



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 22 B 34/14
C 22 B 7/00
B 01 D 15/04
C 23 G 1/36

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein



⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

634 600

⑳① Numéro de la demande: 12010/78

⑳③ Titulaire(s):
Ugine Aciers, Paris (FR)

⑳② Date de dépôt: 23.11.1978

⑳③ Priorité(s): 29.11.1977 FR 77 36627

⑳② Inventeur(s):
Airy Pierre Lamaze, Ugine (FR)

⑳④ Brevet délivré le: 15.02.1983

⑳⑤ Fascicule du brevet
publié le: 15.02.1983

⑳④ Mandataire:
William Blanc & Cie conseils en propriété
industrielle S.A., Genève

⑳⑤ Procédé de récupération des acides et du zirconium contenus dans les solutions de décapage.

⑳⑦ Pour extraire le zirconium d'une solution aqueuse consistant, par exemple, en une solution de décapage contenant 1 à 50 g/l de zirconium et 2 à 5 N HNO₃ et 0,5 à 2 N HF, on fait passer cette solution à travers une colonne contenant une résine échangeuse d'ions anionique, de manière à séparer les ions fluor des ions contenant le zirconium.

Ce procédé permet de récupérer le zirconium sous forme d'oxyde de pureté nucléaire, tant en réduisant le risque de pollution par rejet de solution acide usée dans les installations de décapage d'articles en zirconium ou en alliages de ce métal.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'extraction du zirconium contenu à l'état dissous dans une solution aqueuse de décapage contenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique, caractérisé en ce que l'on fait passer la solution à travers une colonne contenant une résine échangeuse d'ions anionique au moyen de laquelle on réalise une séparation des ions fluor d'avec les ions contenant le zirconium.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la colonne contient essentiellement des anions sulfate avant l'introduction de la solution de décapage.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la séparation est réalisée par introduction d'une solution d'acide chlorhydrique dans la colonne, derrière la solution de décapage.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1, 2 ou 3, pour l'extraction du zirconium à partir d'une solution aqueuse de décapage contenant:

HNO₃: 2 à 5N

HF: 0,5 à 2N

Zr: 1 à 50 g/l.

La présente invention a pour objet un procédé d'extraction du zirconium contenu à l'état dissous dans une solution aqueuse de décapage contenant de l'acide fluorhydrique et de l'acide nitrique.

Ce procédé permet le traitement des effluents provenant du décapage acide des demi-produits et produits finis en zirconium ou alliages à base de zirconium, afin de récupérer le zirconium contenu et de recycler les acides.

De façon plus précise, le procédé qui fait l'objet de l'invention permet l'extraction sélective du zirconium des solutions de décapage et le recyclage de la majeure partie des ions fluor et nitrique qu'elles contiennent, ce qui constitue une économie et réduit considérablement les risques de pollution par les rejets de solutions acides usées.

Le procédé s'applique en particulier au traitement des solutions de décapage du zirconium et des alliages de zirconium utilisés comme matériaux de structure ou de gainage des réacteurs nucléaires. Il permet alors de récupérer le zirconium, en général sous forme d'oxyde de pureté nucléaire, qui peut être directement réutilisé dans le cycle d'élaboration du métal.

Il est connu que la transformation des lingots de zirconium et d'alliages de zirconium en produits finis nécessite de très grands soins, pour éviter que les défauts de surface, éventuellement formés au cours de chacune des étapes de transformation, ne risquent de compromettre les étapes suivantes et d'entraîner le rebut des produits finis. Ces soins sont justifiés, d'une part, par le coût élevé des matières premières qui subissent de coûteux traitements de purification et de réduction et, d'autre part, par l'extrême rigueur des spécifications imposées par l'industrie nucléaire au niveau des matériaux, pièces de structure et éléments combustibles.

Pour toutes ces raisons, des traitements de décapage des produits en zirconium ou alliages de zirconium sont effectués à divers stades de fabrication. De la façon la plus générale, ces décapages sont effectués dans des solutions aqueuses contenant simultanément de l'acide nitrique et de l'acide fluorhydrique.

La concentration variable de ces acides est généralement de l'ordre de 2 à 5N pour l'acide nitrique et 0,5 à 2N pour l'acide fluorhydrique.

Au contact du zirconium et de ses alliages, ces solutions de décapage se chargent peu à peu en zirconium et en métaux divers, principalement métaux d'addition, tandis que leur pH diminue.

L'expérience a montré que, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en zirconium dissous, la vitesse de décapage diminue et que, au-delà d'un certain seuil, on constate l'apparition de particules de phases solides qui tendent à précipiter.

L'introduction de nouvelles quantités de HF et NO₃H ne permet que de retarder un peu ce phénomène de précipitation, mais ne le supprime pas.

Dans la pratique, on doit éliminer les solutions de décapage dès que leur teneur en zirconium dissous dépasse sensiblement 25 g/l. Cette sujétion entraîne le rejet de gros volumes de solutions riches en ions fluor et nitrique, et contenant des quantités relativement importantes de zirconium. Ces rejets représentent des pertes notables de zirconium et d'acides et sont une cause de pollution. Les pertes en zirconium, ou alliages à base de zirconium, sont d'autant plus importantes que les traitements de décapage sont effectués à un stade plus proche de l'état final, dans lequel le produit est le plus souvent sous forme de tubes ou de tôles de faible épaisseur, ayant un rapport élevé surface/volume. La perte de poids au cours d'une seule opération de décapage peut alors atteindre 5% ou davantage.

Le procédé qui fait l'objet de l'invention permet, simultanément, de réduire de l'ordre de 80% ou davantage la consommation d'ions fluor et nitrique dans le processus de décapage, et de récupérer la plus grande partie des ions zirconium qui ont été mis en solution. Il permet de remplacer la consommation d'acides fluorhydrique et nitrique, pour une large part, par celle d'acides chlorhydrique et sulfurique beaucoup moins coûteux. Il permet enfin de résoudre de façon élégante un délicat problème de traitement des effluents pour éviter la pollution.

Ce procédé est caractérisé en ce que l'on fait passer la solution à travers une colonne contenant une résine échangeuse d'ions anionique, au moyen de laquelle on réalise une séparation des ions fluor d'avec les ions contenant le zirconium.

Pour réaliser le procédé qui fait l'objet de l'invention, on fait passer la solution de décapage nitrofluorhydrique contenant du zirconium, et éventuellement d'autres métaux, à l'état dissous à travers une colonne contenant une résine anionique échangeuse d'ions convenablement choisie et ayant subi un traitement préalable. On constate alors qu'il est possible, dans des conditions opératoires déterminées, d'obtenir à la sortie de cette colonne une séparation du zirconium d'avec les acides fluorhydrique et nitrique contenus dans la solution. L'acide fluorhydrique est régénéré à partir des ions fluor qui étaient combinés au zirconium, tandis que ce dernier est récupéré sous la forme d'une solution de sulfate.

On va maintenant décrire de façon plus détaillée un mode de mise en œuvre non limitatif du procédé qui fait l'objet de l'invention.

La composition de la solution aqueuse de décapage qui est traitée par le procédé est généralement comprise dans les limites suivantes:

concentration en NO₃H: 2 à 5N

concentration en HF: 0,5 à 2N

concentration en Zr: 1 à 50 g/l.

Dans la pratique, il est préférable d'éviter la présence d'une suspension colloïdale de composés de zirconium dans la solution. De telles suspensions tendent à se former pour des teneurs supérieures à environ 25 ou 30 g/l de zirconium. Par ailleurs, il y a intérêt à traiter des solutions contenant déjà des quantités relativement importantes de zirconium en solution, de l'ordre de 10 à 25 g/l.

Dans le cas de solutions dans lesquelles on n'a pas pu éviter la formation de composés de zirconium à l'état colloïdal, le traitement demeure possible à condition d'effectuer une séparation préalable des colloïdes par un moyen convenable tel que, par exemple, la centrifugation.

D'assez nombreuses résines anioniques peuvent être utilisées. De bons résultats sont obtenus avec des résines du type ammonium quaternaire moyennement pontées, telles que la résine Dowex 1-X10 fabriquée par Dow Chemical Co. On peut aussi utiliser les résines Dowex 2 ou encore AG 1 ou 2 du même fabricant, dans les taux de pontage X8 ou X10.

Dans une première étape, la résine choisie contenue dans une colonne, dont les dimensions dépendront des quantités à traiter, est saturée en ions sulfate, si elle ne l'a pas déjà été initialement, au moyen d'une solution, de concentration par exemple normale, d'acide sulfu-

rique. Un rinçage à l'eau distillée permet ensuite d'éliminer l'acide sulfurique en excès contenu dans la colonne.

Le traitement de la solution de décapage comprend alors les étapes suivantes:

1) On introduit dans la colonne la solution contenant environ 10 à 25 g/l de zirconium en solution, les concentrations en NO_3H et HF étant dans les limites données plus haut. Au fur et à mesure de cette introduction, il s'écoule à l'autre extrémité de la colonne une solution sulfurique. On poursuit l'introduction de la solution de décapage jusqu'à saturation en volume de la colonne, c'est-à-dire jusqu'à apparition à la sortie de la colonne de très petites quantités d'ions fluor et nitrate.

2) On introduit alors, à la place de la solution de décapage, une solution par exemple normale d'acide chlorhydrique. On observe simultanément l'écoulement à l'autre extrémité de la colonne d'une solution d'acides nitrique et fluorhydrique, ne contenant pratiquement pas de zirconium, que l'on récupère et qui sera réutilisée pour le décapage du zirconium. Au moment où les dernières quantités de NO_3H et HF s'écoulent, on commence à observer la présence de zirconium dans la solution.

3) En poursuivant l'introduction d'acide chlorhydrique normal dans la colonne, on observe au bout d'un temps assez court que la solution qui s'écoule à l'autre extrémité ne contient plus que des traces de NO_3H ou HF, mais contient maintenant le zirconium en solution sulfurique. En poursuivant l'introduction de HCl en quantité suffisante, on récupère pratiquement tout le zirconium, qui avait été fixé par la colonne, en solution sulfurique. La solution ainsi obtenue peut ensuite être traitée pour en extraire le zirconium. On peut par exemple précipiter ce zirconium sous forme d'oxyde par de l'ammoniaque, cet oxyde étant ensuite transformé de façon connue en chlorure de zirconium qui sera ensuite réduit, de façon également connue, sous forme de zirconium métallique.

4) On introduit alors dans la colonne une solution aqueuse, de concentration par exemple normale, d'acide sulfurique et on observe l'écoulement d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique qui est récupérée. L'introduction de la solution sulfurique est poursuivie jusqu'à élimination pratiquement complète des ions chlore de la colonne et apparition d'une petite quantité d'ions sulfate dans la solution qui s'écoule. La colonne est alors rincée à l'eau distillée, ce qui la ramène à son état initial, et il est possible de reprendre le traitement d'une nouvelle quantité de solution de décapage suivant un cycle semblable à celui qui vient d'être décrit.

On constate que la mise en œuvre du procédé permet finalement de récupérer en solution sulfurique le zirconium qui était initialement en solution fluoronitrique. On voit que, théoriquement, seule est consommée la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour transformer le zirconium en sulfate. L'acide chlorhydrique est en principe intégralement récupéré. Dans la pratique, il n'en est bien sûr pas de même, et on ne peut éviter les mélanges qui se produisent par diffusion des réactifs les uns au travers des autres. C'est ainsi que, si on veut éviter la présence de sulfate dans le bain de décapage récupéré et également la présence d'ions fluor dans la solution de sulfate de zirconium, il est nécessaire de mettre à part près de 10% du zirconium initialement dans la solution de décapage, dans la zone de transition entre la 2^e et la 3^e étape du procédé. La fraction ainsi mise à part contient à la fois du fluorure et du sulfate. On peut envisager de stocker cette fraction et de la retraiter ultérieurement par le même procédé.

En ce qui concerne les quantités d'acide chlorhydrique mis en œuvre au cours des étapes 2 et 3 du procédé, il est facile de comprendre que cet acide a pour rôle essentiel de remplacer dans la colonne par des anions chlore, les anions qui s'y étaient fixés lors de l'introduc-

tion de la solution de décapage, et de permettre ainsi la récupération de ces anions comme exposé plus haut. Les anions chlore seront ensuite eux-mêmes remplacés par des anions sulfate lors de l'introduction d'acide sulfurique. Il n'est donc pas nécessaire de remplir complètement la colonne d'une solution d'acide chlorhydrique, mais il suffit que la quantité introduite permette d'assurer dans la colonne l'existence d'une zone de transition mobile dans laquelle les anions fixés sont pratiquement uniquement des anions chlore.

Le même raisonnement s'applique à l'introduction de la solution d'acide sulfurique. Il n'est pas nécessaire d'en remplir la colonne, mais il suffit d'en introduire une quantité suffisante pour assurer dans la colonne une zone de transition mobile entre la zone contenant les anions chlore, qu'elle refoule devant elle vers la sortie de la colonne, et l'eau de rinçage qui sera introduite derrière elle.

On décrit ci-après à titre d'exemple l'application du procédé suivant l'invention au traitement d'une petite quantité de solution de décapage.

On utilise une colonne échangeuse d'ions de 80 cm de longueur et 10 cm de diamètre intérieur remplie de résine DOWEX AG 1-X10.

Cette colonne est d'abord traitée par passage d'une solution d'acide sulfurique normale pour la saturer en anions sulfate. Elle est ensuite rincée à l'eau distillée.

On fait ensuite passer à travers cette colonne, à la vitesse de 2 l/h, 1 l d'une solution aqueuse de décapage contenant:

HNO_3 à une concentration de 2,7N

HF à une concentration de 0,8N

Zr à une concentration de 25 g/l

On introduit dans la colonne successivement après la solution de décapage, à la même vitesse de 2 l/h:

0,5 l de HCl en solution 1N

0,5 l de H_2SO_4 en solution 1N

5 l de H_2O pour réaliser le rinçage.

On récupère successivement à la sortie de la colonne:

0,9 l de solution de décapage nitrofluorhydrique dans laquelle la concentration en Zr dissous est inférieure à 0,05 g/l

0,2 l de solution contenant Zr sous forme de sulfate

0,3 l de HCl en solution 1N

0,2 l de solution acide contenant un mélange HCl/ H_2SO_4

0,3 l de H_2SO_4 en solution 1N

5 l d'eau contenant de petites quantités de H_2SO_4 .

Cet exemple montre bien comment est réalisée la séparation de la solution de décapage d'avec le zirconium qu'elle contenait.

La solution qui contient le zirconium sous forme de sulfate peut ensuite facilement être traitée pour récupérer le zirconium, par exemple sous forme d'oxyde.

L'exemple qui vient d'être décrit peut être facilement extrapolé à l'échelle industrielle. L'utilisation en parallèle de plusieurs colonnes permet de rendre le procédé continu et on peut adapter facilement leurs dimensions aux quantités à traiter. Il convient de remarquer que les métaux autres que le zirconium, et en particulier les métaux d'addition utilisés dans les alliages à base de zirconium, tels que l'étain, le chrome, le fer et le nickel, ne sont pas séparés par la résine des bains de décapage. On constate donc à la longue un certain enrichissement de ceux-ci en ces métaux. Cela n'est cependant pas un inconvénient sérieux et, dans la pratique, cet enrichissement se stabilise à un niveau acceptable compte tenu des pertes inévitables de solution de décapage.

Le zirconium récupéré présente de plus l'avantage d'être très pur, ce qui le rend apte à tous les types d'utilisation, en particulier nucléaire.