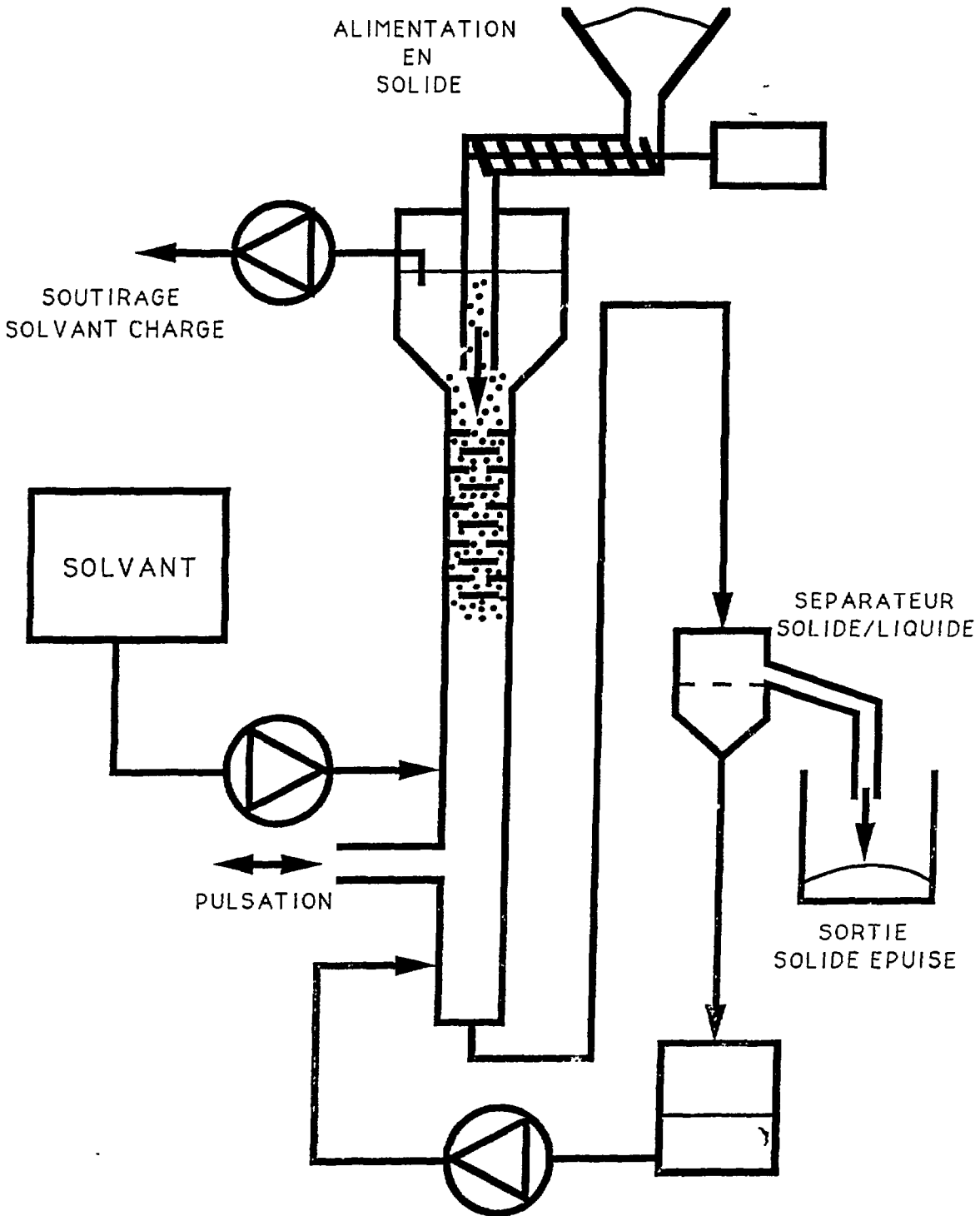


Fig.5