

La séparation des terres rares par extraction liquide-liquide

Alain Lévéque. L'actualité chimique - avril 2014 - n° 384

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 de solutés entre deux phases non ou peu miscibles. [...] 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**, c'est la seule technique industrielle de séparation qui permet de traiter les 120 000 tonnes/an de la production mondiale. [...]

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**, qui exprime la sélectivité du solvant pour les deux cations :

$$F_{2/1} = P_{M2} / P_{M1}$$

Plus F est grand, plus la séparation sera aisée. [...]

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 [...]

[Exemple d'agent d'extraction acide **LH** qui] extrait à partir de solutions de chlorures, nitrates, sulfates :



* Les terres rares sont généralement à l'état d'oxydation 3+. On a noté ici T^{3+} le cation correspondant (par exemple : Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nb^{3+} , etc.). En cours de traitement, avant extraction et séparation, on les obtient donc en solution aqueuse sous forme de chlorures, nitrates, sulfates.

Exemples d'extracteurs acides

organophosphorés	$(RO)_2P=O(OH)$	phosphoriques	$R=2\text{-éthylhexyl}$ HDEHP, DEHPA, P204
	$(R)(RO)P=O(OH)$	phosphoniques	$R=R'=2\text{-éthylhexyl}$ HEHEHP, PC88A, P507
	$(R)(R')P=O(OH)$	phosphiniques	$R=R'=2\text{-éthylhexyl}$ Cyanex 272, P229

