



(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
24.07.1996 Bulletin 1996/30

(51) Int Cl. 6: C23G 1/36

(21) Numéro de dépôt: 96400097.0

(22) Date de dépôt: 15.01.1996

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB LI SE

(72) Inventeur: Furic, Bernard
F-44400 Reze (FR)

(30) Priorité: 24.01.1995 FR 9500783

(74) Mandataire: Bouget, Lucien et al
Cabinet Lavoix
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cédex 09 (FR)

(71) Demandeur: ZIRCOTUBE
F-92400 Courbevoie (FR)

(54) Procédé et dispositif de régénération d'une solution usagée de décapage d'éléments en alliage de zirconium

(57) On évapore sous vide dans un évaporateur (7) puis on condense une partie substantielle de l'eau contenue dans la solution usagée, de manière à obtenir de l'eau légèrement acide et une solution acide concentrée polluée par du fluorure de zirconium ZrF_4 . On traite par évaporation sous vide dans un cristalliseur (8) la solu-

tion acide concentrée polluée, de manière à obtenir des cristaux de fluorure de zirconium ZrF_4 et une solution acide concentrée épurée. On mélange l'eau légèrement acide et la solution acide concentrée épurée en proportions voulues pour obtenir une solution de décapage régénérée.

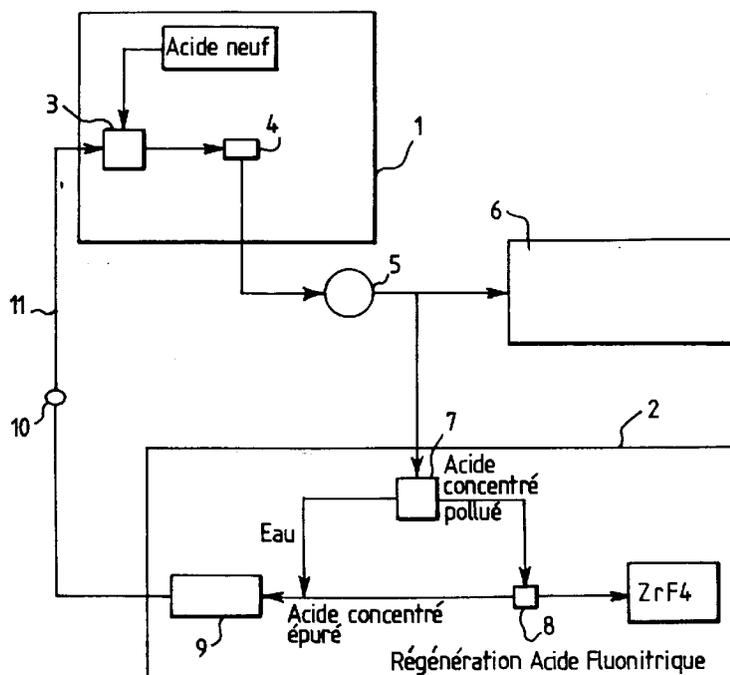


FIG. 1

Description

L'invention concerne un procédé de régénération d'une solution de décapage acide usagée utilisée pour le décapage d'éléments en alliage de zirconium.

Les assemblages combustibles pour réacteur nucléaire et en particulier les assemblages de combustible pour réacteur nucléaire à eau sous pression sont généralement constitués par un faisceau de crayons combustibles parallèles entre eux et maintenus par une ossature comportant en particulier des tubes-guides longitudinaux et des grilles-entretoises transversales.

Les crayons de combustible peuvent être constitués par une gaine en alliage de zirconium dans laquelle sont introduites des pastilles de matériau combustible.

Les tubes-guides de l'ossature peuvent être également constitués par des tubes de zirconium.

La fabrication des tubes en zirconium à partir d'ébauches nécessite plusieurs passes successives de laminage à froid qui sont suivies chacune d'un traitement thermique de recuit.

Entre chacune des passes de laminage à froid et le traitement thermique consécutif, on effectue un dégraisage et un décapage chimique du tube laminé.

Le décapage chimique des tubes en alliage de zirconium tel que le Zircaloy 4 est réalisé en utilisant une solution d'acide fluorhydrique HF contenant une certaine proportion d'acide nitrique HNO_3 servant de catalyseur de l'attaque du zirconium par l'acide fluorhydrique, selon la réaction chimique $\text{Zr} + 4\text{HF} \rightarrow \text{ZrF}_4 + 2\text{H}_2$.

La solution de décapage usagée qui est récupérée dans un réservoir de stockage après le décapage renferme principalement de l'acide fluorhydrique, de l'eau et de l'acide nitrique ainsi que du fluorure de zirconium ZrF_4 formé lors du décapage.

Les bains de décapage d'alliage de zirconium contenant des produits polluants peuvent être traités pour séparer la plus grande partie de l'eau de la solution des produits polluants qui doivent être détruits, dans des centres de traitement agréés.

Les unités de production de tubes en alliage de zirconium doivent donc supporter des frais importants relatifs à la séparation et à la destruction des produits polluants dans les centres agréés ainsi qu'à l'achat d'acide neuf pour reconstituer la solution de décapage.

En outre, la destruction des solutions acides usagées produit des nitrates qui sont rejetés dans le milieu naturel.

Le transport de la solution usagée vers le centre de traitement s'accompagne également de risques qui sont ceux d'un transport routier de matières dangereuses.

Un procédé de régénération des solutions de décapage d'alliage de zirconium peut donc présenter des avantages à la fois sur le plan économique et sur le plan écologique.

On connaît par le US-A-5.076.884 et le EP-A-0331.231 des procédés de régénération de solutions de décapage de métaux tels que le zirconium et le hafnium.

Ces procédés utilisent un réactif de précipitation qui est un composé de sodium.

Cependant, on ne connaissait pas jusqu'ici de procédé de régénération sans apport de réactif d'une solution de décapage fluorhydrique utilisée pour le décapage d'éléments en alliage de zirconium tels que des tubes de gainage ou des tubes-guides d'assemblages de combustible pour réacteur nucléaire.

Le but de l'invention est donc de proposer un procédé de régénération d'une solution de décapage usagée constituée principalement par de l'acide fluorhydrique, de l'acide nitrique et de l'eau, après une utilisation pour le décapage d'éléments en alliage de zirconium, ce procédé permettant de limiter les coûts d'exploitation des lignes de production d'éléments en alliage de zirconium, le rejet de matières polluantes dans l'environnement et les risques liés au transport de matières dangereuses.

Dans ce but, selon le procédé de l'invention :

- on évapore sous vide puis on condense une partie substantielle de l'eau contenue dans la solution usagée de manière à obtenir de l'eau légèrement acide et une solution acide concentrée polluée par du fluorure de zirconium ZrF_4 ,
- on traite par évaporation sous vide dans un cristalliseur, la solution acide concentrée polluée, de manière à obtenir des cristaux de fluorure de zirconium ZrF_4 et une solution acide concentrée épurée, et
- on mélange l'eau légèrement acide et la solution acide concentrée en proportions voulues pour obtenir une solution de décapage régénérée.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire, en se référant à la figure jointe en annexe, un mode de réalisation du procédé de régénération suivant l'invention.

La figure unique est un schéma fonctionnel montrant les différentes opérations successives mises en oeuvre pour effectuer la régénération d'une solution acide fluorhydrique usagée, utilisée pour le décapage de tubes en alliage de zirconium.

Sur la figure, on a représenté, à l'intérieur du cadre 1, les opérations mises en oeuvre de manière usuelle dans le cadre d'un procédé de décapage au moyen d'une solution d'acide et, à l'intérieur du cadre 2, les opérations de régénération d'une solution de décapage usagée après son utilisation dans le cadre du procédé habituel de décapage de tubes en alliage de zirconium.

Le procédé usuel de décapage consiste à préparer une solution de décapage neuve, en mélangeant dans un récipient 3, de l'acide fluorhydrique, de l'acide nitrique et de l'eau en quantité voulue pour obtenir une bonne efficacité du décapage. La solution de décapage est utilisée dans une unité de décapage 4 dans laquelle les tubes en alliage de zirconium sont mis en contact avec la solution de décapage.

Dans le cadre d'un procédé de fabrication de tubes

de gainage ou de tubes-guides pour assemblages de combustible pour réacteur nucléaire, on effectue successivement, sur les ébauches tubulaires, trois opérations de laminage suivies chacune d'un traitement thermique de recuit. Entre chacune des opérations de laminage et le recuit consécutif, on réalise un dégraissage et un décapage des ébauches tubulaires ou des tubes par le mélange fluonitrique.

On effectue un contrôle des caractéristiques chimiques de la solution de décapage et, lorsque la solution ne présente plus les caractéristiques voulues pour une mise en oeuvre efficace du procédé de décapage, on évacue la solution de décapage usagée dans un réservoir de stockage 5.

Dans le cadre de la mise en oeuvre industrielle du procédé de décapage selon l'art antérieur, les solutions de décapage usagées stockées dans un réservoir faisaient l'objet d'une destruction dans un centre agréé comme représenté par l'étape 6 qui n'est pas mise en oeuvre dans le cadre du procédé de régénération suivant l'invention.

La destruction des solutions d'acide fluonitrique usagées en centre agréé présente l'inconvénient d'augmenter les coûts d'exploitation de la ligne de fabrication de tubes en alliage de zirconium, du fait des frais de transport et de traitement pour la destruction de la solution usagée et de l'obligation de préparer dans le réservoir de stockage 3 une solution d'acide neuf à partir de produits du commerce.

En outre, le procédé de destruction en centre agréé s'accompagne d'une production de nitrates qui doivent être rejetés dans l'environnement.

Le procédé de régénération suivant l'invention tel que figuré à l'intérieur du cadre 2 est mis en oeuvre en effectuant un traitement de séparation sur la solution de décapage usagée stockée dans le réservoir 5.

La solution stockée dans le réservoir 5 renferme principalement de l'eau, de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique ainsi que du fluorure de zirconium ZrF_4 provenant de l'attaque des tubes en alliage de zirconium par l'acide fluorhydrique, catalysée par l'acide nitrique HNO_3 .

Les opérations de séparation nécessaires pour la régénération de la solution de décapage par le procédé suivant l'invention sont réalisées successivement dans un évaporateur sous vide 7 et dans un évaporateur sous vide-cristalliseur 8.

Pour réaliser la mise en oeuvre industrielle du procédé de régénération, la société ZIRCOTUBE a utilisé un évaporateur sous vide commercialisé sous la dénomination WTSE 1000 par la société LED ITALIA et un évaporateur WTSE 150 de la même société modifié pour résister à l'agression par des acides concentrés et pour constituer un cristalliseur.

Les évaporateurs sous vide utilisés comportent une chambre d'évaporation dans laquelle on maintient une pression faible, par exemple de l'ordre de 40 mm de mercure.

La solution à traiter dans la chambre d'évaporation est introduite et maintenue à une température modérée, par exemple de l'ordre de 35°C.

L'échauffement de la solution à traiter est obtenu par l'intermédiaire d'une pompe à chaleur.

La mise sous pression réduite de la chambre d'évaporation permet de séparer au moins l'un des constituants de la solution dont on effectue le traitement, sous forme d'une vapeur, à une température modérée.

L'évaporateur sous vide comporte un étage de condensation dans lequel on réalise la condensation de la vapeur séparée de la solution à traiter.

L'évaporateur sous vide 7 et l'évaporateur cristalliseur 8 permettent d'obtenir un distillat qui est condensé dans un étage de condensation et un concentrat restant dans la chambre d'évaporation.

L'évaporateur sous vide 7 qui peut être constitué par un évaporateur WTSE 1000 de la société LED ITALIA permet de réaliser l'évaporation et la condensation d'une grande partie de l'eau contenue dans la solution de décapage usagée qui est introduite dans la chambre d'évaporation de l'évaporateur 7, à partir du réservoir de stockage 5.

On obtient en sortie de l'étage de condensation de l'évaporateur sous vide, de l'eau très légèrement acide et très légèrement polluée qui représente 70 % en volume de la solution initiale traitée. A l'intérieur de la chambre d'évaporation, il reste, après évaporation de l'eau, une solution d'acide concentrée représentant à peu près 30 % en volume de la solution de décapage initiale introduite dans la chambre d'évaporation.

La solution acide concentrée renferme de l'acide fluorhydrique HF, de l'acide nitrique HNO_3 , une faible quantité d'eau et un polluant constitué par du fluorure de zirconium ZrF_4 provenant de l'attaque acide des tubes en alliage de zirconium, au cours du décapage.

La solution d'acide concentrée pourrait être envoyée partiellement ou totalement à la destruction mais, selon le procédé de l'invention, on préfère effectuer un second traitement de cette solution concentrée dans le cristalliseur 8.

Le cristalliseur 8 qui peut être un évaporateur sous vide fonctionnant suivant le même principe que l'évaporateur sous vide 7 comporte, à l'intérieur de sa chambre de condensation, un récipient revêtu d'un matériau résistant aux acides concentrés et permettant de recueillir le polluant ZrF_4 sous la forme de cristaux solides.

Le cristalliseur 8 comporte de préférence un revêtement en matière plastique pour lui permettre de résister à l'action des acides sous forme concentrée.

On effectue à l'intérieur de l'évaporateur cristalliseur, de la même manière que dans l'évaporateur 7, une évaporation et une séparation d'une solution concentrée d'acide renfermant en substance, de l'acide fluorhydrique, de l'acide nitrique et une très faible quantité d'eau. L'acide concentré épuré par évaporation puis condensé représente à peu près 80 % en volume de l'acide concentré pollué introduit dans le cristalliseur 8.

La solution acide concentrée épurée récupérée dans l'étage de condensation du cristalliseur 8 renferme sensiblement l'intégralité de l'acide nitrique de la solution de décapage initiale, du fait que l'acide nitrique ne joue qu'un rôle de catalyseur lors du décapage de l'alliage de zirconium.

A l'issue de l'évaporation de la solution acide concentrée épurée, il reste dans le fond du cristalliseur, des cristaux de ZrF_4 constituant un extrait sec représentant approximativement 20 % en volume de la solution d'acide concentrée polluée de départ.

L'acide concentré épuré obtenu à la sortie de l'étage de condensation du cristalliseur 8 est mélangé avec l'eau légèrement acide obtenue à la sortie de l'étage de condensation de l'évaporateur sous vide 7, pour obtenir une solution de décapage régénérée qui peut être renvoyée au réservoir de stockage 3 de la solution de décapage.

Le titre de la solution de décapage est réglé au niveau d'une unité de traitement 9 dans laquelle on fait pénétrer le mélange d'acide concentré et d'eau fournis en sortie du cristalliseur 8 et de l'évaporateur 7.

La remise au titre de la solution peut être réalisée par exemple en réintroduisant de l'eau pure ou de l'acide neuf dans le mélange, au niveau de l'unité de traitement 9.

Le titre de la solution de décapage est vérifié par une unité de mesure 10 disposée sur la ligne de recyclage 11 de la solution de décapage régénérée à l'intérieur du réservoir de stockage 3.

L'acide régénéré parvenant au réservoir de stockage 3 est débarrassé des produits polluants formés lors du décapage des tubes d'alliage de zirconium. De plus, le traitement de régénération suivant l'invention permet de récupérer de l'acide fluorhydrique de la solution de décapage usagée et la quasi totalité de l'acide nitrique du mélange fluonitrique. On évite ainsi l'utilisation de grandes quantités de matières neuves coûteuses.

Cependant, il reste nécessaire, pour éviter des phénomènes de concentration dans la solution régénérée et recyclée, d'effectuer des purges de la solution régénérée, de manière régulière, et de compenser ces purges par des appoints d'une solution acide fluonitrique neuve.

Les cristaux de ZrF_4 constituant un extrait sec dans le cristalliseur peuvent être extraits facilement, du fait qu'ils sont solubles à l'eau.

On introduit donc de l'eau pure dans le cristalliseur, ce qui permet de dissoudre les cristaux de ZrF_4 . Le liquide obtenu est prélevé, de manière à vider le cristalliseur. On obtient une solution acide de ZrF_4 dans laquelle le ZrF_4 peut précipiter dès que le pH de la solution atteint une valeur de 5 environ. On peut donc récupérer le ZrF_4 de la solution aqueuse, en neutralisant cette solution.

Le fluorure de zirconium ZrF_4 obtenu comme sous-produit dans le procédé de régénération peut être utilisé comme produit de base dans certaines fabrication.

Dans le cas où il n'est pas possible d'utiliser le ZrF_4 produit par le procédé de régénération suivant l'invention, on peut le séparer de la solution aqueuse sur un filtre tel qu'un filtre-presse et le conditionner, par exemple, pour son évacuation dans un centre de stockage souterrain.

Le procédé suivant l'invention permet de limiter les coûts d'exploitation des unités de production d'éléments en alliage de zirconium tels que des tubes de gainage et d'éviter le transport de solutions de décapage usagées renfermant des produits polluants et le traitement coûteux de ces solutions usagées dans des centres de traitement spécialisés.

L'invention ne se limite pas au mode de réalisation qui a été décrit.

C'est ainsi qu'on peut utiliser, pour effectuer la séparation des produits de la solution usagée, des évaporateurs sous vide d'un type différent de ceux qui ont été décrits plus haut.

On peut effectuer un recyclage total ou seulement partiel de la solution de traitement usagée et on peut prévoir tout type d'installation pour ajuster la composition de la solution régénérée et pour réintroduire la solution régénérée sur la ligne de décapage des éléments en alliage de zirconium.

L'invention s'applique à la régénération de toute solution d'acide fluonitrique utilisée pour le décapage d'éléments en alliage de zirconium.

Revendications

1. Procédé de régénération d'une solution de décapage usagée constituée principalement par de l'acide fluorhydrique, de l'acide nitrique et de l'eau, après une utilisation pour le décapage d'éléments en alliage de zirconium, caractérisé par le fait :
 - qu'on évapore sous vide puis qu'on condense une partie substantielle de l'eau contenue dans la solution usagée de manière à obtenir de l'eau légèrement acide et une solution acide concentrée polluée par du fluorure de zirconium ZrF_4 ,
 - qu'on traite par évaporation sous vide dans un cristalliseur (8), la solution acide concentrée polluée, de manière à obtenir des cristaux de zirconium ZrF_4 et une solution acide concentrée épurée, et
 - qu'on mélange l'eau légèrement acide et la solution acide concentrée en proportion voulue pour obtenir une solution de décapage régénérée.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on réalise une remise au titre de la solution régénérée obtenue par mélange de l'eau et de la solution acide concentrée épurée, avant sa réutilisation pour le décapage.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on effectue la dissolution par de l'eau des cristaux de fluorure de zirconium ZrF_4 obtenus dans le cristalliseur (8) pour les évacuer du cristalliseur (8). 5
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'évaporation sous vide de l'eau contenue dans la solution usagée et de la solution acide concentrée polluée dans le cristalliseur (8) est réalisée sous une pression résiduelle de l'ordre de 40 mm de mercure. 10
5. Dispositif de régénération d'une solution de décapage usagée constituée principalement par de l'acide fluorhydrique, de l'acide nitrique et de l'eau, après une utilisation pour le décapage d'éléments en alliage de zirconium, caractérisé par le fait qu'il comporte un évaporateur sous vide (7) et un évaporateur sous vide cristalliseur (8) disposés en série, de manière que l'évaporateur sous vide cristalliseur (8) recueille le concentrat de l'évaporateur sous vide (7). 15
20
6. Dispositif suivant la revendication 5, caractérisé par le fait que l'évaporateur sous vide (7) et l'évaporateur cristalliseur (8) comportent un étage de condensation de distillat, le dispositif comportant de plus des moyens de réalisation d'un mélange dosé des distillats produits dans l'évaporateur sous vide (7) et dans l'évaporateur cristalliseur (8). 25
30
7. Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'il comporte de plus une unité de mélange et de remise au titre (9) de la solution de décapage régénérée. 35
8. Dispositif suivant la revendication 7, caractérisé par le fait qu'il comporte de plus une ligne (11) de recyclage de la solution de décapage régénérée dans un réservoir de stockage de solution de décapage (3). 40
9. Dispositif suivant la revendication 8, caractérisé par le fait qu'il comporte de plus sur la ligne de recyclage (11) de la solution de décapage régénérée, un dispositif de mesure (10) du titre de la solution régénérée. 45

50

55

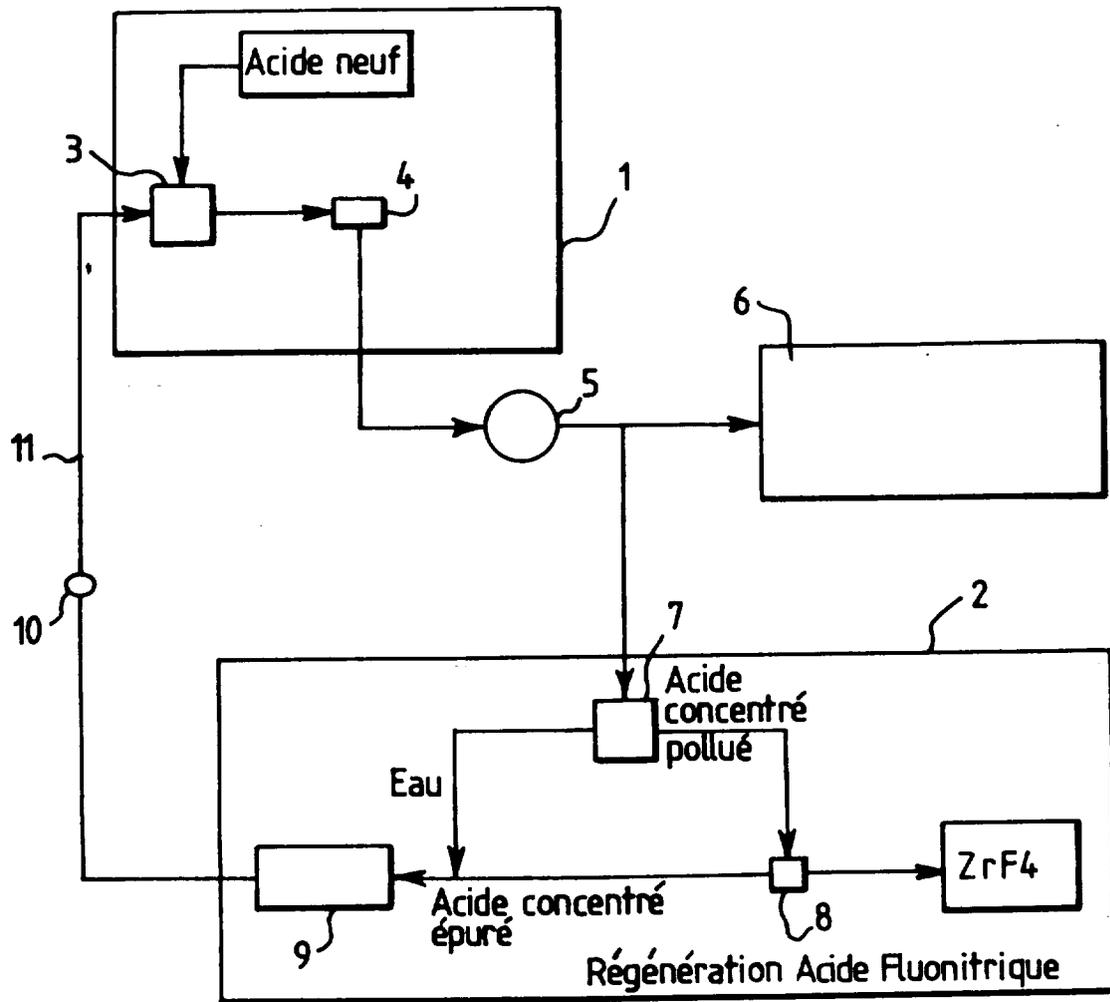


FIG. 1

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 0097

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	AT-A-374 508 (RUTHNER INDUSTRIEANLAGEN AG) 10 Mai 1984 * revendication 1 *	1	C23G1/36
X	US-A-3 540 513 (SUMIYA SHINZO ET AL) 17 Novembre 1970 * figure 1 *	5-8	
X	US-A-2 993 757 (DASHER J. O.) 25 Juillet 1961 * figure 1 *	5	
X	WO-A-91 14655 (COGEMA COMPANIE GENERALE DES M) 3 Octobre 1991 * revendications 1,4,5 *	5	
A	US-A-4 572 824 (KIM BANG M) 25 Février 1986		
D,A	US-A-5 076 884 (AGUILAR CARLOS L ET AL) 31 Décembre 1991		
D,A	EP-A-0 331 231 (METALLGESELLSCHAFT AG) 6 Septembre 1989	6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			C23G
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		15 Avril 1996	Torfs, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)