Classification

Physics Abstracts

07.20K — 66.90 — 86.40F

Viscosité du chlorure de sodium entre 1 100 et 1 200 K

A. M. Fournier et P. Gaune

Laboratoire de Dynamique et Thermophysique des Fluides (*),
 Université de Provence, Centre de St-Jérôme, rue Henri-Poincaré, 13397 Marseille Cedex 13, France

(Reçu le 23 juin 1981, accepté le 22 juillet 1981)

Résumé. — Un dispositif pour la détermination à haute température de la viscosité est décrit ; il possède la particularité de permettre l'étude de substances chimiquement très réactives et à fortes tensions de vapeur.

Pour contrôler cet appareillage, nous avons déterminé la viscosité de NaCl liquide entre 1 100 K et 1 200 K. Les résultats obtenus, peu différents de ceux récemment publiés, prouvent que cette méthode est adaptée à l'étude envisagée de mélanges très réactifs.

Abstract. — An apparatus for viscosity measurements at high temperature is described. It is particularly suited for investigations of substances having a great chemical reactivity and a high vapour pressure.

In order to test this instrument, we determined the viscosities of liquid NaCl between 1 100 K and 1 200 K. The results obtained, not very different from those recently published, made it clear that this viscosimeter is suitable for the investigation of reactive systems.

1. Introduction. — Pour l'étude d'un projet de stockage thermique de l'énergie en milieu diphasique⁽¹⁾, basé sur l'emploi des mélanges métaux alcalins-halogénures alcalins, de nombreuses données physico-chimiques (capacité calorifique, densité, viscosité, diagramme d'équilibre des phases...) sont indispensables. Force est de constater que dans le domaine des hautes températures, ces données sont en général quasi inexistantes ou incertaines, ceci s'expliquant par la grande réactivité chimique des mélanges et de leurs constituants.

Nous nous sommes intéressés à la variation de la viscosité entre 1 100 K et 1 200 K de NaCl et Na + NaCl. La présente publication est consacrée à la description de la technique retenue et aux résultats obtenus pour le chlorure de sodium entre 1 100 K et 1 200 K.

2. Méthode et appareillage. — 2.1 CHOIX DE LA MÉTHODE. — La nature des matériaux à étudier NaCl et Na + NaCl ainsi que l'ordre de grandeur des viscosités à mesurer ont dicté le choix de la méthode et les caractéristiques de l'appareillage.

Il est à rappeler que :

i) Le diagramme d'équilibre des phases du système Na-NaCl présente une large lacune de miscibilité à l'état liquide [1] dont la température critique est proche de 1 353 K ; le point monotectique se situe à 1 067 K. L'état monophasé liquide n'existe donc sur tout le domaine des concentrations qu'au-dessus de 1 353 K — ce qui nous conduira donc à concevoir un viscosimètre opérationnel jusqu'à 1 400 K.

ii) Les caractéristiques physico-chimiques des constituants du système doivent aussi être prises en considération. Le sodium comme tous les métaux alcalins a une tension de vapeur élevée au-dessus de son point de fusion : 0,587 atm. à 1 100 K, 1 atm. à 1 156 K, 1,478 atm. à 1 200 K [2] ; sa réactivité chimique, ainsi que celle des mélanges liquides NaCl-Na, est grande. La cellule expérimentale du viscosimètre devra donc être étanche, pour éviter les pertes de métal par évaporation et capable de résister à la corrosion à haute température.

Les principales méthodes de détermination de la viscosité à haute température sont basées :

— sur l'écoulement du fluide à travers un tube capillaire (viscosimètre capillaire) ;

— sur la mesure du couple de torsion, transmis à un solide, plongé dans le fluide, animé d'un mouvement rotatif (viscosimètre rotatif) ;

(*) Laboratoire associé au CNRS (LA 72).

(1) Les auteurs remercient Electricité de France, Direction des études et recherches (Châtou) pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de cette étude.

— sur l'étude de l'amortissement d'un pendule par le fluide (viscosimètre oscillant).

Les contraintes opératoires énoncées ci-dessus nous ont conduits à concevoir un viscosimètre oscillant, le fluide étant placé dans une cellule étanche.

2.2 PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — L'amortissement des oscillations du pendule dépend de la nature du liquide contenu dans la cellule. L'équation du mouvement de rotation du cylindre autour de son axe de symétrie est de la forme :

$$I(d^2\theta/dt^2) + G(d\theta/dt) + K\theta = 0$$

- I est le moment d'inertie du système oscillant,
- $K\theta$ le couple de rappel pour une déviation angulaire θ par rapport à la position d'équilibre,
- G une fonction complexe qui fait intervenir la viscosité η et la densité ρ du liquide, le diamètre interne R de la cellule et la hauteur h occupée par le liquide.

La viscosité ne peut être atteinte qu'à partir des deux mesures expérimentales du décrément logarithmique Δ et de la période des oscillations τ .

Plusieurs chercheurs ont proposé des méthodes de calcul de la viscosité à partir de l'équation précédente [3, 4, 5]; nous avons suivi le développement de Roscoe [6] décrit par Wittenberg [7] facilement programmable, qui conduit à l'équation :

$$I_v \Delta = R^3 h/2(\pi \eta \rho \tau)^{1/2} \times \{ (1 + R/4h) a_0 - (3/2 + 4R/\pi h) 1/\mu + (3/8 + 9R/4h) a_2/2\pi^2 - (63/128 - 45R/64h) \times a_4/4\pi^4 + \dots \}$$

dans laquelle :

- I_v est le moment d'inertie du creuset vide,
- R le rayon interne du cylindre,
- h la hauteur du liquide,
- η la viscosité,
- ρ la densité,
- τ la période des oscillations,
- $\mu = (\pi R^2/\pi \tau)^{1/2}$.

$\Delta = \delta/2\pi$ pour des oscillations successives d'amplitudes $A_0 A_1 \dots A_n$ on a :

$$\delta = \ln A_0/A_1 = \ln A_1/A_2 \dots = \ln A_0/A_n$$

avec

$$a_0 = 1 - 3/2 \Delta - 3/8 \Delta^2 - 1/16 \Delta^3 \dots$$

$$a_2 = 1 + 1/2 \Delta + 1/8 \Delta^2 - 1/16 \Delta^3 \dots$$

$$a_4 = 1 + 1/2 \Delta - 3/8 \Delta^2 - 5/16 \Delta^3 \dots$$

le calcul de η s'effectue par itération; compte tenu de l'interdépendance des paramètres de dimension de l'appareillage (couple de torsion du fil, hauteur du liquide, rayon du creuset...) et des impératifs technologiques (température expérimentale, pression interne,

réactivité...) et en considérant les remarques rappelées par Wittenberg relatives au choix des dimensions optimales de l'appareil, un nombre important d'essais ont été nécessaires.

2.3 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE. — Pour la construction de ce viscosimètre, nous avons tenu compte de l'expérience de divers auteurs et de leurs recommandations. Les parties essentielles de ce montage sont les suivantes :

C : creuset étanche contenant le fluide (Fig. 1).

F : fil de suspension sur lequel est collé le miroir concave (M). Le faisceau optique renvoyé par ce miroir permet de suivre l'amortissement du pendule en fonction du temps.

E : enceinte étanche en silice qui isole l'équipage mobile; cette enceinte possède une fenêtre optique à la hauteur du miroir M.

Q : four cylindrique vertical régulé en température. Sa partie supérieure comporte un système de refroidissement par circulation d'eau.

T : thermocouple de mesure de la température expérimentale dont la soudure est aussi proche que possible de C.

S : système mécanique simple de lancement du pendule.

Fig. 1. — Schéma de l'appareillage : A, enregistreur de la température; B, groupe de vide; D et D', source lumineuse et suiveur de spot; K, régulateur thermique; S, système de lancement; F, fil de suspension; E, enceinte étanche; M, miroir; T, thermocouple; Q, four; C, cellule étanche.

[Diagram of the apparatus : A, temperature recorder; B, vacuum group; D and D', light source and spot follower; K, thermal regulator; S, starting mechanism; F, suspension wire; E, gas-tight assembly; M, mirror; T, thermocouple; Q, furnace; C, gas-tight cell.]

Cette installation nécessite de plus les appareillages annexes suivants :

- une régulation de température,
- un groupe de pompage primaire-secondaire,
- un enregistreur de température,

— un suiveur de spot pour enregistrer le mouvement du pendule.

L'ensemble est construit sur un bâti très stable isolé mécaniquement, afin qu'aucune perturbation mécanique parasite ne puisse être transmise au pendule.

Le choix du fil de suspension et la réalisation de la cellule ont nécessité plusieurs essais.

— *Fil de suspension* : les résultats des premières mesures nous ont conduits à retenir un fil de tungstène de 0,1 mm de diamètre. La fixation par serrage dans un mandrin est alors très difficile. Nous avons préféré souder à l'extrémité du fil un disque métallique (2) qui est maintenu en place sur la partie supérieure de la cellule par un écrou (1), figure 2.

Fig. 2. — Coupe verticale de la cellule du viscosimètre : (1), écrou de serrage; (2), disque métallique fixé au fil; (3), tige verticale en acier; (4), couvercle soudé à la cellule; (5), cellule; (6), disque de surcharge.

[Vertical section of the viscosimeter cell : (1), lock-nut; (2), metallic disk welded to the wire; (3), steel vertical rod; (4), lid welded to the cell; (5), cell; (6), loading disk.]

— *Cellule de mesure* : la coupe verticale (Fig. 2) montre que la cellule, réalisée en acier inoxydable NS 30, est constituée des parties suivantes :

— une tige verticale (3) dont la partie inférieure filetée sert de bouchon à la cellule (5),

— une cellule cylindrique — ou creuset — dont le couvercle est soudé (4),

— un disque de surcharge qui permet la détermination du moment d'inertie de l'équipage mobile (6).

3. **Résultats expérimentaux.** — La cellule, soigneusement nettoyée et séchée, est remplie de chlorure de sodium. Toutes les opérations de préparation des échantillons et de remplissage sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié.

Le chlorure de sodium de haute pureté (99,998 % mol., produit Merck) a été préalablement séché à 400-500 °C sous vide.

Pour que les résultats soient reproductibles à diverses températures, il faut prendre la précaution de bien recuire le fil de suspension avant la mesure.

L'hypothèse d'un cylindre d'une longueur infinie prise pour la détermination de la viscosité implique que la surface libre du chlorure de sodium soit aussi près que possible de la partie supérieure de la cellule. La connaissance de cette hauteur détermine la masse de chlorure de sodium à introduire. L'opération de remplissage s'effectue en plusieurs temps. La cellule est d'abord emplie de NaCl en poudre. Après fusion puis solidification, une nouvelle quantité de poudre est ajoutée; cette opération est répétée jusqu'à ce que la quantité désirée soit atteinte.

Une fois pleine, la cellule est fermée à l'aide du bouchon fileté. Immédiatement après être sortie de la boîte à gants, une soudure entre le bouchon et la cellule rend l'ensemble parfaitement étanche.

Pour les expériences réalisées, les masses de sel sont respectivement égales à 60,8 g, 67,1 g et 67,7 g pour un rayon de cellule de 1,599 cm.

Le tableau I indique les valeurs de la viscosité obtenues à diverses températures expérimentales. Pour chaque série, les mesures ont été réalisées dans des conditions différentes (la masse de sel, le couple de torsion, la dimension de la cellule... ne sont pas les mêmes). La densité du NaCl utilisée est celle donnée par [8].

L'ensemble de ces résultats reportés sur la figure 3 conduit à l'expression

$$\eta = 0,1590 \exp(3668/RT) \quad (\text{en mPa.s})$$

(R constante des gaz parfaits, T température en Kelvin).

Fig. 3. — Viscosité du chlorure de sodium ($\eta/\text{mPa.s}$) en fonction de la température (T/K) : a) résultats référence [9]; b) nos résultats expérimentaux.

[Viscosity of sodium chloride ($\eta/\text{mPa.s}$) against temperature (T/K) : a) results reference [9]; b) our experimental results.]

Tableau I. — Résultats expérimentaux.

T °C	mPa s
—	—
917	0,73
901	0,74
886	0,82
868	0,80
840	0,83
829	0,85
816	0,90
.....	
918	0,79
901	0,77
878	0,77
857	0,79
934	0,76
919	0,76
900	0,77
886	0,79
874	0,81
858	0,81
840	0,84
.....	
916	0,75
882	0,80
858	0,79
837	0,82
824	0,85
809	0,88
.....	
916	0,72
896	0,76
870	0,79
848	0,82
828	0,88

L'incertitude sur les valeurs de la viscosité est estimée à environ 4 %, celle sur les températures à ± 1 K.

En 1979 Oye *et al.* [9] ont publié des résultats pour la viscosité du chlorure de sodium liquide obtenus à partir de 78 mesures effectuées entre 1 090 K et 1 240 K, légèrement inférieurs à ceux qu'ils avaient proposés antérieurement [10, 11]. Les derniers résultats de Øye, confirmés par Zuca [13], et retenus par Janz [12] sont correctement représentés par l'équation :

$$\eta = 0,089\,31 \exp(5\,248,1/RT) \quad (\text{en mPa.s}).$$

4. **Conclusion.** — La détermination de la viscosité dans des conditions expérimentales particulièrement sévères (haute température, grande réactivité chimique) est une opération difficile.

Les valeurs de la viscosité du chlorure de sodium mesurées entre 1 100 K et 1 200 K sont légèrement inférieures à celles proposées par Øye sans que nous puissions proposer une explication. Il faut toutefois remarquer que les lois de variation de la viscosité en fonction de la température sont identiques pour ces deux séries de résultats. De l'observation de l'ensemble des valeurs connues de la viscosité de NaCl sur ce domaine de température, il apparaît que nos valeurs et celles de Øye forment un groupe homogène, aussi les valeurs antérieures à celles de Øye ne nous semblent-elles plus acceptables.

En trouvant pour le chlorure de sodium liquide, à l'aide du viscosimètre à cellule étanche que nous avons construit et mis au point, des valeurs reproductibles et proches de celles généralement admises, nous avons fait la preuve que cette technique est applicable aux systèmes réactifs, donc aux mélanges Na + NaCl dont nous envisageons l'étude.

Bibliographie

- [1] BREDIG, N. A., JOHNSON, J. W., SMITH, W. T., *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 307 ; *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 64-67.
- [2] HULTGREN, R., DESAI, P. D., HAWKINS, D. T., GLEISER, M., KELLEY, K. K., WAGMAN, D. D., *Selected values of thermodynamic properties of elements*, American Society for Metals (1973) Metal. Park Ohio 44073.
- [3] SHIVIDKOVSKII, E. G., *Uch. Zap. Mosk. Gos Univ. Fiz.* **74** (1944) 135.
- [4] HOPKINS, M. R., TOYE, T. C., *Proc. Phys. Soc. (London)* **63B** (1950) 773.
- [5] TOYE, T. C., JONES, E. R., *Proc. Phys. Soc. (London)* **71** (1958) 88.
- [6] ROSCOE, R., *Proc. Phys. Soc. (London)* **72** (1958) 576.
- [7] WITTENBERG, L. J., *Physico chemical measurements in metal research*, vol. IV, part 2, Rapp, R.A., Ed. (Interscience publishers New York, London) 1970.
- [8] JANZ, G. J., DAMPIER, F. W., LAKSHMINARAYANAN, G. R., LORENZ, P. K., TOMKINS, R. P. T., *Molten Salts*, Volume 1, NSRDS-NBS 15-1968 (US Government Printing Office, Washington D.C. 20402).
- [9] TORKLEP, K., OYE, H. A., *J. Phys. E Sci. Instrum.* **12** (1979) 875, 885.
- [10] DUMAS, D., GRJOTHEIM, K., HOGDAHL, B., OYE, H. A., *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 510-30.
- [11] BROCKNER, W., GRJOTHEIM, K., OHTA, T., OYE, H. A., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79** (1975) 344-7.
- [12] JANZ, G. J., ALLEN, C. B., BANSAL, N. P., MURPHY, R. M., TOMKINS, R. P. T., *Physical properties data compilations relevant to energy storage II Molten salts*, NSRDS-NBS 61 Part II, US Department of Commerce 1979, Washington DC 20402.
- [13] Cité par Janz, référence [12].