

La séparation des terres rares par extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide :
une technologie largement utilisée en hydrométallurgie

L'extraction liquide-liquide (ELL) (ou « distribution liquide-liquide » selon l'IUPAC) est une méthode de séparation qui repose sur le partage des solutés entre deux phases non ou peu miscibles. Largement utilisée pour les produits organiques, ce n'est qu'après la Seconde Guerre mondiale que les concepts développés dans le Manhattan Project aux États-Unis pour l'industrie nucléaire ont permis son application industrielle aux éléments métalliques. C'est aujourd'hui une technique employée à grande échelle en hydrométallurgie pour la concentration et la purification de nombreux métaux (Cu, U, Ni, Co, métaux précieux, terres rares, Ga...). Le retraitement des combustibles nucléaires, le traitement d'effluents (Zn, Cr, V...) le recyclage de résidus ou produits en fin de vie (Co, Ni, terres rares...). Elle s'applique aussi bien à la récupération et à la concentration d'éléments à l'état dilué qu'à la purification pour obtenir des produits de très haute pureté (99,9999 %). Pour les terres rares (TR), c'est la seule technique industrielle de séparation qui permet de traiter les 120 000 t/an de la production mondiale.

Des minerais de terres rares variés

À l'état naturel, on trouve les TR (groupe des lanthanides du ^{57}La au ^{71}Lu , plus ^{35}Y et ^{21}Sc) dans de nombreux minéraux. Enrichis par les techniques de minéralurgie, ils constituent alors les minerais dont les principaux sont des phosphates (monazite, xénotime) et des fluocarbonates (bastnaésite). On les trouve également dans certaines argiles ioniques en Chine. Leur répartition est très variable selon les minerais (voir tableau en annexe).

On distingue deux voies principales d'attaque des minerais : soit par l'acide sulfurique à haute température (« empâtage ») suivi d'une dissolution dans l'eau des sulfates obtenus ; soit par la soude, et l'hydroxyde de TR obtenu est dissous par un acide HCl ou HNO_3 . On obtient des solutions aqueuses de sels de TR mélangées sur lesquelles on réalise les séparations. Les premières étapes consistent à éliminer les impuretés (dont la radioactivité naturelle – thorium et uranium – toujours plus ou moins associée aux TR dans les minerais). Dans les argiles ioniques, les TR sont récupérées par simple échange d'ions par une solution de sulfate d'ammonium, puis une précipitation par du carbonate fournit directement un concentré de TR.

Adaptation des techniques de séparation au développement des applications

La structure électronique des lanthanides ($4f^{0-14} 5d^1 6s^2$) leur conférant des propriétés chimiques très voisines, leur séparation est difficile. Dans les solutions d'attaque des minerais, les TR se trouvent au degré d'oxydation III. On peut oxyder Ce au degré IV ou réduire Eu au degré II, leurs propriétés très différentes pouvant faciliter les séparations.

Au début de l'industrie des TR (début du XX^e siècle), les techniques de précipitation et de cristallisation fractionnée ont été mises en œuvre. On a ainsi traité la monazite pour produire un chlorure TRCl_3 transformé en mischmétal pour la métallurgie et les pierres à briquet et un Th-nitrate utilisé dans les manchons d'éclairage au gaz. Puis on a séparé le cérium du mélange de TR^{III} chlorure par précipitation oxydante (chlore + soude) de l'hydroxyde de Ce^{IV} et purifié La par cristallisation de sels doubles (La^3+Na^+ sulfate). À partir des années 60, le marché est demeuré de TR de plus en plus pures, pour les applications verre et céramiques (Ce, Pr, Nd), et surtout pour les luminophores de la télévision couleur (Y, Eu). De hauts niveaux de pureté étant requis (99,99 %), on développe les séparations par les résines échangeuses d'ions. Eu^{3+} réduit par Zn peut aisément être séparé par précipitation sélective du sulfate $\text{Eu}^{\text{II}}\text{SO}_4$.

Mais lorsqu'il a fallu produire de grandes quantités de façon continue et économique, l'échange d'ions sur résines a rapidement montré ses limitations (solutions diluées, sélectivité obtenue par utilisation de complexes en phase aqueuse à recycler...). L'extraction liquide-liquide s'est alors imposée dans la période 1965-70, et c'est aujourd'hui la seule méthode industrielle permettant d'obtenir toutes les TR avec une haute

pureté (99,999 %) pour les applications en magnétisme, électronique, catalyse.

L'extraction liquide-liquide

On caractérise le partage d'un cation M entre une phase aqueuse et une phase organique (ou solvant) non miscibles par son *coefficient de partage*, rapport de ses concentrations dans chacune des phases $P_M = [M]_{\text{org}}/[M]_{\text{aq}}$. On aura intérêt à avoir un P important pour extraire le cation en phase organique et un P faible pour le désextraire en phase aqueuse. La mise en œuvre de réactions chimiques en solution permet de modifier P en fonction de la nature des solvants.

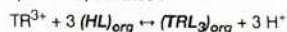
Lorsque deux cations M_1 et M_2 sont en présence, on définit un *facteur de séparation*, $F_{2/1} = P_{M_2}/P_{M_1}$, qui exprime la *sélectivité* du solvant pour les deux cations. Plus F est grand, plus la séparation sera aisée. Pour les TR, c'est un paramètre essentiel, qui dépend principalement de la nature du solvant.

Le solvant, cœur du procédé d'extraction

On appelle *solvant* la phase organique constituée principalement d'un *agent d'extraction* (produit actif du système) et d'un *diluant* (en général un hydrocarbure du type kérosène, aliphatique ou aromatique) facilitant la mise en œuvre hydrodynamique. Le solvant a ainsi le plus souvent une densité inférieure à 1 et l'extractant présente une très faible solubilité dans l'eau. Différents agents d'extraction sont utilisés pour la séparation des TR : acides échangeurs cationiques, basiques échangeurs d'anions ou de paires d'ions, neutres ou solvants (voir tableau I).

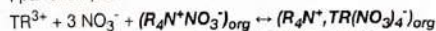
Les réactions d'extraction : une chimie de complexes

- **Cas des cationiques** (forts, faibles) : ils extraient à partir de solutions de chlorures, nitrates, sulfates :



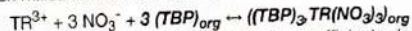
L'acidité de la phase aqueuse règle les coefficients de partage : $P_{TR} = k_{TR} \frac{[H_2L]^2}{[H^+]^3}$. La constante d'extraction k_{TR} est d'autant plus grande que l'acidité de l'extractant est forte. On a ainsi : alkylphosphorique > alkylphosphonique > alkylphosphinique. Ils extraient en milieu acide et les cations TR^{3+} sont désextractibles par des solutions acides. En revanche, les acides carboxyliques, plus faibles, extraient les TR^{3+} en milieu pratiquement neutre (pH 3-5).

- Cas des anioniques : les amines primaires extraient les sulfates de TR^{3+} ; les sels d'ammonium quaternaire les thiocyanates et les nitrates de TR^{3+} , par exemple :



La concentration en anion est le paramètre d'action sur les coefficients de partage : $P_{TR} = k_{TR} \cdot [NO_3^-]^3 \cdot [R_4N^+NO_3^-]$. La dés extraction est effectuée par l'eau.

- **Cas des neutres** : le TBP extrait les TR^{3+} en milieu nitrate (pas d'extraction en milieu chlorure ou sulfate) :



La concentration en nitrate détermine les coefficients de partage : $P_{TR} = K_{TR} \cdot [NO_3^-]^3 \cdot [TBP]^3$. On peut les augmenter par ajout d'agents « relargants » non extraits (nitrate de sodium ou ammonium). La force d'extraction augmente avec la basicité du groupement P=O (TBP < DBBP).

En fait, les formulations ci-dessus sont simplifiées ; la chimie de l'extraction fait intervenir en phase organique des espèces complexes, plus ou moins associées (dimères) et solvatées par des molécules de solvant et/ou d'eau. Selon les conditions, on peut constater la formation d'agrégats, gels ou précipités, ou de démixtions (formation d'une 3^e phase) qui peuvent induire des limitations dans la mise en œuvre. Le diluant peut avoir une influence importante sur ces réactions.

La sélectivité, une caractéristique essentielle des agents d'extraction

On la visualise sur une échelle qui donne les coefficients de partage des différentes TR dans le cas où $P_{Yttrium} = 1$ (voir figure 1) et on détermine le facteur de séparation $F_{2/1} = P_{TR2}/P_{TR1}$.

Tableau 1 - Principaux agents d'extraction des terres rares.			
Type d'extractant	Formules		Ex. de produits commerciaux
Acides échangeurs de cations			
organophosphorés	$(RO)_2P=O(OH)$	phosphoriques	R=2-éthylhexyl HDEHP, DEHPA, P204
	$(R)(RO)P=O(OH)$	phosphoniques	R=R'=2-éthylhexyl HEHEHP, PC88A, P507
	$(R)(R')P=O(OH)$	phosphiniques	R=R'=2-éthylhexyl Cyanex 272, P229
carboxyliques	R-C=O(OH)	naphténiqes	R=naphène Naphénic NOR180
		versatiques	R=C ₉ -C ₁₁ Versatic 10, V911
Basiques échangeurs d'anions ou paires d'ions			
amines et sels d'amines à longues chaînes	R-NH ₂	primaires	R=C ₂₀ Primene JMT
	$(R_1)(R_2)(R_3)N(CH_3)^+A^-$ A = Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SCN ⁻	ammonium quaternaire	R ₁ , R ₂ , R ₃ =C ₈ -C ₁₁ Aliquat 336, Adogen 464
Neutres solvants extractants de molécules			
esters organophosphorés	$(RO)_3P=O$	phosphates	R=nbutyl TBP : Tri-nButylPhosphate
	$R(RO)_2P=O$	phosphonates	R=nbutyl DBBP : Di-ButylButylPhosphonate

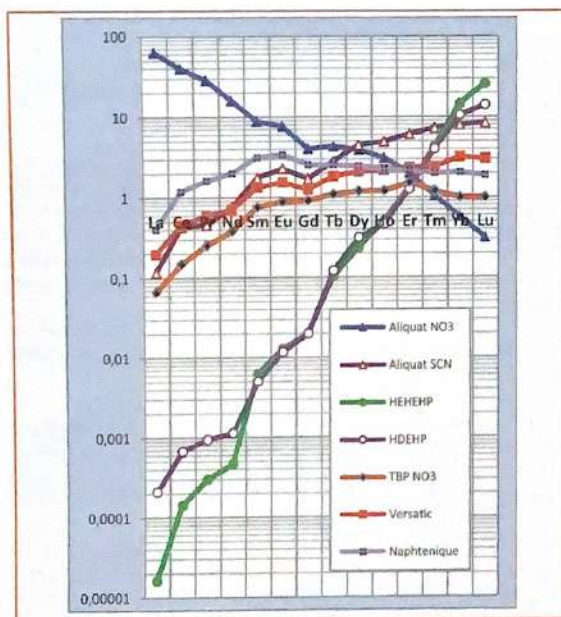


Figure 1 - Sélectivité des agents d'extraction ($P_{Yttrium} = 1$).

Les extractants cationiques alkylphosphorés ont la plus grande sélectivité ; l'échelle s'étend sur plus de 10^5 unités avec un F moyen égal à 3 pour le HEHEHP. Y se place entre Ho et Er, conformément à son rayon ionique. Les acides carboxyliques très peu sélectifs placent Y au niveau

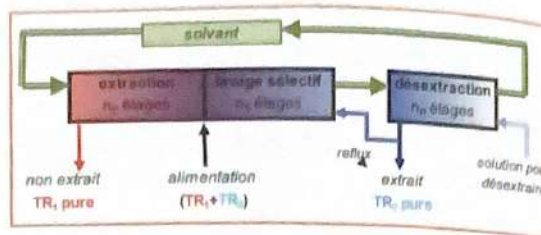


Figure 2 - Schéma de principe d'une batterie de séparation.

des TR légères. Le TBP est relativement sélectif pour les TR cériques, mais pratiquement aucune sélectivité n'est observée des TR moyennes aux yttriques lourdes. La sélectivité du TBP augmente avec la concentration des TR en phase aqueuse. L'aliquat-SCN est moyennement sélectif et Y se situe au niveau des TR légères ; l'aliquat-NO₃ présente une sélectivité également moyenne mais inversée (les TR légères sont les plus extraites) et Y est situé au niveau des TR lourdes.

Mise en œuvre dans des batteries de mélangeurs-décanteurs

Il s'agit de séparer deux TR, ou groupes de TR, avec des objectifs de pureté. Compte tenu des sélectivités relativement faibles ($1 < F < 5$), on doit opérer un grand nombre d'équilibres successifs de mélange des deux phases, suivis de séparation (ou décantation) de l'émulsion formée (l'ensemble mélange/décantation constitue un étage). La mise en œuvre la plus adaptée consiste à opérer en continu à contre-courant des deux phases dans des batteries de mélangeurs-décanteurs (MD). Le nombre d'étages nécessaires à la séparation est déterminé par des calculs du type McCabe et Thiele, analogues à ceux utilisés pour la distillation. Leur dimensionnement résulte d'études de cinétique d'extraction (en général peu limitante pour les TR) et de décantation des émulsions. Ces batteries comprennent des sections extraction, lavage sélectif, de part et d'autre de leur alimentation, et dés extraction (figure 2).

Selon les objectifs de la séparation, les batteries comportent plusieurs dizaines d'étages (de 30 à parfois plus de 100). Une batterie effective une seule coupure ; à partir d'un mélange de TR, il faut donc un enchaînement de batteries dont le nombre dépend des TR que l'on souhaite produire. Ces batteries utilisent ou non différents types de solvants. Par exemple, dans son usine de La Rochelle, référence mondiale pour les séparations, Solvay dispose de 18 batteries et plus de 1 100 MD pour purifier toutes les TR (voir figure en annexe).

L'économie des procédés repose sur l'optimisation entre les coûts opératoires (réactifs chimiques et énergie nécessaires pour extraire et dés extraire, pertes en solvant, traitement des effluents) et l'investissement (taille de batterie, matériaux, annexes). La nature du solvant est déterminante : sélectivité pour le nombre d'étages, fonction chimique (cationique, solvant, anionique) pour les réactifs à mettre en œuvre. De nombreux procédés industriels ont été développés avec des enchaînements de batteries et des solvants différents. On distingue deux grands types : ceux opérant en milieu chlorure (plus chers en coûts opératoires), et ceux opérant en milieu nitrate (plus chers en investissement).

* Tableau et figure en annexe téléchargeable librement sur actualite-chimique.org, page liée à cet article.

Pour en savoir plus

- Sur l'extraction liquide-liquide en général :
 - Marcus Y., Kertes A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley, 1969.
- Cote G., Extraction liquide-liquide (physico-chimie), *Traité Génie des Procédés, Techniques de l'Ingénieur*, 1998, J 2 760-763.
- Leybros J., Extraction liquide-liquide (technologie), *Traité Génie des Procédés, Techniques de l'Ingénieur*, 2004, J 2 764-766.
- Solvent extraction - Principles and practice*, 2^e ed., J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G.R. Choppin (eds), Marcel Dekker, 2004.
- Sur l'extraction des terres rares :
 - Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Minerals Engineering*, 2014, 56, p. 10-28.



Cette fiche a été préparée par **Alain Lévêque**, ancien directeur des recherches Terres Rares chez Rhodia (alain.leveque75@sfr.fr).
Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont téléchargeables librement sur le site de la revue.