CEA-R-3265

BILLY (Jean).
Contribution à l'étude de l'évaporation de solutions aqueuses de nitrate d'uranyle.
Commissariat à l'énergie atomique, Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses (Hauts-de-Seine), 1967, 63 pages.

(Thèse, Docteur-Ingénieur, Paris, 1967).

CEA-R 3265 — BILLY Jean

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVAPORATION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE

Sommaire :

La concentration par évaporation des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle constitue une étape de la métallurgie de l'uranium dont ce travail a voulu préciser la connaissance.

Dans ce but, une première partie a été consacrée à la détermination expérimentale de caractéristiques physiques des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle, des solutions diluées aux solutions saturées.

Dans une deuxième partie, ce travail a porté sur l'évaporation isotherme des solutions dans une colonne à paroi mouillée ; cette étude de génie chimique a été plus particulièrement orientée de façon à préciser l'influence de la dynamique de la phase liquide sur l'échange de matière entre les deux phases en contact.

1967 63 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

CEA-R 3265 — BILLY Jean

STUDY OF THE EVAPORATION OF AQUEOUS URANYL NITRATE SOLUTIONS

Summary :

This work was carried out with a view to define the conditions under which is effected the concentration of aqueous uranyl nitrate solutions one of the steps in uranium extraction metallurgy.

The first part is devoted to the experimental determination of the physical characteristics of aqueous uranyl nitrate solutions, from dilute to concentrated solutions.

The second part of this work is devoted to the isothermal evaporation of solutions in a west ted-wall column ; this chemical engineering study has been more particularly devoted to the definition of the influence of the dynamics of the liquid phase o nthe exchange of matter between the two phases in contact.

1967 63 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France.

PREMIER MINISTRE

COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

C E A - R 3265

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION DE SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE

par

Jean BILLY

Rapport CEA - R 3265

CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES
DE FONTENAY-AUX-ROSES

Les rapports du COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE sont, à partir du n° 2200, en vente à la Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, Paris VII°.

The C.E.A. reports starting with n° 2200 are available at the Documentation Française, Secrétariat Général du Gouvernement, Direction de la Documentation, 31, quai Voltaire, Paris VII°.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean BILLY

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'évaporation de solutions aqueuses de nitrate d'uranyle

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Étude de la diffusion en lit poreux par la méthode de réponse en fréquence

Soutenues le 23 mai 1967 devant la Commission d'examen

MM. BRUSSET — Président

CHATELET, VICHNIEWSKY — Examinateurs

– Rapport CEA-R 3265 –

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Département de Chimie
Services d'Etudes Chimiques et d'Analyse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉVAPORATION DES SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE

par

Jean BILLY

– Janvier 1968 –

Que Monsieur le Professeur BRUSSET, sous la haute direction de qui a été effectuée cette thèse, reçoive ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie Messieurs les Professeurs CHATELET et VICHNIEVSKY de l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail.

Je tiens aussi à assurer Monsieur NOLLET, du Commissariat à l'Energie Atomique, de ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à l'accomplissement de cette thèse.

Que mes remerciements aillent également à mes camarades de laboratoire, et en particulier à Monsieur DELBOUYS pour sa précieuse collaboration.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
NOTATIONS	7
INTRODUCTION	9
I - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE	11
Chapitre I - Indices de réfraction	13
Chapitre II - Pressions de vapeur	19
Chapitre III - Viscosités	29
II - EVAPORATION EN FILM MINCE DE SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE	35
Chapitre I - Appareillage	37
Chapitre II - Description d'une expérience	45
Chapitre III - Résultats expérimentaux	47
Chapitre IV - Interprétation des résultats	53
CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	63

NOTATIONS

$a = \frac{p'}{p_L}$	activité.
c_U	concentration molaire en nitrate d'uranyle. (mole/litre)
c_H	concentration molaire en acide nitrique. (mole/litre)
d	densité des solutions.
ΔH	hauteur d'eau. (cm)
$\Delta H'$	hauteur d'eau normale.
m	masse de vapeur d'eau. (grammes)
n , n_D^{25}	indices de réfraction des solutions de nitrate d'uranyle.
n_0	indice de réfraction de l'eau.
p, p_1, p_0, p_2	pressions. (mm Hg)
p'	pression de vapeur des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle. (mm Hg)
p'_i	hauteur manométrique. (mm Hg)
p'^{o}_i	hauteur manométrique ramenée à 0°C. (mm Hg)
Δp^o	correction du zéro. (mm Hg)
p'_c	pression de gaz dans le compteur hydraulique.
p_E	surpression du gaz à son entrée dans la colonne. (mm H_2O)
p_H	surpression du gaz dans l'hygromètre. (mm H_2O)
p_L	pression de vapeur de l'eau. (mm Hg)
p_S	surpression du gaz à sa sortie de la colonne. (mm H_2O)
p'_S	pression partielle de la vapeur d'eau du gaz à la sortie de la colonne. (mm Hg)
t	température. (°C)
t_E	température de la paroi de la colonne. (°C)
t_{GE}	température du gaz à son entrée dans la colonne. (°C)
t_{GS}	température du gaz à sa sortie de la colonne. (°C)
t_{LE}	température de la solution à l'entrée de la colonne. (°C)
t_{LS}	température de la solution à la sortie de la colonne. (°C)
t_R	température de rosée du gaz à sa sortie de la colonne. (°C)
v	volume. (cm^3)
A	facteur de proportionnalité.
D	diamètre de la colonne d'évaporation. (1,68) (cm)
G	débit masse de gaz. (g/s)
L	débit masse de liquide. (g/s)
M	masse de solution. (g)
M_A	masse d'eau. (g)
M_B	masse de nitrate d'uranyle hexahydraté. (g)
[NU]	titre massique en nitrate d'uranyle anhydre. (g %)
P	pression atmosphérique. (mm Hg)
$P_E = P + p_E$	pression totale du gaz à l'entrée de la colonne. (mm Hg)
Q	volume de gaz. (cm^3)
R	constante des gaz parfaits.
Re_g	$= \frac{4G}{\pi D\mu}$ nombre de Reynolds de l'écoulement gazeux.
Re_L	$= \frac{4L}{\pi D\mu}$ nombre de Reynolds de l'écoulement liquide.
S, S_0, S_1	sections de veine gazeuse. (cm^2)

T	température absolue. (°K)
T'_c	température du gaz dans le compteur hydraulique. (°K)
$[U]$	titre massique en uranium. (g %)
V, V_0, V_1	vitesses du gaz. (cm/s)
X, X'	titres molaires.
X'_1	titre molaire calculé.
θ	temps. (s)
μ	viscosité. (centipoises)
ν	viscosité cinématique.
$\mathfrak{D}$	masse spécifique du gaz. (g/cm³)
ρ	densité du mercure à la température t.
ρ_0	densité du mercure à la température de 0°C.
$\Phi = \frac{p'_1}{p'}$	coefficient de saturation.
Ω	vitesse de rotation. (rad. /s)

INTRODUCTION

La concentration par évaporation des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle constitue une étape de la métallurgie de l'uranium (10) dont ce travail a voulu préciser la connaissance.

Dans ce but, une première partie a été consacrée à la détermination expérimentale de caractéristiques physiques des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle, des solutions diluées aux solutions saturées : ont été mesurées leurs pressions de vapeur saturante jusqu'à la température de 60°C et leurs viscosités ainsi que, pour étalonnage, leurs indices de réfraction.

Dans une deuxième partie, ce travail a porté sur l'évaporation isotherme des solutions dans une colonne à paroi mouillée ; cette étude de génie chimique a été plus particulièrement orientée par la préoccupation, commune à de récents travaux tant théoriques qu'expérimentaux (7, 13, 14, 17), de préciser l'influence de la dynamique de la phase liquide sur l'échange de matière entre les deux phases en contact.

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE

PURETE DES MATIERES PREMIERES

● Le nitrate d'uranyle utilisé dans l'ensemble de notre étude expérimentale est le sel hexahydraté cristallisé R. P. $UO_2(NO_3)_2, 6\ H_2O$ de chez Prolabo qui en donne l'analyse suivante :

$UO_2(NO_3)_2, 6\ H_2O$	99 % minimum
Impuretés	% maximum
Insoluble H_2O	0,0050
Métaux lourds	0,0010
Fe	0,0010
Non précipitable par l'ammoniaque (en sulfates)	0,1000
Cl	0,0010
SO_4	0,0100
Sels uraneux en U	0,0600

● Les solutions aqueuses de nitrate d'uranyle sur lesquelles nous avons effectué la détermination des propriétés physico-chimiques ont été obtenues par dissolution de ce sel dans de l'eau bidistillée.

Les solutions aqueuses de nitrate d'uranyle qui ont fait l'objet des mesures décrites dans la deuxième partie étaient des solutions du même sel dans de l'eau simplement déminéralisée par passage sur des résines échangeuses d'ions.

CHAPITRE PREMIER

INDICES DE RÉFRACTION

En vue de déterminer la concentration inconnue d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle, nous avons établi deux courbes d'étalonnage qui représentent la variation de l'indice de réfraction n_D^{25} pour la raie D du sodium à 25°C des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle en fonction de deux paramètres liés à leur concentration.

MODE EXPERIMENTAL

Nous avons déterminé quinze points expérimentaux relatifs à quinze échantillons de solutions dont les concentrations massiques en sel dissous varient approximativement de 5 % depuis la valeur 0 jusqu'à la valeur de 70 % environ, respectivement valeurs des concentrations de l'eau pure et de la solution saturée à 25°C (15).

Chaque échantillon a été préparé en versant dans une fiole desséchée, de masse 11 grammes environ, préalablement tarée, les quantités de sel et d'eau M_A et M_B, successivement déterminées par pesée, qui figurent sur le tableau (I-1).

Tableau I-1

Indice de réfraction à 25°C
des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle.

M_A g	M_B g	M g	M_A/M %	[U] g %	X. 10^3 moles/moles	n_D^{25}
0,000 00				0,000	0,000	1,332 8
0,050 43	0,945 65	0,996 08	5,063	2,403	1,887	1,336 4
0,096 32	0,901 68	0,998 00	9,65	4,581	3,730	1,340 2
0,148 92	0,846 70	0,995 62	14,96	8,00	6,040	1,344 3
0,204 90	0,800 23	1,005 13	20,38	9,67	8,62	1,349 0
0,248 41	0,751 10	0,999 50	24,86	11,80	10,95	1,353 3
0,300 90	0,697 91	0,998 81	30,13	14,30	13,95	1,358 6
0,348 83	0,652 16	1,000 99	34,93	16,58	16,91	1,363 9
0,199 11	0,300 19	0,499 30	39,88	18,93	20,38	1,369 6
0,447 08	0,548 27	0,995 35	44,92	21,32	24,27	1,376 0
0,235 40	0,232 50	0,467 90	50,31	23,88	28,94	1,383 2
0,548 84	0,449 11	0,997 95	55,0	26,10	33,46	1,390 0
0,300 94	0,210 68	0,511 62	58,8	27,92	37,70	1,396 0
0,650 60	0,352 00	1,003 60	64,8	30,77	45,27	1,406 2
0,348 11	0,146 87	0,494 98	70,3	33,38	53,28	1,415 8

M_A masse de nitrate d'uranyle hexahydraté dissous.
M_B masse de l'eau.
M masse de la solution : $M = M_A + M_B$

L'indice de réfraction n_D^{25} de l'échantillon a ensuite été mesuré avec un réfractomètre d'Abbe éclairé par une lampe au sodium et thermostaté par un courant d'eau à 25°C.

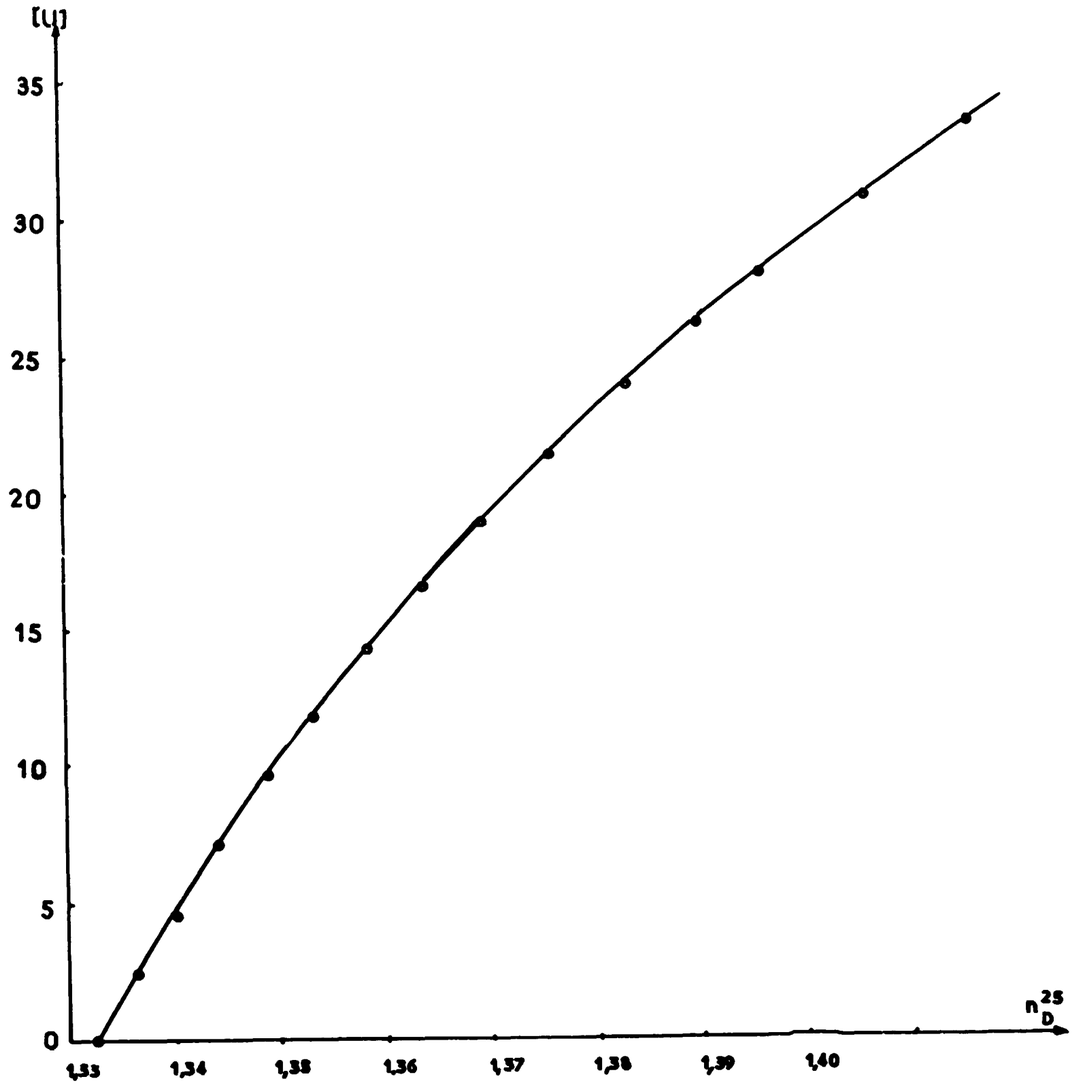

Figure I-1 - Indice de réfraction des solutions de nitrate d'uranyle dans l'eau, en fonction de leur titre massique en uranium.

Afin d'éviter une erreur due à l'évaporation de l'eau en cours d'étalonnage, chaque échantillon a été préparé et pesé dans des fioles fermées par un bouchon rodé et son indice mesuré aussitôt après sa préparation.

RESULTATS (Tableau I-1, figures I-1,2).

Nous avons exprimé la teneur en sel des solutions sous deux formes :

- d'une part, en poids d'uranium [U] en grammes pour cent, qui est couramment utilisée dans la littérature à propos des sels d'uranium (15),

- d'autre part, en nombre de moles de nitrate d'uranyle pour une mole de solution, fraction molaire utilisée dans les calculs de transfert de masse.

Les valeurs de ces deux paramètres, portées sur le tableau (I-1), ont été obtenues au moyen des deux formules suivantes :

$$[U] = \frac{238,5}{502,5}\,\frac{M_A}{M}\ \text{g d'uranium pour cent.}$$

$$X = \left(7 + \frac{502,5}{18}\,\frac{M_B}{M_A}\right)^{-1}\ \text{mole/mole} \qquad \text{(I-1)}$$

dans lesquelles on a désigné par :

M_A la masse de nitrate d'uranyle hexahydraté dissous en g,
M_B la masse d'eau dans la solution en g,
M la masse totale de l'échantillon en g,

et où on a pris pour masse atomique de l'uranium : U = 238,5 et pour masse molaire du nitrate d'uranyle hexahydraté : $UO_2(NO_3)_6$, 6 H_2O = 502,5.

COMPARAISON AVEC LES DONNEES DE LA LITTERATURE

Des deux références (23, 25) à des mesures d'indice de réfraction trouvées dans la littérature, la première fournit des résultats partiels différents des nôtres, la seconde donne une relation liant l'indice de réfraction n du système ternaire $UO_2(NO_3)_2$–H_2O–HNO_3 à l'indice n_0 de l'eau et aux concentrations molaires c_U et c_N en nitrate d'uranyle et acide nitrique respectivement :

$$n = n_0 + 0,039\ c_U + 0,0067\ c_N$$

Nous avons calculé par cette formule les valeurs de n correspondant à chacun de nos échantillons en y faisant :

$$c_N = 0$$

et en calculant c à partir de la teneur en uranium [U] en poids pour cent et de la densité de la solution par la formule :

$$c_U = 10\ d\ \frac{[U]}{238,5}\ \text{mole/litre.}$$

Les valeurs de la densité d à 25°C, incluses dans le tableau (I-2), ont été relevées sur la courbe, reproduite dans le traité de PASCAL (12), qui représente la variation de d en fonction du titre massique [NU] en $UO_2(NO_3)_2$.

Les indices n ainsi calculés, présentés dans le tableau (I-2), sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux, la différence entre eux étant en général inférieure à un millième.

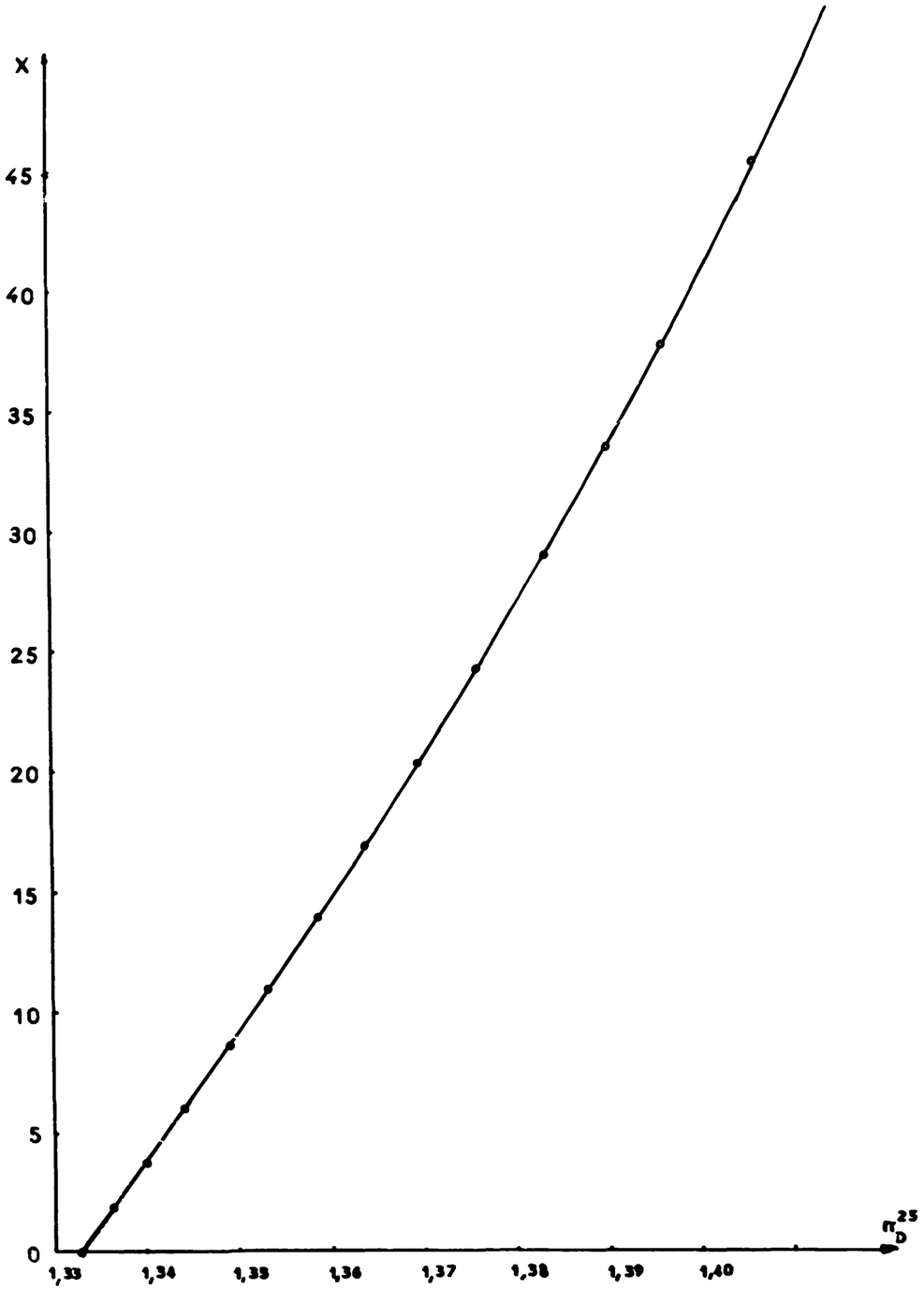

Figure I-2 - Indice des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle, en fonction de leur titre molaire.

Tableau (I-2)

Indices calculés
des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle.

[NU] %	d	C_U mole/l	n calculé	n_D^{25} expérimental
3,57	1,025	0,103	1,336 3	1,336 4
7,57	1,057	0,202	1,339 7	1,340 2
11,75	1,085	0,322	1,343 7	1,344 3
16,00	1,145	0,464	1,348 5	1,349 0
19,50	1,175	0,494	1,352 5	1,353 0
23,65	1,232	0,738	1,357 8	1,358 6
27,4	1,285	0,892	1,363 0	1,363 9
31,3	1,350	1,071	1,369 1	1,369 6
35,3	1,400	1,250	1,375 2	1,376 0
39,5	1,500	1,500	1,383 6	1,383 2
43,2	1,562	1,700	1,390 8	1,390 0
46,2	1,637	1,916	1,397 8	1,396 0
50,8	1,725	2,220	1,407 8	1,406 2

[NU] % titre massique de la solution en nitrate d'uranyle.
d densité de la solution.

PRECISION

Le réfractomètre employé permet d'obtenir la valeur de l'indice de réfraction avec une précision de 2.10^{-4} unité qui correspond à une précision sur la valeur du titre molaire X de l'ordre de 1.10^{-4}, soit à une erreur relative qui varie des solutions diluées aux solutions concentrées de 0,02 à 0,03.

CHAPITRE II

PRESSIONS DE VAPEUR

INTRODUCTION

La littérature fournit quelques valeurs des pressions de vapeur des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle, obtenues par COULTER et al. (5) à la température de 25°C, que nous donnons dans le tableau (II-1) ci-dessous. Nous avons repris ces mesures et les avons complétées à des températures plus élevées.

Tableau II-1

Pressions de vapeur de solutions aqueuses de nitrate d'uranyle-D'après COULTER (5).

X moles %	Pression de vapeur en mm de Hg à 25°C	Activité
5,29	17,2	0,724
3,44	18,7	0,786
2,01	21,8	0,918
1,13	23,0	0,968

PRINCIPE

Une solution de nitrate d'uranyle dans l'eau en équilibre avec sa vapeur constitue un système binaire bivariant (6). Si sa température est fixée et la composition de la phase liquide déterminée, la pression de la phase vapeur est définie ainsi que sa composition.

Des deux constituants du système, à température et pression ordinaires, l'un -l'eau- est volatil, et l'autre -le nitrate d'uranyle- ne l'est pas. L'eau est donc le seul composant de la phase vapeur en équilibre avec une solution aqueuse de nitrate d'uranyle.

La pression de vapeur de ces solutions a été déterminée par une méthode statique dans laquelle on se fixe la température et la composition du système dont on mesure dans ces conditions la pression de vapeur saturante.

APPAREILLAGE (Schéma II-1)

L'appareil utilisé a été construit sur le modèle de celui qu'ont employé dans le même laboratoire successivement D. BONO (3, 11) et A.M. CHARBONNEL (4) pour l'étude des mélanges binaires de liquides de volatilités différentes

Il est destiné à préparer le tonomètre : enceinte tubulaire en verre, scellée sous vide, qui contient la solution étudiée, introduite dans une ampoule, et qui est reliée par un conduit en verre à un manomètre à mercure en forme d'U d'après lequel on mesure la tension de vapeur de la solution.

L'appareil comprend donc deux sections :

1 - une rampe de remplissage des ampoules,
2 - une rampe de préparation des tonomètres,

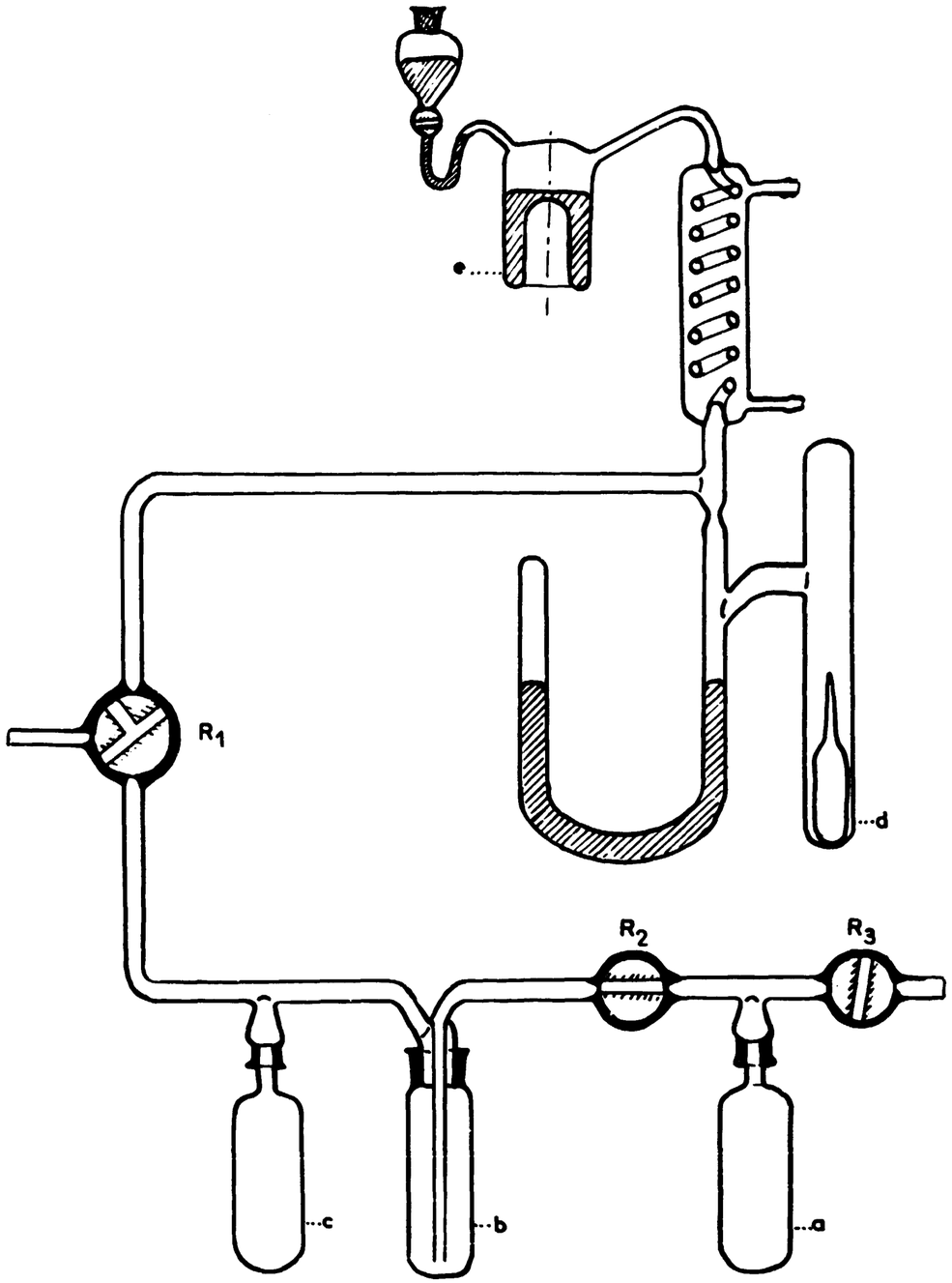

Figure II-1 - Schéma de l'appareillage de tonométrie.

reliées par un robinet à 3 voies en T à une installation de vide que composent :

- une pompe à palettes,
- une pompe à diffusion de mercure,
- une réserve de vide,
- un piège à vapeur de mercure,
- une jauge de Knudsen.

1/ La rampe de remplissage comporte :

- un tube qui contient le liquide pur dont on veut remplir une ampoule (a)
- un piège servant au dégazage de ce liquide (b)
- un tube contenant l'ampoule à remplir (c)
- deux robinets dont l'un R3 permet de casser progressivement le vide dans la rampe.

2/ La rampe de tonométrie est composée :

- d'un tonomètre
- d'un dispositif destiné à le remplir de mercure dégazé par distillation (c).

Remarque : Nous avons modifié ce dernier dispositif de façon à faciliter l'introduction du mercure dans le ballon de chauffe. Dans l'appareil de BONO, celle-ci se faisait par un tube que l'on ouvrait et scellait avant et après chaque manipulation ; pour éviter ces opérations de soufflage de verre, nous avons placé un robinet surmonté d'un entonnoir sur le tube d'introduction du mercure, auquel nous avons donné la forme d'un siphon à l'extérieur du ballon, en sorte que les vapeurs de mercure ne viennent pas au contact du robinet et n'en fassent pas fondre la graisse ; nous nous sommes assurés en outre que l'ensemble tenait bien le vide.

L'appareillage comporte, d'autre part, une cuve de verre contenant un bain d'eau thermostaté dans lequel on immerge les tonomètres, et un cathétomètre pour la mesure des niveaux du mercure dans les branches des manomètres.

MODE OPERATOIRE

Réduire l'influence de deux sources d'erreur, dues, d'une part, à la présence dans la vapeur du système étudié d'un élément volatil étranger à ce système et, d'autre part, à une modification de la composition du système au cours de la préparation des tonomètres, a guidé la mise au point du mode opératoire que nous décrivons ci-dessous, en deux sections, dont la première concerne l'utilisation de la rampe de remplissage et, la seconde, l'emploi de la rampe de tonométrie.

1/ Remplissage des ampoules

Diverses méthodes de préparation des échantillons de solutions ont été éprouvées ; les meilleurs résultats ont été obtenus en introduisant séparément dans le tonomètre les deux composants, sel et eau, ce dernier contenu en ampoule scellée.

L'eau bidistillée dont on veut remplir une ampoule est mise dans le tube (a) et une ou deux ampoules, pointe en bas, dans le tube (c). On place un vase d'air liquide sous (a) afin d'empêcher l'évaporation du liquide. On réalise alors dans la rampe de remplissage un vide primaire, puis poussé, en mettant en marche successivement la pompe à palettes et la pompe à diffusion de mercure. Lorsque la pression résiduelle est suffisamment basse pour maintenir éteint l'arc de la jauge témoin (pression de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure), on retire le vase à air liquide du tube (a) pour le porter sous le piège (b) : la glace fond, se vaporise et se condense de nouveau dans (b) en se dégazant sous l'effet du pompage. Quand on a ainsi recueilli une quantité suffisante d'eau pour en remplir une ampoule, on arrête le pompage dans la rampe en fermant les robinets R1 et R2. On déplace le vase d'air liquide sous (c), ce qui a pour effet, de la même façon que précédemment, de transvaser l'eau dans le tube (c). Une fois cette opération achevée, on retire le vase d'air liquide et on laisse fondre l'eau (fusion que l'on peut accélérer par chauffage). On fait alors une rapide rentrée d'air en ouvrant les robinets R3, puis R2, de sorte que l'eau remplit l'ampoule, que l'on scelle au chalumeau, et que l'on pèse après en avoir vérifié l'étanchéité sous vide.

2/ Préparation des tonomètres

On introduit une quantité, auparavant pesée, de sel et une ampoule d'eau dans la branche (d) du tonomètre qui est alors fermée au chalumeau, sans souffler. Le manomètre est alors soudé à la flamme au dispositif de distillation de mercure, en ayant pris soin de placer sur le circuit de soufflage un piège à air liquide, ce qui évite ainsi d'introduire dans le tonomètre de l'eau en quantité inconnue.

On fait alors un vide poussé dans la rampe de tonométrie : de façon à empêcher la déshydratation du sel et, en même temps, à provoquer le bris de l'ampoule, on plonge progressivement la branche (d) du tonomètre dans un vase à air liquide qu'on laisse jusqu'à la fin de la manipulation. On chauffe le réservoir (e) ; le mercure, dégazé par pompage, tombe peu à peu dans le manomètre. Quand l'opération est terminée, on scelle le manomètre sous vide en un point d'étranglement prévu à cet effet, après avoir retiré le vase à air liquide.

On porte enfin le tonomètre dans le bain thermostaté où un support le maintient vertical.

RESULTATS

1/ Composition de la phase liquide. (tableau II-3)

Les masses M_A et M_B de sel et d'eau introduites dans le tonomètre permettent de calculer une valeur de la composition de la solution qui, exprimée en titre molaire, s'obtient par la formule (I-1).

Mais cette composition se trouve modifiée systématiquement pour deux raisons : d'une part, les deux constituants se partagent en proportions différentes entre la phase liquide et la phase vapeur ; d'autre part, à l'instant où, au cours de la préparation du tonomètre, l'ampoule d'eau se brise, un peu de cette eau non encore à l'état de glace est évaporée dans la rampe à vide.

Corrections des titres molaires

Correction théorique. La première correction est déterminée en calculant la masse m d'eau passée en phase vapeur. On mesure le volume v qu'elle occupe en ouvrant le tonomètre à la fin de la série de mesures et en achevant de le remplir avec ce volume v d'eau. Ce volume variait de 50 à 60 cm³ selon les tonomètres.

La loi des gaz parfaits appliquée au volume v d'eau à la pression p et à la température T permet de calculer sa masse m suivant la formule :

$$m = \frac{18}{760\ R}\ \frac{pv}{T}$$

où p est exprimée en mm de mercure
v est exprimé en cm³
m est exprimée en g
et où R vaut 82,1 cm³.atm./mole.°K.

La valeur corrigée du titre molaire est donc :

$$X' = \left(7 + \frac{502,5}{18}\ \frac{M_B - m}{M_A}\right)^{-1}$$

Le calcul montre que la correction ainsi introduite n'affecte la valeur du titre molaire que de quelques unités pour mille au maximum : pour l'échantillon 2 à 30°C, on a trouvé :

$$m = 1,8.10^{-3}\ g$$
$$X = 1,001\ 4\ \%$$
$$X' = 1,001\ 9\ \%$$

Correction empirique. La modification du titre de la solution due au mode opératoire est plus importante. Nous l'avons mesurée de façon directe en recueillant la solution après bris du tonomètre et en l'analysant par réfractométrie. La correction est de l'ordre de quelques unités pour cent sur la valeur de X.

2/ Pressions de vapeur

La précision des mesures dépend surtout de la stabilité de l'équilibre thermodynamique du système. Aussi pour une même indication du thermomètre qui donnait la température du bain thermostaté, avons nous répété les mesures à des intervalles variant de 1 à 24 heures. Comme le thermostat maintenait la température du bain constante à 0,05°C près, l'état d'équilibre thermodynamique était jugé atteint lorsque les valeurs de p_1' obtenues ne différaient plus que d'une quantité au plus égale à la variation de la pression de vapeur correspondant à une variation de 0,1°C de la température.

La valeur p_1' des pressions de vapeur est obtenue par lecture de deux niveaux de mercure dans chaque branche du manomètre ; chaque lecture est faite au cathétomètre avec une précision de 0,01 mm.

Corrections des pressions

● Correction de hauteur manométrique. La hauteur de mercure p_1' est mesurée à la température T ; il faut la ramener à la valeur $p_1'^{\circ}$ à la température de 0°C, soit, si ρ et ρ_0 désignent la densité du mercure respectivement aux températures T et 273°K :

$$p_1'^{\circ} = p_1' \times \frac{\rho}{\rho_0}$$

Cette correction a été effectuée avec les valeurs de ρ relevées dans la référence (19).

● Correction du zéro. La correction du zéro Δp° tient compte de la pression d'air résiduelle dans le tonomètre que l'on mesure par la dénivellation de mercure subsistant quand on plonge dans l'air liquide la branche du tonomètre qui contient la solution de façon à condenser toute la vapeur d'eau.

3/ Etalonnage de l'appareil

Nous avons contrôlé la validité de notre méthode en l'appliquant à un échantillon d'eau pure. Les résultats des mesures figurent en p dans le tableau (II-2) accompagnés des valeurs p_L de la littérature (20).

Tableau (II-2)

t°C	P_L mm Hg	p mm Hg	t°C	P_L mm Hg	p mm Hg
20	17,53	17,4	45	71,88	72,1
25	23,76	23,7	50	92,51	92,4
30	31,82	31,8	55	118,04	119,2
35	42,17	42,0	60	149,38	149,8
40	55,32	55,3	65	187,54	187,3

4/ Présentation des résultats

● Tableaux (II-4 à 7). Ces tableaux présentent pour cinq échantillons dont le titre molaire croît de 1,03 à 3,84 moles de nitrate d'uranyle pour cent moles de sel et d'eau, successivement :

1 - les données expérimentales brutes : température t en degrés centésimaux et valeur mesurée p_1' de la pression de vapeur en millimètres de mercure,

2 - la valeur $p_1'^{\circ}$ de cette pression après correction de hauteur manométrique,

3 - la correction du zéro Δp°,

4 - p_1', valeur finale, après corrections, de la pression de vapeur,

5 - la valeur p_L de la pression de vapeur de l'eau pure relevée dans la littérature (20);

6 - l'activité de l'eau dans le système calculée comme le rapport de sa pression de vapeur p' dans le système binaire à sa pression de vapeur à l'état pur à la même température :

$$a = \frac{p'}{p_L}$$

Tableau II-3

Calcul de la fraction molaire X des solutions, en moles par moles.

Echantillon	M_A g	M_B g	$\frac{M_A}{M_B}$	X %	n_D^{25}	v cm³	X %
1	0,514 89	3,559 34	0,1446	0,50	1,343 0	60	0,53
2	1,163 90	3,871 37	0,3006	1,00	1,352 2	59,4	1,03
3	1,159 50	3,581 40	0,3235	1,07	1,353 1	50	1,07
4	2,836 4	3,355 65	0,845	2,49	1,377 5	60	2,50
5	4,496 9	3,080 1	1,460	3,83	1,397 3	58	3,84

Tableau II-4

Echantillon 2 de fraction molaire X = 1,03 %

t	p'_1	p'°_1	Δp°	p'	p_L	a
30,00	32,18	32,00	0,22	31,78	31,82	0,998
35,00	41,92	41,65		41,43	42,17	0,982
40,05	54,97	54,57		54,35	55,47	0,979
45,00	72,46	71,87		71,65	71,88	0,996
50,00	92,66	91,82		91,60	92,51	0,990
55,10	119,13	117,93		117,71	118,60	0,992
60,00	148,17	146,57		146,35	149,38	0,979
64,90	184,29	182,17		181,95	186,72	0,974

Tableau II-5

Echantillon 3 de fraction molaire X = 1,07 %

t	p'_1	p'°_1	Δp°	p'	p_L	a
35,20	42,72	42,45	0,29	42,16	42,64	0,998
40,05	55,94	55,53		55,24	55,47	0,995
45,00	71,80	71,22		70,93	71,88	0,986
50,00	91,95	91,12		90,83	92,51	0,981
55,10	119,07	117,89		117,60	118,60	0,991
60,05	149,94	148,32		148,03	149,73	0,989
64,90	185,46	183,29		183,00	186,72	0,980

Tableau II-6

Echantillon 4 de fraction molaire X = 2,49 %

t	p'_1	p'°_1	Δp°	p'	p_L	a
25,00	23,57	23,46	0,85	22,61	23,76	0,951
30,00	30,14	29,98		29,13	31,82	0,915
35,00	39,52	39,27		38,42	42,17	0,911
40,00	52,00	51,62		50,77	55,32	0,917
45,00	68,58	68,02		67,17	71,88	0,934
50,00	88,38	87,58		86,73	92,51	0,937
54,95	112,21	111,10		110,25	118,04	0,934

Tableau II-7

Echantillon 5 de fraction molaire X = 3,84 %

t	p'_1	p'°_1	Δp°	p'	p_L	a
20,20	16,23	16,17	0,87	15,30	17,75	0,862
25,10	21,54	21,44		20,57	23,90	0,861
30,05	28,10	27,95		27,08	31,91	0,848
35,00	38,51	38,27		37,40	42,17	0,887
40,00	50,14	49,78		48,91	55,32	0,884
45,00	66,27	65,73		64,86	71,88	0,902
50,00	85,50	84,73		83,86	92,51	0,906
55,00	109,22	108,12		107,25	118,04	0,908
59,95	138,49	136,99		136,12	149,03	0,913

Figures (II-2, 3). Les résultats expérimentaux sont représentés graphiquement par huit isothermes de 25°C à 60°C. Les points d'où ces courbes partent sur l'axe des pressions correspondent aux pressions de vapeur de l'eau données par la référence (20).

La courbe en pointillé sur la figure (II-2) limite le domaine des solutions saturées déterminé à partir des données de LANG (15).

CONCLUSION : PRECISION GLOBALE DES MESURES

Compte tenu des corrections dues au détitrage de la phase liquide et compte tenu de la précision limitée sur la température, l'incertitude sur la valeur des pressions de vapeur est de l'ordre de quelques dizièmes de millimètre de mercure.

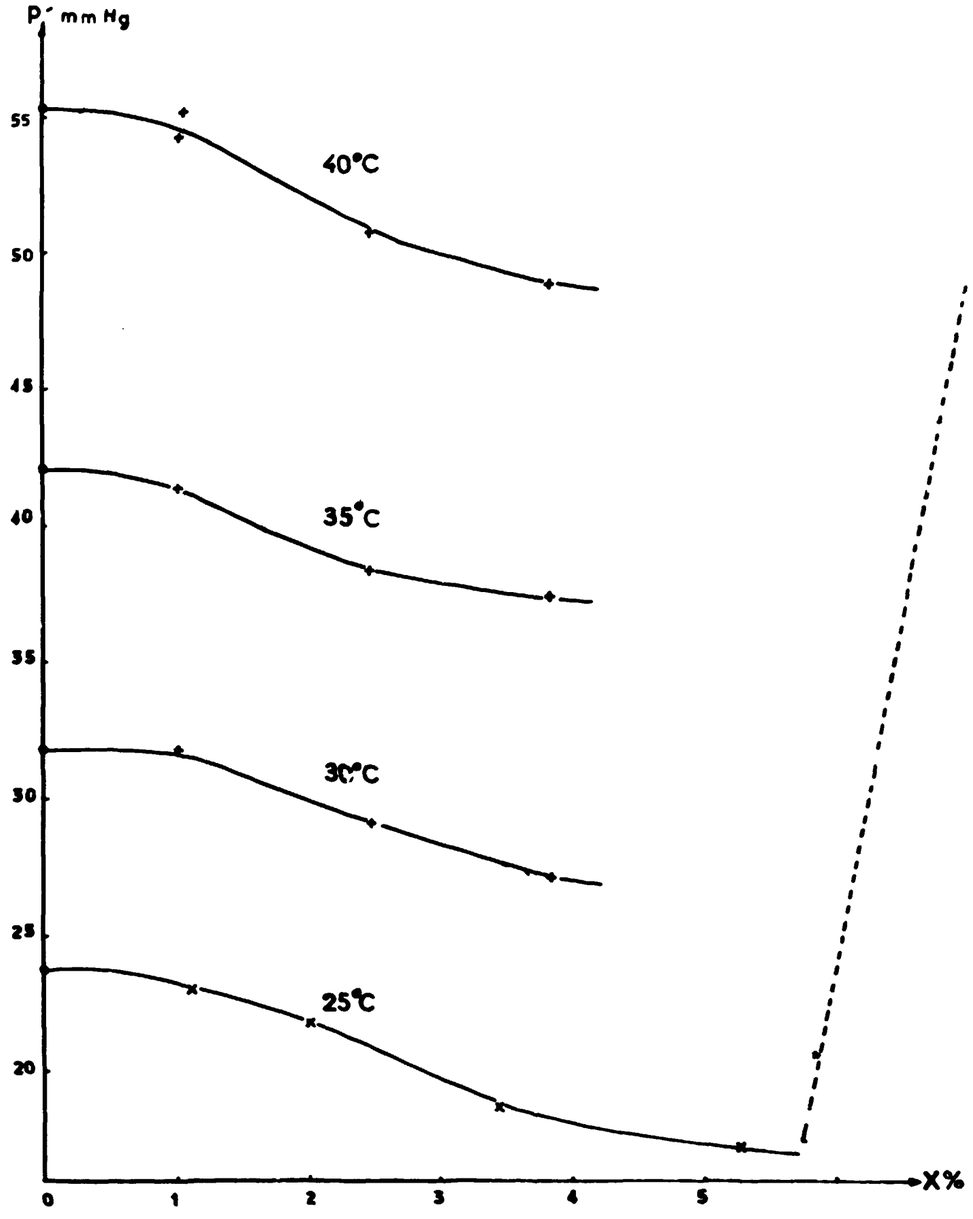

Figure II-2 - Courbes de pression de vapeur isothermes de solutions aqueuses de nitrate d'uranyle.

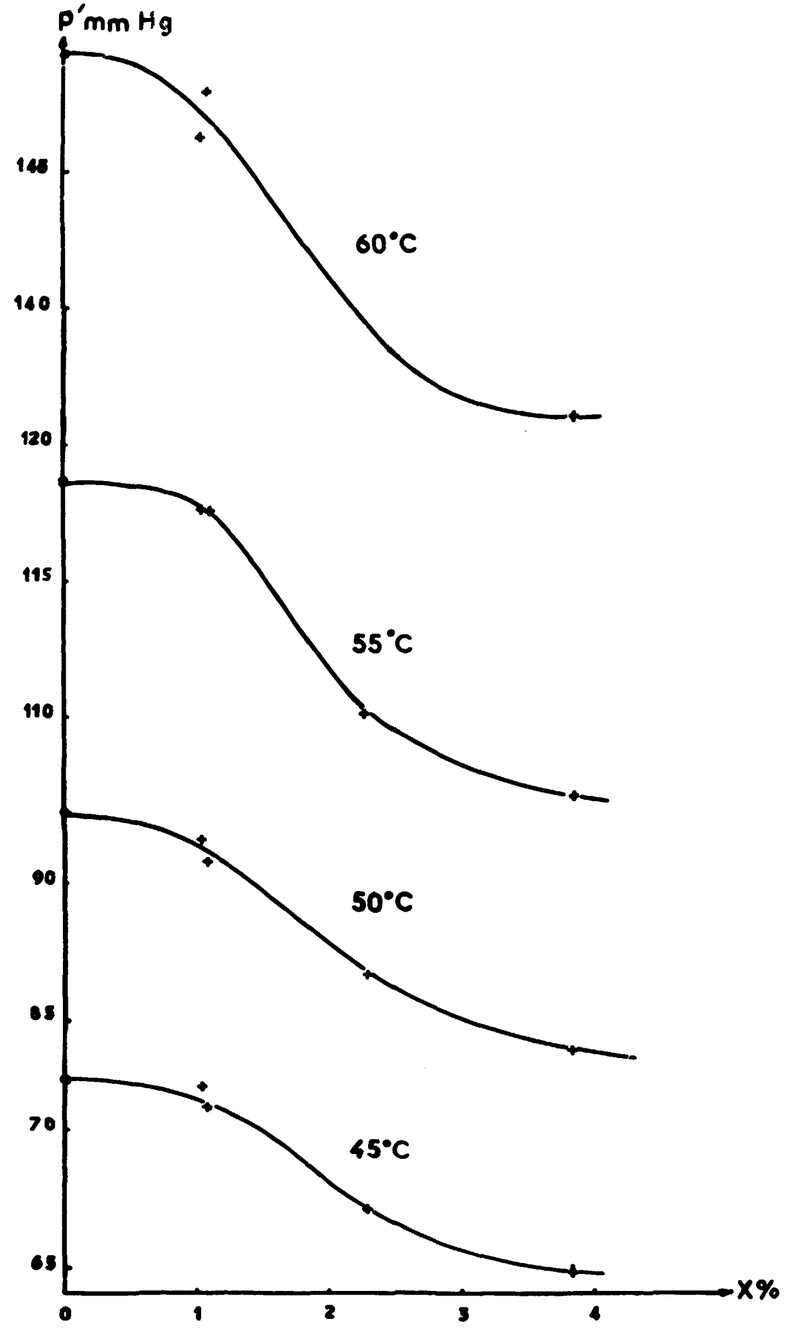

Figure II-3 - Courbes de pression de vapeur isothermes de solutions aqueuses de nitrate d'uranyle.

CHAPITRE III

VISCOSITES

INTRODUCTION

La viscosité des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle a été mesurée par GRANT (9) au moyen d'un viscosimètre à tube capillaire à des températures allant de 0°C à 60°C et pour des solutions diluées dont la molarité variait d'environ 0,15 à 0,60 mole par litre. Nous en reproduisons les résultats dans le tableau (III-1) où nous avons porté la concentration X exprimée en fraction molaire.

Tableau III-1

Viscosité en centipoises
des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle- d'après GRANT (9)

X % \ t°C	20	25	30	35	40	50	60
0,277		0,943	0,844		0,691	0,580	0,492
0,417	1,11	0,989	0,884	0,796	0,726	0,603	0,514
0,760	1,22	1,09	0,974	0,880	0,794	0,668	0,568
0,894	1,28	1,14	1,02	0,915	0,832	0,696	0,587
0,168	1,33	1,22	1,09	0,978	0,892	0,745	0,632

Nous avons repris et poursuivi ces déterminations pour des solutions plus concentrées, jusqu'au voisinage de la saturation, au moyen d'un viscosimètre à cylindres coaxiaux.

1 - PRINCIPE DE LA MESURE

Les viscosimètres à cylindres coaxiaux permettent de déterminer la viscosité des liquides au moyen de la mesure d'un couple de torsion.

En effet, soit un fluide newtonien de viscosité μ en mouvement laminaire entre deux cylindres coaxiaux (figure III-1) de hauteur L dont l'un, de rayon R, est mû d'un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire Ω et dont l'autre, de rayon kR, est fixe.

On montre (2, 8) que le torseur des forces de viscosité qui agissent sur le cylindre en rotation est équivalent à un couple C dont l'intensité est donnée par la relation (2) :

$$C = 4\pi L \Omega R^2 \left(\frac{k^2}{1-k^2}\right) \mu,$$

relation de la forme : $C = A\mu$ où A est un facteur qui ne dépend que de caractéristiques géométriques et cinématiques, où μ ne dépend que du fluide.

Par détermination de A pour chaque mesure du couple C, on peut obtenir une mesure absolue de la viscosité.

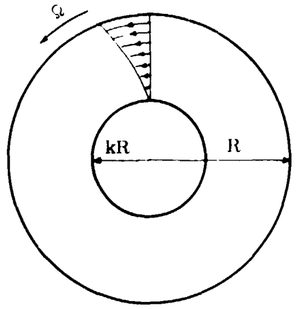

Figure III-1

On peut aussi opérer dans des conditions qui assurent l'invariance du facteur A et ne faire que des mesures relatives de viscosités. C'est cette dernière méthode que nous avons choisie en effectuant d'abord un étalonnage du viscosimètre avant de mesurer la viscosité inconnue des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle.

2 - DESCRIPTION ET EMPLOI DU VISCOSIMETRE

Le système de mesure de l'appareil que nous avons utilisé, le rhéomètre EPPRECHT du type STVb, comprend les deux parties suivantes (figure III-2) :

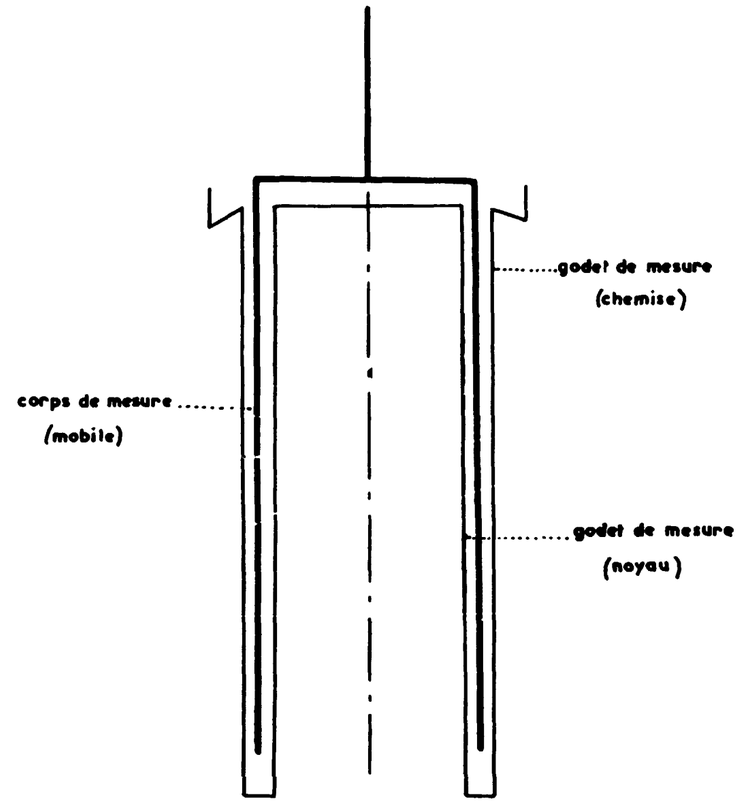

Figure III-2 - Schéma du corps de mesure du viscosimètre.

- un godet, formé de deux parois cylindriques coaxiales ("noyau" et "chemise"), destiné à contenir le liquide à étudier et maintenu fixe sur un support rigide,

- un corps de mesure cylindrique, en forme de cloche, qui constitue le mobile et qui est suspendu à une hauteur réglable à un ensemble moteur porté par le même support.

A l'ensemble moteur est lié l'élément de mesure du couple de torsion.

La température du liquide, contenu dans le godet, est fixée en plongeant le godet dans un bain d'eau thermostatée.

L'invariance du facteur de proportionnalité A entre le couple de torsion et la viscosité du liquide est assurée de deux façons :

- d'une part, le moteur électrique donne au mobile une vitesse de rotation Ω constante (qui peut prendre trois valeurs -20,480- 64,000 et 100,000 tours par minute - dont deux les dernières seules ont été utilisées dans le domaine des viscosités mesurées),

- d'autre part, la hauteur L du mobile mouillée par le liquide est fixée en réglant la hauteur de suspension du mobile par rapport au godet, à l'aide d'une jauge d'ajustage et en utilisant un volume constant de liquide (20 cm³) mesuré au moyen d'une pipette graduée.

Nous avons vérifié que l'écoulement du liquide entre les parois du godet et le mobile était laminaire en nous assurant qu'étaient satisfaites les conditions données par SCHLICHTING (24) qui conduisent aux limites suivantes du nombre de Reynolds de l'écoulement entre deux cylindres :

- pour la portion de fluide en contact avec le noyau :

$$Re_a = \frac{\Omega R_a^2}{\nu} < 15.10^4$$

- pour la portion de fluide en contact avec la chemise :

$$Re = \frac{\Omega R_a^2}{\nu} < 17.10^3$$

R_a et R_c désignant respectivement les rayons intérieur et extérieur du mobile.

3 - RESULTATS DES MESURES

● Etalonnage - Nous avons construit pour deux vitesses du mobile une courbe d'étalonnage du viscosimètre qui donne la viscosité μ en fonction de la graduation lue sur l'appareil. Ces courbes ont été établies en prenant pour références les valeurs données par LANGE (16) de la viscosité de l'eau et de divers alcools, groupées dans le tableau (III-2) ci-dessous :

Tableau III-2

Valeurs de la viscosité de liquides-étalons (en centipoises)

t°C \ Produit	Eau	Aniline	Alcool Amylique	Alcool iso-butylique	Alcool benzylique	Solution de Glycérine 50 % poids	Alcool Heptylique
20	1,005	4,467		3,907	5,582	6,050	7,014
23			4,004				
25	0,894					5,041	
30	0,801					4,247	
32		2,93					
35	0,722						
40	0,656			2,122			
45	0,599				3,008		
50	0,549						

● Viscosités des solutions de nitrate d'uranyle. Nous avons mesuré la viscosité des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle pour des dilutions allant de 3 à 50 moles pour mille et à sept températures de 20°C à 50°C. Les résultats de nos mesures figurent dans le tableau (III-3).

où p'_c et T'_c sont les caractéristiques du gaz dans le compteur, que l'on a prises égales à la moyenne des valeurs mesurées à l'entrée et à la sortie de l'appareil : à la sortie, la pression du gaz est égale à la pression atmosphérique qu'on lit sur un baromètre Fortin ; à l'entrée elle lui est supérieure de la perte de charge dans le compteur, mesurée avec un manomètre différentiel à eau ; les températures sont sensiblement égales à la température extérieure.

Courbe d'étalonnage (figure I-5)

Nous avons étalonné notre débitmètre avec de l'azote R pour des débits allant de 0,100 à 1,000 g/s. avec deux orifices de 1 mm et 2 mm.

Nous avons porté la hauteur "normale" $\Delta H'$ en fonction du débit G : courbe à allure parabolique.

Pour utiliser cette courbe, on mesure la dénivellation ΔH ainsi que les valeurs de p et T à l'entrée du diaphragme, d'où on déduit la hauteur "normale" $\Delta H'$. L'abaque donne directement la valeur du débit G.

5 - MESURE DE L'EFFICACITE DE L'EVAPORATION

L'efficacité de l'évaporation était déterminée de deux façons :

- par la mesure de la concentration de la phase liquide avec un réfractomètre d'Abbe à prismes éclairé par une lampe à lumière monochromatique (raie D du sodium) et thermostaté à 25°C par une circulation d'eau.

- par la mesure quasi-continue de l'humidité du gaz en sortie de colonne. Cette mesure était effectuée par un hygromètre à condensation enregistreur du type HCPI/E1 AD 50 de la Compagnie des Compteurs qui mesure le point de rosée du gaz suivant le principe décrit ci-après.

Le gaz dont on veut mesurer l'humidité circule au voisinage d'un miroir en or refroidi par effet Peltier et réchauffé en même temps par effet Joule, plus ou moins suivant le point de rosée du gaz à analyser, par une petite résistance bobinée sur le miroir.

Le point de rosée du gaz à analyser est égal à la température du miroir, mesurée par un thermocouple brasé à sa partie postérieure, lorsque les conditions de saturation étant localement réalisées, ce miroir se recouvre d'une mince couche de rosée.

Le condensat est détecté par le flux lumineux qu'il diffuse sur une photorésistance, le miroir étant éclairé sous incidence normale de telle façon qu'en l'absence de condensation le flux réfléchi soit absorbé.

La photorésistance est incorporée dans un pont, équilibré en l'absence de condensation. Le courant de déséquilibre produit par l'apparition de la rosée est introduit à l'entrée d'un régulateur électronique qui contrôle en permanence la puissance dissipée par la résistance chauffante du miroir en la réglant automatiquement à une valeur telle que la diffusion du condensat reste constante.

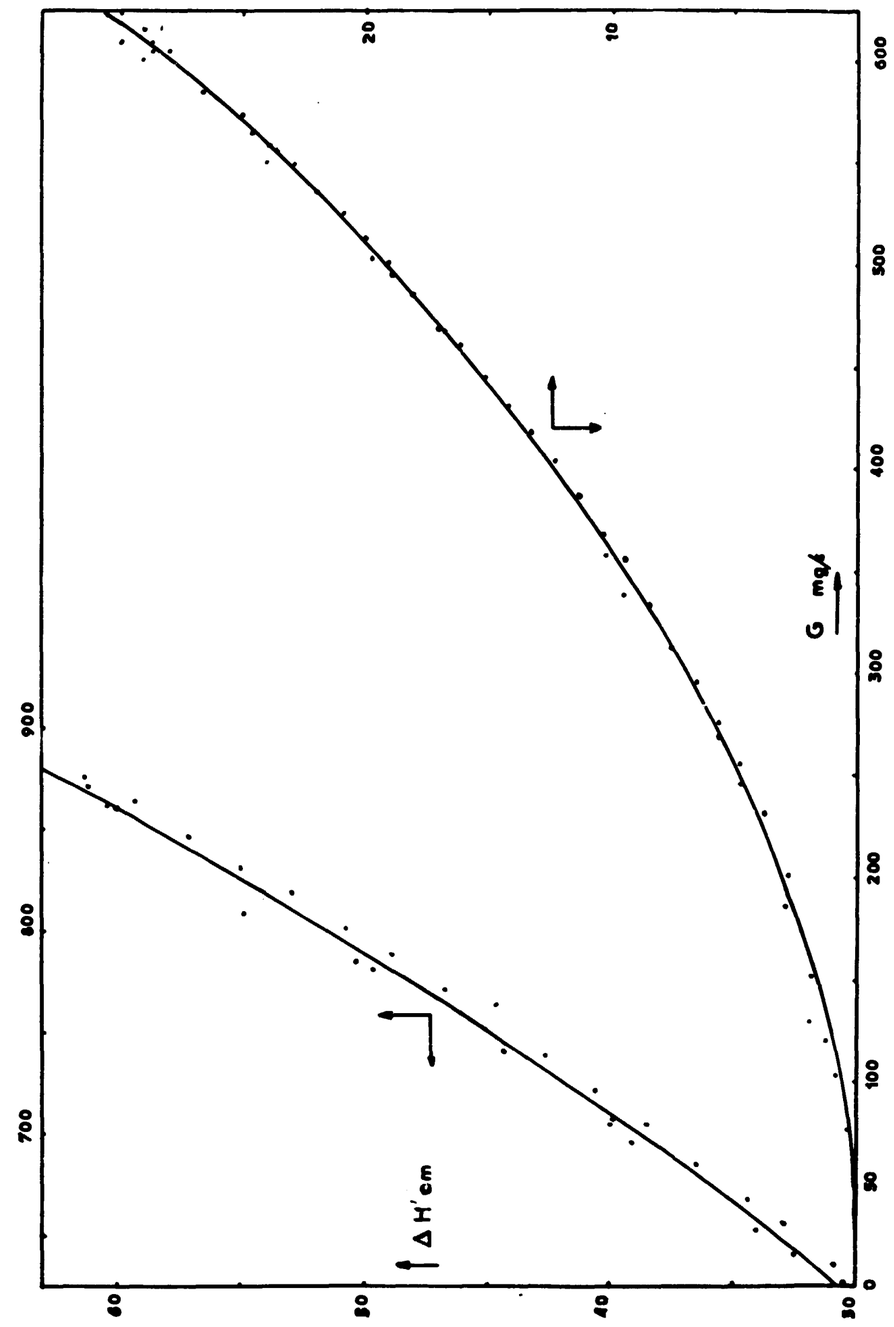

Figure I-5 - Courbe d'étalonnage du débitmètre.

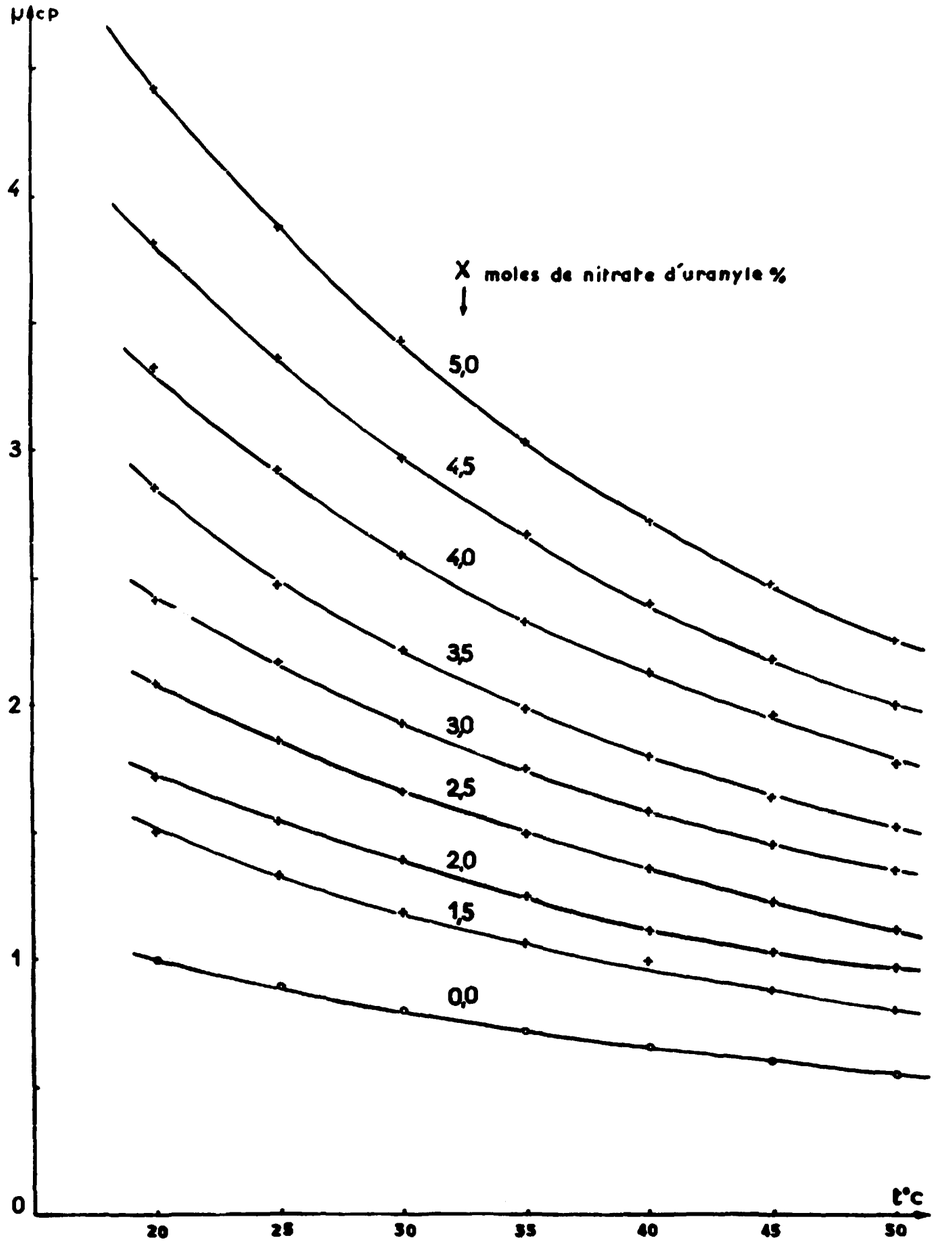

Figure III-3 - Viscosité des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle. Isochores : μ = f(t).

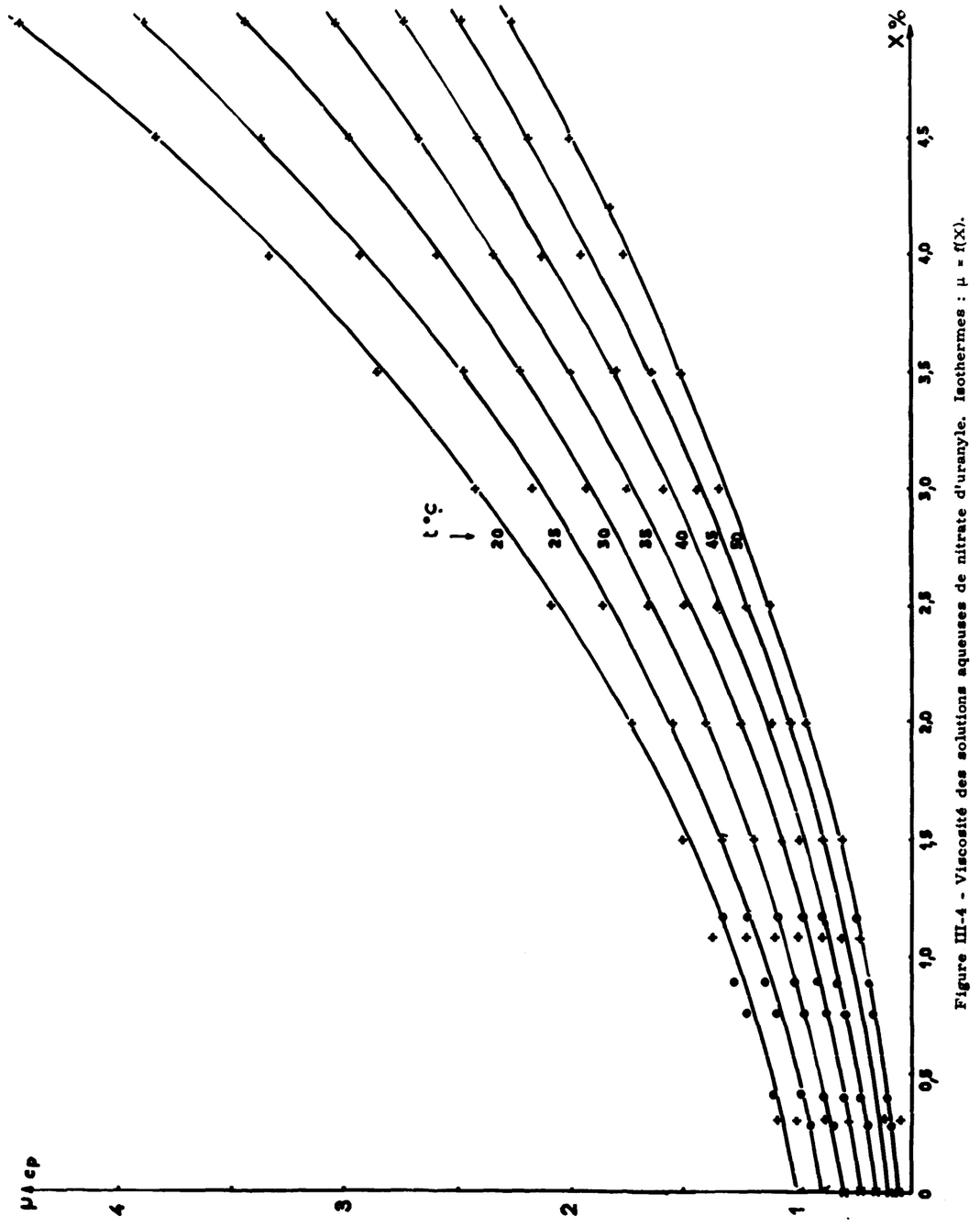

Figure III-4 - Viscosité des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle. Isothermes : μ = f(X).

Tableau III-3

Viscosité des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle. (en centipoises)

X % \ t°C	20	25	30	35	40	45	50
0,3	1,09	1,00	0,89	0,77	0,73	0,61	0,54
1,08	1,38	1,23	1,11	1,00	0,90	0,81	0,73
1,5	1,51	1,34	1,19	1,07	1,00	0,88	0,80
2,0	1,73	1,55	1,40	1,25	1,12	1,03	0,97
2,5	2,09	1,86	1,66	1,50	1,36	1,23	1,12
3,0	2,42	2,17	1,93	1,75	1,59	1,45	1,35
3,5	2,86	2,47	2,22	1,99	1,80	1,64	1,52
4,0	3,33	2,93	2,59	2,33	2,13	1,96	1,75
4,5	3,82	3,36	2,97	2,67	2,40	2,18	2,00
5,0	4,43	3,88	3,43	3,03	2,73	2,48	2,26

Nous en donnons deux représentations graphiques sous forme d'isochores (figure III-3) et d'isothermes (figure III-4) sur lesquelles nous avons également porté les mesures de GRANT (9).

4 - PRECISION DES MESURES

● La température de la solution était régulée et connue à 0,1°C près.

● La fraction molaire X de l'échantillon de solution a été déterminée à partir des masses de sel et d'eau qui ont servi à la préparer et contrôlée par réfractométrie. Toutefois, en raison de l'évaporation de l'échantillon au cours de l'établissement de l'équilibre thermique, la valeur de X, exprimée en moles pour cent, n'est connue qu'à 0,05 unités près en valeur absolue.

● La fidélité de l'appareil et la concordance entre les résultats obtenus avec les deux vitesses de rotation du mobile permettent de donner la valeur de la viscosité à 0,02 centipoises près, ce qui correspond à une précision de 2 % à 0,5 % suivant la valeur de la viscosité.

DEUXIÈME PARTIE

ÉVAPORATION EN FILM MINCE DE SOLUTIONS AQUEUSES DE NITRATE D'URANYLE

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE

L'ensemble du montage expérimental, dont un diagramme est présenté sur la figure (I-1), peut être scindé en trois sections : (1) la colonne d'évaporation, à laquelle aboutissent le circuit de la phase liquide (2) et le circuit de la phase gazeuse (3).

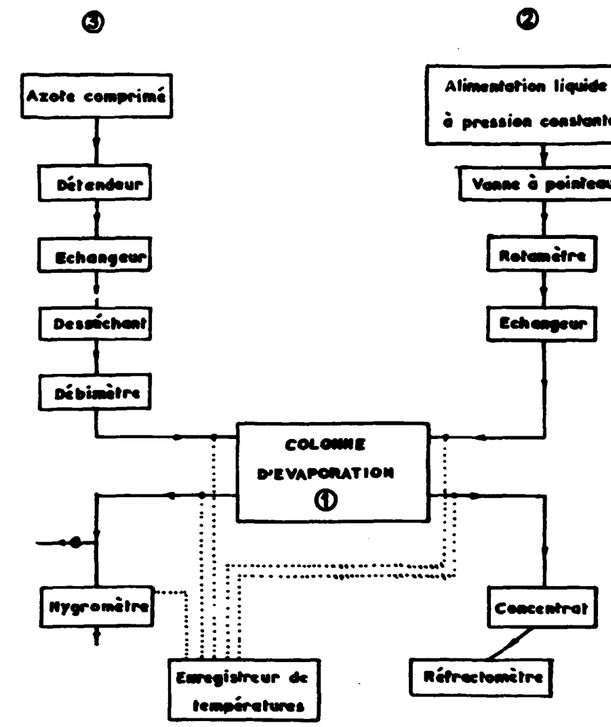

Figure I-1 - Schéma de l'appareillage.

1 - COLONNE D'EVAPORATION

La colonne d'évaporation a été construite d'après le modèle conçu dans le même laboratoire par DELBOUYS (7). Les figures (I-2) et (I-3) montrent en détail la construction de la tête et du pied de la colonne.

Le support de la surface de transfert est constitué par la paroi interne d'un tube cylindrique vertical en verre de 120 centimètres de long et de 17 millimètres environ de diamètre. Pour opérer

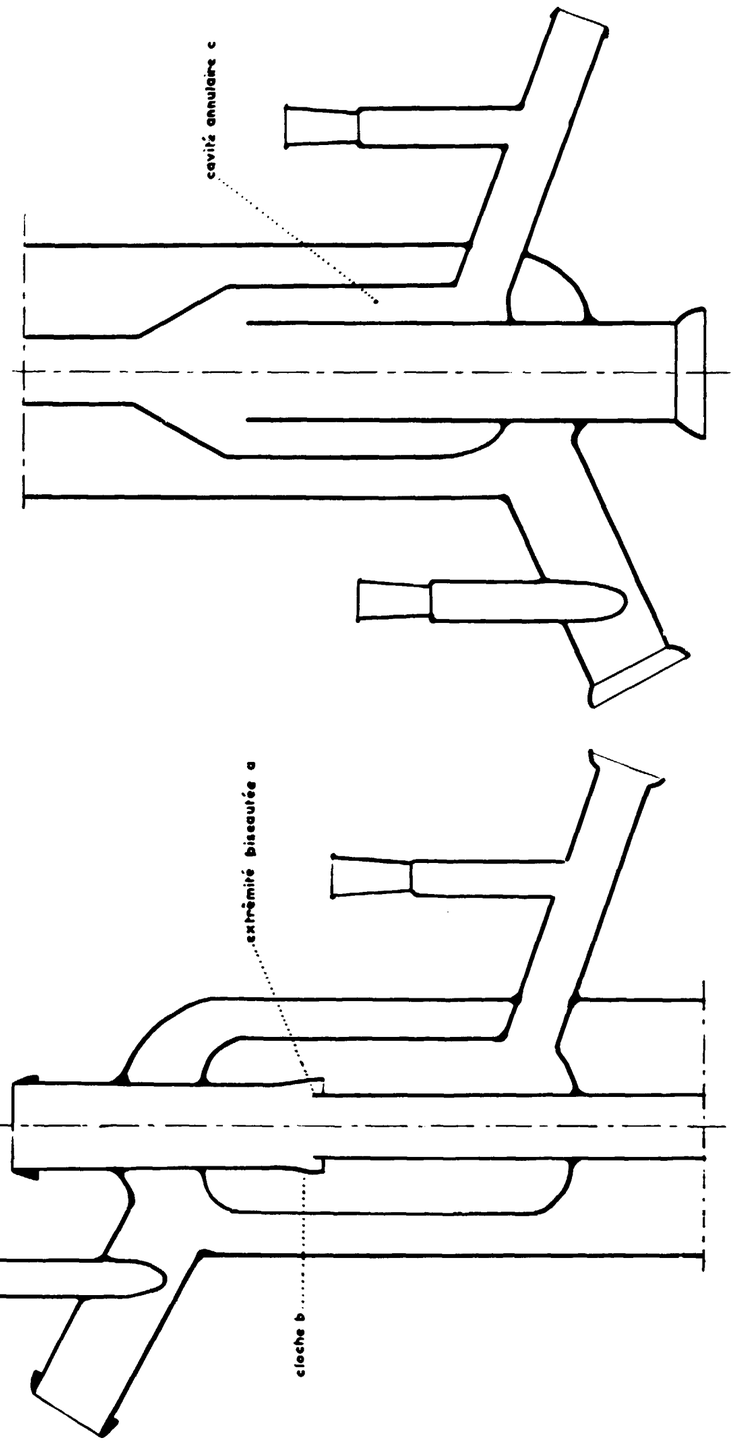

Figure I-3 - Pied de colonne.

Figure I-2 - Tête de colonne.

en conditions isothermes, ce tube est immergé dans une gaine concentrique en verre dans laquelle circule un courant d'eau thermostatée à la température du liquide qui entre dans la colonne. A ce tube, enfin, sont soudés les circuits de liquide et de gaz.

2 - CIRCUIT DE LA PHASE LIQUIDE

La solution à évaporer, initialement contenue dans un réservoir placé au dessus de la colonne, s'écoule dans celle-ci par débordement par dessus l'extrémité biseautée du tube vertical (a), disposition qui permet une égale répartition du film liquide dès son introduction. Une cloche (b) en surplomb au haut de la colonne plonge partiellement dans la cuve d'entrée du liquide, dans le double but d'éviter le passage de gaz dans la conduite d'arrivée de la solution et de limiter l'évaporation par convection à la surface d'entrée du liquide. Après ruissellement sur la paroi du tube, le liquide est recueilli dans une cavité annulaire (c) avant de s'écouler hors de la colonne dans une conduite en forme de siphon dont on peut régler la hauteur de façon à empêcher le passage du gaz par cette issue.

Appareils de régulation

Le débit de la solution est réglé au moyen d'un robinet à pointeau en verre et téflon. Sa régularité est assurée, d'une part, en maintenant constante la pression d'alimentation au moyen du système de Mariotte ; elle est d'autre part contrôlée à l'aide d'un rotamètre placé sur le circuit d'entrée.

Avant d'arriver dans la colonne, la solution passe dans un échangeur en verre, à serpentin, où circule un courant d'eau thermostatée, et a ainsi sa température d'alimentation fixée.

Appareils de mesure

Le titre de la solution avant et après évaporation est déterminé par réfractométrie.

Le débit liquide est mesuré à la sortie de la colonne par pesée de la solution écoulée en un temps chronométré.

Les températures d'entrée et de sortie de la solution sont mesurées à l'aide de thermocouples cuivre-constantan dont les soudures chaudes sont placées dans la cuve d'entrée et dans la cavité annulaire (c). Ces températures sont enregistrées successivement sur un enregistreur électronique MECI à 6 pistes.

3 - CIRCUIT DE LA PHASE GAZEUSE

Le gaz, de l'azote comprimé, pénètre dans la colonne d'échange conduit par un tube cylindrique en verre, de diamètre intérieur un peu inférieur à celui de la colonne, qui passe au centre de la cavité annulaire (c) et dont l'extrémité affleure un peu au dessous du niveau du pied proprement dit de la surface cylindrique d'échange de façon à ne laisser que le passage nécessaire à l'écoulement de sortie du liquide.

Le gaz est recueilli en tête de colonne d'où il est canalisé vers l'appareil d'analyse dans une conduite en verre, chauffée par une résistance électrique pour éviter toute condensation.

Appareils de régulation

A la sortie de la bouteille, le gaz comprimé passe dans une vanne à double détente qui en fixe avec précision le débit.

La température du gaz est ensuite réglée par passage dans un serpentin de cuivre qui plonge dans un bain d'eau thermostatée.

Appareils de mesure

Les températures d'entrée et de sortie du gaz sont mesurées par des thermocouples cuivre - constantan dont les soudures chaudes sont placées dans l'axe de la colonne aux deux extrémités du tube d'échange. Ces températures sont enregistrées sur le même appareil que les températures de la phase liquide.

Deux manomètres à eau donnent les surpressions à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Le débit de la phase gazeuse est mesuré avant son introduction dans la colonne avec un débitmètre à orifice calibré dont nous donnons ci-après en détail principe et description.

4 - MESURE DES DEBITS GAZEUX

I - Description du débitmètre (figure I-4)

L'appareil de mesure des débits gazeux devait permettre une mesure précise pour une gamme étendue de débits. Pour ces raisons, nous avons choisi un débitmètre à diaphragme construit comme suit.

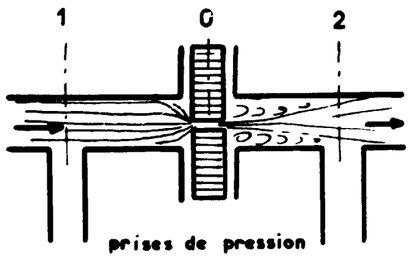

Figure I-4 - Schéma du diaphragme.

- Le diaphragme est un disque de verre percé en son centre d'un orifice calibré dont les deux faces rodées sont enserrées entre deux rodages plans montés sur la conduite de gaz. L'étanchéité de l'ensemble des rodages est assurée par un film de graisse aux silicones.

- La mesure de la dépression est réalisée avec un manomètre à eau dont les deux branches sont soudées à la conduite de gaz à égale distance de part et d'autre du diaphragme.

II - Principe du débitmètre à diaphragme (1)

Le principe du débitmètre à diaphragme repose sur la mesure de la dépression créée dans un courant de gaz au passage d'un étranglement.

Considérons deux sections de l'écoulement, l'une au niveau du diaphragme que nous désignerons par l'indice 0, et l'autre en amont que nous désignerons par l'indice 1 (figure I-4).

Appliquons entre ces deux sections les lois fondamentales de l'hydrodynamique des fluides incompressibles qui relient les pressions p, vitesse V et sections S de la veine gazeuse :

En appelant ϖ la masse spécifique du gaz, la loi de Bernoulli s'écrit :

$$\frac{p_1}{\varpi} + \frac{(V_1)^2}{2} = \frac{p_0}{\varpi} + \frac{(V_0)^2}{2} \qquad (1)$$

La relation de continuité donne d'autre part :

$$S_1 V_1 = S_0 V_0 \qquad (2)$$

Des équations (1) et (2), nous pouvons déduire la dépression :

$$p_1 - p_0 = \varpi \frac{(V_1)^2}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^2 - 1\right]$$
$$= \varpi \frac{(V_1)^2}{2}\left[\left(\frac{S_1}{S_0}\right)^2 - 1\right]$$

La vitesse V_1 du gaz s'exprime donc en fonction de la dépression par la relation :

$$V_1 = \sqrt{\frac{2}{\left(\frac{S_1}{S_0}\right)^2 - 1}}\ \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{\varpi}}$$

Le débit masse G du gaz s'écrit donc :

$$G = \varpi S_1 V_1$$
$$= \frac{S_1\sqrt{2}}{\sqrt{\left(\frac{S_1}{S_0}\right)^2 - 1}}\ \sqrt{\varpi(p_1 - p_0)}$$

Il est donc de la forme :

$$\boxed{G = \alpha\ \sqrt{\varpi(p_1 - p_0)}} \qquad (3)$$

où α est un coefficient qui ne dépend que des caractéristiques géométriques du diaphragme :

$$\alpha = \frac{S_1\sqrt{2}}{\sqrt{\left(\frac{S_1}{S_0}\right)^2 - 1}} \qquad (4)$$

Cette relation fait intervenir la pression p_0 au niveau de l'orifice du diaphragme. Or, en pratique, on mesure la pression p_2 en aval du diaphragme (figure I-4). La forme de la relation (3) est encore utilisable, mais la valeur du coefficient α n'est plus celle établie en (4) ; on peut la trouver dans des tables et abaques pour des dimensions et dispositions particulières des éléments du débitmètre ; pour notre part, nous avons préféré étalonner directement notre débitmètre.

III - Etalonnage du débitmètre

Hauteur normale $\Delta H'$. La dépression $(p_1 - p_2)$ est obtenue par lecture directe sous forme d'une hauteur d'eau : ΔH.

Dans la relation (3), ϖ désigne la masse spécifique du gaz au niveau du diaphragme. On en calcule la valeur par la loi des gaz parfaits à partir des valeurs de la pression p et de la température T dans une section amont très proche du diaphragme :

$$\varpi = \varpi_0 \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T}$$

La relation (3) s'écrit alors :

$$G = \alpha\sqrt{\varpi_0 \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T}\Delta H} = \alpha\ \sqrt{\Delta H'}$$

avec :

$$\Delta H' = \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T}\Delta H$$

hauteur "normale" puisque ce serait la dénivellation lue dans le manomètre à eau si le gaz s'y trouvait dans les conditions normales.

La température T est lue sur un thermomètre à mercure et la pression p est obtenue par un manomètre différentiel à mercure.

Calcul du débit G

La mesure du débit-volume est effectuée à l'aide d'un compteur à gaz placé en aval du diaphragme. Ce compteur donne le volume Q de gaz qui le traverse en un temps θ que l'on mesure avec un chronomètre. On a donc :

$$G = \varpi \frac{Q}{\theta}$$

soit :

$$G = \varpi_0 \frac{p'_c}{p_0}\frac{T_0}{T'_c}\frac{Q}{\theta}$$

CHAPITRE II

DESCRIPTION D'UNE EXPÉRIENCE

1 - MISE EN REGIME

La première opération consistait à obtenir un écoulement stable de la solution tout au long de la colonne. Cette opération était particulièrement délicate aux faibles vitesses d'écoulement pour lesquelles le film liquide avait tendance à se rompre ; pour cette raison, et n'ayant pas introduit en solution d'agent mouillant qui aurait pu en modifier la pression de vapeur, nous n'avons pu travailler sur des écoulements caractérisés par un nombre de Reynolds inférieur à 30.

La température moyenne de la solution dans la colonne était ajustée à la valeur désirée en réglant le débit et la température de l'eau de l'échangeur d'entrée.

Nous faisions ensuite passer le gaz dans la colonne en manoeuvrant le robinet à pointeau monté sur la bouteille d'azote de façon à obtenir le débit voulu. Une fraction du gaz humide à la sortie de la colonne était ensuite envoyée dans l'hygromètre, fraction que l'on réglait en obturant plus ou moins la conduite principale d'évacuation du gaz au moyen d'un robinet à ouverture variable. La hauteur du siphon, placé sur la canalisation de sortie du liquide, était alors ajustée pour équilibrer la surpression du gaz au bas de la colonne.

Lorsque l'ensemble des températures - en particulier la température de rosée du gaz en sortie de colonne - avait atteint un régime d'équilibre stable qu'il était facile de lire sur l'enregistrement, nous procédions aux mesures de températures et de débits précédemment citées.

2 - RELEVE-TYPE DES MESURES : TABLEAU (II-1)

Nous présentons pour exemple des mesures effectuées un tableau de celles relevées pendant un essai à débit liquide constant - correspondant à un nombre de Reynolds égal à 30 - au cours duquel on a fait varier l'écoulement du gaz du régime laminaire ($Re_g = 776$) au régime turbulent ($Re_g = 4740$).

Les deux premières colonnes donnent la température de la phase liquide respectivement à son entrée dans la colonne d'évaporation t_{Le} et à sa sortie de la colonne t_{Ls}.

Dans la troisième colonne figure la température de la gaine d'eau t_g qui enveloppe la colonne.

Le reste du tableau contient les mesures effectuées sur la phase gazeuse, respectivement :

- la pression atmosphérique P en mm Hg,
- les caractéristiques du gaz au niveau du débitmètre :

  ΔH dénivellation dans le débitmètre en cm d'eau,
  t température dans le débitmètre,
  p surpression dans le débitmètre en mm Hg,

- les caractéristiques du gaz à l'entrée et à la sortie de la colonne :

  p_e, p_s surpressions en mm H_2O à l'entrée et à la sortie de la colonne,
  p_h surpression en mm H_2O dans l'hygromètre,
  t_{ge}, t_{gs} températures à l'entrée et à la sortie de la colonne,
  t_h température de rosée du gaz à la sortie de la colonne et mesurée dans l'hygromètre.

3 - PRECISION DES MESURES

Températures

Les températures t_{LE}, t_{LS}, t_g, t_{GE}, t_{GS}, t_R étaient mesurées par des thermocouples dont la précision était de 0,1°C. La température t avant le diaphragme du débitmètre était lue sur un thermomètre au 2/10°C.

Pressions

La pression atmosphérique P était lue sur un baromètre Fortin au 1/20 mm Hg. Les surpressions par rapport à la pression atmosphérique p, p_g, p_s, p_H étaient obtenues par lecture de deux niveaux de mercure pour p, et de deux niveaux d'eau pour les autres. Leurs valeurs sont donc connues avec une précision de 1 mm.

Enfin la hauteur d'eau ΔH est déterminée avec une erreur absolue de l'ordre de 2 mm d'eau.

Tableau II-1

Relevé-type de mesures

Indice de la solution initiale : n = 1,3690

Indication du rotamètre : 8

Débit de la solution : M = 195,7 g en θ = 30C s

Pression atmosphérique : P = 761,2 mm Hg

n°	t_{LE}	t_{LS}	t_g	ΔH	t	p	p_g	p_s	p_H	t_{GE}	t_{GS}	t_R
37	24,7	24,4	24,8	12,2	20,0	12	34	33	27	18,9	22,0	20,3
38	24,7	24,5	24,9	6,0	20,0	8	30	30	25	19,3	23,0	21,0
39	24,8	24,4	25,0	15,2	22,0	16	30	29	24	19,1	22,0	20,0
40	24,7	24,3	24,9	19,9	22,0	20	30	29	23	19,0	21,8	19,6
41	24,6	24,2	24,9	30,0	19,8	30	32	29	23	19,1	22,8	20,0
42	24,7	24,3	25,0	25,1	19,8	26	32	29	23	19,2	22,4	19,8
43	24,6	24,3	25,0	39,5	19,8	38	34	29	23	19,0	22,8	20,1
44	24,6	24,4	25,0	50,2	19,6	48	37	32	25	19,1	22,6	19,9
45	24,6	24,4	25,0	60,1	19,4	56	39	33	26	19,2	22,4	19,7
46	24,6	24,2	24,9	69,8	19,4	65	38	31	24	19,2	22,4	19,5
47	24,5	24,0	24,9	81,7	19,2	76	42	34	26	19,3	22,2	19,3
48	24,5	24,0	24,9	91,4	19,2	84	38	29	23	19,3	22,1	19,2
49	24,5	24,0	24,9	95,2	19,0	87	40	30	23	19,3	22,0	19,1
50	24,9	24,6	25,0	2,5	19,6	5	30	28	23	20,2	25,0	22,8

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

L'évaporation en film mince des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle a été étudiée à la température de 25°C, sur deux solutions de fractions molaires 0,02 et 0,04. Pour cinq régimes d'écoulement liquide, de nombres de Reynolds allant de 30 à 650, le débit de la phase gazeuse a été systématiquement varié dans un domaine s'étendant du régime laminaire au régime turbulent ($400 < Re_g < 5000$).

1 - PRESENTATION

Les résultats sont regroupés dans les tableaux (III-1) à (III-5) pour les essais sur la solution de titre 0,02 et dans les tableaux (III-6) à (III-8) pour les essais sur la solution de titre 0,04. Y figurent notamment trois nombres sans dimension qui caractérisent chaque essai et dont nous donnons le calcul ci-après : les nombres de Reynolds Re_L et Re_g des écoulements des deux phases liquide et gaz respectivement, et le coefficient de saturation Φ du gaz à la sortie de la colonne. Les tableaux donnent en outre successivement :

- n° le numéro de l'essai,
- t_{gs} la température d'entrée du gaz sec en °C,
- P_g la pression d'entrée du gaz en mm Hg,
- G le débit-masse du gaz entrant en mg/s,
- p_s^* la pression partielle de la vapeur d'eau dans le gaz à la sortie de la colonne (en mm Hg),
- p' la pression de vapeur saturante de la solution à sa température moyenne dans la colonne en mm Hg.

2 - CALCUL DE Re_L

Conformément à l'usage le plus courant (1, 2, 18), nous avons calculé Re_L à l'aide de la formule :

$$Re_L = \frac{4L}{\pi D \mu}$$

où L désigne le débit masse de la solution (en g/s), D le diamètre de la colonne (en cm) et μ la viscosité de la solution (en poises).

Nous avons pris pour valeur du nombre de Reynolds celle correspondant aux conditions moyennes dans la colonne : la viscosité μ a été calculée à la température moyenne de la solution dans l'appareil à partir des données du chapitre III (1ère partie).

Précision. Le débit masse L était déterminé à partir d'une série de mesures du couple des grandeurs (M, θ) :

$$L = \frac{M}{\theta}$$

Le calcul d'erreur montre que la principale source d'erreur vient de l'imprécision sur la valeur de la viscosité. La précision finale sur la valeur de Re_L est de 2,4 % et 1,4 % respectivement pour les deux solutions étudiées.

3 - CALCUL DE Re_g

Le nombre de Reynolds Re_g choisi pour représenter l'écoulement de la phase gazeuse a été calculé à partir des caractéristiques du gaz sec à l'entrée de la colonne.

Le débit masse G était déterminé graphiquement sur les courbes d'étalonnage du débitmètre comme il a été dit au chapitre I p. 42.

La viscosité de l'azote sec a été calculée au moyen de la relation de Sutherland (19).

Le diamètre de la veine gazeuse a été pris égal au diamètre intérieur de la colonne.

Précision - L'imprécision sur la valeur de Re_g provient essentiellement de la méthode de mesure du débit massique G. Le calcul d'erreur conduit à attribuer à Re_g une incertitude de 50 unités en valeur absolue, sur toute l'échelle des valeurs envisagée.

4 - CALCUL DU COEFFICIENT DE SATURATION Φ

Définition - Le coefficient de saturation Φ a pour définition (21) le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le gaz en sortie de colonne p_g^* à la pression de vapeur saturante de la solution p'. Cette dernière a été prise à la température moyenne t_m de la solution dans la colonne :

$$t_m = \frac{t_{Le} + t_{Ls}}{2}$$

Notons que si le gaz qui entre dans la colonne est sec, donc si la pression partielle de l'eau dans la phase gazeuse est initialement nulle ($p_0 = 0$), le coefficient de saturation Φ a même valeur que le rapport, également employé (7) pour représenter l'efficacité du transfert de masse :

$$\frac{p_g^* - p_g}{p' - p_g},$$

du gradient de pression partielle effectif au gradient de pression partielle à saturation entre l'entrée et la sortie de la colonne.

Calcul - L'expérience donnait la température de rosée t_g du gaz dans la cellule hygrométrique. La pression de vapeur de l'eau dans l'hygromètre p_g^* en était déduite d'après une table des pressions de vapeur saturante de l'eau (19). Les mesures de pressions totales P_g à la sortie de la colonne et P_H dans l'hygromètre permettaient alors le calcul de la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz à la sortie de la colonne, suivant la formule :

$$p_g^* = p_H^* \frac{P_g}{P_H}.$$

La pression de vapeur saturante p' a été déterminée à partir des valeurs à 25°C de la pression de vapeur des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle (1ère partie - chapitre II).

Précision - L'enregistrement quasi-continu des températures des deux phases et de la température de rosée permettait de juger aisément de l'instant à partir duquel l'opération atteignait un régime permanent. La précision obtenue pour la valeur de p_g^* n'est donc limitée que par la précision de mesure de la température de rosée ; l'erreur relative sur p_g^* est alors inférieure à 0,5 %. L'erreur commise sur la valeur de p' est du même ordre de grandeur. On peut donc compter pour la valeur de Φ sur une précision de l'ordre de 1 %.

Tableau III-2

Résultats expérimentaux

X = 0,02 Re_L = 100

n°	t_{gs} °C	P_g mmHg	G mg/s	Re_g	p_g^* mmHg	p' mmHg	Φ
85	23,2	768,1	105	440	22,13	21,4	1,035
84	22,9	768,1	145	620	21,35	21,3	1,000
83	22,7	768,1	180	760	20,71	21,3	0,970
82	22,6	768,1	205	880	20,21	21,2	0,945
81	22,5	768,1	230	980	20,09	21,2	0,950
80	22,5	768,1	250	1070	19,85	21,2	0,935
78	22,4	768,1	290	1250	19,25	21,2	0,910
77	22,5	768,1	310	1320	19,07	21,2	0,900
90	21,7	767,1	500	2150	17,77	21,0	0,845
91	21,7	767,3	565	2420	18,22	20,9	0,870
89	21,6	767,3	610	2620	18,44	20,9	0,880
88	21,6	767,4	780	3350	18,22	20,7	0,880
87	21,6	767,6	940	4040	17,77	20,5	0,865

Tableau III-1

Résultats expérimentaux

X = 0,02 Re_L = 30

n°	$-t_{gs}$ °C	P_g mmHg	G mg/s	Re_g	p_g^* mmHg	p' mmHg	Φ
68	22,0	768,1	105	450	22,67	21,7	1,045
69	22,4	768,1	145	630	21,60	21,7	0,995
70	22,4	768,1	175	760	20,84	21,7	0,960
71	22,4	768,1	210	900	20,09	21,7	0,925
72	22,3	768,1	230	980	19,85	21,5	0,925
73	22,3	768,1	255	1090	19,73	21,7	0,920
74	22,3	768,2	270	1170	19,49	21,7	0,905
38	19,3	703,4	270	1180	18,66	21,3	0,875
75	22,2	768,2	290	1250	19,19	21,6	0,890
76	22,2	768,1	310	1320	18,78	21,5	0,875
37	18,9	763,7	390	1700	17,87	21,3	0,840
39	19,1	763,4	435	1880	17,54	21,3	0,825
40	19,0	763,4	490	2130	17,11	21,2	0,805
42	19,2	763,6	560	2410	17,33	21,2	0,815
41	19,1	763,6	610	2640	17,54	21,1	0,830
43	19,0	763,7	700	3020	17,65	21,2	0,835
44	19,1	763,9	790	3400	17,44	21,2	0,825
45	19,2	764,1	860	3730	17,22	21,2	0,810
46	19,2	764,0	935	4050	17,01	21,1	0,805
47	19,3	764,3	1020	4400	16,80	20,9	0,805
48	19,3	764,0	1075	4650	16,69	20,9	0,800
49	19,3	764,2	1095	4740	16,59	21,1	0,795

Tableau III-3

Résultats expérimentaux

$X = 0,02$ $Re_L = 340$

n°	t_{gG} °C	P_g mmHg	G mg/s	Re_G	p_s^* mmHg	p' mmHg	Φ
20	21,3	753,6	95	410	22,12	21,4	1,03
51	23,0	768,9	105	440	22,80	21,9	1,04
52	22,6	769,2	145	620	22,13	22,0	1,01
19	20,4	754,7	155	670	20,8:	21,2	0,980
53	22,3	769,5	175	760	21,09	22,0	0,960
92	20,1	765,0	195	840	19,85	21,2	0,935
54	22,2	770,3	205	890	20,58	21,9	0,940
55	22,1	769,7	230	990	20,21	21,9	0,920
8	20,3	763,9	250	1070	19,60	21,6	0,905
93	19,8	765,0	250	1080	19,13	21,2	0,900
25	19,6	755,1	325	1400	18,65	21,2	0,880
9	20,3	764,1	355	1520	18,89	21,4	0,885
94	19,5	765,1	355	1530	18,67	21,2	0,880
7	19,8	764,2	420	1820	18,43	20,7	0,890
95	19,0	765,1	425	1850	18,67	21,1	0,885
10	20,4	763,9	430	1850	19,23	21,3	0,905
11	19,6	754,7	465	2000	19,36	21,0	0,920
96	19,1	765,2	500	2160	19,13	20,9	0,915
97	19,1	765,3	555	2400	19,25	20,9	0,920
12	19,3	754,9	560	2410	19,24	20,8	0,925
13	19,3	754,9	610	2630	19,12	20,8	0,920
14	19,1	755,0	655	2840	19,12	20,8	0,920
15	19,0	755,2	700	3030	19,00	20,8	0,915
16	19,0	755,2	780	3390	18,89	20,8	0,910
17	18,9	755,5	860	3730	18,66	20,7	0,900
18	18,8	755,9	1000	4340	18,21	20,4	0,895

Tableau III-4

Résultats expérimentaux

$X = 0,02$ $Re_L = 600$

n°	t_{gG} °C	P_g mmHg	G mg/s	Re_G	p_s^* mmHg	p' mmHg	Φ
113	21,4	766,7	60	260	22,67	21,8	1,04
114	21,2	766,8	75	330	22,40	21,8	1,03
115	20,5	766,8	105	460	21,60	21,8	0,991
24	22,6	774,8	110	470	21,72	21,8	0,996
116	20,2	766,9	125	530	21,32	21,8	0,980
117	20,2	767,0	150	630	20,71	21,8	0,950
118	20,4	767,0	165	710	20,34	21,8	0,935
119	20,4	767,0	180	770	20,09	21,8	0,920
120	20,4	767,0	190	810	19,85	21,7	0,915
121	20,4	767,0	205	880	19,49	21,5	0,905
122	20,3	767,1	215	930	19,49	21,5	0,905
123	20,3	767,1	230	980	19,49	21,5	0,905
25	21,8	774,6	250	1070	19,48	21,5	0,905
27	21,8	775,1	315	1320	18,98	21,4	0,900
130	20,1	767,1	310	1340	19,25	21,5	0,895
28	21,7	775,2	355	1530	19,36	21,4	0,915
29	20,2	775,4	435	1880	19,60	21,1	0,930
30	20,6	775,3	500	2150	19,60	21,1	0,930
31	20,7	775,5	615	2650	19,36	20,9	0,925
26	20,9	775,4	705	3040	19,60	21,1	0,930
32	20,7	775,3	710	3050	19,12	20,9	0,915
33	20,6	775,6	790	3390	18,89	20,8	0,910
34	20,3	776,0	870	3760	18,66	20,5	0,915
35	20,2	775,3	940	4050	18,40	20,5	0,900
36	20,2	776,2	1020	4400	18,21	20,5	0,890

Tableau III-5

Résultats expérimentaux

$X = 0,05$ $Re_L = 600$

n°	t_{gG} °C	P_g mmHg	G mg/s	Re_G	p_s^* mmHg	p' mmHg	Φ
112	20,0	764,0	95	410	22,12	22,2	0,995
60	20,8	769,2	145	630	21,86	22,2	0,985
111	18,6	765,1	180	780	21,13	22,2	0,952
63	21,0	769,5	205	895	20,46	22,1	0,925
61	19,8	769,7	205	890	21,35	22,4	0,955
64	21,0	769,5	230	990	20,46	21,9	0,935
98	19,4	764,9	250	1080	20,34	22,4	0,910
99	19,2	765,0	350	1500	20,34	22,4	0,910
100	19,4	765,1	430	1880	20,84	22,4	0,930
101	19,4	765,3	500	2150	20,97	22,4	0,935
102	19,2	765,3	560	2430	20,84	22,2	0,940
103	19,2	765,3	610	2640	20,59	22,1	0,930
104	19,0	765,5	690	2980	20,47	21,9	0,935
105	19,0	765,5	700	3040	20,34	21,9	0,930
106	19,0	765,5	745	3225	20,21	21,9	0,925
107	19,0	765,5	790	3420	20,09	21,9	0,915
108	18,5	765,6	860	3720	19,97	21,8	0,915
109	17,8	765,8	940	4080	19,85	21,8	0,920
110	17,6	765,8	1010	4390	19,61	21,8	0,900

Tableau III-6

Résultats expérimentaux

$X = 0,04$ $Re_L = 30$

n°	t_{gG} °C	P_g mmHg	G mg/s	Re_G	p_s^* mmHg	p' mmHg	Φ
134	23,5	751,1	120	520	20,07	18,1	1,11
135	21,1	751,2	145	610	19,36	17,9	1,08
150	21,6	757,8	145	630	19,12	18,2	1,05
137	22,0	751,9	175	760	18,66	18,2	1,02
138	22,1	752,0	190	820	18,43	18,2	1,01
139	22,2	752,0	205	880	18,32	18,2	1,01
140	22,0	752,0	215	930	17,87	18,2	0,980
143	21,8	752,0	250	1080	17,33	18,3	0,945
145	21,6	752,0	270	1160	17,22	18,3	0,940
146	21,6	752,0	280	1200	17,33	18,3	0,945
147	21,8	752,0	290	1250	17,11	18,2	0,940
149	21,9	752,1	300	1290	16,90	18,1	0,935
152	21,6	758,1	355	1520	16,49	18,2	0,905
154	21,5	758,3	420	1810	15,98	18,3	0,875
155	21,5	758,3	495	2120	15,58	18,3	0,850
156	21,6	758,4	550	2370	15,49	18,3	0,845
157	21,7	758,4	605	2600	15,88	18,3	0,870
158	21,7	758,4	650	2800	15,98	18,3	0,875
159	21,7	758,5	700	3000	15,88	18,3	0,870
161	21,8	758,6	785	3700	15,68	18,1	0,865
164	21,8	758,5	895	3840	15,49	18,2	0,850
165	21,8	758,6	935	4020	15,29	18,1	0,845
166	21,5	758,5	965	4150	15,10	18,1	0,835
167	21,5	758,6	1000	4290	15,10	18,1	0,835
168	21,4	758,6	1050	4520	14,72	18,0	0,820

Tableau III-8

Résultats expérimentaux

X = 0,04 Re_L = 350

n°	t_{sa} °C	P_s mmHg	G mg/s	Re_g	p^*_s mmHg	p' mmHg	Φ
209	24,2	761,2	100	430	19,36	18,5	1,05
210	24,2	761,1	125	530	18,89	18,5	1,02
226	22,8	762,5	140	610	18,21	18,1	1,01
211	24,0	761,2	145	610	18,43	18,3	1,01
213	24,0	761,2	175	750	17,76	18,2	0,975
214	24,0	761,3	190	820	17,54	18,1	0,970
215	24,0	761,3	205	870	17,54	18,3	0,960
227	22,9	762,8	250	1080	16,80	18,1	0,930
224	24,2	761,3	300	1280	17,11	18,3	0,935
225	24,2	761,3	310	1320	17,01	18,3	0,930
228	22,9	762,8	355	1520	17,11	17,9	0,955
229	22,8	762,8	430	1850	17,44	17,9	0,975
230	23,0	762,8	495	2120	17,65	18,1	0,975
231	22,9	762,8	555	2380	17,76	18,3	0,970
232	22,9	763,1	610	2600	17,87	18,5	0,965
233	22,8	763,0	651	2790	17,65	18,0	0,980
234	22,8	763,1	695	2980	17,33	17,9	0,970
235	22,8	763,2	780	5340	17,33	17,9	0,970
236	22,8	763,3	860	3670	17,11	17,6	0,970
237	22,8	763,8	955	4000	16,91	17,6	0,960
238	22,8	763,6	1000	4280	16,80	17,6	0,955

Tableau III-7

Résultats expérimentaux

X = 0,04 Re_L = 100

n°	t_{sa} °C	P_s mmHg	G mg/s	Re_g	p^*_s mmHg	p' mmHg	Φ
192	24,0	759,6	145	620	19,24	18,8	1,02
169	23,2	760,2	148	630	18,77	18,3	1,03
193	24,0	759,6	160	680	18,89	18,7	1,01
194	24,0	759,6	175	760	18,43	18,5	0,995
195	24,0	759,6	190	820	18,09	18,5	0,980
196	24,0	759,6	205	870	17,65	18,3	0,965
197	24,0	759,6	215	920	17,54	18,4	0,955
198	24,0	759,6	230	970	17,11	18,5	0,925
199	24,0	759,6	240	1020	16,90	18,4	0,920
200	24,0	759,6	250	1070	16,80	18,3	0,920
170	23,0	760,4	250	1080	16,68	18,1	0,920
171	22,9	760,5	355	1520	16,59	18,2	0,910
172	22,8	760,5	435	1860	16,28	18,1	0,900
173	22,8	760,6	495	2110	16,49	18,1	0,910
175	22,8	760,7	610	2600	16,49	17,8	0,925
176	22,8	760,8	655	2810	16,69	17,9	0,930
177	22,8	760,8	700	2990	16,68	18,0	0,925
178	22,7	760,9	740	3180	16,59	18,0	0,920
179	22,7	760,9	785	3360	16,59	18,1	0,915
180	22,7	761,0	820	3500	16,49	18,0	0,915
181	22,7	761,0	860	3680	16,49	18,1	0,910
182	22,7	761,2	890	3825	16,49	18,0	0,915
183	23,0	761,0	930	3980	16,38	18,0	0,910
184	23,0	761,1	965	4130	16,28	18,1	0,900
185	23,0	761,1	1000	4280	16,08	17,9	0,900
186	23,0	761,1	1030	4400	16,08	17,9	0,900
187	23,0	761,2	1070	4580	16,08	17,9	0,900

CHAPITRE IV

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

1 - CORRELATION $\Phi = f(Re_g)$. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ

Les résultats expérimentaux ont été reliés sous la forme de la variation du coefficient de saturation Φ en fonction du nombre de Reynolds de la phase gazeuse conformément à l'usage suivi dans la littérature (7, 22) et fondamentalement justifié pour des écoulements gazeux laminaires. Or les écoulements gazeux étudiés appartiennent en grande partie au régime laminaire et au régime de transition ($400 < Re_g < 4000$).

Cette corrélation a été présentée en coordonnées logarithmiques sur les figures (IV-1) à (IV-8) où chaque courbe correspond à une valeur déterminée du nombre de Reynolds de la phase liquide.

Toutes ces courbes sont semblables et ont une forme analogue à celles qu'a obtenues DELBOUYS (7) pour l'évaporation de l'eau pure : après une décroissance linéaire, elles présentent pour des valeurs de Re_g comprises entre 1100 et 2300 une brusque remontée jusqu'à un maximum aplati correspondant à des valeurs de Re_g situées entre 2500 et 3000 ; enfin elles décroissent de nouveau pour les plus grandes valeurs de Re_g.

La forme de ces courbes met simplement en évidence les différents types d'écoulements du gaz : l'efficacité de l'évaporation est au début une fonction décroissante de la vitesse du gaz en raison de la réduction du temps de contact des deux phases, jusqu'au point où apparaît la turbulence qui accroît les échanges de matière dans le gaz et par suite entre les deux phases ; enfin, quand la turbulence est pleinement établie, l'efficacité décroît de nouveau pour la même raison qu'au début.

2 - INFLUENCE DU DEBIT DE LA PHASE LIQUIDE

Pour mettre en évidence l'influence de la valeur du nombre de Reynolds de la phase liquide, nous avons, pour chaque concentration, regroupé toutes les courbes obtenues à différents débits de la phase liquide (figures IV-9 et IV-10).

Ces réseaux de courbes montrent que la zone de transition se déplace vers les valeurs décroissantes de Re_g quand la valeur de Re_L croît.

D'autre part, à partir du minimum, ces courbes s'étagent en suivant la valeur de Re_L. Nous donnons sur la figure (IV-11) la forme de la variation de Φ en fonction de Re_L pour une valeur de Re_g. Si seule la vitesse moyenne du liquide était en cause, on devrait observer une décroissance de l'efficacité étant donné que le temps de contact entre les deux phases diminue quand Re_L croît. En fait, la surface d'échange du film liquide présente des ondulations dont la vitesse de phase diffère de la vitesse moyenne du film. DELBOUYS (7) a montré que le rapport de cette vitesse de phase à la vitesse moyenne décroît quand croît la valeur de Re_L, ce qui peut expliquer la croissance observée de la valeur de Φ en fonction de Re_L.

3 - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

Nous avons tracé sur la figure (IV-12) les deux courbes obtenues pour une même valeur de Re_L et pour les deux solutions étudiées. Ces courbes montrent que la zone de transition est située dans

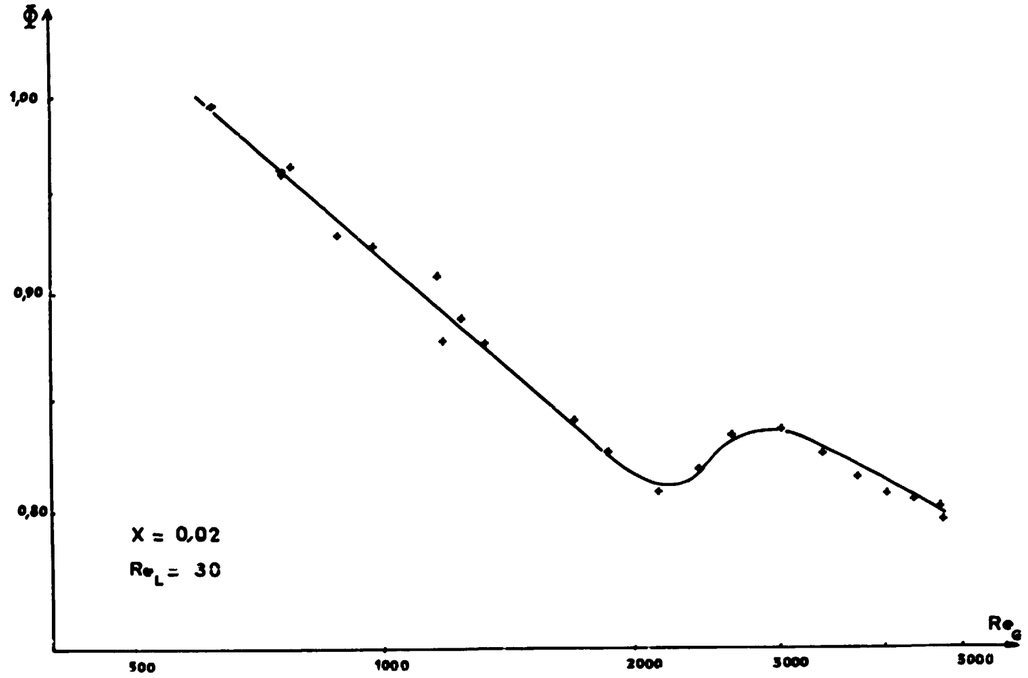

Figure IV-1 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

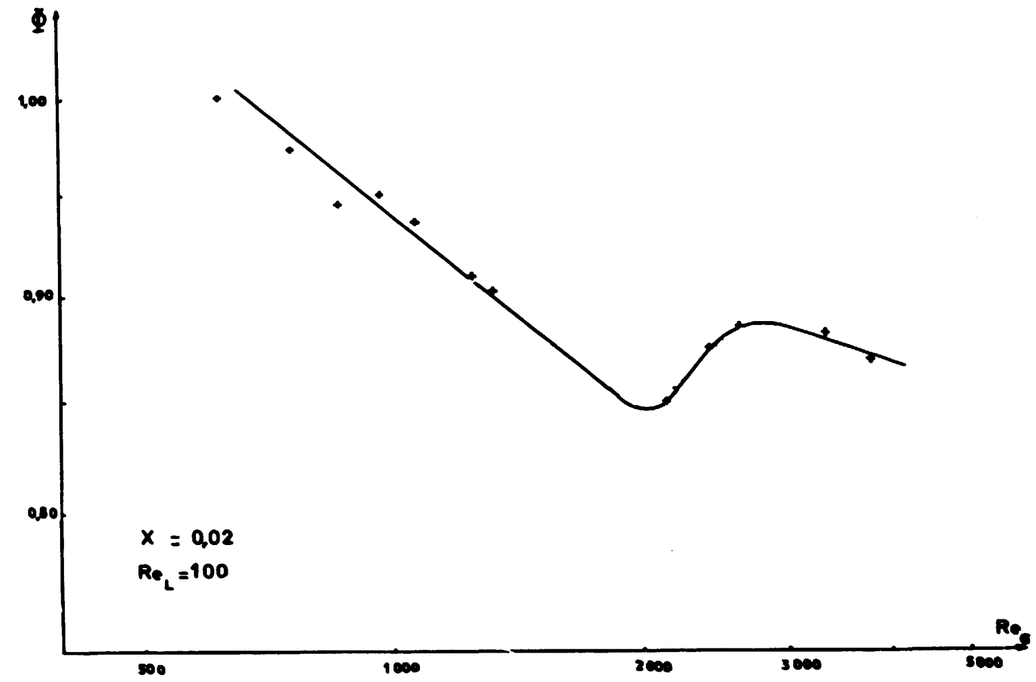

Figure IV-2 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

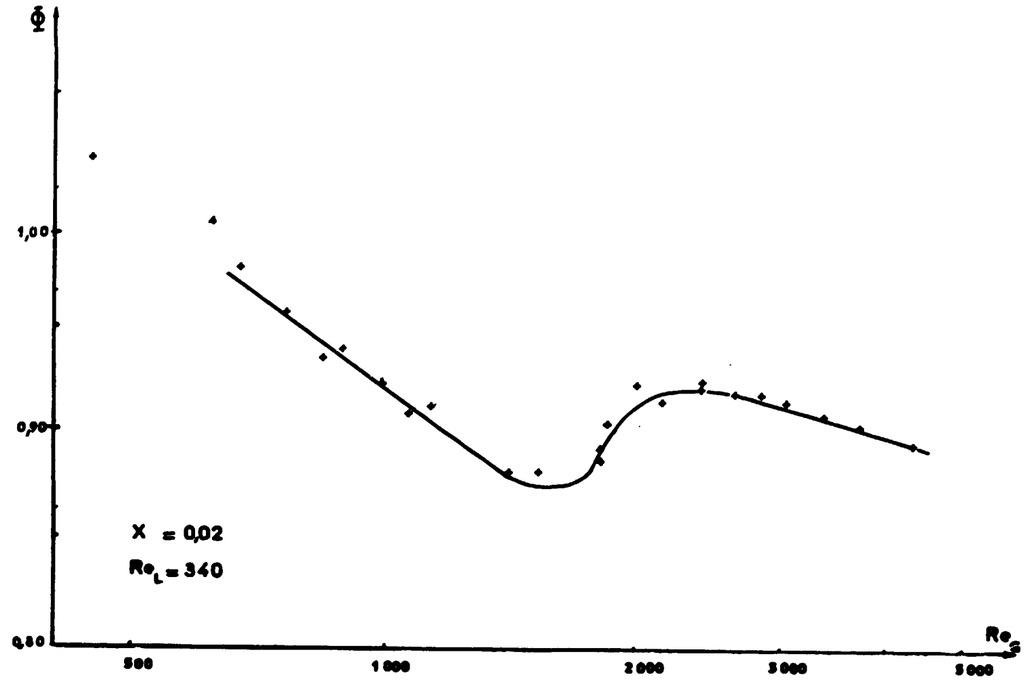

Figure IV-3 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

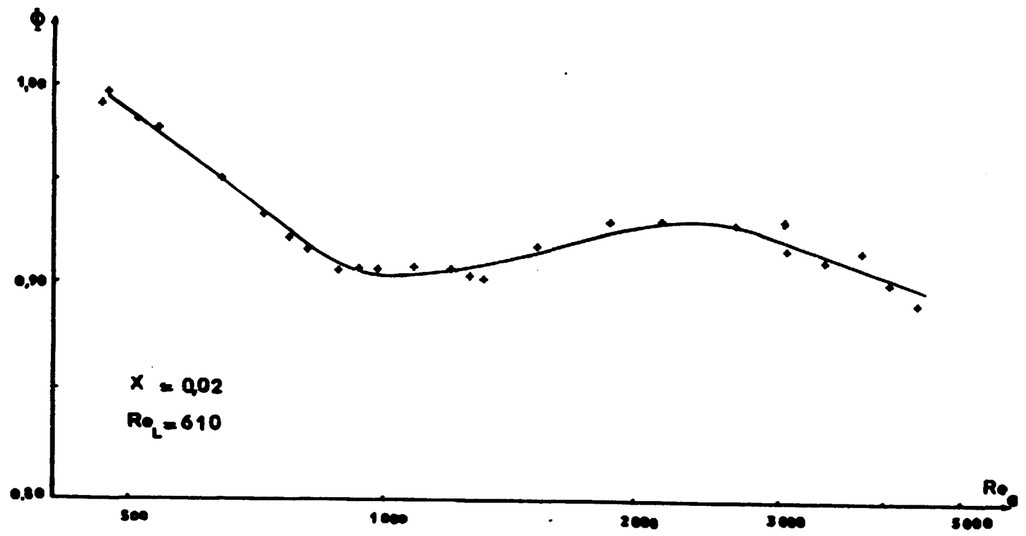

Figure IV-4 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

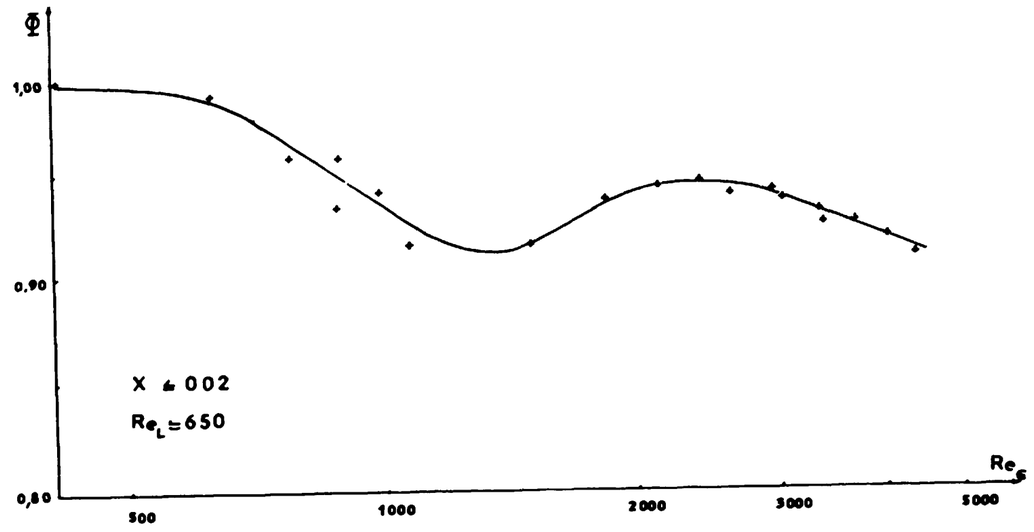

Figure IV-5 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

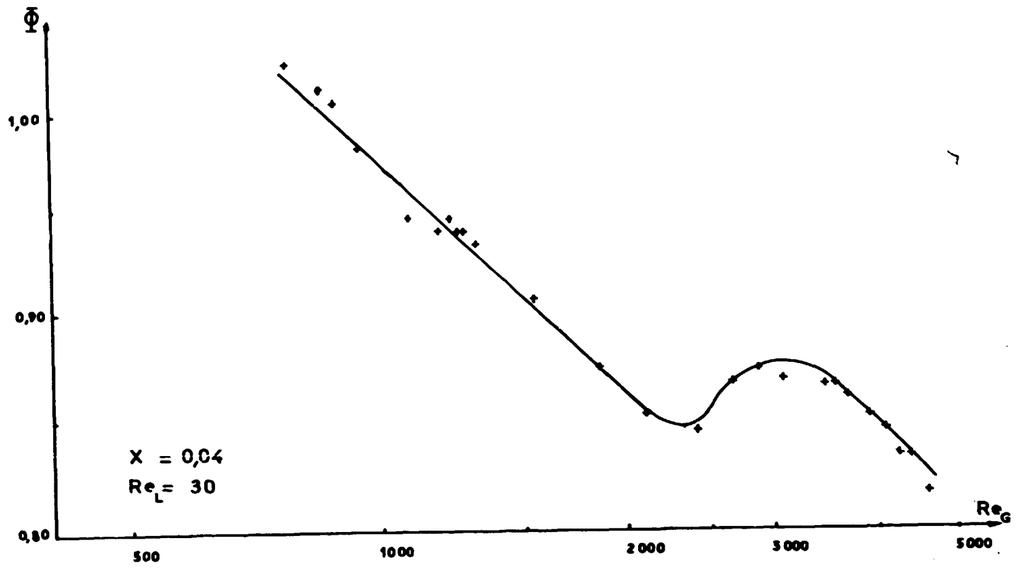

Figure IV-6 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

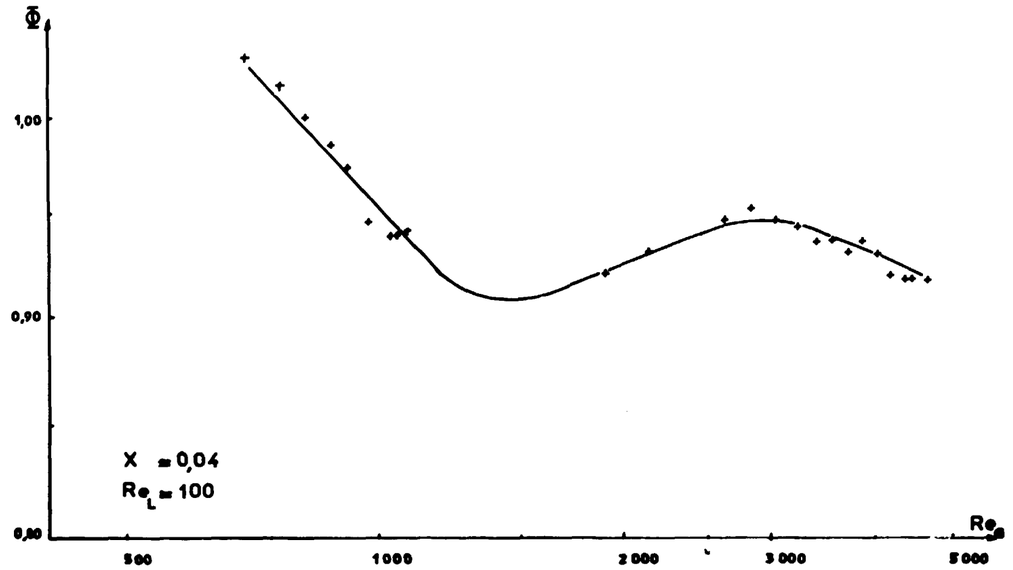

Figure IV-7 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

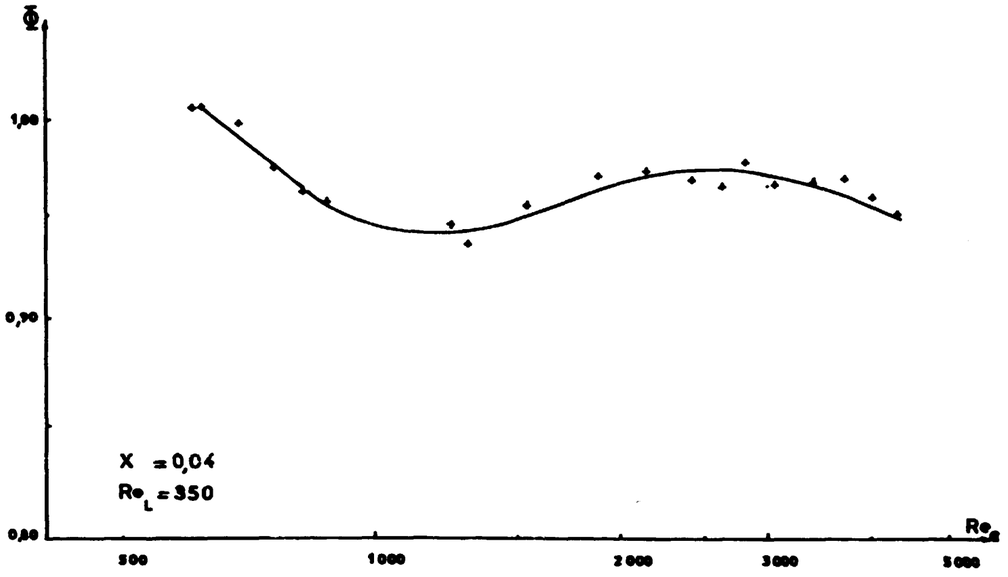

Figure IV-8 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle à 25°C.

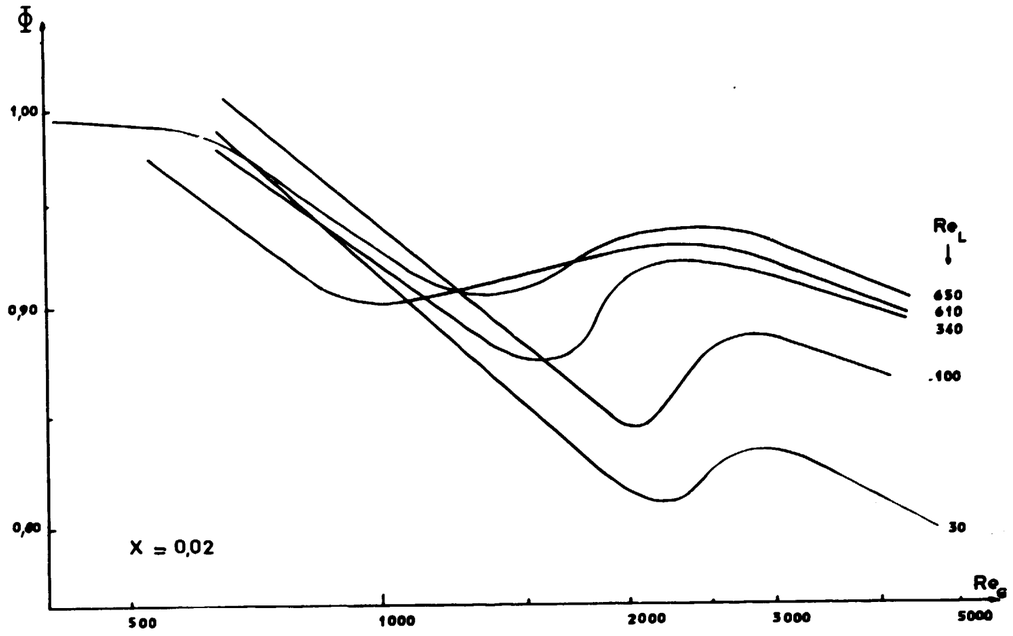

Figure IV-9 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle de titre X = 0,02.

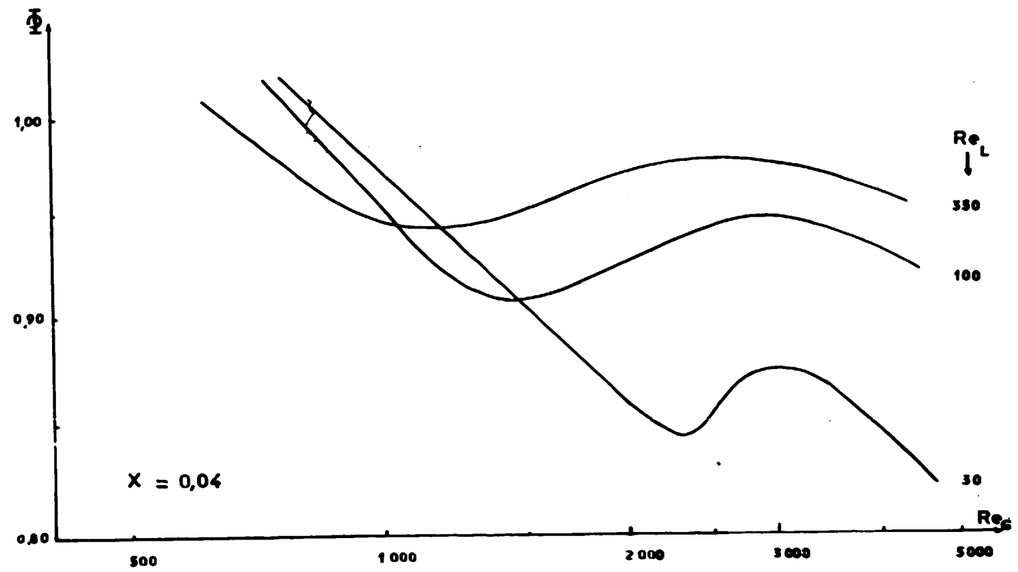

Figure IV-10 - Evaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle de titre X = 0,04.

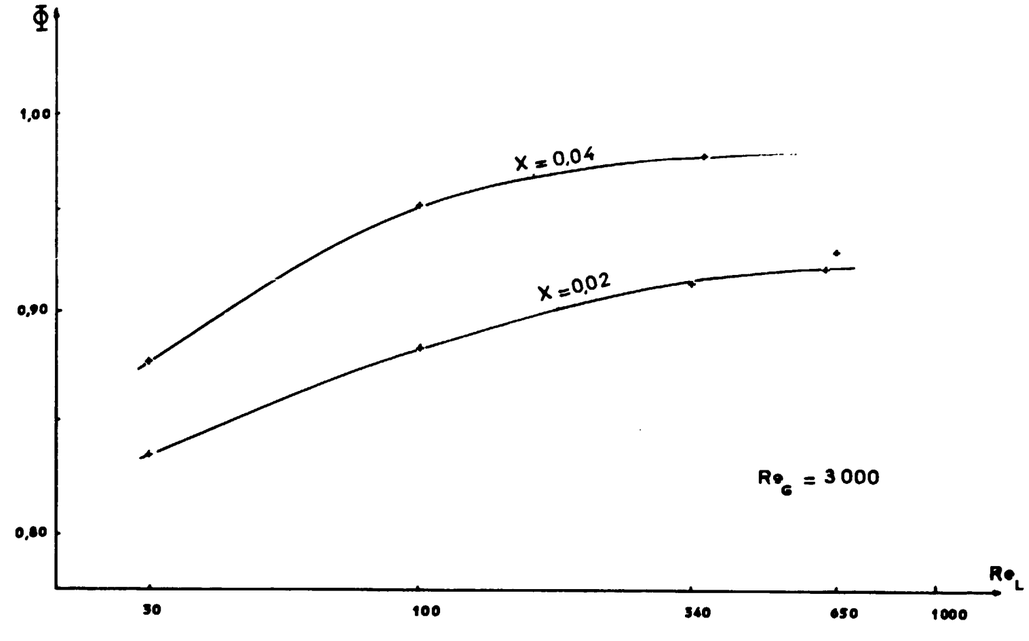

Figure IV-11 - Influence de Re_L - Re_g = 3000.

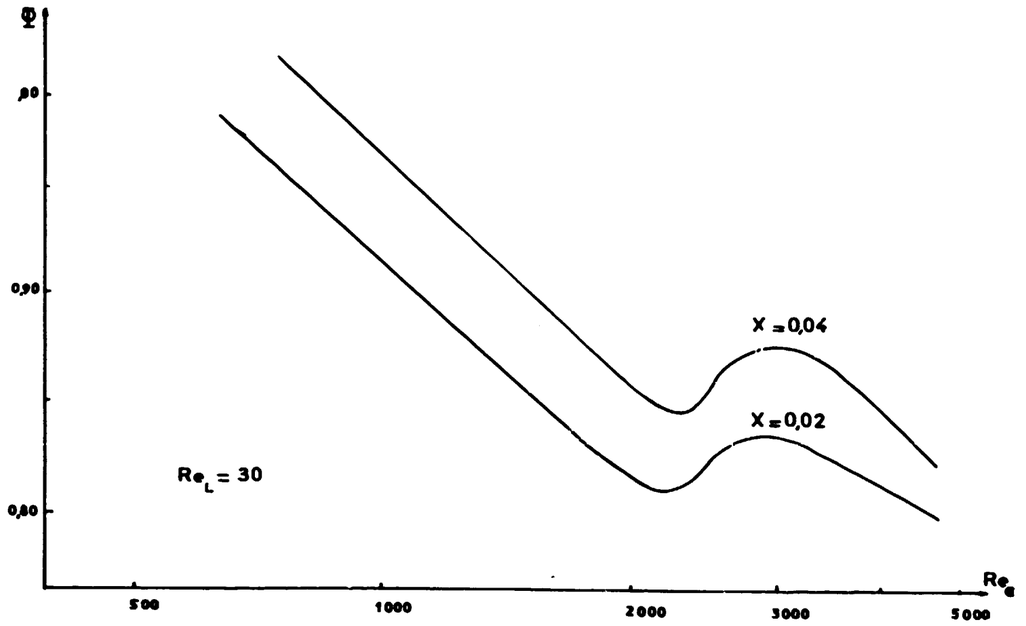

Figure IV-12 - Influence de la concentration - Re_L = 30.

le même domaine des valeurs de Re_g. Elles montrent aussi que l'efficacité de l'évaporation croît avec la concentration, effet prévisible puisque la pression de vapeur saturante de la solution décroît avec la concentation.

En conclusion, l'étude de l'évaporation en film mince d'une solution saline a permis, grâce à la précision de l'appareil de mesure du point de rosée du gaz, de mettre en évidence de façon certaine l'importance de la dynamique du film liquide sur l'efficacité du transfert de masse. On a pu même relier qualitativement la forme de l'effet de la vitesse du film à de récents résultats empiriques sur la mécanique des films minces.

CONCLUSION

Les pressions de vapeur des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle ont été déterminées de la température ordinaire jusqu'à 60°C pour des solutions titrant jusqu'à 0,04 mole pour cent.

Une étude dynamique de l'évaporation isotherme, à la température de 25°C, de ces solutions a ensuite été menée dans une colonne à paroi mouillée. Elle a montré que l'efficacité de l'évaporation, mesurée par l'écart à la saturation du gaz desséchant, commence par décroître en fonction du nombre de Reynolds du gaz jusqu'à une valeur comprise entre 0,80 et 0,90 suivant la vitesse d'écoulement du film liquide, pour une valeur de Re_g située aux environs de 2000. Au delà de ce point, la valeur de l'efficacité présente une rapide augmentation entre les valeurs 2000 et 3000 de Re_g pour atteindre un palier toujours placé au dessous de la saturation et dont la valeur croît dans le même sens que la vitesse de ruissellement de la solution. Enfin, en régime gazeux turbulent, l'efficacité de l'évaporation décroît de nouveau, lentement, quand croît la vitesse de passage du gaz.

La concentration des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle est, dans la métallurgie de l'uranium, l'étape qui précède l'obtention de l'oxyde UO_3 par pyrolyse des cristaux de nitrate d'uranyle. Dans cette étape, notre travail s'est limité à l'examen de l'évaporation des solutions non saturées, à la température ordinaire. Poursuivie à plus haute température et jusqu'à la cristallisation, cette étude, jointe aux nombreuses recherches (12) déjà effectuées sur la pyrolyse du nitrate d'uranyle, devrait contribuer à une meilleure connaissance des phénomènes qui ont lieu dans les réacteurs de fabrication du tri-oxyde d'uranium.

BIBLIOGRAPHIE

(1) X.O. BENNET et J.E. MYERS - "Momentum, Heat and Mass Transfer" - McGraw-Hill-New-York 1962 - p. 45, 50.

(2) R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.W. LIGHTFOOT - "Transport Phenomena" - John Wiley & Sons - New-York - 1960 - p. 94-96.

(3) D. BONO - Thèse - Paris - 1956 - p. 21, 28.

(4) A.M. CHARBONNEL - Paris - 1962.

(5) L.V. COULTER, K.S. PITZER et W.M. LATIMER - J. Am. Chem. Soc. 1940 - 62 - p. 2849.

(6) F. DANIELS - "Outlines of Physical Chemistry" - J. Wiley & Sons - 1952 - p. 227.

(7) R. DELBOUYS - Thèse - Paris.

(8) P. GERMAIN - "Mécanique des Milieux Continus" - Masson et Cie - Paris-1962-p. 275, 276

(9) W.E. GRANT, W.J. DARCH, S.T. BOWDEN et W.J. JONES - J. Phys. and Colloid. Chem. - 1948 - 52, 1227-36.

(10) C. HARRINGTON et A.E. RUEHLE - "Uranium Production Technology" - D. Van Nostrand Co - Princeton - 1959

(11) J. HUET, R. PHILIPPE et D. BONO - Bull. Soc. Chim. Belg. - 1953, 62, 436.

(12) J. HURE - "Traité de Chimie Minerale" - Masson - 1961, 15, 2 p. 474.

(13) R. KAFESJIAN, C.A. PLANK, E.R. GERHARD - A.I. Ch. E. Journal - 1961, 7, 463, 66.

(14) K.L. CHIANG et P.L. CHU - Sci. Sinica - 1964, 13, 1987-2000.

(15) G.P. LANG et M.O. NETHAWAY - U.S. At. Energy Comm. - 1958, MCW-1424.

(16) N.A. LANGE - "Handbook of Chemistry" - Handbook Publishers-Sandusky, Ohio-1949 - 1622-26

(17) R.J. McCARTER et L.F. STUTZMAN - A.I. Ch. E. Journal - 1959-502, 505.

(18) W.S. NORMAN - "Absorption, Distillation and Cooling Towers" - Longmans - Aberdeen - 1961.

(19) J.H. PERRY - "Chemical Engineers' Handbook" - McGraw-Hill - New-York - 1950 p. 176.

(20) J.H. PERRY - "Chemical Engineers' Handbook" - McGraw-Hill - New-York - 1950 p. 149.

(21) D.E. SEVERSON, A.J. MADDEN et E.L. PIRET - A. I. Ch. E. Journal - 1959, 5, 417.

(22) T.K. SHERWOOD et R.I. PIGFORD - "Absorption and Extraction" - McGraw-Hill New-York - 1952 p. 81.

(23) T.A. SLEPYAN et S.M. KARPACHEVA - Radiokhimiya - 1960, 2, 369-76.

(24) H. SCHLICHTING - "Boundary Layer Theory" - McGraw-Hill - New-York - 1955.

(25) A.M. VASILEV - Zhur. Russ. Fiz. Khim. Obschestra - 1911, 43, 1189-4.

FIN