

10/83

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT GÉNIE CHIMIQUE

2ex

PROJET DE FIN D'ETUDES

Sujet :

*Etude et réalisation d'un dissolvant
semi-pilote
de concentrés uranifères.*

Proposé par : *M. Achour*

Etudié par : *L. Oufer*

Promotion : *Janvier 1983*



UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ALGER

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

o=o
!
! ETUDE ET REALISATION D'UN DISSOLVEUR SEMI-PILOTE !
! DE CONCENTRES URANIFERES !
! o=o



Proposé par : M. A C H O U R .

Etudié par : L. O U F E R .

A la memoire de mon père

A mon cher et regretté frère

A ma mère

A mon frère

A mes soeurs et belle soeur

A mes neveux et nièces

A madame FALEK mon ancienne institutrice

A mes amis Seddik et Said

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de la division "Matériaux Nucléaires" au Commissariat aux Énergies Nouvelles (C.E.N.).

Il a été proposé par M. ACHOUR, professeur à l'U.S.T.A. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour son aide et son aimable compréhension.

Mme. G.NEZZAL, Maître de conférences, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, qu'elle en soit remerciée.

Je suis très honoré que Mlle. BENSMAILLI, Maître assistante et M. TCHYKOWSKY, Maître de conférences, fassent partie de ce Jury.

Mes cordials remerciements vont également à : M. Fernand GALLINARI, M. et Mme AMANOWICZ et au Professeur OBRETENOV, enseignants au Département de génie chimique, pour toute leur aide et précieux conseils.

Les autorités et le personnel technique du C.E.N., qui n'ont ménagé aucun effort pour le bon accomplissement de ma tâche, sont priés d'accepter mes vifs remerciements.

Enfin à toute l'équipe de la division III qui, par son aide et son amicale ambiance, a contribué à la réalisation de ce travail, je lui fait part de toute ma reconnaissance et de ma profonde sympathie.

S O M M A I R E

| | |
|--|-----|
| INTRODUCTION | 1 |
| PREMIER CHAPITRE | |
| CHAPITRE I. LES PARAMETRES DE LA DISSOLUTION..... | 4 |
| I.1. Influence de la température..... | 4 |
| I.2. Influence de la durée de l'attaque..... | 5 |
| I.3. Influence de l'agitation | 5 |
| I.4. Influence de la granulometrie..... | 6 |
| I.5. Influence de l'oxydant..... | 6 |
| CHAPITRE II. TRANSFERT DE MATIERE ET TRANSFERT DE CHALEUR DANS LE PROCEDE DE DISSOLUTION. | 8 |
| II.1. Diffusion externe..... | 9 |
| II.1.1. Transfert de matière et de chaleur... | 9 |
| II.1.2. Couplage du transfert de matière et de chaleur avec la réaction chimique.... | 10 |
| II.1.2.1. Efficacité d'une particule..... | 11 |
| II.1.2.2. Régime chimique et regime diffusionnel. | 12 |
| II.1.2.3. Echauffement de la particule..... | 12. |
| II.2. Diffusion interne..... | 13 |
| II.2.1. Regime chimique et régime diffusionnel | 13 |
| II.2.2. Efficacité de la particule et couche reactive. equivalente..... | 14 |
| II.2.3. Expressions de la vitesse apparente de reaction..... | 15 |
| II.2.4. Ordre et énergie d'activation apparente. | 15 |
| II.2.5. Influence de la dimension des particules. | 15 |

DEUXIEME PARTIE

| | |
|---|----|
| CHAPITRE I - ETUDE DE L'INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES SUR LE RENDEMENT. DE DISSOLUTION DU CONCENTRE D'URANIUM PAR L'ACIDE NITRIQUE. | 16 |
| I.1 -Influence de l'agitation..... | 17 |
| I.2 -Influence du temps et de la température..... | 17 |
| CHAPITRE II - DESCRIPTION DE L'INSTALLATION | 19 |
| II.1 -Le pot de dissolution..... | 19 |
| II.1.1 -Technologie de l'appareil | 19 |
| II.1.2 -Chauffage et isolation | 20 |
| II.1.2.1 Calcul de la puissance de chauffe | 20 |
| II.1.2.2 Calcul de l'isolant | 21 |
| II.1.3 -Régulation de la température | 23 |
| II.1.4 -Agitation du pot | 24 |
| II.2 -La colonne d'absorption | 25 |
| II.2.1 -Diamètre de la colonne | 26 |
| II.2.2 -Hauteur de garnissage | 27 |
| II.3 - Le tableau de contrôle | 29 |
| CHAPITRE III - ESSAI SEMI-PILOTE DE DISSOLUTION DE L'OXYDE IMPUR U_3O_8 PAR L'ACIDE NITRIQUE..... | 30 |
| III.1 -Nécessités..... | 30 |
| III.2 -Procédé | 30 |
| III.3 -But | 30 |
| III.4 -Fiche de calculs..... | 30 |
| III.5 -Déroulement de la manipulation | 33 |
| III.6 -Résultats d'analyse | 34 |
| CONCLUSION | 36 |
| CONCLUSION GENERALE | 37 |
| ANNEXES | |
| TABLE DES FIGURES | |
| SYMBOLES | |
| BIBLIOGRAPHIE | |

INTRODUCTION.

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire ou de séparer, par dissolution dans un liquide, un ou plusieurs composants (solides ou liquides) mélangés à un solide.

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un composant cristallisé, dénommé soluté, pour donner une solution homogène ou extrait (solvant + soluté) et laisse un solide, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas du tout de soluté. Cette opération peut faire intervenir un phénomène purement physique (transfert de matière entre la phase solide et la phase liquide), une réaction chimique ou les deux à la fois. Le réacteur dans lequel la dissolution a lieu alors, se trouve être le siège d'une compétition entre ces divers facteurs, et selon le cas, vitesse de transfert ou vitesse de réaction pourrait être limitative. L'extraction solide-liquide est une opération unitaire qui a reçu plusieurs dénominations telles que : dissolution, lixiviation, décoction, etc...

Dans la pratique, les cas d'extractions de produits naturels dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et de la parfumerie sont très nombreux. L'industrie chimique est également une grande utilisatrice de cette technique, notamment dans le domaine minéral où la plupart des métaux sont extraits de leurs minerais naturels respectifs par cette technique.

La dissolution sélective de l'uranium, mélangé à de nombreuses impuretés telles que la silice, s'est avérée être une bonne méthode de séparation et constitue un procédé d'extraction au moyen d'un solvant qui est généralement un acide ou une solution alcaline.

Le travail que nous sommes chargés de réaliser, dans le cadre de cette thèse de fin d'études d'ingénieur, constitue un maillon dans la chaîne de traitement des concentrés uranifères, en vue de l'élaboration de l'uranium sous forme métallique ou de bioxyde, qui sont les matériaux nucléaires de base.

Dans cette chaîne de traitement (fig 1), on observe une série d'opérations faisant intervenir directement des procédés de génie chimique.

Notre tâche consistait en l'étude de la première étape, celle de la mise en solution du concentré.

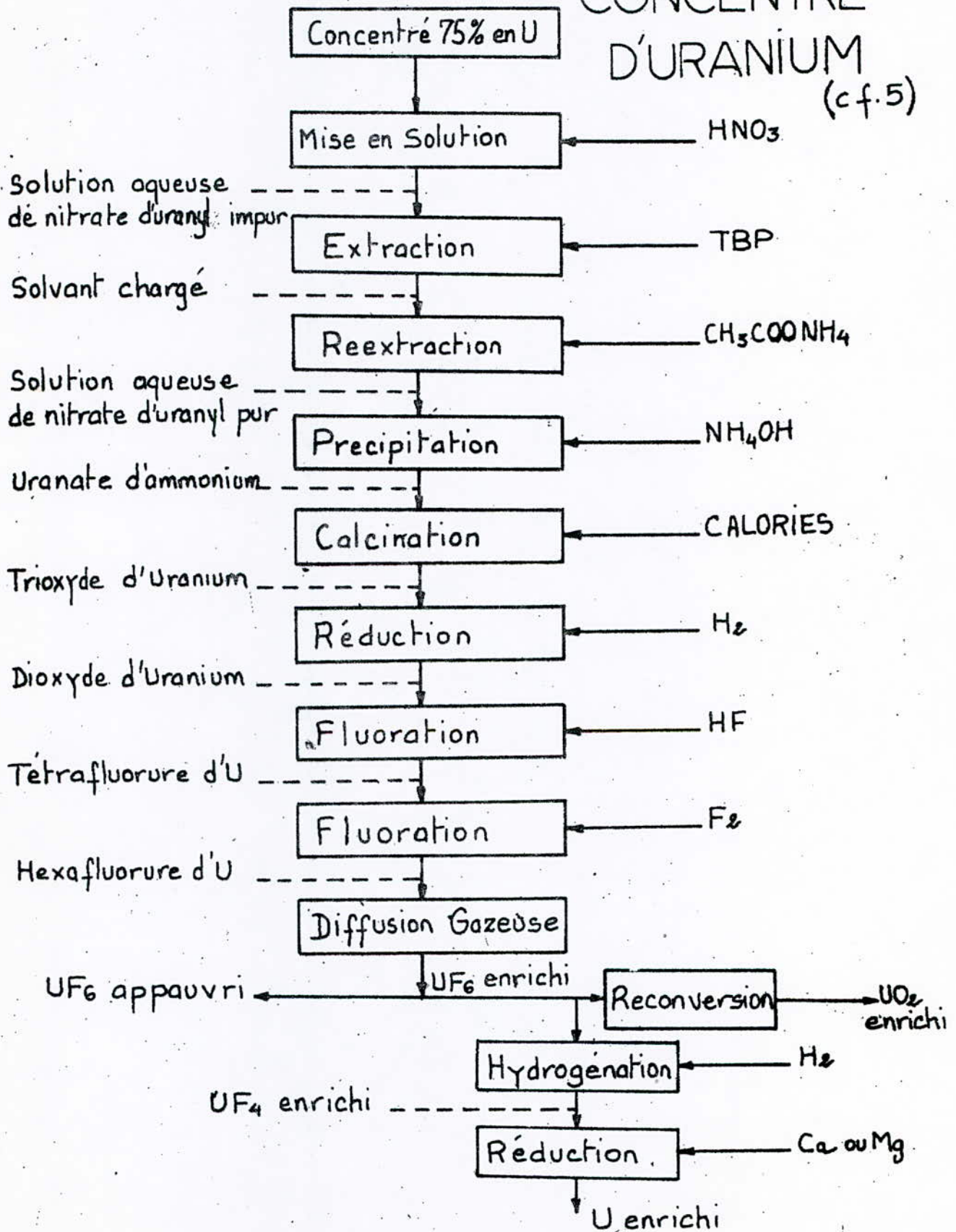
Pour cela, il nous fallait réaliser une unité de dissolution semi-pilote, dont le principe est basé sur une attaque continue et à chaud du concentré d'uranium impur, par l'acide nitrique concentré.. Industriellemment, on s'efforce lors d'une telle opération, d'obtenir des solutions voisines de la saturation et pouvant atteindre quelquefois 370 g/l.

L'appareillage utilisé se compose de plusieurs cuves agitées, en acier inoxydable, dotées de dispositifs de chauffage. Ces unités sont généralement équipées d'installations pour la captation des vapeurs nitreuses dégagées par la réaction chimique de dissolution. Le concentré de départ peut exister, selon le mode de traitement subi par le minerai naturel, soit sous forme d'oxyde U_3O_8 , soit sous forme d'uranate d'ammonium.

d'ammonium.

En fin d'attaque, la solution trouble contenant des impuretés insolubles, est filtrée à chaud. La solution finale, de nitrate d'uranyle impure obtenu, contient une acidité libre de 1 à 5N afin d'éviter toute précipitation par hydrolyse des ions UC_2^{2+} au cours des opérations ultérieures (purification, etc.).

Fig 1. SCHEMA DE TRAITEMENT D'UN
 CONCENTRÉ D'URANIUM
 (cf. 5)



Au cours de la première partie de notre exposé nous passerons en revue, dans le premier chapitre, les paramètres qui doivent intervenir dans l'opération de dissolution ; cela nous autorisera à rappeler dans le second chapitre, les considérations théoriques générales sur le transfert de matière, et de chaleur, qui nous ont servi de support pour la conception et la réalisation de notre réacteur semi-pilote de dissolution. Dans la seconde partie de l'exposé nous étudierons dans le chapitre I, certains paramètres influençant la dissolution (température, temps, vitesse d'agitation) et dans le chapitre II, nous aborderons la description et le calcul de l'appareillage puis nous effectuerons une manipulation de dissolution à l'échelle semi-pilote.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I : LES PARAMETRES DE LA DISSOLUTION.

Le rendement d'une opération de dissolution dépend en général d'un certain nombre de facteurs, dont l'influence est plus ou moins grande. Parmi ces facteurs, on peut citer la température, la durée de l'attaque, la vitesse d'agitation de la pulpe, la granulométrie et la nature de l'oxydant éventuellement utilisé.

I.1 Influence de la température.

La dissolution d'une substance dans un solvant est toujours accompagnée d'un phénomène thermique : absorption ou dégagement de chaleur.

Lorsque l'opération est endothermique, une augmentation de température augmente la solubilité.

Le chatelier (n° 1) a donné une formule déterminant cette dépendance :

$$i \frac{dc}{c} + K \frac{L dT}{T^2} = 0$$

où : $c = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ n_1 étant le nombre de molécules dissoutes dans n_2 molécules de solvant.

L : chaleur de dissolution de la substance.

T : température absolue.

K : coefficient numérique dépendant des unités choisies.

i : coefficient numérique

L'influence de la température sur la dissolution des oxydes d'uranium (voir fig 2) a été étudiée par ALKEMISVILLI et NESMEYANOVA (n° 3).

Il est presque toujours conseillé d'opérer une dissolution à température la plus élevée possible car ceci diminue la viscosité du liquide

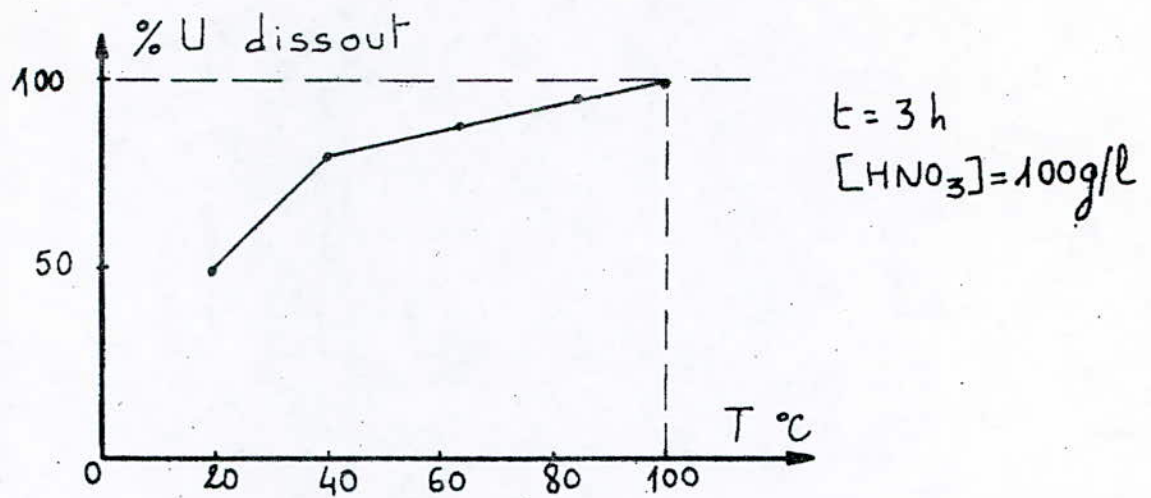


Fig 2 : Influence de la température Sur le rendement de dissolution des oxydes d'uranium en milieu nitrique.

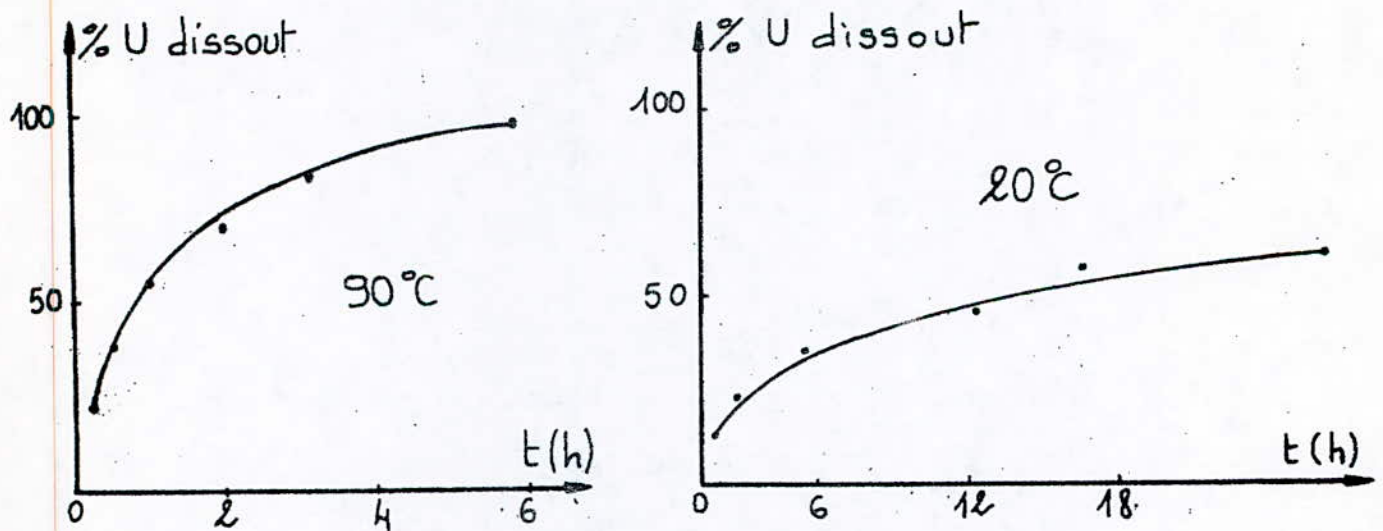


Fig 3 : Influence du temps Sur le rendement de dissolution des oxydes d'Uranium en milieu Sulfurique.

(Référence 3, pp 54-58)

et augmente la diffusivité du soluté, donc la vitesse de dissolution. Cependant, une température trop élevée risquerait de dissoudre également les impuretés contenues dans le solide ou bien détériorer chimiquement la substance extraite.

I.2 Influence de la durée de l'attaque.

Tout comme la température, ce paramètre a une grande influence sur la dissolution. En réalité, ce sont deux facteurs intimement liés et en pratique, on procède soit à une attaque rapide à chaud, soit à une attaque lente à froid. La figure 3 montre bien cette relation liant le pourcentage d'uranium dissout à la température et au temps de contact. Toutefois, le rendement d'une dissolution augmente avec la durée de contact de la phase solide avec la phase liquide en présence.

I.3 Influence de l'agitation.

Lorsque dans un mélange, les concentrations ne sont pas uniformes, elles tendent à le devenir sous l'effet, soit de l'agitation moléculaire, soit de la turbulence hydrodynamique. L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui a pour objet de maintenir le solide en suspension dans le liquide et de faciliter la diffusion du soluté, a une influence favorable sur la réalisation de l'opération d'extraction solide-liquide. La principale fonction de l'agitateur est d'approvisionner les particules solides en solvant, afin de compléter le phénomène de diffusion dans le réacteur.

L'influence de la puissance d'agitation, sur les coefficients de transfert, est indiquée par la fig : 4.

L'agitation contribue donc efficacement à la dissolution en produisant une surface effective de contact plus grande entre le solide et le liquide.

Coefficient relatif de transfert de matière

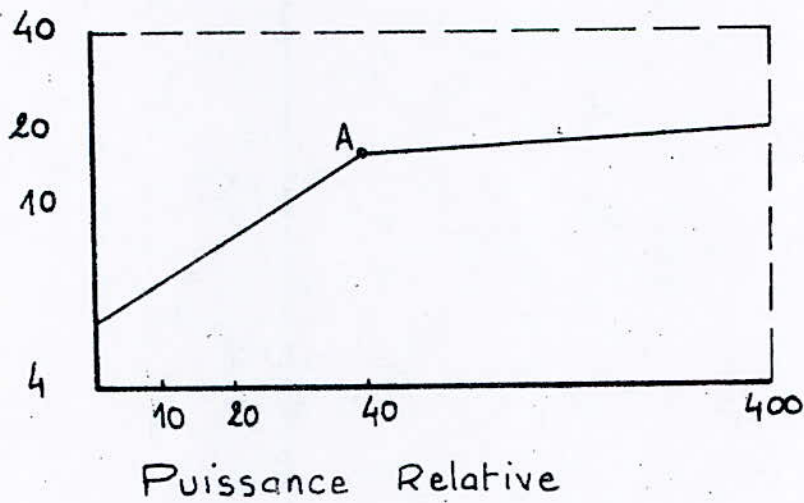


Fig4 - Influence de l'agitation sur le coefficient de transfert de matière Solide-Liquide.

(c f . Chem. Eng. Hand book , Perry & Chilton, p 19-4)

D'après MILLER (p. 5) les facteurs de transfert de matière peuvent être augmentés d'un facteur 0,15 à 0,22 sous l'effet de l'agitation.

I.4 Influence de la granulométrie.

La finesse de mouture augmente en général le rendement d'une dissolution. Ceci s'explique par la plus grande surface de solide offerte ainsi au solvant, ce qui implique une meilleure accessibilité de ce dernier aux grains.

Toutefois et en plus des frais de broyage supplémentaires, une mouture trop fine pose souvent certains problèmes, à savoir une très difficile séparation solide-liquide et une plus importante dissolution des impuretés, donc une plus grande consommation du produit d'attaque et une possible pauvreté de la solution obtenue.

I.5 Influence de l'oxydant.

Les composés d'uranium hexavalent (sous forme UO_2^{2+}) étant beaucoup plus solubles dans l'eau que les composés tétravalents (U^{4+}), il est nécessaire d'opérer en milieu oxydant quand tout ou partie de l'uranium se trouve à la valence inférieure.

Dans le cas du traitement des concentrés d'uranium, on effectue la dissolution par le l'acide nitrique qui en plus de son pouvoir dissolvant, est un bon agent d'oxydation ; ce qui ne nécessite pas l'apport d'un réactif supplémentaire tel que MnO_2 .

Dans le cas de la dissolution par attaque nitrique, l'acide peut agir de plusieurs façons : il augmente la concentration des ions NO_3^- , il diminue l'hydrolyse des ions UO_2^{2+} et il est partiellement soluble dans le solvant. Les deux premiers effets favorisent l'extraction par solvant, étape de traitement qui suit implicitement la mise en solution, mais le dernier peut le gêner.

En réalité, des acidités de moins de 3 à 5 normalités environ en acide nitrique, ont une influence très favorable sur l'extraction. Pour des acidités supérieures, certains solvants peuvent présenter des réactions violentes avec l'acide nitrique concentré ou permettre le passage d'autres éléments dans le solvant, ce qui s'avérerait nuisible à la purification du nitrate d'uranyle. C'est pour cela que l'on se contente d'avoir, à la fin de la mise en solution, une acidité convenable de la liqueur contenant le nitrate d'uranyle.

CHAPITRE II : TRANSFERT DE MATIERE ET DE CHALEUR DANS LE PROCÉDE DE DISSOLUTION.

Les phénomènes de transfert de matière, ou de chaleur, se manifestent chaque fois que les concentrations, ou les températures, ne sont pas uniformes au sein d'un mélange.

Si un constituant se forme ou disparaît localement dans le mélange, il se produit un transfert de ce constituant de la région à forte concentration vers la région à faible concentration. De façon analogue, s'il existe dans le mélange ^{un} gradient de température, il se produit un transfert de chaleur de la région où la température est la plus élevée vers la région où elle est la moins élevée.

L'étude des divers processus de transfert de matière et de chaleur dans le système constitue la cinétique physique, par opposition à la cinétique chimique qui est l'étude de l'acte chimique lui-même.

Dans la conception d'un réacteur pour lequel la qualité première est d'être le plus économique, la vitesse de l'acte chimique peut n'être que secondaire devant la vitesse de transfert.

Les phénomènes physiques intervenant dans la réaction d'un solide poreux avec un liquide sont de nature essentiellement diffusionnelle et le processus global peut être décrit comme étant le suivant :

- 1.-- Transport forcé du soluté ^{du} fluide vers le grain solide.
- 2.-- Diffusion externe à travers la couche de fluide entourant le grain.
- 3.-- Diffusion interne dans un pore du grain, puis diffusion moléculaire dans le pore à partir de la frontière du grain.
- 4.-- Réaction chimique et formation du produit P.
- 5.-- Diffusion interne de P vers la frontière du grain.
- 6.-- Diffusion externe de P vers l'extérieur du grain et transport de P vers le fluide libre.

L'étude, séparée, de la diffusion externe et de la diffusion interne, peut se faire en supposant le grain non poreux dans le premier cas, autrement dit la réaction se fait sur sa surface externe, sa frontière, et poreux dans le second cas.

II.1- Diffusion externe.

II.1.1- Transfert de matière et de chaleur.

Considérons une particule solide, sphérique, réagissant exothermiquement avec le soluté A du fluide (fig 5).

Soit alors N le nombre de moles de soluté disparaissant par seconde dans la particule solide, et soit r_A la vitesse, exprimée en moles de soluté, disparaissant par mètre carré de frontière et par seconde. Nous pouvons alors écrire $N = A_p \cdot r_A$ (1)

où A_p est l'aire de la frontière de la particule. On peut également écrire d'après la loi de FICK que le bilan de soluté est égal au flux total, soit :

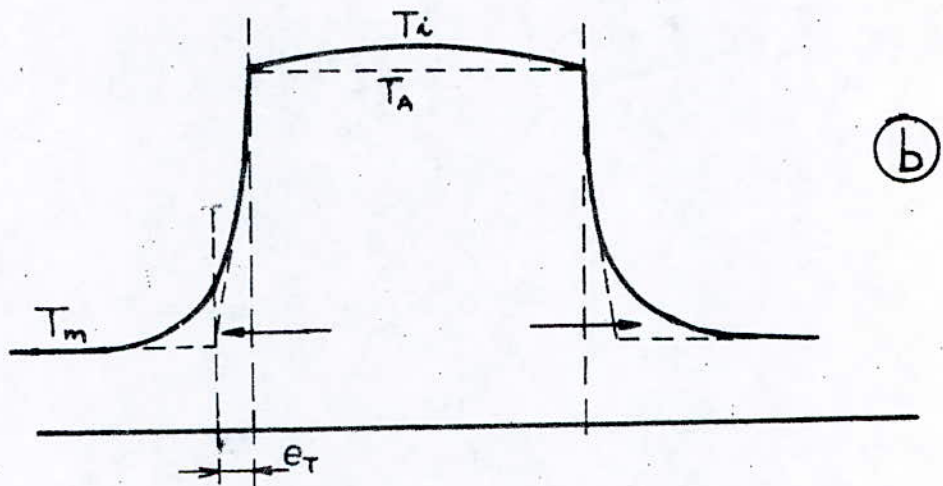
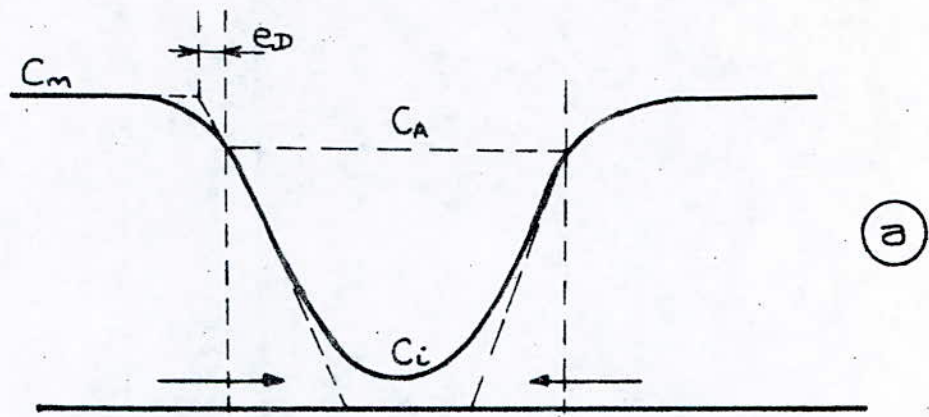
$$N = \int_{A_p} D_A \frac{dc}{dz} dA \quad (2)$$

où : D_A est la diffusivité du soluté dans le mélange liquide (D_A peut être calculé par exemple à l'aide de la relation de WILKE) et $\frac{dc}{dz}$ le gradient de concentration dans le liquide au contact de la frontière A_p . Ce gradient étant généralement inconnu, on définit alors un coefficient de transfert de matière moyen K_D ainsi qu'une épaisseur moyenne e_D de la couche limite équivalente en posant :

$$N = A_p D_A \frac{C_m - C_A}{e_D} = A_p K_D (C_m - C_A) \quad (3)$$

où : C_m est la concentration du soluté dans le fluide libre, et C_A la concentration du soluté sur la frontière du grain.

Par analogie avec le transfert de matière, on définit également pour le transfert de chaleur un flux tel que :



a. Profil de concentration.

b. Profil de température

Fig 5 - Diffusion de matière et de chaleur dans la couche entourant le grain.
(cf. 7 pp 1210-1 à 1210-18)

$$(-\Delta H) N = \int_{A_p} \lambda \frac{dT}{dz} dA \quad (4)$$

avec ΔH = variation de l'enthalpie dans la réaction d'une mole de soluté.

λ = conductivité thermique du liquide.

$\frac{dT}{dz}$ = gradient de température dans le liquide au contact de A_p .

On définit aussi un coefficient de transfert de chaleur moyen h , ainsi qu'une épaisseur de la couche limite équivalente en posant :

$$(-\Delta H) N = A_p \lambda \frac{T_A - T_m}{e_T} = A_p h (T_A - T_m) \quad (5)$$

avec T_m : température dans le fluide libre.

et T_A : température sur la frontière du grain.

Le rapport $\frac{\text{diamètre de la particule } d_p}{\text{épaisseur de la couche limite } e_D}$ définit deux nombres

adimensionnels : le critère de SHEPWOOD ou critère de NUSSELT matériel :

$$Sh = \frac{d_p}{e_D} = \frac{K_D d_p}{D} \quad (6)$$

et le critère de NUSSELT thermique :

$$Nu = \frac{d_p}{e_T} = \frac{h d_p}{\lambda} \quad (7)$$

II.1.2- Couplage du transfert de matière et de chaleur avec la réaction chimique.

Considérons le cas d'une réaction chimique unique, irréversible, du premier ordre, exothermique et obéissant à la loi d'ARRHENIUS :

$$K_A = K^* \exp\left(-\frac{E}{RT_A}\right) \quad (8)$$

avec E : énergie d'activation.

K_A : Constante chimique à la température T_A telle que $r_A = K_A C_A$

K^* : facteur de fréquence.

R : constante des gaz parfaits.

II.1.2.1- Efficacité d'une particule.

Lorsque, pour le transfert de matière comme pour le transfert de chaleur, il n'existe pas de freinage diffusionnel, la concentration C_A en soluté sur la frontière du grain est égale à la concentration C_m dans le fluide, et de même, T_A est égale à T_m . La vitesse de réaction sur toute la particule est alors égale à :

$$N^* = A_p r_A = A_p K_A C_A = A_p K_m C_m \quad (9)$$

mais dans le cas général, une résistance au transfert existe toujours et alors, C_A sera inférieure à C_m et T_A supérieure à T_m . On définira ainsi

l'efficacité de la particule ou grain, en écrivant que $N = A_p K_A C_A = A_p K_m C_m$ (10)
d'où l'expression : $\eta_m = \frac{K_A C_A}{K_m C_m} = \frac{C_A}{C_m} \exp \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_A} \right)$ (11)

l'efficacité est donc un coefficient qui pourra être supérieur ou inférieur à l'unité, et qui exprime, par son écart à l'unité, l'ensemble des effets thermiques et diffusionnels sur la réaction chimique apparente.

II.1.2.2- Régime chimique et régime diffusionnel.

Ecrivons que le flux de matière à travers la couche limite est égal à la vitesse de réaction sur la frontière de la particule, soit :

$$N = A_p K_D (C_m - C_A) = A_p K_A C_A \quad (12)$$

on en déduit l'expression de C_A :

$$C_A = \frac{K_D C_m}{K_D + K_A} \quad (13)$$

et en remplaçant dans l'équation (10) on obtient :

$$\frac{1}{\eta_m K_m} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_A} \quad (14)$$

Il nous apparaît ainsi que le flux de matière traverse deux résistances en série, additives : la résistance diffusionnelle $\frac{1}{K_D}$ et la résistance chimique $\frac{1}{K_A}$.

On observe alors deux cas extrêmes à considérer (fig 6 ...)

a/ $K_D \gg K_A$: c'est le régime chimique, car la résistance chimique est de loin la plus forte. Dans ce cas $C_A \approx C_m$ et on a :

$$N \approx A_p K_A C_m \quad (15)$$

La vitesse apparente de réaction n'est pas freinée par la diffusion.

b/ $K_D \ll K_A$: c'est le régime diffusionnel externe; la résistance diffusionnelle étant dans ce cas la plus forte. La concentration C_A est alors négligeable en comparaison de C_m et là c'est la résistance de diffusion qui limite la vitesse apparente du processus global ; on a :

$$N \approx A_p K_D C_m \quad (16)$$

Si f_e est la fraction de résistance globale due à la diffusion externe,

$$\text{soit : } f_e = \frac{\gamma_m K_m}{K_D} \quad (17)$$

on a également :

$$f_e = 1 - \frac{C_A}{C_m} = \frac{K_A}{K_A + K_D} \quad (18)$$

f_e varie entre 0 et 1 : il est voisin de 0 en régime chimique et voisin de 1 en régime diffusionnel.

II.1.2.3- Réchauffement de la particule.

En écrivant que le flux de transfert de chaleur à travers la couche limite est exactement égal au débit de chaleur produit par la réaction chimique, on a :

$$(-\Delta H) N = A_p h (T_A - T_m) \quad (19)$$

et en éliminant N entre les relations (1) et (19), il vient :

$$T_A - T_m = \frac{(-\Delta H) K_D}{h} (C_m - C_A) \quad (20)$$

D'après cette relation, on voit que l'élevation maximale de la température de la particule est obtenue pour $C_m \gg C_A$ c'est à dire en régime diffusionnel. Dans ce cas, on définit un échauffement maximal réduit de la particule : $\Theta = \frac{T_{A \text{ max}} - T_m}{T_m} = \frac{(-\Delta H) K_D C_m}{h T_m} \quad (21)$

II.2- Diffusion interne.

Supposons dans ce cas que la température T_A et la concentration C_A du soluté à la frontière de la particule poreuse, sont constantes et connues.

Le nombre de moles de soluté réagissant par seconde dans la particule est donnée par la relation (1) : $N = A_p r_A$

r_A : densité de flux de A traversant A_p pour aller réagir dans le grain.

On définit alors une diffusivité apparente D_A du soluté en écrivant d'après la loi de FICK :

$$r_A = -D_A \left(\frac{d c}{d z} \right)_A \quad (22)$$

avec $\left(\frac{d c}{d z} \right)_A$ gradient de concentration au niveau de la frontière, mais à l'intérieur de la particule.

On définit également la vitesse apparente moyenne de réaction r_v , par unité de volume apparent de particule, et la vitesse apparente r_{ma} par unité de masse de particule, en écrivant qu'en régime stationnaire, on a :

$$N = V_p r_v \quad (23) \quad \text{et} \quad N = V_p \rho_p r_{ma} \quad (24).$$

N : nombre de moles de soluté disparaissant par seconde dans la particule de volume V_p et de masse volumique ρ_p .

Supposons dans ce qui suit que le matériau solide est suffisamment bon conducteur pour que la température T_A dans le grain soit considérée comme uniforme.

II.2.1- Régime chimique et régime diffusionnel.

Supposons que l'on augmente progressivement la température, donc la vitesse de la réaction chimique :

- à basse température, la diffusion suffit à apporter les molécules

de soluté sur leurs sites réactionnels dans le pore, on a alors

$$C_i \approx C_A : \text{c'est le régime chimique.}$$

- à haute température, la diffusion ne suffit plus à alimenter tous les sites et à un certain moment, C_i devient négligeable devant C_A : c'est le régime diffusionnel (fig 7)

II.2.2- Efficacité de la particule et couche réactive équivalente.

Le nombre total de moles de A qui disparaissent dans le grain est égal au flux qui traverse sa frontière A_p :

$$N = A_p r_A = - A_p D_A \left(\frac{dC}{dz} \right)_A \quad (25)$$

En régime chimique et pour une réaction d'ordre n, on peut écrire que :

$$N_{\max} = V_p r_v = V_p K_v C_A^n \quad (26)$$

où K_v est la constante de vitesse :

l'efficacité de la particule ou grain, est définie comme :

$$\eta = N/N_{\max}.$$

D'autre part, si e_r est l'épaisseur de la couche réactive équivalente,

$$\text{on a : } N = A_p e_r K_v C_A^n \quad (27)$$

$$\text{on en déduit donc : } \eta = \frac{e_r A_p}{V_p} \quad (28)$$

Si $L = \frac{V_p}{A_p}$ est la demi-épaisseur du feuillet ayant même surface spécifique que le grain, et $b e_r$ le segment sous tendu, sur l'axe des abscisses par la tangente au profil de concentration, on a :

$$\left(\frac{dC}{dz} \right)_A = - \frac{C_A}{b e_r} \quad (29)$$

et en remplaçant dans la relation (25), on obtient :

$$N = A_p D_A \frac{C_A}{b e_r} = A_p e_r K_v C_A^n \quad (30)$$

$$\text{d'où : } e_r = \sqrt{\frac{D_A}{b K_v C_A^{n-1}}} \quad (31) \quad \text{et} \quad \eta = \frac{e_r}{L} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_A}{b K_v C_A^{n-1}}} \quad (32)$$

pour le régime diffusionnel, $b \approx 1$.

- RC: régime chimique
- RD: régime diffusionnel
- RI: régime intermédiaire

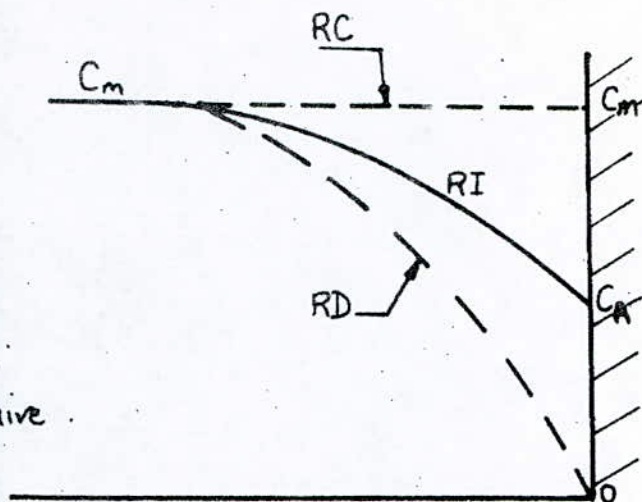


Fig.6 - Profil de Concentration au voisinage de la paroi du grain (Diffusion Externe)

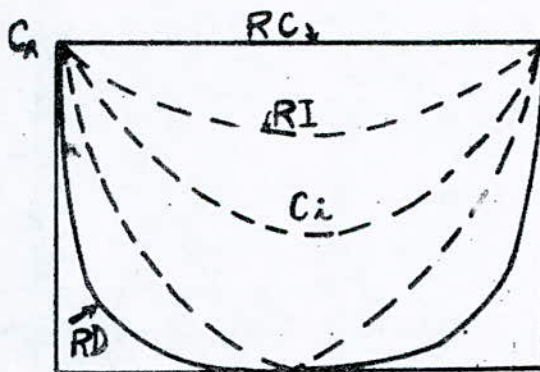


Fig.7 - Profil de Concentration dans un grain poreux à température uniforme (Diffusion interne)
(cf. 7 pp 1210-1 à 1210-18)

II.2.3- Expressions de la vitesse apparente de réaction.

Le nombre total de moles de soluté disparaissant dans la particule est :

$$N = \gamma (V_p K_v C_A^n) \quad (33)$$

- régime chimique : $\gamma = 1$ et $N = V_p K_v C_A^n$ (34)

- régime diffus ionnel : $\gamma \approx \frac{1}{L} \sqrt{\frac{D_A}{K C_A^{n-1}}}$ et $N \approx A_p \sqrt{D_A K_v C_A^{n+1}}$ (35)

II.2.4- Ordre et énergie d'activation apparente.

Si en régime diffusionnel et à toutes choses égales, on fait varier C_A , on a alors d'après la relation (35) :

$$N = Cte C_A^{(n+1)/2} \quad (36)$$

ce qui signifie que l'ordre cinétique apparent de la réaction est égal à :

$$(n+1)/2$$

Supposons maintenant que tout étant constant, on fait varier la température T du grain, il vient alors d'après (35) :

$$N = Cte \sqrt{K_v} \quad (37)$$

et si la constante de vitesse K_v est donnée par la relation :

$$K_v = K \exp(-E/RT), \text{ on aura enfin :}$$

$$N = Cte \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{E}{RT}\right) \quad (38)$$

II.2.5- Influence de la dimension des particules.

La vitesse apparente par unité de masse est :

$$r_{ma} = \frac{N}{V_p \rho_p} \quad (39)$$

en remplaçant N par les expressions (34) et (35), il vient :

$$\text{régime chimique : } r_{ma} = \frac{K_v C_A^n}{\rho_p} \quad (40)$$

$$\text{régime diffusionnel : } r_{ma} = \frac{A_p}{V_p \rho_p} \frac{\sqrt{D_A K_v C_A^{n+1}}}{L} = \frac{cte}{L} \quad (41)$$

DEUXIEME PARTIE

I-- ETUDE DE L'INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES SUR LE RENDEMENT
DE DISSOLUTION DU CONCENTRE D'URANIUM PAR L'ACIDE NITRIQUE.

Ces essais de laboratoire ont pour but de définir les paramètres pouvant influencer très notablement le rendement de dissolution.

Il n'est pas dans notre idée d'extrapoler avec rigueur ces résultats pour effectuer l'essai semi-pilote, mais seulement d'évaluer l'influence particulière de certains facteurs.

Nous avons pour cela fait varier la vitesse d'agitation, la température et la durée de l'attaque.

Nous avons de plus travaillé avec des quantités de solide et de réactif de façon à obtenir 100 cm³ de solution de nitrate d'uranyle impure à 300 g/l, soit 30 g d'uranium.

Pour tous les essais, nous avons utilisé (voir fiche de calcul):

Masse yellow cake = 40,32 g

Volume d'acide nitrique 65% = 44 cm³

Volume d'eau = 56 cm³

Nous avons effectué les essais dans un petit cylindre avec couvercle muni d'un agitateur, et de deux entrées pour l'acide et l'eau.

Le cylindre est plongé dans un bain d'eau thermostaté et réglé à la température voulue.

En fin de dissolution, la liqueur est filtrée sur buchner.

La solution est alors analysée par gravimétrie (voir annexe) afin de déterminer son titre exact en uranium et par là même le rendement de l'opération.

I 1- Influence de l'agitation.

Nous avons effectué deux essais à des vitesses extrêmes:

a) $N = 400 \text{ t/mn}$

$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$

$R = 94,3\%$

b) $N = 1000 \text{ t/mn}$

$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$

$R = 95,2\%$

Nous voyons que pour une différence de 600 t/mn entre les 2 essais, le rendement ne diffère que de $0,9\%$.

Cela peut être dû au volume assez restreint du récipient, ce qui permet, même avec une faible vitesse, de brasser entièrement le milieu.

I 2- Influence du temps et de la température.

Pour étudier simultanément ces deux paramètres, nous avons opté pour deux températures assez différentes, 40 et $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

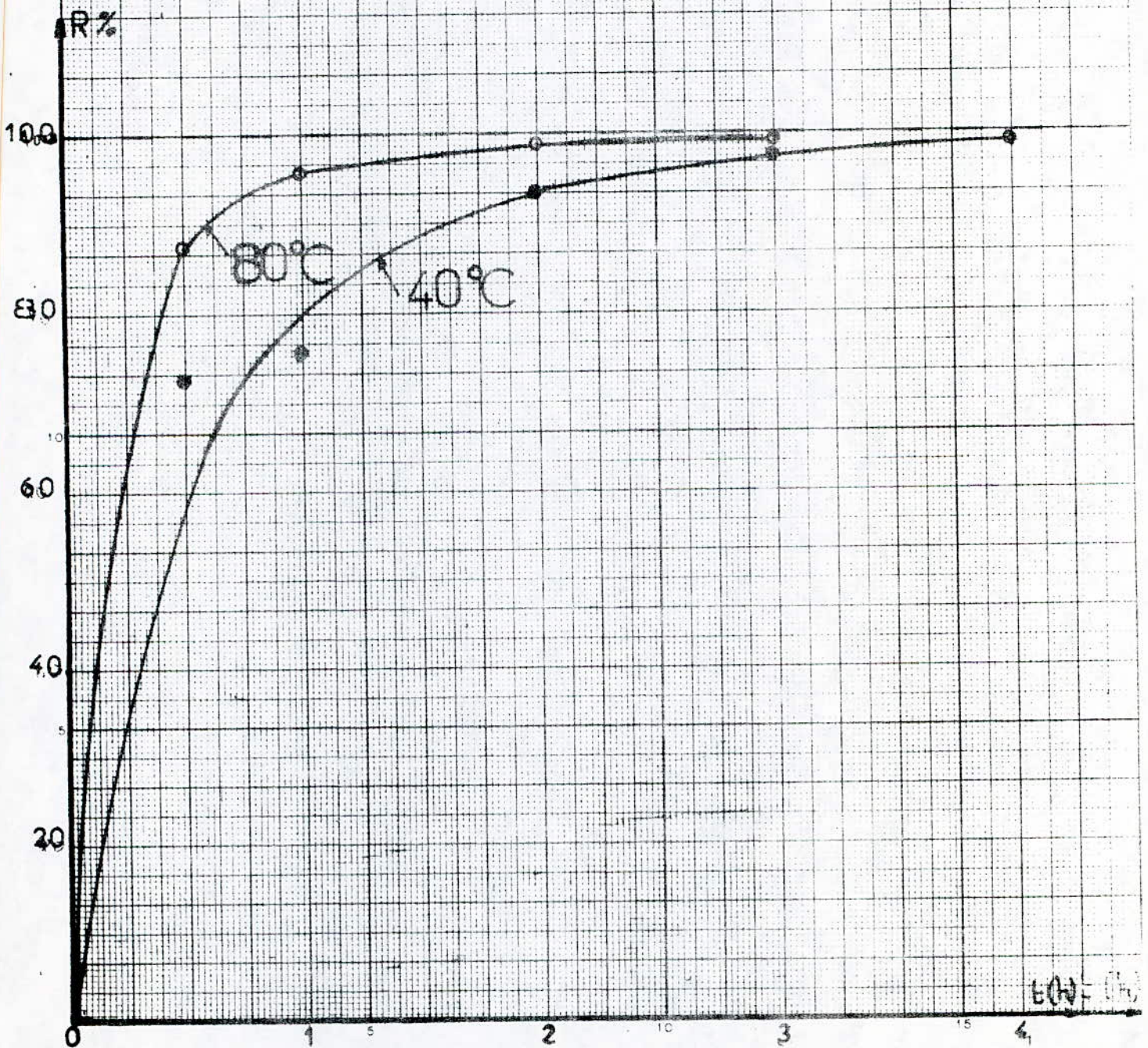
Nous faisons alors varier la durée de l'attaque, pour une vitesse d'agitation de 500 t/mn .

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant:

| $t(\text{h})$ $T(^\circ\text{C})$ | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 40 | 72,4 | 75,7 | 93,2 | 97,7 | 98,5 |
| 80 | 87,5 | 95,6 | 98,1 | 99 | - |

Nous remarquons d'après ces résultats que la température et le temps de contact, entre la phase solide et la phase liquide, ont une nette influence sur le rendement.

Fig 8 Courbes donnant le rendement de la dissolution en fonction du temps pour 40 et 80°C et un rapport Solide-L



EQV- (16)

L'influence de la température est assez accentuée pour des temps assez courts et de façon générale; les rendements sont bien plus forts à 80°C qu'à 40 °C.

D'après les courbes explicitant les résultats obtenus (fig 8), on remarque qu'à 80 °C , le rendement ne varie qu' très peu déjà entre 2 et 3h.

Pour les conditions de laboratoire, il avoisine 98% pour 2h, ce qui est assez appréciable. À partir de ces résultats , on peut choisir les paramètres de travail suivants:

T= 80 °C et t=2^h pour l'essai semi pilote ultérieur.

II DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Le dissolvant (fig 9) est constitué dans son ensemble de trois parties principales : le pot de dissolution, la colonne d'absorption et le tableau de contrôle.

II.1- Le pot de dissolution.

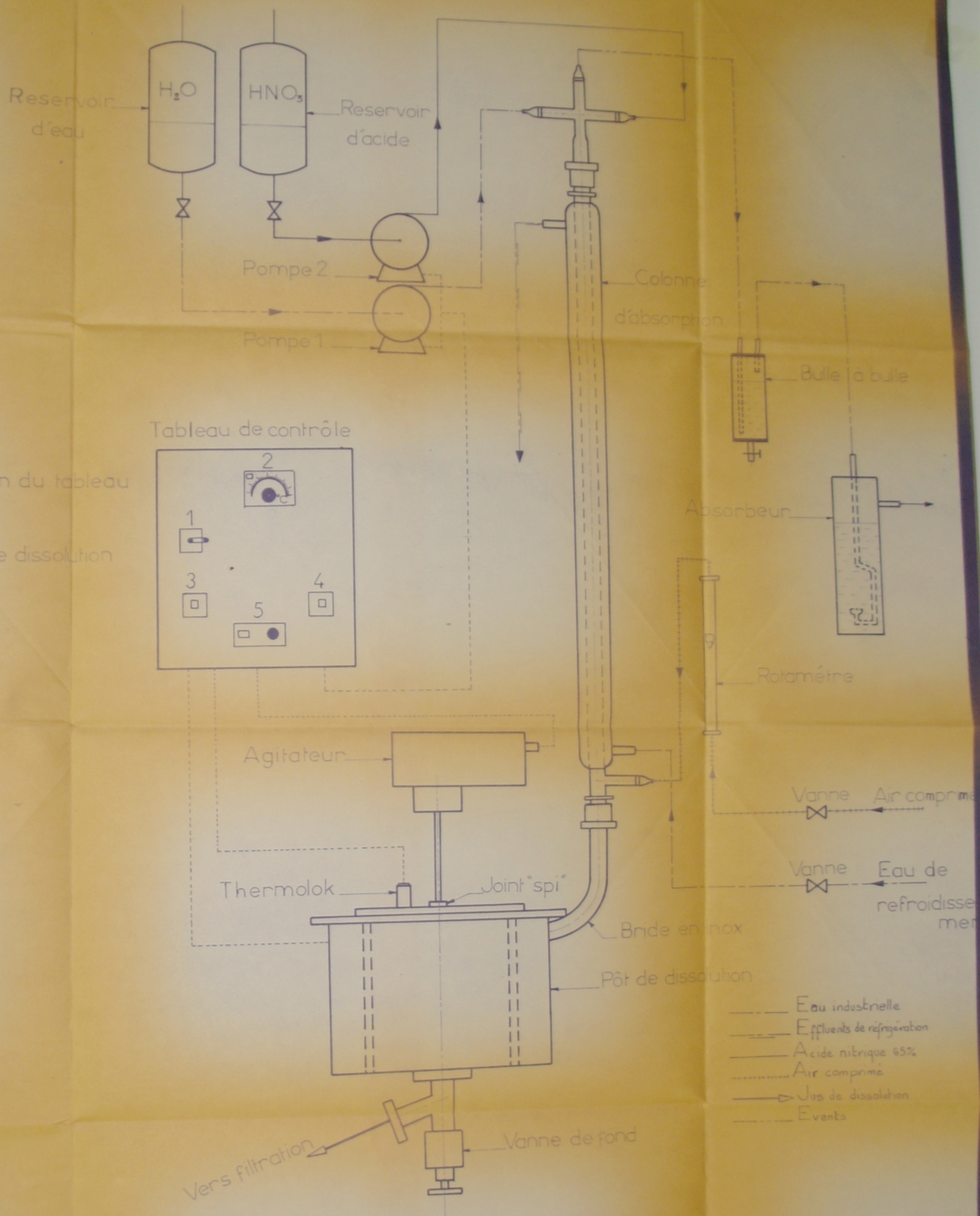
Dans sa forme simple, le réacteur est une cuve cylindrique munie d'un couvercle avec dispositif de fermeture, d'un dispositif de chauffage, d'un système d'agitation en vue d'améliorer le mélange et le transfert de chaleur, et d'un système de régulation automatique de la température.

II.1.1- Technologie de l'appareil.

Les caractéristiques essentielles du pot de dissolution (fig 10) sont les suivantes :

- diamètre intérieur..... 180 mm
- hauteur 190 mm
- volume total 4,8 l.
- capacité utile 3 l
- pression de service pression atmosphérique
- matériau acier inoxydable.

Le fond du réacteur est muni d'un col pour adaptation d'une vanne type "casse croute". Cette vanne doit permettre l'évacuation de la solution d'attaque encore chaude, vers la filtration. Elle est faite en acier inox et elle comporte un joint teflon qui assure l'étanchéité. Vers la partie supérieure et latérale du réacteur, adhère une bride en acier inoxydable,

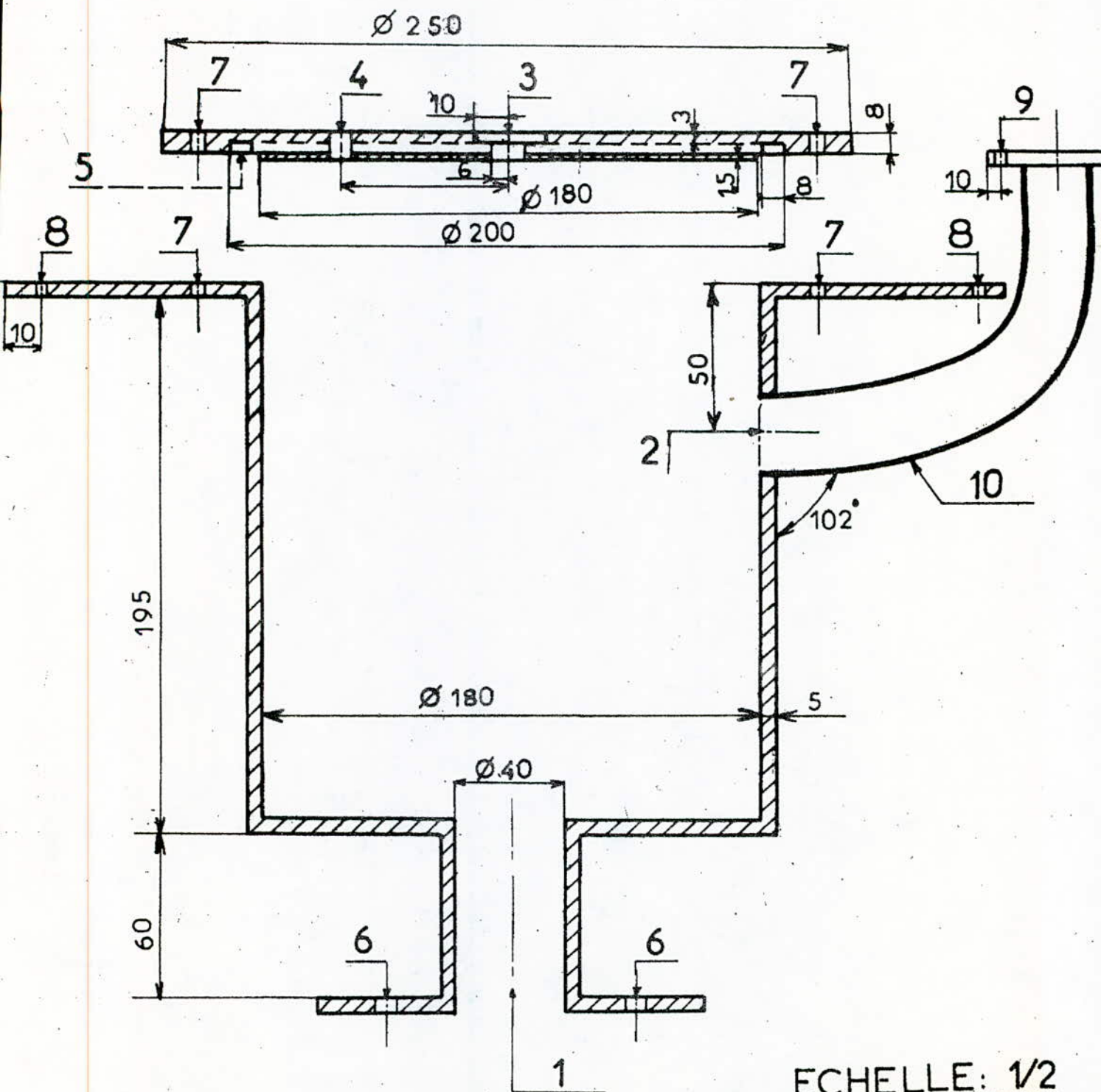


- 1_ Mise sous tension du tableau
- 2_ Régulateur
- 3_ Chauffage pot de dissolution
- 4_ Pompes
- 5_ Agitateur

FIG.9_SCHEMA GENERAL DU DISSOLVEUR

Fig 10. SCHEMA ET DIMENSIONS DU RÉACTEUR

en mm



ECHELLE: 1/2

LEGENDE :

1. - Col pour adaptation d'une vanne de fond type "casse croute".
2. - 1 trou de ϕ 30 pour adaptation d'une bride en acier inox.
3. - 1 trou pour passage de l'agitateur : ϕ_{sup} 20, ϕ_{inf} 6.
4. - 1 trou fileté de ϕ 6,25 pour fixation du THERMOLOK.
5. - Gorge pour joint torique assurant l'étanchéité.
6. - 3 trous de ϕ 8 sur ϕ 86 pour fixation de la vanne de fond.
7. - 4 trous de ϕ 8 sur ϕ 230 pour fixation du couvercle.
8. - 12 trous de ϕ 5 sur ϕ 340 pour fixation des 1/2 coquilles.
9. - 3 trous de ϕ 8 sur 70 ϕ pour adaptation de la bride, en acier, à la colonne d'absorption par l'intermédiaire d'un soufflet verre-métal.
10. - Bride en acier inoxydable (2) permettant l'alimentation du réacteur en réactif acide et l'évacuation des gaz produits par la réaction.

en forme de coude, (de diamètre,) de diamètre de 30 mm. Cette bride, soudée sur le pot de dissolution, permet la jonction entre ce dernier et la colonne d'absorption des vapeurs nitreuses dégagées lors de l'attaque nitrique du concentré uranifère.

II.1.2- Chauffage et isolation.

II.1.2.1- Calcul de la puissance de chauffe.

Le système étant réglé, l'estimation de la puissance de chauffe ne nous intéresse que dans la mesure où l'on veut atteindre plus ou moins vite la température désirée, dès le début de chauffage.

Initialement, nous avons dans le pot de dissolution 1,21 kg de yellow cake correspondant à 1,06 kg d' U_3O_8 et 1 l d'eau, mélange que l'on veut porter à 80° C dans un temps t choisi arbitrairement.

La quantité de chaleur totale nécessaire est :

$$Q = (m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2}) \cdot \Delta T$$

m_1, m_2 : masse d'eau et d'oxyde U_3O_8

c_{p1}, c_{p2} : capacités calorifiques de l'eau et de U_3O_8 , à pression constante et à 20° C.

ΔT : différence entre la valeur finale et la valeur initiale de la température.

$$\begin{aligned} \text{A.N} \quad & : m_1 = 1 \text{ kg} & c_{p1} = 1 \text{ k cal/kg } ^\circ\text{C} \\ & m_2 = 1,06 \text{ kg} & c_{p2} = 0,071 \text{ k cal/kg } ^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (5)$$

d'où : $Q = (1 \cdot 1 + 1,06 \cdot 0,071) \cdot 60 = 64,5 \text{ k cal}$

on désire atteindre la température stable de 80°C en 3 mn, la puissance nécessaire pour cela est égale à :

$$P = \frac{64,5 \cdot 4,18 \cdot 10^3}{3 \cdot 60} = 1499 \text{ j/s} \approx 1500 \text{ W}$$

Remarque : En réalité, on doit tenir compte des éléments suivants :

- Les impuretés supplémentaires à chauffer,
- Les pertes de chaleur à travers l'isolant, ce qui est favorisé par le contact ^{non} idéal entre l'élément chauffant et la pièce à chauffer.

- l'épaisseur d'acier inoxydable à traverser par le flux chauffant avant d'atteindre le milieu réactionnel à chauffer.

Il faut donc s'attendre à ce que le temps au bout duquel la température, dans le pot, atteint la valeur de 80°C, soit supérieure à 3 mn. Tout dépendra de l'épaisseur de la couche isolante, donc des pertes de chaleur. La résistance de l'élément chauffant à utiliser est égale à :

$$R = V^2/P = (220)^2/1500 = 32 \Omega.$$

Pour chauffer le pot de dissolution, on utilise une résistance "thermocoax" enroulée régulièrement autour de la cuve (fig 11). Les caractéristiques de cet élément chauffant sont ;

- puissance fournie : 1,5 kW pour une résistance globale de 32 ohms.
- Diamètre extérieur : 2 mm
- Une partie chaude : Longueur 10,13m à 3,1 Ω /m
- Deux extrémités froides : Longueur 2,0m chacune à 0,15 Ω /m.
- Deux connecteurs associés
- Gaine en acier inox.

II.1.2.2- Calcul de l'isolant.

L'isolation du pot est assuré par une couche de laine de verre entassée et maintenue par deux demi-coquilles en tôle entourant le pot. L'épaisseur de cette couche d'isolant est déterminée (voir fig : 12) comme suit :

soit : T_2 la température de l'élément chauffant.

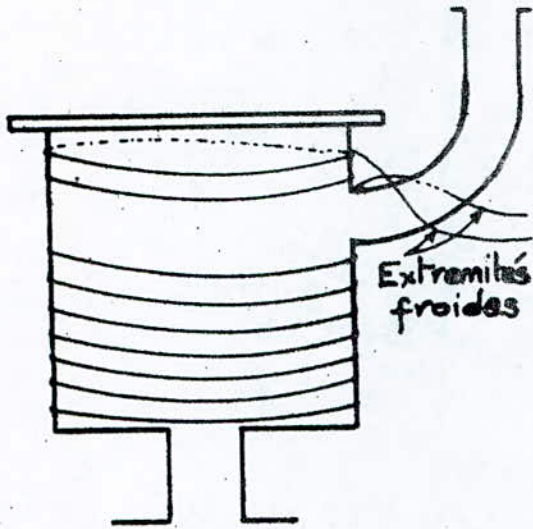
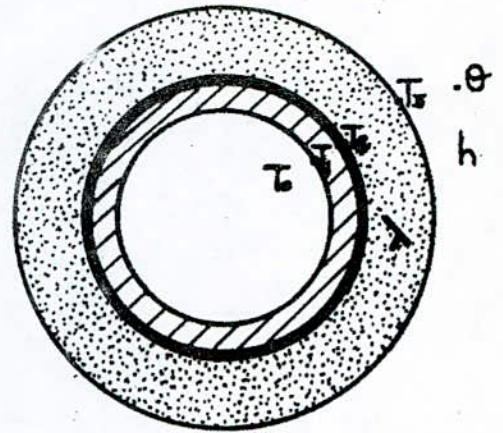
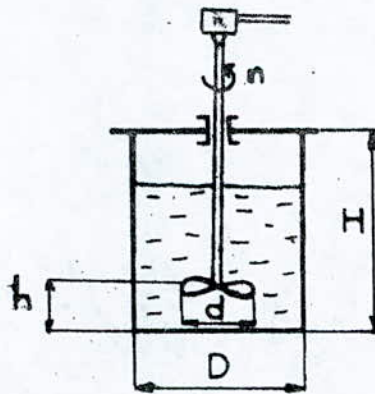


Fig. 11 - Disposition du thermocoax



- Acier Inox
- Laine de Verre
- Element chauffant

Fig. 12 - Isolation du pot.



$$D=180 \quad d=60 \quad h=20$$

$$\frac{d}{D} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{h}{d} \approx 0,33$$

Fig. 13 - Caractéristiques dimensionnelles de l'agitation.

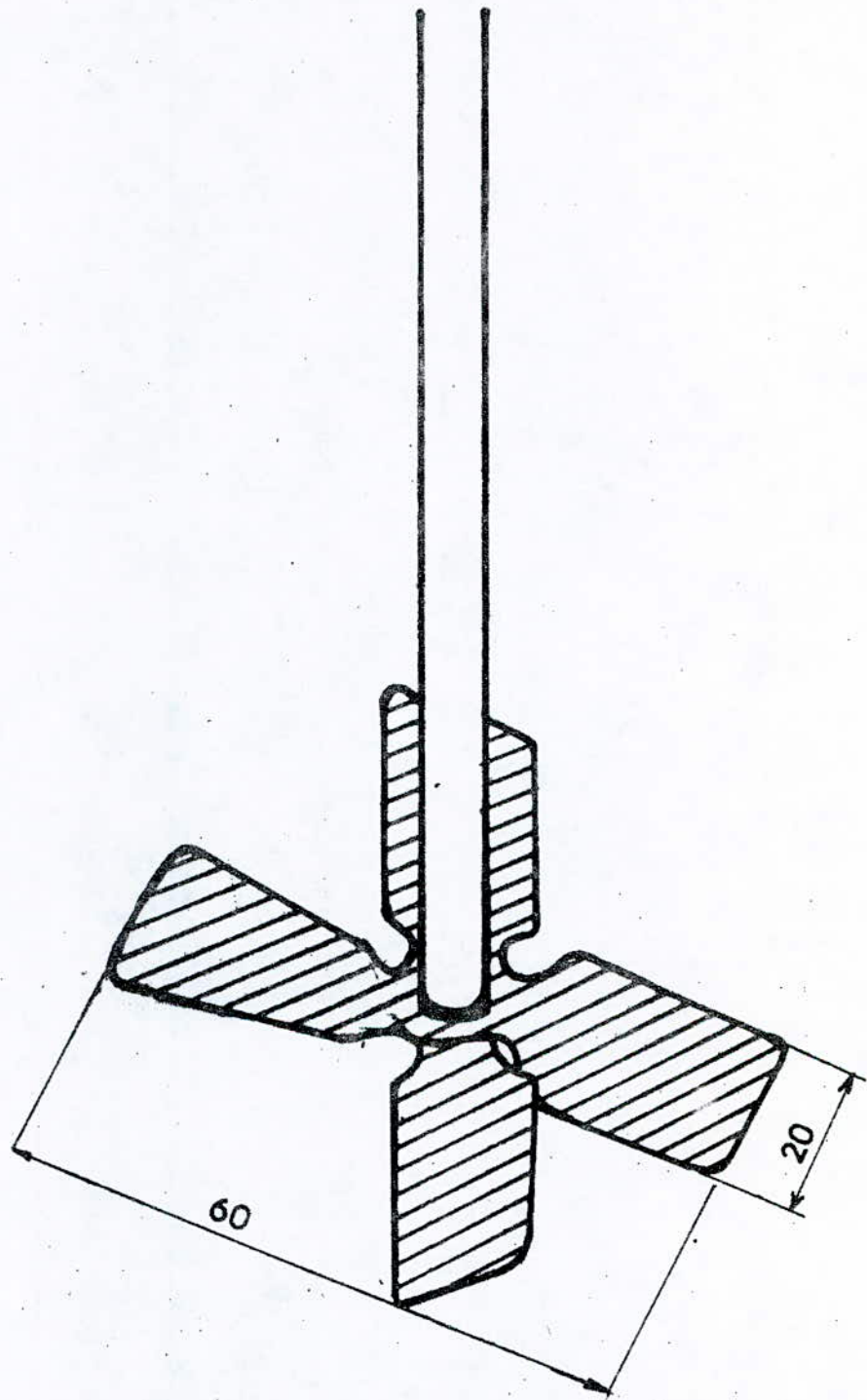


Fig.14 _HELICE D'AGITATEUR

T_3 : la température de la surface extérieure de l'isolant.

θ : la température du milieu ambiant.

R_2 et R_3 : les rayons intérieur et extérieur de la couche d'isolant.

λ : la conductivité thermique de la laine de verre.

h : le coefficient de transfert de chaleur dans l'air.

H : la hauteur du cylindre (pot de dissolution).

Le flux de chaleur perdue s'écrit :

$$\phi = \frac{2\pi\lambda H}{\ln R_3/R_2} \cdot (T_2 - T_3), \text{ pour l'isolant.}$$

$$\phi = 2 R_3 H \cdot h (T_3 - \theta), \text{ pour la surface extérieure.}$$

La température intermédiaire T_3 peut être éliminée par addition des termes relatifs à la différence de températures dans les deux équations précédentes, on obtient alors l'expression :

$$\phi = \frac{\frac{T_2 - \theta}{\ln R_3/R_2}}{\frac{1}{2\pi\lambda H} + \frac{1}{2\pi R_3 h}} = \frac{2\pi\lambda H (T_2 - \theta)}{\ln (R_3/R_2) + \frac{\lambda}{R_3 h}}$$

La résolution de cette équation unique à trois inconnues (ϕ , R_3 , T_2) nécessite la connaissance de 2 paramètres. Pour cela on mesure expérimentalement T_2 à l'aide d'un thermocouple, et on fixe le flux de pertes que l'on peut admettre. On transforme alors la relation précédente en écrivant :

$$\ln (R_3/R_2) + \frac{\lambda}{R_3 h} = \frac{2\pi\lambda H (T_2 - \theta)}{\phi}$$

et on déduit R_3 par approximations successives.

A.N : $R_2 = 0,095\text{m.}$

$H = 0,190\text{m.}$

$T_2 = 300^\circ\text{C}$

$$\theta = 20^{\circ}\text{C}$$

$$\lambda = 0,043 \text{ k cal/h.m.}^{\circ}\text{C}$$

(2)

$$h = 7,14 \text{ k cal/h.m.}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

et si on admet 5% de pertes : $\phi = 0,05 \cdot 1500 = 75 \text{ W} = 64,6 \text{ k cal/h.}$

$$\ln\left(\frac{R_3}{0,095}\right) + \frac{0,043}{7,14 R_3} = \frac{2 \pi \cdot 0,043 \cdot 0,190 (300-20)}{64,6}$$

$$\text{soit : } \ln(R_3/0,095) + \frac{5,78 \cdot 10^{-3}}{R_3} = 0,22.$$

$$\text{d'où } R_3 = 11,3 \text{ cm.}$$

l'épaisseur d'isolant doit donc être égale à :

$$e = R_3 - R_2 = 11,3 - 9,5 = 1,8 \text{ cm.}$$

II.1.3- Régulation de la température.

Le maintien à valeur constante de la température dans le milieu réactionnel du dissolvant, se fait par l'intermédiaire d'un système de régulation automatique comprenant :

- un régulateur "plastomatic II N°" à comportement PI :

bande proportionnelle $X_p = 5 \%$

temps de différentiation $T_v = 20\text{s.}$

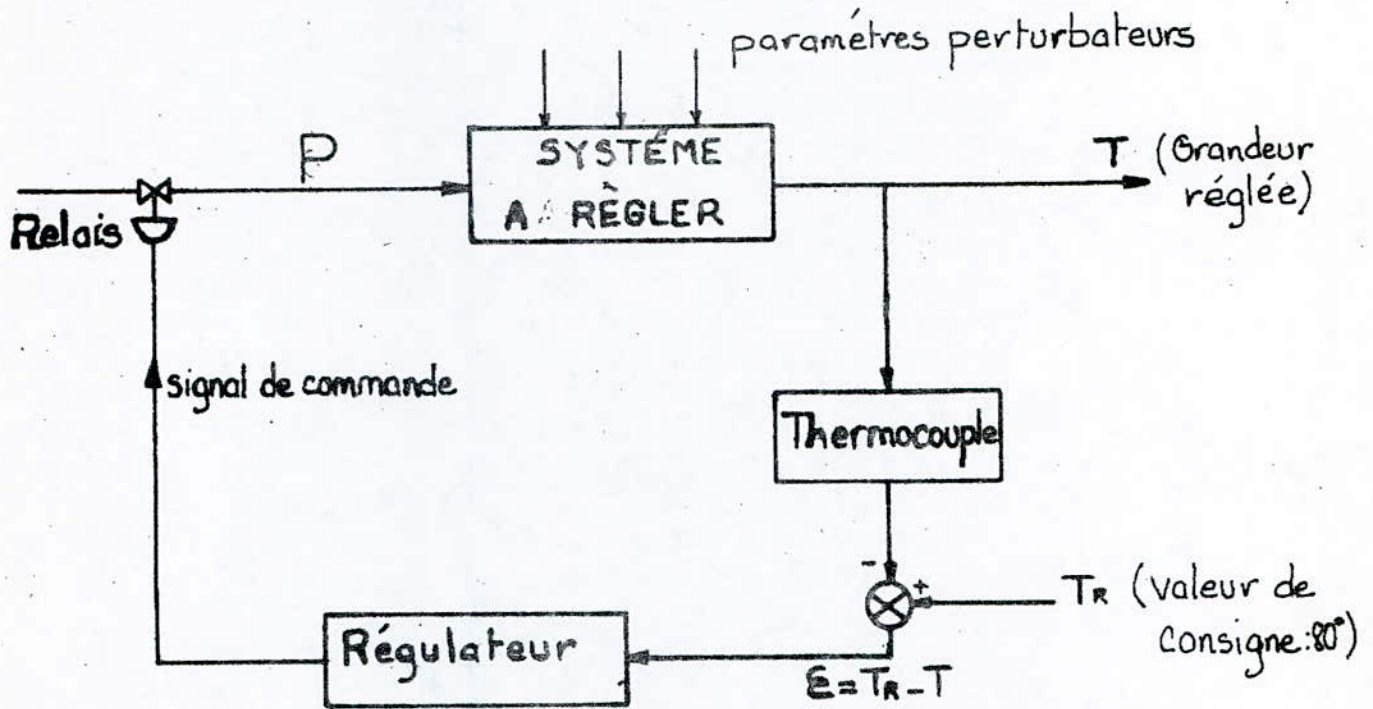
- un élément de mesure : thermocouple fer-constantan à temps de réponse inférieur à 300 ms et sensibilité $55 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C.}$

- un organe terminal de contrôle : relais électrique, Le schéma représentatif du fonctionnement de la régulation forme une boucle fermée représentée par la fig 15.

Principe de fonctionnement :

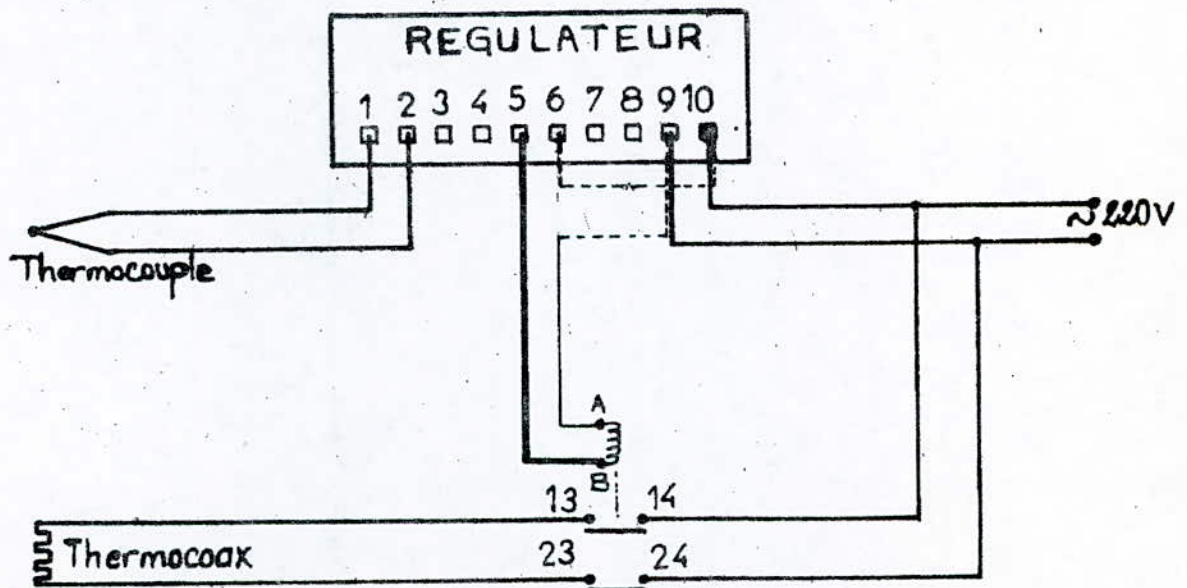
La fixation du thermocouple s'effectue à travers la paroi du couvercle du

Fig15 - REGULATION TEMPERATURE



↑ Schéma de la boucle de régulation

↓ Schéma électrique.



réacteur en utilisant un passage étanche démontable "thermolok" (fig 16), en acier inoxydable. Le corps du thermolok est vissé dans un trou fileté du couvercle. La ferrule placée sur le câble du thermocouple vient se loger à l'intérieur du corps. Le serrage de l'écrou provoque une déformation uniforme de la ferrule qui assure ainsi une étanchéité parfaite entre le corps du thermolok et le câble.

Le signal d'entrée du régulateur provient du thermocouple. La mesure T est comparée à la valeur de consigne T_R fixée par le positionnement du potentiomètre de consigne.

Le signal d'erreur est envoyé vers la partie régulation du circuit, c'est à dire vers le circuit de déclenchement qui excite le relais. L'excitation de ce dernier se fait lorsque la mesure est inférieure à la consigne, ce qui provoque l'allumage de la diode électroluminescente rouge du régulateur qui indique le chauffage du réacteur.

II.1.4- Agitation du pot.

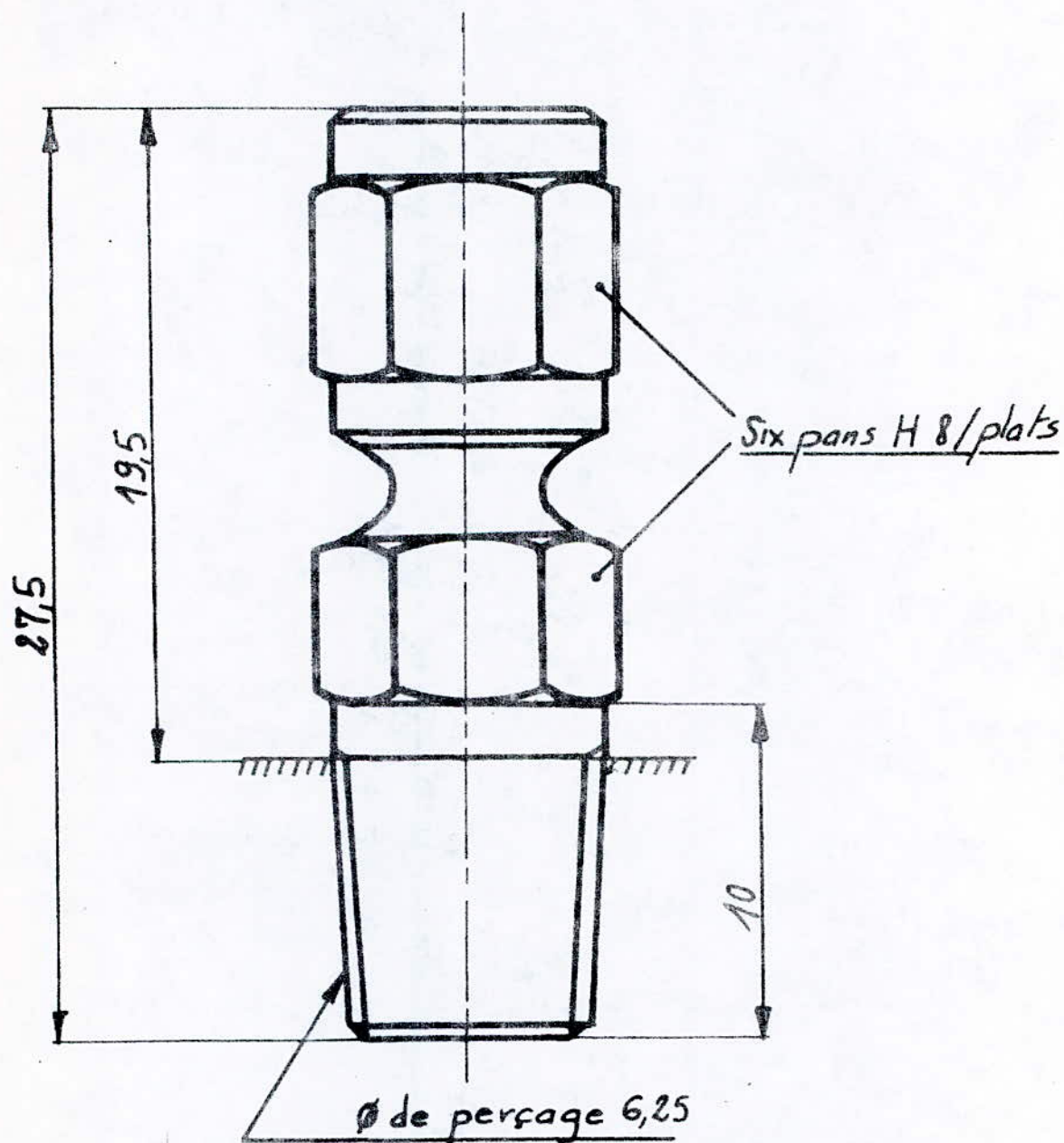
L'agitation de la pulpe dans le réacteur est assurée par un agitateur à hélice à quatre pôles à vitesse variable. L'agitateur pénètre dans le pot par un passage situé au centre du couvercle. Ce passage est muni d'un joint "spi" qui permet d'avoir une bonne étanchéité. Pour assurer une uniformité dans la dispersion, nous avons utilisé des conditions d'agitation normalisées (fig 13).

Pour le calcul de la vitesse d'agitation nécessaire à l'obtention d'une dispersion homogène, nous avons utilisé une corrélation empirique, proposée par NAGATA (8) et donnant la vitesse minimale :

$$n(\text{min}) = \frac{12,5}{D^{2/3}} \left(\frac{D}{\rho_0} \right)^{1/3} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \right)^{0,26} \quad (\text{t/s})$$

FIG. 16 -

PASSAGE ÉTANCHE "THERMOLOK"



Étancheité à la pression : jusqu'à 500 atm
Étancheité au vide : fuites inf à 10^{-10} cm³/s à 1 atm

où D = diamètre du mélangeur (m)

η_D = viscosité de la phase dispersée (pour les mélanges solide-liquide peu visqueux, η_D peut être assimilée à la viscosité du liquide (7), $[\rho]$)

ρ_D : masse volumique de la phase dispersée (kg/m^3)

$\Delta\rho$: différence de masse volumique entre les deux phases à mélanger (kg/m^3)

A.N : $D = 0,18$ m

$\eta_D = 0,5121 \cdot 10^{-3} \rho_l$ (viscosité de l'eau à 80°C , **)

$\rho_D = 1890 \text{ kg/m}^3$ (voir annexe)

$\Delta\rho = 1890 - 1000 = 890 \text{ kg/m}^3$.

$$n_{\text{min}} = \frac{12,5}{(0,18)^{2/3}} \left(\frac{0,5121 \cdot 10^{-3}}{1890} \right)^{1/9} \left(\frac{890}{1890} \right)^{0,26} = 6 \text{ t/s}$$

$n_{\text{min}} = 360 \text{ t/mn.}$

Pour assurer une assez bonne suspension, on choisit de travailler à

$n = 400 \text{ t/mn}$, vitesse qui est d'ailleurs dans la gamme conseillée pour la dispersion des solides dans les liquides, gamme qui se situe entre 350 et 420 t/mn. (5)

II.2. La colonne d'absorption.

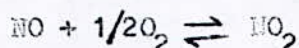
La fabrication industrielle de l'acide nitrique se fait à partir des oxydes inférieurs de l'azote et de façon exothermique.

Dans la réaction de dissolution de l'oxyde impur U_3O_8 dans HNO_3 , nous savons qu'il y a dégagement de vapeurs d'oxydes d'azote constituées en grande partie de peroxyde NO_2 . Nous voulons absorber ces vapeurs nitreuses dans une colonne à garnissage comprenant essentiellement un réfrigérant à eau pour l'évacuation des calories. Les vapeurs sont mélangées au préalable

** c.f Hand book of chemistry and physics, CRC press inc, 1981/1982.

avec une quantité convenable et suffisante d'air secondaire avant leur envoi dans la colonne.

L'oxydo-absorption est représentée d'une façon simple par les 2 réactions suivantes :



et :

II.2.1- Diamètre de la colonne.

Pour calculer le diamètre D de la colonne à garnissage, on utilise l'équation suivante (11) :

$$D = \sqrt{\frac{Q_V}{0,785 v}} \quad \text{en m.}$$

où Q_V = débit volumique du gaz traversant l'absorbeur, en m^3/s .

v = vitesse fictive du gaz en m/s , rapportée à la surface de la section droite de l'absorbeur.

La vitesse v du gaz peut-être trouvée en déterminant d'abord la vitesse fictive v_f au point d'engorgement ; pour cela on utilise la corrélation suivante :

$$\log \left(\frac{v_f^2 a \rho_G \mu_L^{0,16}}{g \varepsilon^3 \rho_L} \right) = C - 1,75 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,125}$$

avec : a = surface spécifique du garnissage, en m^2/m^3

g = accélération de la pesanteur, m/s^2 .

ε = fraction de vide, m^3/m^3 .

ρ_G, ρ_L = densités du gaz et du liquide, kg/m^3 .

μ_L = viscosité dynamique du liquide, cpo

L, G = débit massique de liquide et de gaz, kg/s .

$C = 0,022$ pour un garnissage d'anneaux, connaissant la vitesse à l'engorgement, on peut prendre $v = 0,6 v_f$

.../...

$$A.N \quad Q_v = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$a = 915,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$\varepsilon = 0,63$$

$$c = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\rho_0 = 1,237 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_L = 1297 \text{ kg/m}^3$$

$$L = 1,264 \text{ kg/h} = 3,51 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$$

$$G = 0,163 \text{ kg/h} = 4,53 \cdot 10^{-5} \text{ kg/s}$$

$$\mu_L = 1,823 \text{ cP}$$

$$\log \left(\frac{\sqrt{v_f}^2 \cdot 915,4 \cdot 1,237 \cdot 1,823^{0,16}}{9,81 \cdot 0,63^3 \cdot 1297} \right) = 0,022 - 1,75 \left(\frac{3,51}{0,453} \right)^{0,25} \left(\frac{1,237}{1297} \right)^{0,125}$$

$$\text{d'où } \log 0,39 \sqrt{v_f}^2 = -1,2$$

$$\text{et } \sqrt{v_f} = 0,4 \text{ m/s}$$

en admettant $\bar{v} = 0,6 \sqrt{v_f}$, c'est $v = 0,24 \text{ m/s}$

on déduit :

$$D = \sqrt{\frac{3,5 \cdot 10^{-5}}{0,785 \cdot 0,24}} \quad \text{soit } D = 13,6 \text{ mm.}$$

Théoriquement on peut donc effectuer l'absorption des gaz nitreux dans une colonne de diamètre 13,6 mm et de hauteur à déterminer.

II.2.2 Hauteur de garnissage.

Le calcul de la hauteur d'une colonne d'absorption, nécessaire à une séparation donnée, nécessite à priori un certain nombre de données et d'informations théoriques concernant l'équilibre du système, le mécanisme d'absorption, etc.

Nous avons tenté un calcul de dimensionnement de la colonne en utilisant les données d'équilibre proposées par KILMENC et MAGEL (4, 1, p.473) et en posant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, à savoir que :

.../...

- le procédé est stationnaire (débits constants)
- le mélange gazeux est binaire (NO_2 + air)
- l'absorption se fait sans intervention de réaction chimique
- les concentrations de la phase G à l'entrée et à la sortie sont estimées.

Ces hypothèses nous ont conduit par l'intermédiaire des coefficients de diffusion et de transfert de matière au volume de garnissage, donc à la hauteur de colonne. Le résultat obtenu (non annexé au mémoire) n'est pas conforme à la réalité ; il laisse supposer que nos hypothèses ne sont pas exactes et en particulier, que probablement la réaction chimique est bien plus importante dans le phénomène considéré.

Une telle étude n'étant ^{pas} de notre niveau, nous avons opté pour l'utilisation d'une colonne standard, qui était d'ailleurs disponible, dont les caractéristiques sont les suivantes :

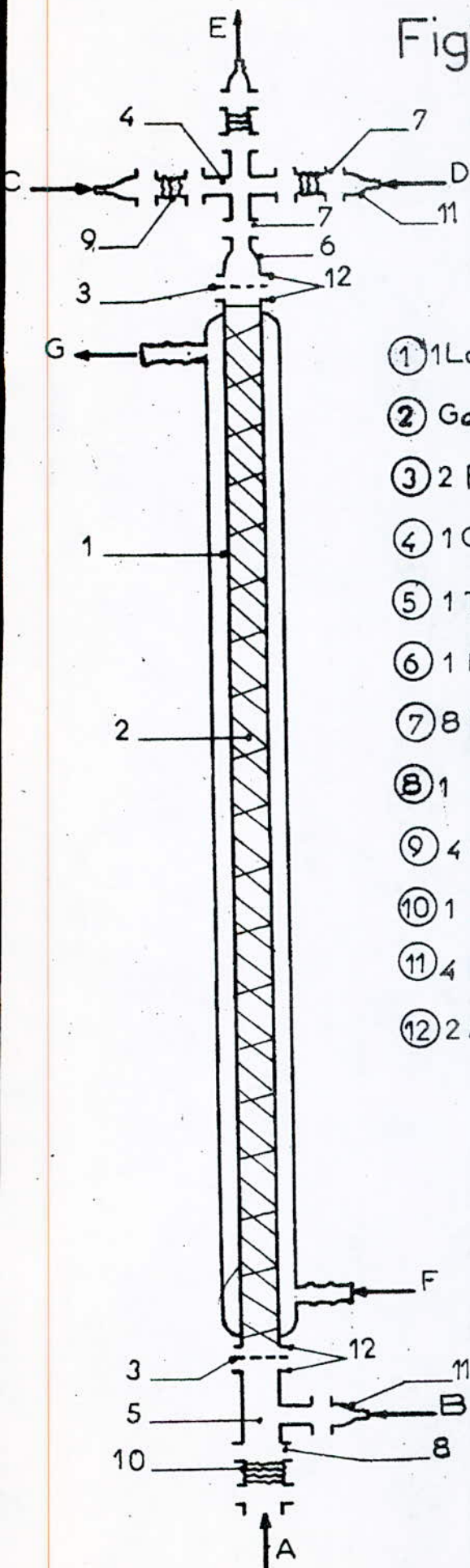
- Hauteur : 1m.
- Diamètre : 25 mm
- Double enveloppe de diamètre 45mm, pour la circulation d'eau de refroidissement.
- Garnissage d'anneaux Ruschig en verre, dimensions : 6,5X5,0X0,8 (cf annexe)

A l'usage, nous avons constaté (voir dosage de la soude) une absorption de la quasi totalité des gaz nitreux ($\approx 99\%$)

Remarque :

L'absorption est favorisée par le refroidissement continu de la colonne et par son faible diamètre. Par ailleurs, la quantité de gaz étant assez faible, une partie assez importante peut par exemple demeurer dans le réacteur ou rester piégée dans le remplissage ou même être retenue dans l'eau du bulle à bulle, ce qui limite ainsi le pourcentage de gaz capté par la solution alcaline de l'absorbeur de sécurité.

Fig17 . Colonne d'absorption
en pyrex



- ① 1 Longueur droite ϕ 25 avec double enveloppe de ϕ 45.
- ② Garnissage d'anneaux Raschig .
- ③ 2 Plaques perforées pour Support et retenue de garnissage.
- ④ 1 Croix égale DN 15 .
- ⑤ 1 T inégal DN 25 , DN 15 .
- ⑥ 1 Reduction DN 25 , DN 15 .
- ⑦ 8 Brides DN 15 .
- ⑧ 1 Bride DN 25 .
- ⑨ 4 Soufflets verre-verre DN 15 .
- ⑩ 1 Soufflet verre - metal DN 25 .
- ⑪ 4 Raccords à olive DN 15 .
- ⑫ 2 Assemblages avec boulonnerie inoxydable .

Ⓐ Entrée des vapeurs nitreuses .

Ⓑ Entrée d'oxygène .

Ⓒ Entrée d'acide nitrique 14,4 N .

Ⓓ Entrée d'eau

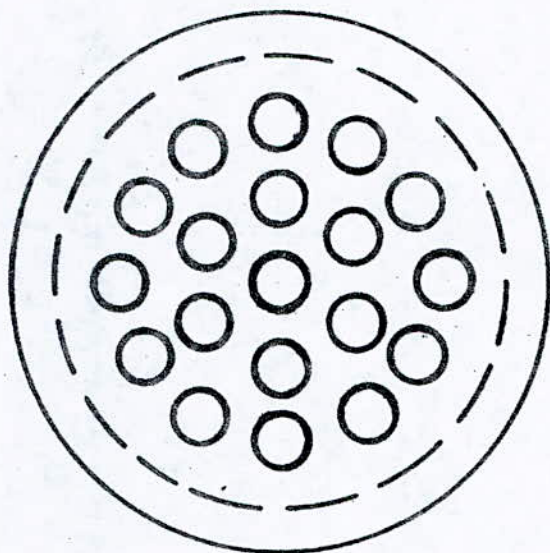
Ⓔ Sortie des gaz

Ⓕ Entrée de l'eau de refroidissement .

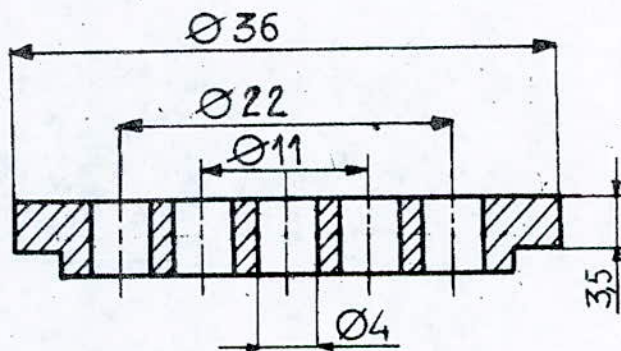
Ⓖ Sortie de l'eau de refroidissement .

fig.18 - PLAQUES SUPPORT & RETENUE DE GARNISSAGE

Materiau : TEFLON



Echelle : 2



L'alimentation du pot de dissolution en réactif, se fait par l'intermédiaire de la colonne d'absorption. L'acide nitrique à 65% et l'eau de dilution, contenus dans deux bacs d'alimentation, sont introduits séparément du haut de la colonne par deux pompes doseuses fonctionnant simultanément.

L'air comprimé provenant d'une bouteille et destiné à oxyder les gaz nitreux, passe par un rotamètre avant d'être introduit dans le système par le bas de la colonne.

A la sortie de la colonne, les gaz passent dans un bulle à bulle qui permet de suivre l'évolution de la réaction de dissolution (voir manipulation). En ressortant du bulle à bulle, les gaz barbotent dans un absorbeur de sécurité, contenant une solution alcaline (soude). En fin de réaction, cette solution sera dosée pour déterminer la quantité de gaz nitreux ayant été éventuellement captés dans la colonne à garnissage.

II.3- Le tableau de contrôle.

Il commande le fonctionnement de plusieurs parties du dissolvant.

Il comprend notamment :

- un interrupteur de mise sous tension du système.
- un interrupteur de mise en marche du chauffage.
- un interrupteur de mise en marche de l'agitateur.
- un "thyristor" de réglage de la vitesse d'agitation.
- un interrupteur de mise en marche des pompes.
- un dispositif de réglage de la température. La fixation de la température se fait sur le cadran du régulateur encastré dans le corps du tableau

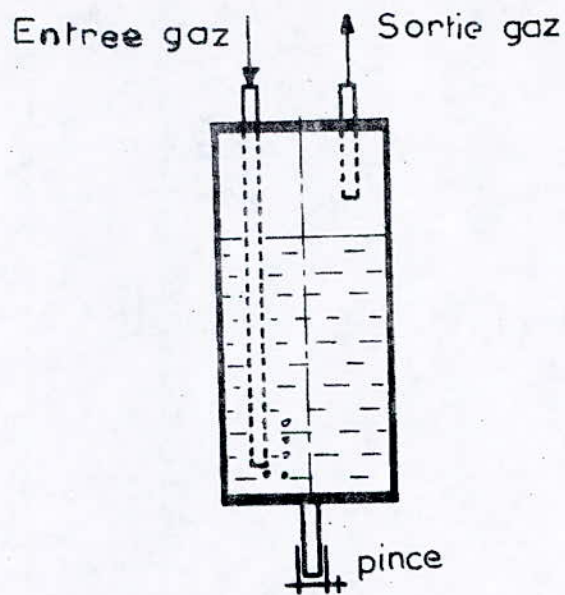


Fig.19 - Schema du bulle à bulle

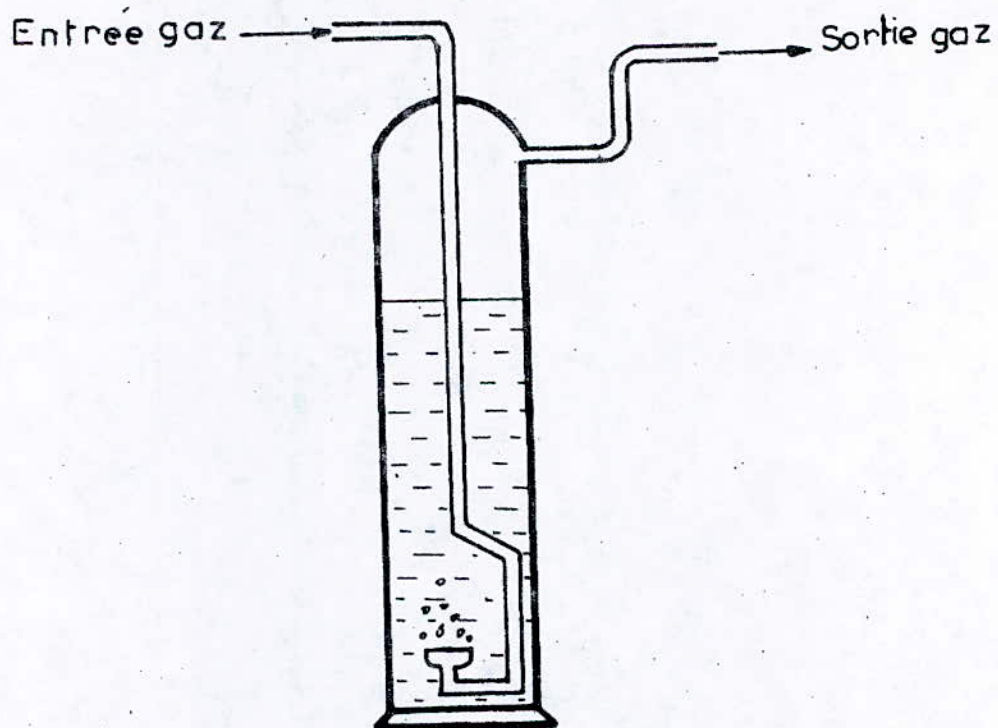


Fig.20 - Absorbeur

III. ESSAI SEMI-PILOTE DE DISSOLUTION DE L'OXYDE IMPUR U_3O_8 PAR L'ACIDE NITRIQUE.

III.1- Nécessités :

- Matière de base : 900g d'uranium naturel sous forme d'oxyde U_3O_8
- Matières premières : acide nitrique technique (65%)
 - Eau industrielle.
 - Air comprimé.
- Utilités : Electricité
 - Vide
 - Eau de réfrigération.

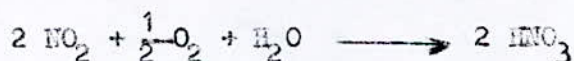
III.2- Procédé

Le principe de ce procédé est basé sur les réactions chimiques suivantes :

- Réaction de dissolution :



- Réaction d'oxydation des vapeurs nitreuses :



III.3- But.

Obtenir 3l de solution nitrique de nitrate d'uranyle à 300 g/l, d'acidité libre finale 3N.

III.4- Fiche de calculs.

III.4.1- Poids de yellow cake correspondant à 900g d'U.

Nous disposons d'un yellow cake espagnol constitué essentiellement d'oxyde U_3O_8 dont le titre déterminé sur base humide, au laboratoire, est

de 87,75% en U_3O_8 correspondant à 74,4% en U.

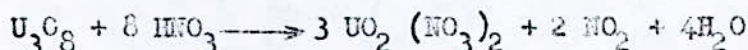
La masse de yellow cake est alors égale à :

$$m_{y.c} = \frac{900 \times 100}{74,4} = 1210 \text{ g} = 1,21 \text{ kg}$$

III.4.2- Quantité d'acide nitrique nécessaire.

- Volume d'acide technique à 65% (14,44 N), $d = 1,4$.

D'après la réaction de dissolution :



$$M_{3u} = 714,09$$

Pour dissoudre 900g d'U, on doit utiliser un nombre de moles d'acide égal à :

$$\frac{900}{714,09} \times 8 = 10,08 \text{ moles.}$$

D'autre part, on désire obtenir une solution finale d'acidité 3N ; donc on doit utiliser une quantité supplémentaire d'acide égale à 9 moles pour 3 l de solution, ce qui donne une valeur totale de 19,08 moles. Le volume d'acide nitrique technique (14,44N) qui assure cette quantité est :

$$V_1 = \frac{19,08}{14,44} = 1,32 \text{ l}$$

- Débit d'acide.

La durée de l'attaque fixée par les essais de laboratoire étant de 2 heures, le débit d'acide à assurer au cours de l'opération est :

$$D_1 = \frac{V_1}{2} = \frac{1,32}{2} = 0,54 \text{ l/h}$$

III.4.3- Quantité d'eau industrielle nécessaire.

- volume d'eau :

Le volume d'eau nécessaire pour l'obtention de 3 l de solution est égal à :

$$V_2 = 3 - V_1 = 3 - 1,32 = 1,68 \text{ l}$$

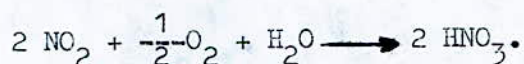
1 l de ce volume doit être versé dans le pot au début de l'opération.

Le débit d'eau à assurer pendant le déroulement de l'attaque est alors à :

$$D_2 = \frac{V_2 - 1}{2} = \frac{1,68 - 1}{2} = 0,34 \text{ l/h}$$

III.4.4- Quantité d'air nécessaire.

D'après la réaction simplifiée d'oxydation des vapeurs nitreuses dégagées lors de l'attaque :



Le nombre de moles dégagées serait égal à :

$$\frac{900}{714,09} \times 2 = 2,52 \text{ moles.}$$

La quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de ces vapeurs prise arbitrairement en excès d'un facteur 2,5 fois la quantité stoechiométrique, serait alors égale à :

$$\frac{2,52 \times 0,5}{2} \times 2,5 = 1,58 \text{ mole.}$$

Considérant que l'air est constitué de 21 % d'O₂, le nombre de moles d'air équivalents est égal à :

$$\frac{1,58 \times 100}{21} = 7,5 \text{ moles,}$$

ce qui correspond à un volume :

$$V_3 = \frac{7,5 \cdot 0,082 \cdot 293}{1} = 180 \text{ l}$$

dans les conditions opératoires (20° C, 1 atm). 0,082 étant la valeur de la constante des gaz parfaits R en l. atm. mole⁻¹ deg⁻¹.

Le débit d'air à assurer au cours de l'opération est donc égal à :

$$D_3 = \frac{V_3}{2} = \frac{180}{2} = 90 \text{ l/h.}$$

III.5- Déroulement de la manipulation.

1. Introduire la charge (yellow cake) dans le pot de dissolution.
2. Ajouter 1 l d'eau et fixer le couvercle.
3. Mise sous tension du tableau de contrôle.
4. Mettre en marche le chauffage et l'agitation en fixant la température à 80°C et la vitesse d'agitation à 400 t/m (voir essais labo et calculs).
5. Ouvrir le robinet d'eau de refroidissement qui permet une circulation ascendante de l'eau dans la double enveloppe de la colonne d'absorption, ce qui permet d'avoir une meilleure oxydation des vapeurs nitreuses.
6. Mettre en marche les pompes assurant l'alimentation continue du réacteur en acide nitrique et eau, à travers la colonne d'absorption des gaz, après avoir fixé les débits d'acide et d'eau respectivement à 0,66 et 0,34 l/h.
7. Ouvrir la vanne d'alimentation d'air comprimé et fixer le niveau du flotteur du rotamètre correspondant à un débit de 90 l/h.
8. Contrôler la réaction :
 - par la surveillance des débits.
 - par la surveillance du bulle à bulle placé sur la sortie des gaz et rempli d'eau au 1/3 de sa hauteur :
 - a/ un dégagement trop important de gaz indique une attaque trop vive, dans ce cas, diminuer le débit d'acide et augmenter le débit d'eau pendant quelques instants.

Après retour à un dégagement normal, revenir aux conditions initiales.

b/ un dégagement de vapeurs rousses indique une mauvaise oxydation des vapeurs nitreuses. Pendant quelques instants, augmenter le débit d'air et le débit d'eau de refroidissement. Revenir également aux conditions initiales dès retour à un dégagement normal.

9. Après deux heures d'attaque, on arrête simultanément les pompes, l'agitation et le chauffage, et on récupère, par la vanne de fond, la liqueur que l'on filtre à chaud. Cette filtration a pour but de séparer la phase liquide de la phase solide non encore dissoute ou tout simplement insoluble.

10. La solution impure de nitrate d'uranyle obtenue (filtrat) est alors analysée au laboratoire, par dosage gravimétrique pour déterminer son titre exact en g d'U par l.

Remarques concernant le déroulement de la manipulation :

1. La température de 80° C dans le pot est atteinte au bout de cinq minutes.

2. Pendant toute la durée de l'opération, le relais est excité 5s sur 60s, ce qui représente environ 8 % de pertes de chaleur.

3. Nous avons observé un dégagement assez normal de gaz dans le bulle à bulle tout au long de la manipulation, ce qui indique un bon déroulement de l'attaque.

III.6- Résultats d'analyse :

III.6.1- Dosage de l'uranium.

Le dosage gravimétrique de la solution de nitrate d'uranyle (voir annexes) a donné un titre de 295,5 g/l. Le rendement de la dissolution est donc :

$$R = \frac{295,5}{300} \times 100 = 98,5 \%$$

III.6.2- Dosage volumétrique de NO_2 récupéré dans l'absorbeur secondaire.

La réaction d'absorption de NO_2 par la soude s'écrit :



On peut donc doser acidimétriquement OH^- disparu.

Dans l'absorbeur, nous avons mis 250 cc de $\text{N}_A \text{OH}$ 0,099N avant l'expérience. En fin d'expérience, nous avons pris 25 cc de la nouvelle solution que l'on a dosée avec H_2SO_4 0,096 N. Le volume d'acide nécessaire à la neutralisation a été de 3,3 cc.

La quantité de soude ayant disparu peut donc être exprimée par

$X = 25 \times 0,099 - 3,3 \times 0,096 = 2,158$ cc $\text{N}_A \text{OH}$ à 1N, correspondant d'après la réaction citée à : $2,158/1000 = 2.10^{-3}$ mole NO_2

Pour 250 cc, le nombre de moles de NO_2 absorbé par la soude est égal à 10 fois plus, c'est à dire à 0,02 mole. Or d'après le rendement de la dissolution, la quantité de NO_2 dégagée par la réaction est égale à :

$$2,52 \times \frac{98,5}{100} = 2,48 \text{ moles}$$

ce qui fixe la proportion de peroxyde non retenu dans la colonne d'absorption

à ; $\frac{0,02}{2,48} \times 100 = 0,8 \%$

III.6.3- Dosage de l'acidité libre dans la solution de nitrate d'uranyae.

La mesure de l'acidité libre, décrite en annexe, a donné une normalité de 3,06 N pour la solution finale. Cette normalité, déterminée par mesure expérimentale, est très proche de la valeur déduite du rendement de la dissolution qui est égale à : $3 \times \frac{100}{98,5} = 3,04$ N.

CONCLUSION.

Nous avons réalisé la dissolution de l'oxyde impur U_3O_8 avec un rendement de 98,5%. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue au laboratoire grâce à une meilleure maîtrise des paramètres intervenant dans l'opération de dissolution. Ce rendement est, de façon générale, assez significatif car découlant du traitement d'un concentré d'uranium, c'est à dire d'un produit relativement riche en constituant à extraire.

La colonne d'absorption nous a servi à récupérer la presque totalité des gaz dégagés par la réaction de dissolution. Ceci nous évite d'avoir recours à d'autres absorbeurs de sécurité, pour éviter le dégagement des vapeurs nitreuses toxiques, dans l'atmosphère du laboratoire.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons atteint l'objectif fixé à notre travail de fin d'études d'ingénieur : nous avons conçu et réalisé, dans le cadre des programmes de l'ex Division III du C.E.N., un dissolvant semi-pilote de concentrés uranifères, devant figurer dans une installation continue d'élaboration de UO_2 .

Ce travail nous a permis de mettre effectivement en pratique les connaissances acquises en génie chimique, et également de nous familiariser avec les techniques délicates d'analyse chimique.

Nous avons dû subir un certain nombre de contraintes dont essentiellement :

- Le temps très insuffisant imparti au travail.
- La durée de réalisation d'un certain nombre de pièces nécessaires au fonctionnement du dissolvant.
- La durée relativement longue des analyses chimiques (1 jour pour une seule détermination de rendement).
- La non disponibilité en grande quantité des produits, notamment du concentré uranifère et de l'acide nitrique.

Ces contraintes nous ont malheureusement conduits à limiter le nombre d'essais semi-pilotes à un seul.

Il aurait été souhaitable de procéder à une étude cinétique de la réaction de dissolution, et à effectuer d'autres essais, pour mieux définir les paramètres opérationnels en vue d'une plus grande réalisation.

ANNEXE.

1- Mesure de la masse volumique du solide (yellow Cake) . pour déterminer la masse.Vol du solide, nous avons opéré un broyage assez fin du yellow cake et après tamisage, nous avons recuperé les particules de diamètre inférieur à 200 μm .
Nous avons ensuite déterminé la masse volumique du solide représenté par cette poudre de la façon suivante :

- Tarer un pienomètre vide, propre et sec: $m_0 = 23,6156\text{g}$
 - Remplir le pienomètre d'eau, peser: $m_1 = 48,7866\text{ g}$
 - Vider le pienomètre, sécher puis remplir de poudre en entassant progressivement; peser le pienomètre plein :
- $m_2 = 71,194\text{ g}$.

La masse volumique calculée par cette méthode pienométrique basée sur la mesure du volume $V\text{ m}^3$ occupé par une masse de $m\text{ Kg}$ est alors:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) \rho_{\text{eau}}} = \frac{(71,194 - 23,6156) 10^3}{(48,7866 - 23,6156) 10^3}$$

Soit $\rho = 1890\text{ Kg/m}^3$

2- Etalonnage des pompes doseuses.

La méthode consiste à fixer une graduation donnée puis à mesurer le temps au bout duquel on recueille un volume de 100 cc de liquide , dans une éprouvette graduée.

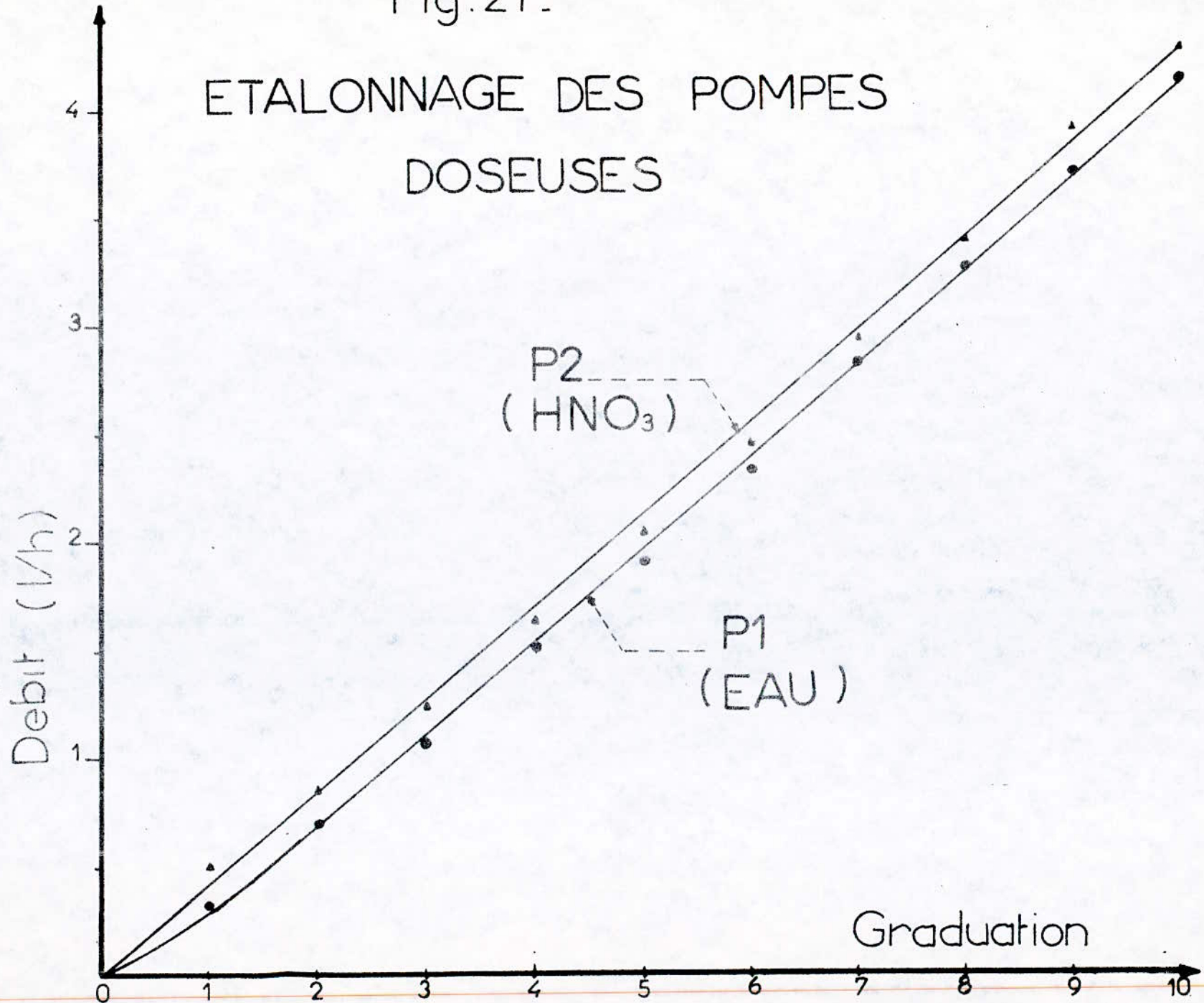
Le débit en l/h sera alors egal à :

$$D = \frac{100}{t} \times 3,6 \quad \text{avec } t \text{ en } s$$

ou obtient les résultats suivantes :

Fig. 21.

ETALONNAGE DES POMPES DOSEUSES



- Pompe n°1 (eau)

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Graduation | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Debit (l/h) | 0 | 0,32 | 0,70 | 1,07 | 1,52 | 1,92 | 2,34 | 2,83 | 3,27 | 3,71 | 4,14 |

- Pompe n°2 (Acide nitrique)

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Graduation | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Debit (l/h) | 0 | 0,50 | 0,85 | 1,24 | 1,64 | 2,04 | 2,46 | 2,75 | 3,40 | 3,91 | 4,29 |

Ces résultats sont portés sur les courbes de la fig. 21

3- Etalonnage du rotamètre.

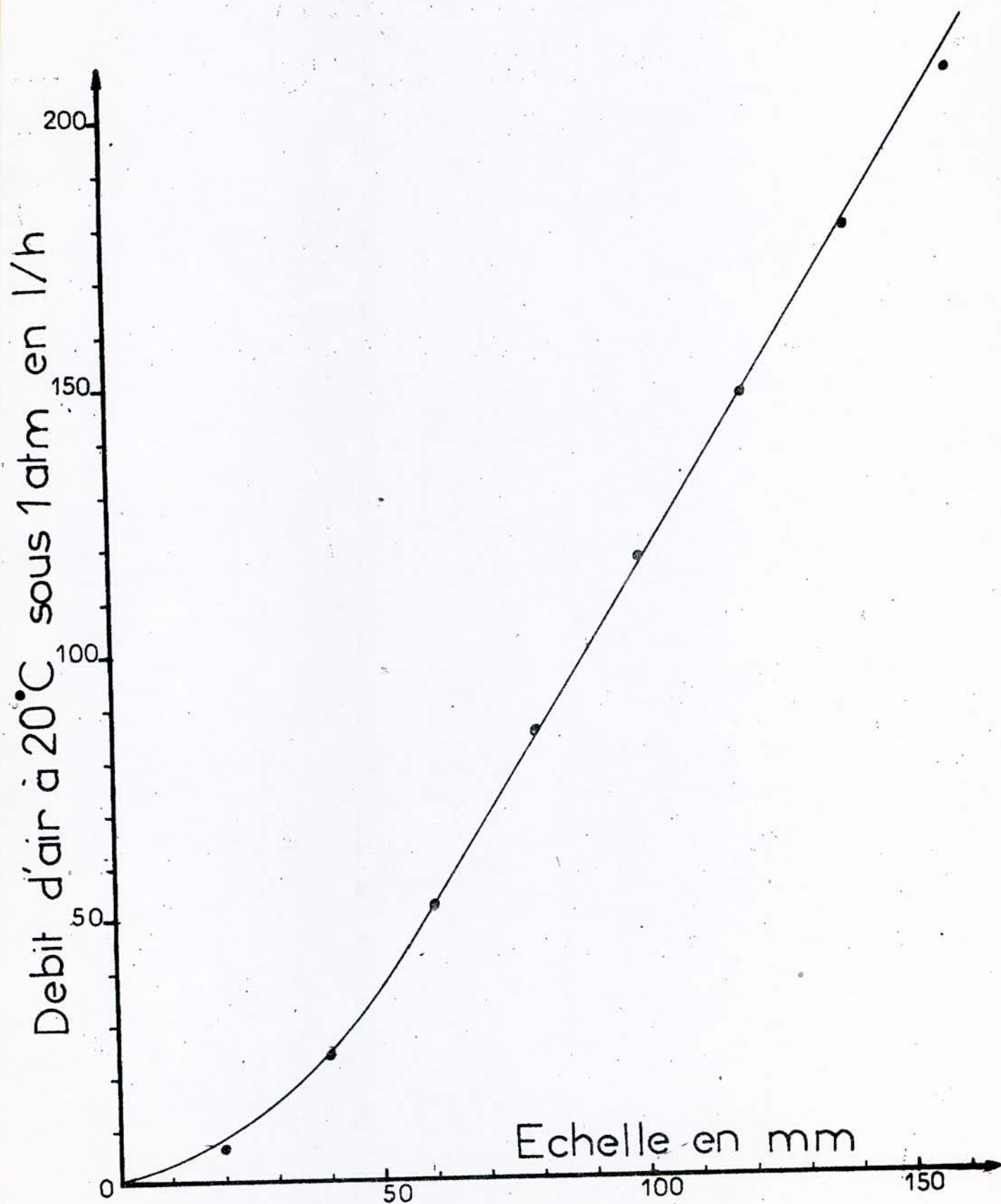
Méthode: pour un débit d'air correspondant à un niveau donné du flotteur, on mesure le temps au bout duquel l'air chasse l'eau contenue dans un récipient plein de 5l, tenu renversé, et plongé dans un bac d'eau.

Les résultats sont les suivants :

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|-----|----|----|----|-------|-----|-----|
| Echell en cm | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
| Débit d'air en l/h à 20°C et 1atm | 0 | 6,5 | 24 | 52 | 85 | 117,5 | 148 | 179 |

Et à partir de la courbe d'étalonnage (fig) qui découle de ce tableau, le débit d'air de 90,1 l/h correspond à la valeur 8,4 cm de l'échelle du rotamètre.

Fig 22. ETALONNAGE DU ROTAMETRE



4- Dosage de l'uranium par la méthode Gravimétrique.

Principes:

Extraction de l'uranium, contenu dans la solution d'attaque, par le tributyle phosphate (T.BP), puis reextraction par l'acétate d'ammonium.

Précipitation de $UO_2(NO_3)_2$ en uranaté d'ammonium par l'ammoniaque, puis calcination à 900 °C pour former U_3O_8 et pesée de ^{ce} dernier.

Réactifs:

- 1) Solution de relargage : solution à 600 g/l de NH_4NO_3 dans l'acide Nitrique 2N.
- 2) Solution aqueuse de $CH_3COO NH_4$ à 100g/l.
- 3) Solvant organique; mélange TBP 30%, Kévosène 70%.
- 4) CH_2Cl_2 , d = 0,91.

Mode opératoire :

- 1) Mettre exactement 1 ml de solution de nitrate d'uranyle dans une ampoule à décanter propre.
- 2) Ajouter 20cc de relargant (NH_4NO_3)
- 3) Faire 3 extractions successives en utilisant 30 cc de solvant chaque fois.
- 4) Recueillir les phases organiques dans une deuxième ampoule.
- 5) Six fois de suite, reextraire l'uranium contenu dans la phase organique (Solvant) en utilisant 10 cc d'acétate d'ammonium chaque fois.
- 6) Recueillir les phases aqueuses dans un becher de 250 ml.
- 7) Mettre le becher sur plaque chauffante à environ 100°C, et ajouter de l'ammoniaque en excès.

- 8) Filtrer à chaud sur filtre lent (bande bleue).
 10) Mettre dans le four, maintenu à 900 °C, pendant 1 heure au moins.
 11) Retirer le creuset et laisser refroidir dans un dessiccateur.

Peser enfin l'oxyde obtenu et déterminer sa masse $m_{U_3O_8}$

Expression des résultats :

La concentration de la solution de nitrate d'uranyle en gramme d'uranium par litre est :

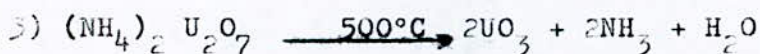
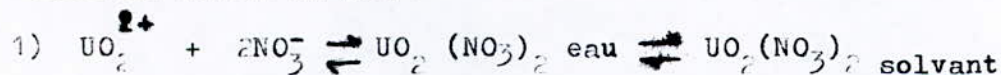
$$[U] = \frac{3U}{U_3O_8} \times m_{U_3O_8} \times 1000; \frac{3U}{U_3O_8} \text{ facteur gravimétrique} = 0,848, \text{ soit :}$$

$$[U] = 848 \cdot m_{U_3O_8} \text{ g/l avec } m_{U_3O_8} \text{ en grammes.}$$

Reproductibilité : l'écart type relatif est voisin de 0,4%.

on analyse donc simultanément 2 échantillons, et on prend la moyenne entre les 2 résultats trouvés.

Réactions mises en jeu :



5- Détermination des caractéristiques du garnissage d'anneaux Raschig.

4/ Dimensions :

On considère un échantillon de 50 particules. On mesure le diamètre extérieur D le diamètre intérieur d et la longueur l, et on prend la moyenne arithmétique de ces trois paramètres.

$$D = \frac{\sum D_i}{50} = 5,06 \text{ mm}, d = \frac{\sum d_i}{50} = 3,45 \text{ mm}, l = \frac{\sum l_i}{50} = 6,54 \text{ mm.}$$

l'épaisseur moyenne est donc : $e = \frac{D-d}{2} = 0,8 \text{ mm.}$

b/ Fraction de vide.

La porosité du garnissage est déterminée de la façon suivante :

- on remplit de garnissage une éprouvette de 100 cc jusqu'au trait indiquant ce volume, puis on pèse la masse totale (garnissage + éprouvette) soit m_1 .

- on verse dans l'éprouvette de l'eau jusqu'à immerger complètement le garnissage et on pèse la nouvelle masse, soit m_2 . La masse d'eau ajoutée est égale à $m_e = m_2 - m_1$. Connaissant la masse volumique de l'eau, on déduit le volume V du vide occupé par cette eau, soit $V = \frac{m_e}{\rho_e} (\text{cm}^3)$.

La fraction de vide ou porosité du garnissage est alors égale à : $\epsilon = \frac{V}{100} = 0,63$

c/ Surface spécifique.

On compte le nombre d'éléments de garnissage occupant un volume de 50 cc dans une éprouvette graduée ; soit N ce nombre. D'autre part,

on connaît la surface d'une particule soit : $A_p = \pi(D+d)l + \frac{\pi}{2}(D^2 - d^2) \quad (\text{m}^2)$

La surface spécifique "a" du garnissage est alors donnée par la relation :

$$a = \frac{N \cdot A_p}{50 \cdot 10^{-6}} \quad (\text{m}^2/\text{m}^3)$$

6- Dosage de l'acidité libre.

L'acidité libre est l'acidité due uniquement à l'acide nitrique existant dans la solution de nitrate d'uranyle. Le principe de la méthode consiste à ajouter à la solution à doser du sulfate d'ammonium qui est un agent complexant des ions UO_2^{2+} , selon la réaction de complexation suivante :



puis neutraliser la soude.

Mode opératoire :

- Dans un becher propre et sec, mettre 2ml de la solution à doser.
- Ajouter 5ml de $\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2$ 2N.
- Plonger l'électrode du pH mètre dans la solution.
- Ajouter progressivement des quantités finies de NaOH 0,285 N en notant le pH après chaque ajout.
- Tracer la courbe $\text{pH} = f(\text{NaOH ajouté})$ et déterminer le point d'équivalence correspondant à la neutralisation de l'acide.

L'acidité libre est alors :

$$N = \frac{N_B \cdot V_B}{V}$$

avec : V_B = volume de soude ajouté pour obtenir la neutralisation, ml.

N_B = normalité de la soude (déterminée exactement par dosage avec l'acide oxalique).

V = volume de la prise d'essai (solution).

A.N :

$$N = \frac{0,285 \cdot 21,5}{2} = 3,06 \text{ N.}$$

TABLE DES FIGURES:

- Fig 1- Schéma de traitement d'un concentré d'uranium.
- 2- Influence de la température sur le rendement de dissolution des oxydes d'uranium.
 - 3- Influence du temps sur le rendement de dissolution des oxydes d'uranium en milieu sulfurique.
 - 4- Influence de l'agitation sur le coefficient de transfert de matière solide-liquide.
 - 5- Diffusion de matière et de chaleur dans la couche entourant un grain (diffusion externe).
 - 6- Profil de concentration au voisinage de la paroi d'un grain en Régime chimique et diffusionnel (diffusion externe)
 - 7- Profil de concentration dans un grain poreux à température uniforme (diffusion interne)
 - 8- Résultats des essais de laboratoire-courbes du rendement de dissolution en fonction du temps pour 40 et 80 °C.
 - 9- Schéma général du dissolvant semi-pilote.
 - 10- Schéma et dimensions du réacteur chimique.
 - 11- Disposition de la résistance chauffante autour du réacteur.
 - 12- Schéma symbolique pour le calcul d'isolant.
 - 13- Caractéristiques dimensionnelles de l'agitation.
 - 14- Schéma de l'hélice d'agitateur à 4 pales..
 - 15- Régulation de la température : boucle de régulation et schéma électrique.
 - 16- Passage étanche "THERMOLOK".
 - 17- Schéma de la colonne d'absorption.
 - 18- Plaques de retenue et support de garnissage.

- 19- Schéma du Bulle à bulle.
- 20- Schéma de l'Absorbeur.
- 21- Courbe d'étalonnage des pompes doseuses.
- 22- Courbe d'étalonnage du rotamètre à air comprimé.

SYMBOLES.

| | |
|------------|--|
| a | surface spécifique du remplissage. |
| A | Aire de la surface d'une particule |
| b | Constante |
| c | Concentration |
| C_p | Capacité calorifique à pression constante |
| d | Diamètre de l'agitateur |
| d_p | Diamètre d'une particule |
| D | Diamètre du mélangeur, débit |
| D_A | Coefficient de diffusion du constituant A |
| e | Epaisseur de la couche limite |
| E | Energie d'activation |
| f_c | Fraction de résistance au transfert |
| G | Accélération de la pesanteur |
| G | Débit de gaz |
| h | Coefficient de transfert de chaleur, distance entre le joint du mélangeur et les pôles d'agitateur |
| H | Hauteur du mélangeur |
| ΔH | Variation d'enthalpie de la réaction |
| i | Facteur numérique |
| K | Coefficient de transfert de matière, conductances chimiques |
| l | Longueur d'un élément de garnissage |
| L | Débit de liquide, chaleur de dissolution |
| n | Vitesse d'agitation, nombre de moles |
| m | Masse |
| N | Flux de matière, normalité |
| P | Puissance de chauffe |
| Q | Quantité de chaleur |

| | |
|------------|--|
| r_A | Densité de flux de matière |
| r_{ma} | Vitesse de réaction par unité de masse du solide |
| r_v | Vitesse de réaction par unité de volume du solide |
| R | Rayon, constante de gaz, rendement |
| T | Température absolue |
| V | Volume |
| λ | Conductivité thermique |
| ρ | Masse volumique |
| η | Viscosité dynamique |
| ϕ | Flux de chaleur |
| ϵ | Fraction de vide de remplissage |
| θ | Température du milieu ambiant, échauffement réduit d'une particule |

BIBLIOGRAPHIE.

- 1- P. CARRE, "Technologie & chimie industrielle" tome I (1951), 22-23.
- 2- F. KREITH, "Transmission de chaleur, thermodynamique", ed. M & cie (1967).
- 3- G.M. NESMEYANOVA & G.M. ALKHAZASHVILLI "Uraninite dissolution in sulfuric acid in presence of an oxidizing agent" at. energy U.S.S.R. (1962), p. 54-58.
- 4- P. PASCAL, "Traité de chimie minérale", tome X et XV ed. M&Cie (1967).
- 5- PERRY & CHILTON, "chemical engineer's hand-book", ed. Mc Graw Hill (1973), chap 14.
- 6- R.E. TREYBAL, "Mass-Transfer opération", ed. Mc Graw Hill (1968).
- 7- Technique de l'ingénieur, chimie-génie chimique, tome I, première partie, p. 1210-1 à 18.
- 8- Technique de l'ingénieur, Génie chimique, tome II
- 9- Technique de l'ingénieur, génie chimique, tome IV, p. 6020
- 10- P. WUTHIER, "Raffinage et génie chimique", tome II, ed. Technip (1972).
- 11- K.F. PAVLOV- P.G. ROMANKOV - A.A. MOSKOV, "Examples and problems to the course of unit opérations of chemical engineering" ed. Mir (1979).
- 12- STEWART- BIRD-LIGHTFOOT, "Transport phenomena", Dept of chemical engineering U. of Wisconsin, ed. John Wiley & Sons(1960), chap 16.

