

Extraction par solvant

Keven Turgeon. Séparation des éléments de terres rares par extraction par solvant : estimation des constantes d'équilibre d'extraction pour la simulation du procédé.

1.3 Théorie de l'extraction par solvant

Lors de ce procédé, deux phases non miscibles sont mises en contact. Habituellement, une phase aqueuse chargée avec les éléments de valeur est mélangée à une phase organique contenant un extracteur dilué dans un solvant organique appelé diluant. Le diluant utilisé dans ce projet est un kérozène appelé Orfom SX-12 (produit par Chevron Phillips, Bartlesville, É.-U.). L'extracteur est une molécule qui se complexe sélectivement avec les éléments en solution afin de permettre le transfert de certains éléments de la phase aqueuse à la phase organique. La quantité d'éléments transférés dans la phase organique dépend de l'affinité entre les molécules d'extracteur et les éléments extraits. Plusieurs types d'extracteurs existent : cationiques, anioniques et neutres. Pour la séparation des ETR, les extracteurs de types cationiques sont principalement utilisés. Le transfert de matière pour la réaction entre un métal en solution et un extracteur cationique est décrit par l'équation suivante :



Où RH_{org} est l'extracteur libre en phase organique et M_{aq}^{n+} le cation métallique en phase aqueuse qui se complexent pour former MRn_{org} le complexe métal-extracteur en phase organique. La réaction implique que n moles de proton (H_{aq}^+) soient transférées dans la phase aqueuse lors de l'extraction en fonction du nombre n de moles de RH_{org} pour permettre de complexer une mole de métal en solution. Le transfert produit donc une acidification de la solution aqueuse. Le procédé d'extraction par solvant est schématisé à la figure 4.

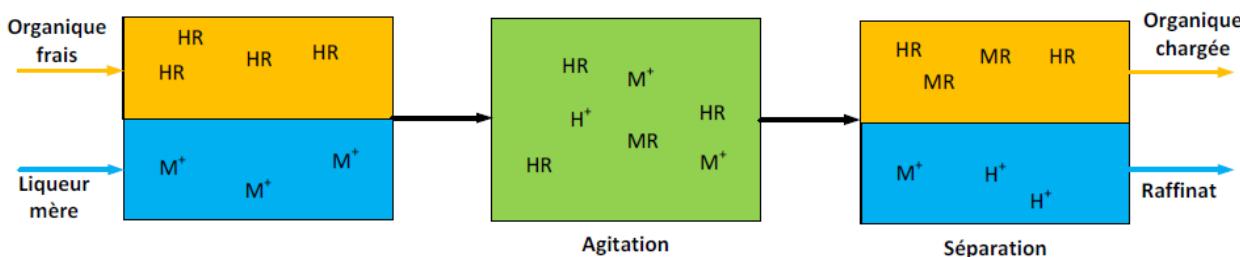
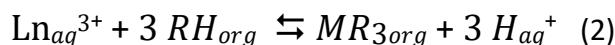


Figure 4. Extraction par solvant, avant et après agitation

Pour qu'un atome d'un ETR soit extrait dans la phase organique, il faut former un complexe neutre. Les molécules d'extracteur peuvent perdre un proton et devenir chargées négativement. Puisque les ETR se trouvent majoritairement en état d'oxydation 3+ en solution, il faut généralement trois molécules d'extracteurs de type cationiques pour neutraliser la charge et former un complexe neutre (Xie *et al.*, 2014). Appliquée aux ETR qui se trouvent en solution avec un degré d'oxydation III, l'équation (1) devient :



Le procédé d'extraction par solvant est une réaction de transfert de matière avec des produits et des réactifs. De ce fait, une constante d'équilibre d'extraction par solvant peut être calculée pour chaque ETR. L'hypothèse que les solutions sont idéales permet de poser que les activités chimiques des espèces sont proportionnelles aux concentrations molaires de ces espèces. Cette hypothèse semble être vérifiée par les résultats présentés à la section 3.10. Pour la réaction (2) la constante d'équilibre pour un ETR est décrite par :

$$K_{Eq:Ln} = \frac{[LnR_3]_{org} [H^+]_{aq}^3}{[Ln^{3+}]_{aq} [RH]_{org}^3}$$

Le coefficient distribution, E_i , pour un élément i est le rapport entre les concentrations d'équilibre de l'élément i dans les phases organique et aqueuse :

$$E_i = \frac{[LnR_3]_{org:i}}{[Ln^{3+}]_{aq:i}}$$

Le *facteur de séparation* ($\gamma_{i:j}$) entre deux éléments (i et j) correspond à :

$$\gamma_{i:j} = \frac{E_i}{E_j}$$

[...]

Puisque la portion ($[H^+]^3_{\text{aq}} / [RH]^3_{\text{org}}$) est équivalente pour toutes les espèces en solution, les facteurs de séparations entre deux éléments sont donc aussi décrits par le rapport entre les constantes d'équilibre de deux éléments :

$$\gamma_{i:j} = \frac{K_{Eq:i}}{K_{Eq:j}}$$

[...]

Tableau 20. Constantes d'équilibre estimées pour les éléments de terres rares

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
$K_{eq} (x 10^4)$	0,45	1,05	1,69	2,72	25	57	79	344	1827	2613	13333	830	7880	165	3179	26