



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2014/03/13
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2014/09/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2015/09/14
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2014/050578
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2014/140492
(30) Priorité/Priority: 2013/03/15 (FR1352349)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C22B 3/44* (2006.01),
C22B 59/00 (2006.01)
(71) Demandeur/Applicant:
ERAMET, FR
(72) Inventeur/Inventor:
VINCEC, MAXIME, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION SELECTIVE DES TERRES RARES D'UNE SOLUTION ACIDE AQUEUSE
DE SULFATE RICHE EN ALUMINIUM ET EN PHOSPHATES
(54) Title: METHOD FOR SELECTIVELY RECOVERING THE RARE EARTHS FROM AN AQUEOUS ACID SULPHATE
SOLUTION RICH IN ALUMINIUM AND PHOSPHATES

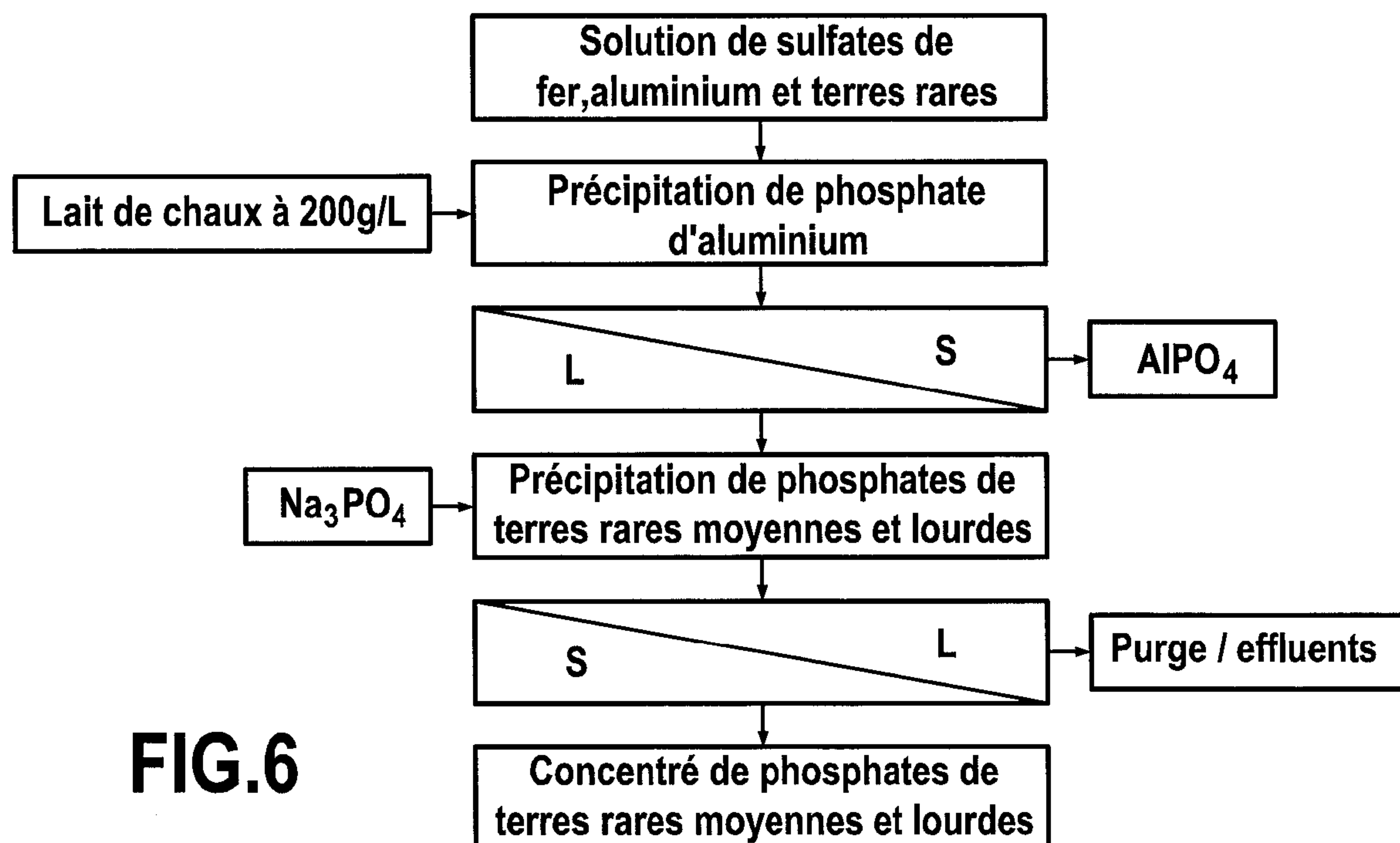


FIG.6

(57) Abrégé/Abstract:

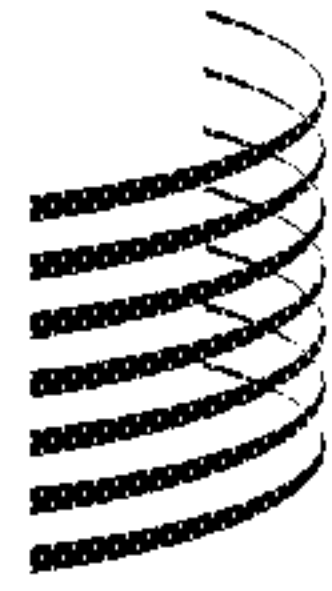
La présente invention concerne un procédé de récupération sélective des terres rares d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et



(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

du titane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes: a) neutralisation à un pH compris entre 3 et 4 d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, la solution ayant un ratio molaire $Al/P > 1$ et une concentration en sulfates > 100 g/L par ajout d'une base, de façon à précipiter le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane, b) séparation liquide/solide entre le précipité formé par le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane et la solution aqueuse de sulfate, c) récupération de la solution aqueuse de sulfate, d) ajout de phosphates à la solution aqueuse de sulfate obtenue à l'étape c) tel que le ratio molaire de la solution obtenue $P_{O_4}/TR > 4$, de façon à précipiter les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes, e) séparation liquide/solide entre le précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes et la solution aqueuse de sulfate, f) récupération du précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
18 septembre 2014 (18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/140492 A1(51) Classification internationale des brevets :
C22B 3/44 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050578(22) Date de dépôt international :
13 mars 2014 (13.03.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1352349 15 mars 2013 (15.03.2013) FR(71) Déposant : ERAMET [FR/FR]; Tour Maine Montpar-
nasse, 33, avenue du Maine, F-75015 Paris (FR).(72) Inventeur : VINCEC, Maxime; 11, rue Desargues, F-
75011 Paris (FR).(74) Mandataires : MENDELSON, Isabelle et al.; 158 rue
de l'Université, F-75340 PARIS Cedex 07 (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR SELECTIVELY RECOVERING THE RARE EARTHS FROM AN AQUEOUS ACID SULPHATE SOLUTION RICH IN ALUMINIUM AND PHOSPHATES

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION SELECTIVE DES TERRES RARES D'UNE SOLUTION ACIDE AQUEUSE DE SULFATE RICHE EN ALUMINIUM ET EN PHOSPHATES

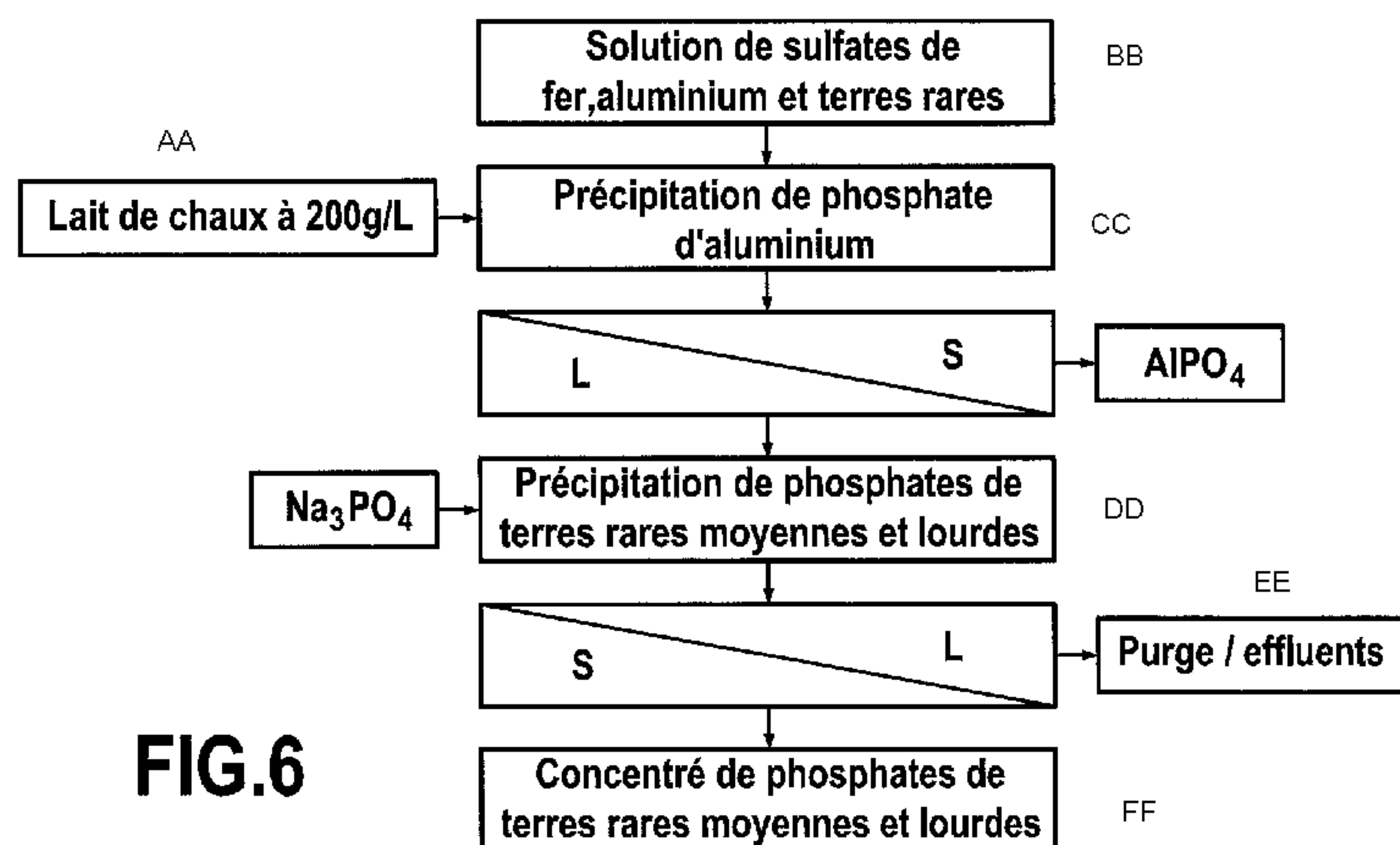


FIG.6

AA Milk of lime at 200g/L
 BB Solution of iron sulphates, aluminium and rare earths
 CC Aluminium phosphate precipitation
 DD Precipitation of phosphates of medium and heavy rare earths
 EE Purge / effluents
 FF Concentrate of phosphates of medium and heavy rare earths

(57) Abstract : The present invention concerns a method for selectively recovering the rare earths from an aqueous acid sulphate solution comprising phosphates, aluminium and heavy rare earths, and possibly medium rare earths, iron (II) and titanium, characterised in that it comprises the following successive steps: a) neutralisation, to a pH of between 3 and 4, of an aqueous acid sulphate solution comprising phosphates, aluminium and heavy rare earths, and optionally medium rare earths, iron (II) and titanium, the solution having a Al/P molar ratio > 1 and a concentration of sulphates > 100 g/L by adding a base, so as to precipitate the phosphate and the aluminium and the possible titanium, b) liquid/solid separation of the precipitate formed by the phosphate and the aluminium and the possible titanium and the aqueous sulphate solution, c) recovery of the aqueous sulphate solution, d) addition of phosphates to the aqueous sulphate solution obtained in step c) such that the molar ratio of the obtained solution PO_4/TR is > 4, so as to precipitate the heavy rare earth phosphates and possible medium rare earth phosphates, e) liquid/solid separation of the precipitate formed by the heavy rare earth phosphates and possible medium rare earth phosphates and the aqueous sulphate solution, f) recovery of the

precipitate formed by the heavy rare earth phosphates and possible medium rare earth phosphates.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2014/140492 A1

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

La présente invention concerne un procédé de récupération sélective des terres rares d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes: a) neutralisation à un pH compris entre 3 et 4 d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, la solution ayant un ratio molaire Al/P > 1 et une concentration en sulfates > 100 g/L par ajout d'une base, de façon à précipiter le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane, b) séparation liquide/solide entre le précipité formé par le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane et la solution aqueuse de sulfate, c) récupération de la solution aqueuse de sulfate, d) ajout de phosphates à la solution aqueuse de sulfate obtenue à l'étape c) tel que le ratio molaire de la solution obtenue $\text{PO}_4/\text{TR} > 4$, de façon à précipiter les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes, e) séparation liquide/solide entre le précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes et la solution aqueuse de sulfate, f) récupération du précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes.

PROCEDE DE RECUPERATION SELECTIVE DES TERRES RARES D'UNE SOLUTION ACIDE AQUEUSE DE SULFATE RICHE EN ALUMINIUM ET EN PHOSPHATES

La présente invention concerne un procédé de récupération sélective des terres
5 rares lourdes, moyennes et légères d'une solution acide aqueuse de sulfate
comprenant en outre des phosphates et de l'aluminium et éventuellement du
titane, du fer III et du fer II.

Les minerais tels que les minerais de pyrochlore contiennent de nombreux
éléments d'intérêt, parfois en de faibles proportions. Les terres rares font partie
10 de ces éléments. Les terres rares peuvent être également produites à partir de
mineral de monazite, de bastnaésite et de loparite. Ces terres rares ont de
nombreuses applications d'intérêt dans divers domaines. Par exemple le
lanthane (La) est un composant de catalyseurs employés dans le raffinage
d'hydrocarbures, le néodyme (Nd) est largement utilisé dans les aimants
15 NdFeB, l'euprium (Eu) et le terbium (Tb) sont des dopants pour les plasmas et
les écrans LCD. L'yttrium (Y) est quant à lui utilisé dans les céramiques YAG
(Yttrium Aluminium Garnet). Il est donc intéressant de pouvoir les extraire et
les séparer des autres éléments présents. Les terres rares peuvent être divisées
chimiquement en trois groupes :

- 20 - Terres rares légères : La, Ce, Pr, Nd
- Terres rares moyennes : Sm, Eu, Gd, Tb, Dy
- Terres rares lourdes : Ho, Er, Tm, Yb, Lu + Y.

Ces éléments, régulièrement assimilés à un seul et même groupe, ont un
comportement chimiquement proche, mais assez différent suivant les réactions
25 envisagées. Dans le contexte de la présente invention, on considère que le
scandium ne fait pas partie des terres rares. En effet, le scandium (Sc),
pourtant souvent assimilé à la famille des terres rares, possède un

comportement chimique différent des éléments de la série des lanthanides (terres rares). La demande en terres rares moyennes et lourdes est plus importante qu'en terres rares légères alors qu'en général leur teneur dans les minerais est plus faible et qu'elles sont plus difficiles à récupérer. Il est donc
5 important de pouvoir trouver un procédé permettant de les récupérer avec un bon rendement.

Lors de la lixiviation du minerai de pyrochlore, en particulier du minerai issu du gisement de Mabounié, situé au Gabon, la mise en solution des éléments de valeur (Nb, terres rares (TR), Ta et U) est quantitative. Le lixiviat obtenu
10 contient non seulement des terres rares légères, moyennes et lourdes mais également du fer, en particulier du fer ferrique (Fe III), de l'aluminium (Al), du titane et des phosphates (P). Cette lixiviation est en particulier décrite dans la demande de brevet WO 2012/093170. Or la présence d'aluminium, et dans une moindre mesure de fer ferrique, gêne la récupération des terres rares et en
15 particulier des terres rares moyennes et lourdes. Comme cela a été montré dans les exemples ci-dessous, les réactions classiques et connues de récupération des terres rares ne permettent pas de toutes les récupérer, et en particulier de récupérer les terres rares lourdes, ni la totalité des terres rares moyennes:

- 20 - Précipitation des sels doubles de terres rares: les terres rares lourdes précipitent peu (rendement inférieur à 10%), les terres rares moyennes précipitent partiellement (rendement moyen de 50%), et les terres rares légères précipitent quantitativement (rendement de 90%) ; ce procédé ne permet donc pas de récupérer suffisamment de terres rares lourdes
25 et moyennes.
- Extraction par solvant/Résine échangeuse d'ions : la présence de fer ferrique et d'aluminium limite les constantes d'extraction des terres

rares, qui, présentes en faibles quantités, ne peuvent s'extraire correctement.

La demande de brevet US2009/0272230 décrit un procédé de récupération de terres rares à partir de minerais de monazite et d'apatite. Ces minerais
5 contiennent beaucoup de phosphates, d'aluminium et de fer. Le procédé proposé comporte :

- une étape de lixiviation du minerai avec un acide pour dissoudre complètement le minerai d'apatite dans la liqueur de lixiviation ;
- une étape de précipitation des terres rares de cette liqueur sous forme
10 de phosphates de terres rares par addition d'ammoniaque ou d'hydroxydes de calcium ;
- un traitement du résidu par un grillage acide, puis par une lixiviation avec de l'eau pour produire une liqueur de lixiviation aqueuse riche en terres rares ;
- 15 - la séparation des impuretés incluant le thorium et le fer de cette liqueur en introduisant un additif de neutralisation tel que l'oxyde de magnésium ou le carbonate de magnésium ;
- la précipitation des terres rares de la liqueur post - neutralisation, en particulier en utilisant du carbonate ou la précipitation par sels doubles.

20 Ces minerais contiennent essentiellement des terres rares légères. Ainsi le problème de la récupération des terres rares lourdes n'est pas abordé.

En outre la quantité de phosphates présents dans le résidu de lixiviation des minerais obtenus est en excès par rapport au fer. Il est donc préconisé dans cette demande de rajouter du fer dans le résidu pour atteindre la stoechiométrie
25 requise ($\text{Fe/P} = 1$).

De plus, le problème de la récupération des terres rares en présence de fortes teneurs en aluminium ne se pose pas. En effet la solution contenant les terres

rare à récupérer ne contient pas de fortes teneurs en aluminium. La présence d'aluminium n'est donc pas gênante pour ladite récupération.

Enfin, en raison de la présence des terres rares légères que l'on cherche à récupérer, il n'est pas possible de neutraliser la liqueur contenant ces terres
5 rares avec n'importe quelle base. En particulier il n'est pas possible d'utiliser une base contenant du calcium, pourtant moins coûteuse et d'approvisionnement plus aisée, car il y aurait précipitation de gypse ce qui entraînerait des terres rares.

Les inventeurs se sont aperçus de façon surprenante qu'il était possible de
10 récupérer avec un bon rendement les terres rares lourdes malgré la présence de fer ferrique, et surtout d'aluminium dans la solution de départ. Pour ce faire, ils ont découvert qu'il était nécessaire de précipiter sélectivement l'aluminium en utilisant les phosphates déjà présents par neutralisation à un pH bien précis, à condition que l'aluminium soit en excès par rapport aux phosphates. Cette
15 étape permet d'épurer (ou appauvrir) la solution en aluminium et en phosphates. Il suffit ensuite de rajouter des phosphates à la solution obtenue pour cette fois précipiter les terres rares lourdes.

La présente invention concerne donc un procédé de récupération sélective des terres rares d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des
20 phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:

- a) neutralisation à un pH compris entre 3 et 4, avantageusement à un pH de 3,5, d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de
25 l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, la solution ayant un ratio molaire $Al/P > 1$, avantageusement $Al/P \geq 1,5$, en particulier $Al/P \geq 2$, et une concentration en

sulfates > 100 g/L, avantageusement ≥ 200 g/L, en particulier d'environ 270 g/L, par ajout d'une base, de façon à précipiter le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane,

- b) séparation liquide/solide entre le précipité formé par le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane et la solution aqueuse de sulfate et,
- c) récupération de la solution aqueuse de sulfate,
- d) ajout de phosphates à la solution aqueuse de sulfate obtenue à l'étape c) tel que le ratio molaire de la solution obtenue PO_4/TR soit > 4 , de façon avantageuse PO_4/TR est ≤ 120 , en particulier PO_4/TR est ≤ 40 , de façon particulière PO_4/TR est ≤ 20 , de façon encore plus particulière $\text{PO}_4/\text{TR} = 5$, de façon à précipiter les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes,
- e) séparation liquide/solide entre le précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes et la solution aqueuse de sulfate,
- f) récupération du précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes.

Au sens de la présente invention, on entend par « terres rares (TR) », les terres rares choisies parmi La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu + Y et leurs mélanges. En particulier le scandium (Sc) ne fait pas partie des terres rares selon la présente invention. Avantageusement les terres rares sont classées en trois groupes :

- Terres rares légères (LRE): La, Ce, Pr, Nd ;
- Terres rares moyennes (MRE): Sm, Eu, Gd, Tb, Dy ;
- Terres rares lourdes (HRE): Ho, Er, Tm, Yb, Lu + Y.

L'étape a) du procédé selon la présente invention permet d'épurer (ou d'appauvrir) la solution en phosphates, en aluminium et en titane (si le titane

est présent) afin d'obtenir une solution contenant les terres rares lourdes et les éventuelles terres rares moyennes dans laquelle au moins 90% en masse d'aluminium, des phosphates et de l'éventuel titane ont été supprimés, avantageusement au moins 95% en masse, par rapport à la masse totale présente au départ dans la solution. En effet, sans être lié par la théorie, il semble que la majorité du phosphate, de l'aluminium et de l'éventuel titane (au moins 90% en masse, avantageusement au moins 95% en masse par rapport à la masse totale présente au départ dans la solution) précipitent. En particulier, du fait de son affinité pour l'aluminium, le phosphate semble précipiter préférentiellement sous forme de phosphate d'aluminium AlPO_4 à un pH compris entre 3 et 4, avantageusement de 3,5, préférentiellement aux phosphates de terres rares. Une fois les phosphates éliminés, l'aluminium restant précipitera quantitativement sous forme d'hydroxyde d'aluminium, ce qui permettra l'élimination de l'aluminium restant. Les phosphates étant en défaut par rapport à l'aluminium, les terres rares lourdes et les éventuelles terres rares moyennes ne précipiteront pas ou très peu sous forme de phosphates (au plus 40 - 50%). Au contraire, la précipitation de l'aluminium sous forme de phosphates est quantitative. Ainsi la majorité des terres rares lourdes et des éventuelles terres rares moyennes restera dans la solution de sulfate (au moins 50-60% en masse par rapport à la masse totale de la solution acide aqueuse de sulfate initiale).

La base utilisable dans l'étape a) du procédé selon la présente invention peut être n'importe quelle base. Elle est de façon avantageuse choisie parmi NH_4OH , KOH , un composé de sodium basique, tel que par exemple NaOH ou Na_2CO_3 , un composé de magnésium basique, tel que par exemple MgO ou MgCO_3 , un composé de calcium basique, tel que par exemple CaCO_3 , CaO et Ca(OH)_2 , et leurs mélanges, de façon encore plus avantageuse choisie parmi le MgCO_3 un composé de calcium basique et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux du procédé selon la présente invention, la base de l'étape a) est un composé de calcium basique, avantageusement choisi parmi CaCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et leurs mélanges, de façon avantageuse il s'agit du CaCO_3 . Ce type de base est particulièrement
5 avantageux car il est peu onéreux. En outre, étant donné que l'on ne cherche à récupérer que les terres rares lourdes, l'utilisation d'une telle base est possible puisque la précipitation sous forme de gypse n'entraîne que majoritairement les terres rares légères, modérément les terres rares moyennes, et marginalement les terres rares lourdes.

- 10 Avantageusement, la température de l'étape a) du procédé selon la présente invention est comprise entre 20 et 90°C, en particulier elle est d'environ 70 °C. De façon avantageuse, la durée de l'étape a) est comprise entre 30 min et 6 h et elle est avantageusement de 1 h.

L'étape d) du procédé selon la présente invention sert à extraire toutes les
15 terres rares présentes dans la solution par précipitation sous forme de phosphates de terres rares. Puisque la majorité des phosphates de la solution a déjà été éliminée lors de l'étape a) du procédé selon la présente invention (avantageusement au moins 90% en masse, avantageusement au moins 95% en masse par rapport à la masse totale présente au départ dans la solution
20 acide aqueuse de sulfate), il est nécessaire d'en rajouter lors de l'étape d). La précipitation est alors quantitative puisqu'il n'y a quasiment plus d'aluminium dans la solution (avantageusement la solution contient moins de 10% en masse d'aluminium par rapport à la solution aqueuse de sulfate initiale, de façon avantageuse, moins de 5% en masse).

- 25 Avantageusement, le phosphate utilisé dans l'étape d) est choisi parmi le Na_3PO_4 , le K_3PO_4 , le $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ et leurs mélanges, en particulier il s'agit du Na_3PO_4 .

De façon avantageuse, la solution aqueuse de sulfate à l'étape d) à un pH compris entre 3 et 4, avantageusement il est de 3,5.

Avantageusement, la température de l'étape d) du procédé selon la présente invention est comprise entre 50°C et le point d'ébullition qui est
5 avantageusement de 90°C, en particulier elle est comprise entre 70 °C et le point d'ébullition.

De façon avantageuse, la durée de l'étape d) est comprise entre 30 minutes et 2 heures. Avantageusement elle est inférieure ou égale à 1 heure.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, la solution
10 acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, est le lixiviat obtenu par attaque acide d'un minéral de pyrochlore en milieu sulfate, par exemple telle que décrite dans la demande de brevet WO 2012/093170. En particulier cette solution contient :

- 15 - Al : au moins 7g/L, avantageusement entre 7 et 14 g/L ;
- P : entre 1 et 6g/L, avantageusement entre 3 et 6 g/L, en particulier entre 4 et 6g/L ;
- TR lourdes et moyennes: au moins 100 mg/L, avantageusement entre 200 et 300 mg/L ;
- 20 - S : entre 66 g/L et 100 g/L, avantageusement entre 70 et 80g/L ;
- Ti : $\leq$ 1g/L, avantageusement s'il est présent entre 0,5 et 1g/L.

La solution acide aqueuse de sulfate peut également contenir du fer (Fe) avantageusement au moins 50g/L, de façon avantageuse entre 50 et 70 g/L, en particulier sous forme de Fe II.

25 Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, le procédé selon la présente invention comprend une étape supplémentaire g) de

lavage du précipité obtenu à l'étape f), avantageusement par repulpage à l'eau, de façon avantageuse à température ambiante.

La récupération des terres rares lourdes et des éventuelles terres rares moyennes à partir du précipité obtenu à l'étape f) ou à l'étape g) peut-être mise
5 en œuvre par des méthodes bien connues de l'homme du métier, telles que par exemple la purification par conversion en hydroxydes de terres rares.

Avantageusement le rendement de récupération des terres rares lourdes du procédé selon la présente invention est supérieur à 50 %, de façon avantageuse supérieur ou égal à 60 %.

10 Dans encore un autre mode de réalisation du procédé selon la présente invention, la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium, des terres rares lourdes et des terres rares moyennes, et éventuellement du fer II et du titane, comprend en outre des terres rares
15 légères et on cherche à récupérer toute les terres rares (moyennes, lourde et légères). Or les terres rares légères sont partiellement entraînées par la précipitation de gypse lors de l'étape a), si cette dernière est mise en œuvre avec un composé de calcium basique. En outre il y a des pertes en terres rares légères et en terres rares moyennes par précipitation sous forme de phosphates
20 lors de l'étape a) quelle que soit la base utilisée. Donc si l'on souhaite récupérer les terres rares légères et l'ensemble des terres rares moyennes, et donc éviter les pertes, le procédé selon la présente invention comprend avant l'étape a), une étape préalable A) de précipitation par sel double des terres rares légères (avantageusement au moins 85% en masse, en particulier 90% en masse, par rapport à la masse totale des terres rares moyennes présente dans la solution
25 initiale acide aqueuse de sulfate) de façon à récupérer une solution acide aqueuse de sulfate appauvrie (ou épurée) en terres rares légères (avantageusement au maximum il reste 15% en masse de terres rares légères,

en particulier 10% en masse, par rapport à la masse totale des terres rares légères présentes dans la solution initiale acide aqueuse de sulfate) et comprenant des phosphates, de l'aluminium, des terres rares lourdes et des terres rares moyennes, et éventuellement du fer II et du titane. En particulier

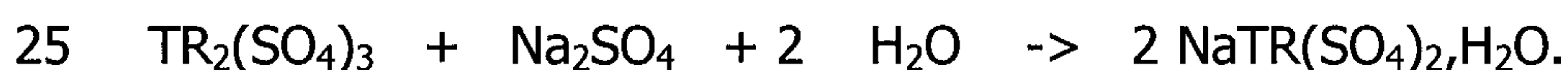
5 l'étape de précipitation par sels double précipite non seulement les terres rares légères mais également une partie des terres rares moyennes (environ 50% en masse par rapport à la masse totale des terres rares moyennes présente dans la solution initiale acide aqueuse de sulfate) et de façon avantageuse, une

10 minorité de terres rares lourdes (au plus 15% en masse, en particulier 10% en masse, par rapport à la masse totale des terres rares lourdes présente dans la solution initiale acide aqueuse de sulfate). Ainsi après cette étape il reste dans la solution acide aqueuse de sulfate au moins 50% en masse des terres rares moyennes par rapport à la masse totale des terres rares moyennes présente dans la solution initiale acide aqueuse de sulfate, et avantageusement au moins

15 85% en masse des terres rares lourdes, en particulier 90% en masse, par rapport à la masse totale des terres rares lourdes présente dans la solution initiale acide aqueuse de sulfate.

Le procédé de précipitation de sel double de terres rares légères de l'étape A) est bien connu de l'homme du métier. En particulier il s'agit d'une précipitation

20 par sel double de sodium, d'ammonium ou de potassium, avantageusement par sel double de sodium. Dans le cas de la précipitation par sel double de sodium, avantageusement l'étape A) a lieu par ajout de sulfate de sodium ce qui conduit à la formation d'un composé de terres rares insolubles selon la réaction suivante :



De façon avantageuse, l'ajout de Na^+ est effectué en excès par rapport aux terres rares de façon à obtenir une récupération quantitative des terres rares légères.

Afin de récupérer ces terres rares légères, le précipité est séparé de la solution acide aqueuse de sulfate appauvrie en terres rares légères. Il est avantageusement lavé, par exemple avec de l'eau et une solution à 5 % de Na_2SO_4 .

- 5 De façon avantageuse la température de l'étape A) est comprise entre 50°C et le point d'ébullition, qui est en particulier de 90 °C. Avantageusement la durée de l'étape A) est comprise entre 30 minutes et 3 heures. En particulier elle est de 1 heure.

- 10 Avantageusement, grâce à cette étape A), le rendement de récupération des terres rares légères est supérieur à 85 %, de façon avantageuse supérieur ou égal à 90%, des terres rares moyennes est supérieur à 50% et des terres rares lourdes est supérieur à 10%.

- Dans un mode supplémentaire de réalisation du procédé selon la présente invention la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, des terres rares légères, du titane et du fer II, comprend en outre du fer III. En particulier la teneur en fer III est inférieure ou égale à 20g/L, avantageusement comprise entre 5 et 20g/L, de façon très avantageuse comprise entre 10 et 20g/L. La présence du fer III favorise la précipitation de phosphates sous forme de phosphates de fer ferrique (FePO_4) lors de la neutralisation de la solution à l'étape a) du procédé selon la présente invention. La quantité de phosphates étant en défaut par rapport à Al et Fe(III) (ratio molaire $(\text{Al} + \text{FeIII})/\text{P} > 1$ puisque ratio molaire $\text{Al}/\text{P} > 1$), le fer ferrique précipite également sous d'autres formes que celle phosphate, notamment par précipitation d'hydroxydes de fer ferrique lors de l'étape a). Toutefois une telle précipitation a tendance à entraîner d'autres éléments tels que des terres rares dans le précipité. En outre, afin de précipiter tout le fer ferrique, il est nécessaire de rajouter une quantité supplémentaire de base à l'étape a), ce qui

entraîne la formation de gypse supplémentaire lorsqu'une base tel qu'un composé de calcium basique est utilisée. Il est donc intéressant, afin d'améliorer le rendement de récupération des terres rares lourdes, des terres rares moyennes, et même des terres rares légères lorsqu'elles sont présentes, de rajouter dans le procédé selon la présente invention une étape B), avant l'étape a) et après l'étape éventuelle A), de réduction du fer III en fer II, avantageusement par ajout de Fe^0 (par exemple sous forme de poudre de fer), de SO_2 ou d'un autre agent réducteur. De façon avantageuse cette étape permet d'obtenir une teneur en fer ferrique (Fe III) < 1 g/L dans la solution acide aqueuse de sulfate obtenue comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, légères, du titane et du fer II.

De façon avantageuse, grâce aux étapes A) et B), le rendement de récupération des terres rares moyennes est $>80\%$, avantageusement supérieur ou égale à 85% .

Dans un dernier mode de réalisation du procédé selon la présente invention, avant l'étape a) le ratio molaire Al/P de la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, légères, du fer II, du fer III et du titane, est <1 . Cela signifie que les phosphates sont en excès par rapport à l'aluminium. Dans ce cas, afin de pouvoir mettre en œuvre le procédé selon la présente invention, il est nécessaire de rajouter une étape C), après les étapes éventuelles A) et B) et avant l'étape a), de dopage de la solution avec de l'aluminium de façon à obtenir un ratio molaire $\text{Al/P} > 1$ qui permet de mettre en œuvre l'étape a) du procédé selon la présente invention tout en minimisant les pertes en terres rares lourdes et en éventuelles terres rares moyennes par précipitation sous forme de phosphates.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière de la description des dessins et des exemples qui suivent.

La figure 1 représente le rendement de précipitation (%) des terres rares sous forme de sels de sulfates doubles de sodium et de terres rares en fonction du type de terres rares, obtenu dans les conditions de l'exemple comparatif 1.

La figure 2 représente le rendement de précipitation (%) des phosphates d'aluminium ou de Gd (terre rare moyenne) en fonction du pH, obtenu dans les conditions de l'exemple comparatif 2.

La figure 3 représente le rendement de précipitation (%) des phosphates de terres rares légères, moyennes et lourdes (La, Gd et Y) en fonction du pH, obtenu dans les conditions de l'exemple comparatif 2.

La figure 4 représente le rendement de précipitation (%) des terres rares moyennes et lourdes et de l'aluminium sous forme de phosphates, obtenu dans les conditions de l'exemple 1 lors de l'étape a) du procédé selon la présente invention.

La figure 5 représente le rendement de précipitation (%) des terres rares moyennes et lourdes sous forme de phosphates, obtenu dans les conditions de l'exemple 2 lors de l'étape d) du procédé selon la présente invention lorsque le ratio molaire $\text{PO}_4/\text{TR} = \text{P}/\text{TR} = 40$ ou $\text{PO}_4/\text{TR} = 120$.

La figure 6 représente le schéma du procédé selon la présente invention tel qu'utilisé dans l'exemple 3 (étapes a), b), c), d), e) et f) selon la présente invention).

La figure 7 représente le rendement de récupération (%) des terres rares légères, moyennes et lourdes, obtenu dans les conditions de l'exemple 3.

La figure 8 représente le schéma du procédé selon la présente invention tel qu'utilisé dans l'exemple 4 (étapes A), a), b), c), d), e) et f) selon la présente invention) (SD = sels doubles de sulfates de terres rares et de sodium, MRE/

HRE = Medium Rare Earth/Heavy Rare Earth = terres rares moyennes / terres rares lourdes).

La figure 9 représente le schéma du procédé selon la présente invention tel qu'utilisé dans l'exemple 5 (étapes A), B), a), b), c), d), e) et f) selon la présente invention) (SD = sels doubles de sulfates de terres rares et de sodium, MRE/ HRE = Medium Rare Earth/Heavy Rare Earth = terres rares moyennes / terres rares lourdes).

La figure 10 représente le rendement de précipitation (%) de l'yttrium sous forme de phosphates (c'est-à-dire les pertes en yttrium) et la concentration résiduelle en aluminium (en g/L) dans la solution en fonction de la teneur en Fe (III) en g/L et de la quantité de base $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ajoutée lors de l'étape a) de neutralisation selon la présente invention dans les conditions suivantes : 70°C, 2 heures (exemple 5).

La figure 11 représente le rendement de précipitation (%) des terres rares Ce, Gd et Y et de Fe lors de l'étape d) du procédé selon la présente invention à la température de 100°C pendant une durée de 1 heure en fonction du ratio molaire PO_4/TR (exemple 6).

La figure 12 représente le rendement de récupération (%) des terres rares à chaque étape, obtenu en utilisant le procédé selon la présente invention dans les conditions de l'exemple 6.

Exemple comparatif 1 : Ajout de sodium pour précipiter les terres rares

Cette réaction est bien connue en milieu sulfate. Un ajout de sulfate de sodium conduit à la formation d'un composé de terres rares insoluble, selon la réaction suivante : $\text{TR}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaTR}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Les paramètres optimisés de cette réaction qui donnent les meilleurs rendements sont les suivants :

- $T = 90^{\circ}\text{C}$
- $[\text{Na}^+]_{\text{ajouté}} = 5 \text{ g/L}$
- Temps de séjour : 1 h
- Lavage du solide : Eau / 5% Na_2SO_4

5 La solution (obtenue par lixiviation acide en milieu sulfate de minerai de pyrochlore) sur laquelle cette étape va être mise en œuvre présente la composition suivante :

- Fe : 50 à 70 g/L tel que Fe(III) à $\sim 10 - 20 \text{ g/L}$
 - Al : 8 à 14 g/L
 - 10 - P : 4 à 6 g/L
 - Mn : 5 à 7 g/L
 - TR : 1 à 3 g/L
 - Th : 0,1 à 0,3 g/L
 - SO_4 : 250 à 300 g/L
- 15 Dans ces conditions, les rendements de récupération (%) des terres rares légères, moyennes et lourdes sont présentés dans la figure 1.

Conclusion : Les sels doubles de terres rares légères sont insolubles, ce qui permet d'en récupérer 90%.

Inconvénient : La solubilité des sels doubles de terres rares décroît avec
20 l'augmentation du numéro atomique de l'élément, d'où une récupération de 50% des terres rares moyennes et seulement 10% des terres rares lourdes pour les teneurs en Na considérées.

Exemple comparatif 2 : Utilisation des phosphates présents en solution pour précipiter des phosphates de terres rares

25 Le minerai de pyrochlore contient une source de phosphates (venant de l'apatite notamment) : par conséquent, lors de l'attaque sulfurique du minerai

de pyrochlore, la totalité de ces phosphates présents sont attaqués et se retrouvent en solution. Ainsi, une solution type sur laquelle doit être mis en œuvre le procédé selon la présente invention contient ~ 15 g/L de phosphates (PO_4^{3-}) pour ~ 270 g/L de sulfates (SO_4^{2-}).

5 Une des principales sources de minerai de terres rares est la monazite, un phosphate de terres rares (TRPO_4). Ce minerai est attaqué en voie sulfate et la récupération des terres rares se fait de manière simple :

- La solution obtenue après attaque contient essentiellement des sulfates/phosphates de terres rares et de thorium (~ 30 g/L de TR pour
10 ~ 6 g/L de Th)
- Une neutralisation avec une base type ammoniacale permet d'augmenter le pH de la solution à 1,5-2, dans une gamme où les phosphates de terres rares sont insolubles. Un phosphate de terres rares est alors obtenu avec une bonne pureté.
- 15 - Dans certains cas, le thorium peut être séparé des terres rares par une double neutralisation : précipitation de ThPO_4 avant pH 1,5, puis précipitation de TRPO_4 à pH 2.

Suivant cette idée, nous avons réalisé des tests de neutralisation de la solution obtenue par lixiviation acide en milieu sulfate de minerai de pyrochlore
20 présentant la composition suivante :

- Fe : 50 à 70 g/L tel que Fe(III) à $\sim 10 - 20$ g/L
- Al : 8 à 14 g/L
- P : 4 à 6 g/L
- Mn : 5 à 7 g/L
- 25 - TR : 1 à 3 g/L
- Th : 0,1 à 0,3 g/L
- SO_4 : 250 à 300 g/L

avec pour but de déterminer une gamme de pH où les phosphates de terres rares précipitent avec une bonne sélectivité vis-à-vis des autres métaux présents.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- 5 - Température : 70°C,
- Temps de séjour : 3 heures,
- Base ajoutée : NH_4OH 30%,
- Lavage du solide obtenu à l'eau.

10 Les rendements de précipitation obtenus pour le Gd à partir de la solution dont la concentration est indiquée ci-dessus en fonction du pH sont représentés dans la figure 2.

Etant donné la concentration en sels, les courbes de pH de précipitation sont déplacées vers la droite : ainsi, les terres rares légères commencent à précipiter sous forme phosphate à pH 2,5 et les terres rares lourdes à partir de pH 3. Ce
15 procédé présente deux inconvénients :

- Les terres rares légères précipitent avec de bons rendements, mais en même temps que la totalité de l'aluminium, ce qui donne une pureté très médiocre du concentré (ratio molaire $n(\text{Al})/n(\text{TR}) \sim 26$) ;
- Les terres rares moyennes et lourdes ne précipitent qu'à 30%.

20 Ce faible rendement de précipitation n'est pas cohérent avec le faible produit de solubilité des phosphates de terres rares : on comprend mieux ce rendement de précipitation si l'on suit la quantité de phosphates présents en solution lors de la neutralisation à un pH plus élevé comment présenté dans la figure 3.

Ainsi, à partir de pH 3, la totalité des phosphates présents en solution est
25 précipité, sous forme de phosphates d'aluminium, thorium, terres rares légères. Par conséquent, il ne reste plus de phosphates disponibles à pH 3 pour terminer la précipitation des phosphates de terres rares moyennes et légères. Le

rendement de précipitation des MRE/HREPO₄ stagne donc à 30% à pH plus élevé.

Conclusion : Possibilité de précipiter la totalité des terres rares légères

Inconvénients : La pureté du précipité est médiocre car tout l'aluminium précipite dans la même gamme de pH que les terres rares légères. Il n'y a pas assez de phosphates disponibles en solution pour précipiter toutes les terres rares moyennes et lourdes.

Exemple comparatif 3 : Dopage de la solution en phosphates pour favoriser la précipitation des terres rares moyennes et lourdes

10 Les conditions de précipitation de l'exemple comparatif 2 sont reprises, avec en plus un ajout (environ 3g/L en plus) de phosphates (sous forme de Na₃PO₄) pour étudier l'influence sur le rendement de précipitation des terres rares moyennes et lourdes.

Cet ajout de phosphates n'a pas d'impact : la quantité de P présente est en tel défaut que, le phosphate d'aluminium précipitant avant les terres rares moyennes et lourdes, le phosphate ajouté est purgé sous forme de phosphate d'aluminium.

En effet les ratio molaires: $[n(\text{Al})/n(\text{P})]_{\text{solution exemple comparative 2}} \sim 2$ et ici $[n(\text{Al})/n(\text{P})]_{\text{solution exemple comparative 3}} \sim 1,2$.

20 Ainsi, même en doublant presque la quantité de phosphates, ceux-ci servent avant tout à précipiter l'aluminium sous forme phosphate et l'influence sur le rendement de précipitation des terres rares lourdes est inexistant.

Conclusion : Le dopage en phosphate n'a aucun effet sur le rendement de précipitation des terres rares.

Inconvénient : AlPO_4 précipite avant les phosphates de terres rares moyennes et lourdes et l'aluminium est en net excès par rapport aux phosphates donc le moindre ajout de phosphate favorise la précipitation du phosphate d'aluminium.

Exemple 1 : mise en œuvre de l'étape a) du procédé selon la présente

5 invention

Nous avons vu que la quantité de phosphates présents en solution est trop faible (notamment par rapport à l'aluminium) pour espérer récupérer des phosphates de MRE/HRE, même en dopant au préalable la solution en phosphate. Ainsi, en fonctionnant à l'inverse, nous pouvons essayer de purger
10 les phosphates et l'aluminium dans un premier temps afin d'obtenir une solution contenant les terres rares moyennes et lourdes, purifiée ou appauvrie en Al et P.

Conditions opératoires

Les solutions de départ utilisées pour la précipitation du phosphate d'aluminium
15 ont approximativement la composition indiquée dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1

Fe	52	g/l
Al	7,7	g/l
P	4	g/l
Al/P (molaire)	2,2	
Mn	3	g/l
Ca	0,2	g/l
S	72,1	g/l
La	71	mg/l
Ce	130	mg/l
Pr	16,7	mg/l
Nd	70	mg/l
Sm	18	mg/l
Eu	7,5	mg/l

Gd	22	mg/l
Tb	5,1	mg/l
Dy	19	mg/l
Ho	4,3	mg/l
Er	11	mg/l
Tm	<0,5	mg/l
Yb	6,2	mg/l
Lu	<0,5	mg/l
Y	76	mg/l
Sc	16	mg/l
U	<0,5	mg/l
Th	97	mg/l

Les conditions utilisées sont les suivantes :

- Ajout de Ca(OH)_2 sous forme de lait de chaux à 200 g/L
- Neutralisation de la solution à pH 3,5
- 5 - Temps de séjour : 6 heures
- Température : 70°C
- Lavage du solide obtenu par repulpage à l'eau

Résultats

Les rendements de précipitation des terres rares moyennes et lourdes et de
10 l'aluminium sous forme de phosphates sont représentés figure 4. On remarque
que la précipitation de l'aluminium est quantitative, alors que celle des terres
rares moyennes et lourdes est limitée à 20 - 40 % environ.

Cette étape permet d'obtenir une solution résultant de l'attaque du minerai de
pyrochlore contenant les terres rares moyennes et lourdes purifiée (ou
15 appauvrie) en aluminium et phosphates. Elle permet donc d'épurer (ou
d'appauvrir) la solution en aluminium et en phosphate tout en limitant la
coprécipitation des terres rares. La présence en solution de phosphates issus de
la matrice du minerai a ainsi été utilisée pour précipiter l'aluminium par

neutralisation sous forme de phosphate d'aluminium, le reste de l'aluminium précipitant sous forme d'hydroxyde d'aluminium, ces précipitations étant sélectives vis-à-vis des terres rares.

Cela permettra de tester plusieurs voies de récupération des terres rares moyennes et lourdes qui ont échoué jusqu'ici du fait de la présence d'aluminium.

Cette réaction est sélective car les conditions suivantes sont réunies :

- Les phosphates sont en défaut par rapport à l'aluminium : le ratio molaire Al/P est supérieur à 1 ;
- 10 - Le milieu a été concentré en sulfates afin de favoriser la complexation des sulfates de terres rares. En effet, les phosphates de terres rares moyennes et lourdes précipitent à pH un peu plus élevé et donc sont moins perdus avec AlPO_4 .

Dans ces conditions, la précipitation de phosphates de terres rares est limitée.

15 D'un point de vue économique, l'ajout d'une base type chaux (Ca(OH)_2) ou calcaire (CaCO_3) permet d'obtenir un procédé ayant une bonne rentabilité.

Exemple 2 : mise en œuvre de l'étape d) du procédé selon la présente invention

L'objectif est de précipiter sélectivement et quantitativement les terres rares
20 présentes en faible concentration dans une solution aqueuse de sulfate ne contenant quasiment plus d'aluminium ni de phosphates.

Les phosphates de terres rares étant très peu solubles, un ajout de phosphates est réalisé pour favoriser leur précipitation.

La composition de la solution pour les essais de précipitation des terres rares
25 est indiquée dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

La	36	mg/l	Fe	48,3	g/l
Ce	49	mg/l	Al	0,16	g/l
Pr	8	mg/l	P	15	mg/l
Nd	26	mg/l	Mn	2,6	g/l
Sm	10	mg/l	Ca	0,9	g/l
Eu	4,4	mg/l	Sr	5,2	mg/l
Gd	14	mg/l	Ti	4,5	mg/l
Tb	3,3	mg/l	Zr	5,0	mg/l
Dy	13	mg/l	S	49,7	g/l
Ho	3	mg/l	U	< 0,5	mg/l
Er	8	mg/l	Th	< 4	mg/l
Tm	< 0,5	mg/l	Sc	< 1	mg/l
Yb	4	mg/l			
Lu	< 0,5	mg/l			
Y	53	mg/l			

La précipitation de phosphates de terres rares a été réalisée par ajout de phosphates sous forme de Na₃PO₄.

Les conditions utilisées pour la précipitation sont les suivantes :

- Température : 70°C
- Temps de séjour : 2 heures
- Ajout de Na₃PO₄,10 H₂O tel que :
 - Essai 1 : [Na⁺]_{ajoutée} = 5 g/L, soit un ratio molaire PO₄/TR = P/TR = 40 mol/mol
 - Essai 2 : [Na⁺]_{ajoutée} = 15 g/L, soit un ratio molaire PO₄/TR = P/TR = 120 mol/mol
- Lavage du solide par repulpage à l'eau à température ambiante

Résultats

Les rendements de précipitation des terres rares sont donnés dans la figure 5. Les rendements de précipitation du thulium et du lutétium n'ont pas pu être

calculés car ces éléments présentaient des concentrations en-dessous des limites de détection.

La précipitation des terres rares légères, moyennes et lourdes est quantitative (environ 90%, à l'exception du praséodyme à 70%). La stœchiométrie n'exerce pas d'influence significative sur le rendement de précipitation, ce qui laisse penser que la quantité de réactifs à ajouter peut être diminuée à l'avenir (tel que le ratio molaire $P/TR = PO_4/TR$ soit inférieur à 40).

Exemple 3 : mise en œuvre des étapes a), b), c), d), e) et f) du procédé selon la présente invention

10 ***Conditions opératoires***

La solution initiale pour récupérer les terres rares est indiquée dans le tableau 3 ci-après.

Tableau 3

Fe	52	g/l
Al	7,7	g/l
P	4	g/l
Al/P (molaire)	2,1	
Mn	3	g/l
Ca	0,2	g/l
S	72,1	g/l
La	71	mg/l
Ce	130	mg/l
Pr	16,7	mg/l
Nd	70	mg/l
Sm	18	mg/l
Eu	7,5	mg/l
Gd	22	mg/l
Tb	5,1	mg/l

5

Dy	19	mg/l
Ho	4,3	mg/l
Er	11	mg/l
Tm	<0,5	mg/l
Yb	6,2	mg/l
Lu	<0,5	mg/l
Y	76	mg/l
Sc	16	mg/l
U	<0,5	mg/l
Th	97	mg/l

Les conditions utilisées pour la précipitation du phosphate d'aluminium (étape a) du procédé) sont les suivantes :

- 10
- Ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme de lait de chaux à 200 g/L
 - Neutralisation de la solution à pH 3,5
 - Temps de séjour : 6 heures
 - Température : 70°C
 - Lavage du solide obtenu par repulpage à l'eau

15 Les conditions utilisées pour la précipitation des phosphates de terres rares (étape d) du procédé) sont les suivantes :

- Température : 70°C
 - Temps de séjour : 2 heures
 - Ajout de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ tel que : $[\text{Na}^+]_{\text{ajoutée}} = 5 \text{ g/L}$, soit un ratio
- 20 molaire $\text{PO}_4/\text{TR} = \text{P/TR} = 40$
- Lavage du solide par repulpage à l'eau à température ambiante.

Le schéma du procédé utilisé est représenté à la figure 6.

Résultats

Suite à cet enchaînement d'étapes, le rendement de récupération des terres rares pour le schéma du procédé proposé est représenté figure 7. Les rendements de précipitation du thulium et du lutétium n'ont pas pu être calculés car ces éléments présentaient des concentrations en-dessous des limites de détection.

Ce procédé permet de récupérer les terres rares sous forme phosphates avec de très bons rendements dans une solution contenant initialement des quantités importantes de fer, aluminium et phosphore.

La perte en terres rares lors de la neutralisation pourra être diminuée par optimisation des conditions de précipitation d' AlPO_4 . Les rendements de récupérations des terres rares légères varient entre 50 et 60%, et les terres rares moyennes et lourdes sont récupérées avec un rendement de 65 à 75%.

La précipitation des terres rares sous forme de phosphates est donc :

- limitée lors de la neutralisation d' AlPO_4 (30 à 40% environ de terres rares moyennes et lourdes entraînées) ;
- quantitative lors de l'ajout de phosphate de sodium (rendements de précipitation de 90% environ).

Exemple 4 : Précipitation des terres rares légères sous forme de sels doubles + purge des phosphates par précipitation de l'aluminium + dopage en phosphates pour récupérer les terres rares moyennes et lourdes non précipitées (mise en œuvre du procédé selon la présente invention : étapes A), a), b), c), d), e) et f))

Il n'est pas possible de récupérer les terres rares légères sous forme phosphates car AlPO_4 précipite en même temps lors de l'étape a). Une précipitation de sels doubles des terres rares légères (selon l'exemple comparatif 1) est donc réalisée en première étape. Ensuite, nous pouvons purger les phosphates et l'aluminium dans un premier temps afin d'obtenir une

solution contenant les terres rares moyennes et lourdes, épurée ou appauvrie en Al et P. Un dopage à ce moment-là en phosphates devrait permettre de précipiter les phosphates de terres rares moyennes et lourdes.

5 Nous réalisons donc les étapes comme indiqué dans le schéma du procédé de la figure 8 à partir de cette solution et suivons le rendement TR au cours de chaque étape. La solution initiale de sulfate aqueuse acide a la composition suivante :

- Fe : 50 à 70 g/L tel que Fe(III) à $\sim 10 - 20$ g/L
- Al : 8 à 14 g/L
- 10 - P : 4 à 6 g/L
- Mn : 5 à 7 g/L
- TR : 1 à 3 g/L
- Th : 0,1 à 0,3 g/L
- SO_4 : 250 à 300 g/L.

15 Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple 3.

Le bilan étape par étape montre que :

- 90% des LRE, 50% des MRE et 10% des HRE précipitent lors de la première étape de formation des sels doubles ;
- La quasi-totalité du phosphore (P) et de l'aluminium (Al) précipite par
20 neutralisation à pH 3,5, de même que 40-50% des MRE/HRE
- Les terres rares restantes en solution précipitent avec un excès de phosphate ajouté (ratio molaire $n(\text{PO}_4)/n(\text{TR}) \sim 100$ avec un rendement de 100%).

Conclusion : il est possible de récupérer les MRE/HRE après élimination du P
25 et Al initialement présent, par dopage de la solution en phosphates

Inconvénient : les pertes TR lors de l'étape de précipitation d'Al et P sont encore importantes et la quantité stœchiométrique de PO_4 par rapport aux terres rares est élevée, ce qui impacte la pureté du produit.

Exemple 5 : Optimisation de la perte des terres rares lors de l'étape de précipitation Al/P (étape d)) par diminution de la concentration en Fe(III) : (mise en œuvre du procédé selon la présente invention : étapes A), B), a), b), c), d), e) et f))

La présence de fer ferrique (Fe III) venant de la solution amont (solution aqueuse acide de sulfate comprenant les terres rares) engendre deux phénomènes :

- La présence de Fe(III) favorise la précipitation de phosphate de fer ferrique (FePO_4) lors de la neutralisation de la solution à pH 3,5 et la précipitation de gypse et donc l'entraînement des terres rares dans le gypse;
- La quantité de phosphates étant en net défaut par rapport à Al, Fe(III), Th, LRE, le fer ferrique précipite également sous d'autre forme que celle phosphate, notamment par précipitation d'hydroxydes de fer ferrique, connus pour pomper de nombreux éléments en solution ;

L'idée est donc de neutraliser la solution dans les mêmes conditions pour précipiter le phosphore et l'aluminium, mais en étudiant l'impact de la réduction de la solution : par ajout d'un réducteur (Fe° ou SO_2 par exemple), le Fe(III) est réduit à différentes concentrations avant la réaction de neutralisation afin d'étudier son influence. On va donc utiliser le schéma du procédé illustré à la figure 9.

On regroupe dans le graphique illustré à la figure 10 le rendement de précipitation (= de perte) des terres rares (yttrium Y en %) et la concentration résiduelle en aluminium dans la solution après précipitation lors de cette étape

de neutralisation en fonction de la concentration initiale en Fe(III) dans la solution (0 – 5 – 10 g/L) et de la quantité de base ajoutée en g/L. Les conditions réactionnelles sont les suivantes : température 70 °C ; durée de réaction 2 heure ; base utilisée : Ca(OH)_2 , composition de la solution initiale aqueuse de sulfate : Fe : 50 à 70 g/L tel que Fe(III) à $\sim 10 - 20$ g/L ; Al : 8 à 14 g/L ; P : 4 à 6 g/L ; Mn : 5 à 7 g/L ; TR : 1 à 3 g/L ; Th : 0,1 à 0,3 g/L ; SO_4 : 250 à 300 g/L.

Conclusion : Plus la concentration initiale en Fe(III) est faible, plus la perte en MRE/HRE est faible. Il est donc fort probable que la présence de Fe(III) implique deux inconvénients :

- une quantité de base supplémentaire doit être ajoutée pour précipiter le fer ferrique, ce qui entraîne une précipitation plus importante de gypse et donc plus de pertes en terres rares moyennes et lourdes;
 - la précipitation de Fe(OH)_3 qui peut pomper une partie des terres rares.
- Il est donc nécessaire de réduire quasiment la totalité du fer ferrique, en particulier de façon à ce que $[\text{Fe(III)}] < 1$ g/L, pour minimiser cette perte terres rares et donc augmenter le rendement du procédé selon la présente invention.

Exemple 6 : Optimisation de la quantité de Na_3PO_4 ajoutée lors de la précipitation des MRE/HRE (étape d)) du procédé selon la présente invention

La composition de la solution type obtenue après épuration en Al et P est indiqué dans le tableau 4 ci-dessous. Les concentrations en TR sont susceptibles de varier à +/- 20%.

Tableau 4

Fe	40-60	g/l
Al	< 200	mg/l
P	< 50	mg/l
Mn	2-5	g/l
Ca	~ 1	g/l
Sr	~ 10	mg/l
Ti	< 100	mg/l
Zr	< 100	mg/l
S	40-60	g/l
U	< 0,5	mg/l
Th	< 4	mg/l
Sc	< 1	mg/l

La	36	mg/l
Ce	49	mg/l
Pr	8	mg/l
Nd	26	mg/l
Sm	10	mg/l
Eu	4,4	mg/l
Gd	14	mg/l
Tb	3,3	mg/l
Dy	13	mg/l
Ho	3	mg/l
Er	8	mg/l
Tm	< 0,5	mg/l
Yb	4	mg/l
Lu	< 0,5	mg/l
Y	53	mg/l

- 10 Le seul élément pouvant désormais poser problème est le Fe(II) : le phosphate de fer ferreux est plus soluble que celui de MRE/HRE et doit précipiter à pH plus élevé. Mais le rapport entre les deux éléments ne joue pas en faveur des terres rares : $n(\text{Fe}) = n(\text{Fe(II)})$ et $n(\text{Fe})/n(\text{TR}) \sim 500$.

- En jouant sur les paramètres suivants : température, temps de séjour, quantité
15 stœchiométrique (QS) PO_4/TR , les conditions opératoires ont pu être optimisées pour diminuer la quantité de réactifs à ajouter. Les premiers essais de précipitation avaient été effectués à une QS de 100, ce qui est rédhibitoire d'un point de vue économique.

- On suit le rendement de précipitation (%) des terres rares (Ca, Gd et Y) et du
20 fer dans la solution aqueuse en fonction de la QS PO_4/TR comme illustré à la figure 11. Les conditions opératoires de l'étape d) sont les suivantes : température 100 °C ; temps de séjour : 1 heure, phosphate : Na_3PO_4 .

La sélectivité de la réaction est excellente : une faible QS permet de précipiter la totalité des terres rares avec peu de fer ferreux. Cela est permis grâce à une

température élevée (100°C) et un temps de séjour délibérément court (< 1h) qui permet de limiter la réoxydation du Fe(II) en Fe(III) au cours du temps, et donc de limiter l'utilisation des PO₄ présents pour précipiter un phosphate de Fe(III).

- 5 Ainsi, avec une QS inférieure à 20, il est possible de précipiter la totalité des terres rares sous forme phosphate, avec seulement 5% de rendement pour le fer. Les essais ont prouvé qu'une QS de 5 était l'optimum.

Conclusion : dans des conditions économiquement rentables, il est possible de précipiter la totalité des terres rares restantes après l'élimination de l'aluminium
10 et du phosphore, avec une pureté relativement bonne (teneur en phosphate de terres rares de ~ 10% pour une QS de 5). La présence en grande quantité de fer ferreux n'est donc pas une contrainte.

Sélectivité de la précipitation des phosphates de terres rares	En solution avant précipitation	Dans le concentré après précipitation
Ratio molaire Fe/TR	~ 500	~ 6 - 7

Conclusion globale : Avec l'enchaînement d'étapes comme illustré à la figure
15 9, les rendements (%) obtenus à chaque étape sont représentés à la figure 12.
Soit : 95% pour les légères, 85% pour les moyennes et 75% pour les lourdes.
On en déduit donc la perte terres rares lors de l'étape de précipitation Al et P (étape a) du procédé selon la présente invention) : 5% pour les légères, 15% pour les moyennes et 25% pour les lourdes.

REVENDICATIONS

- 1.** Procédé de récupération sélective des terres rares d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:
- a) neutralisation à un pH compris entre 3 et 4 d'une solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, la solution ayant un ratio molaire $Al/P > 1$ et une concentration en sulfates > 100 g/L par ajout d'une base, de façon à précipiter le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane,
 - b) séparation liquide/solide entre le précipité formé par le phosphate et l'aluminium et l'éventuel titane et la solution aqueuse de sulfate,
 - c) récupération de la solution aqueuse de sulfate,
 - d) ajout de phosphates à la solution aqueuse de sulfate obtenue à l'étape c) tel que le ratio molaire de la solution obtenue $PO_4/TR > 4$, de façon à précipiter les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes,
 - e) séparation liquide/solide entre le précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes et la solution aqueuse de sulfate,
 - f) récupération du précipité formé par les phosphates de terres rares lourdes et les éventuels phosphates de terres rares moyennes.
- 2.** Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans l'étape a), la base est choisie parmi le $MgCO_3$ et un composé de calcium basique.
- 3.** Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que dans l'étape a), la base est un composé de calcium basique, avantageusement choisi parmi le

CaCO_3 , le CaO , le Ca(OH)_2 et leurs mélanges, avantageusement il s'agit du CaCO_3 .

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans l'étape d), le phosphate est choisi parmi le Na_3PO_4 , le K_3PO_4 , le
5 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ et leurs mélanges, avantageusement il s'agit du Na_3PO_4 .

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, du fer II et du titane, est le lixiviat obtenu par attaque acide d'un
10 minéral de pyrochlore en milieu sulfate.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le rendement de récupération des terres rares lourdes est supérieur à 50 %, avantageusement supérieur ou égal à 60 %.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
15 que la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium, des terres rares lourdes et des terres rares moyennes, et éventuellement du titane et du fer II, comprend en outre des terres rares légères et en ce que le procédé comprend avant l'étape a), une étape préalable
20 A) de précipitation par sel double des terres rares légères de façon à récupérer une solution acide aqueuse de sulfate appauvrie en terres rares légères et comprenant des phosphates, de l'aluminium, des terres rares lourdes et des terres rares moyennes, et éventuellement du fer II et du titane.

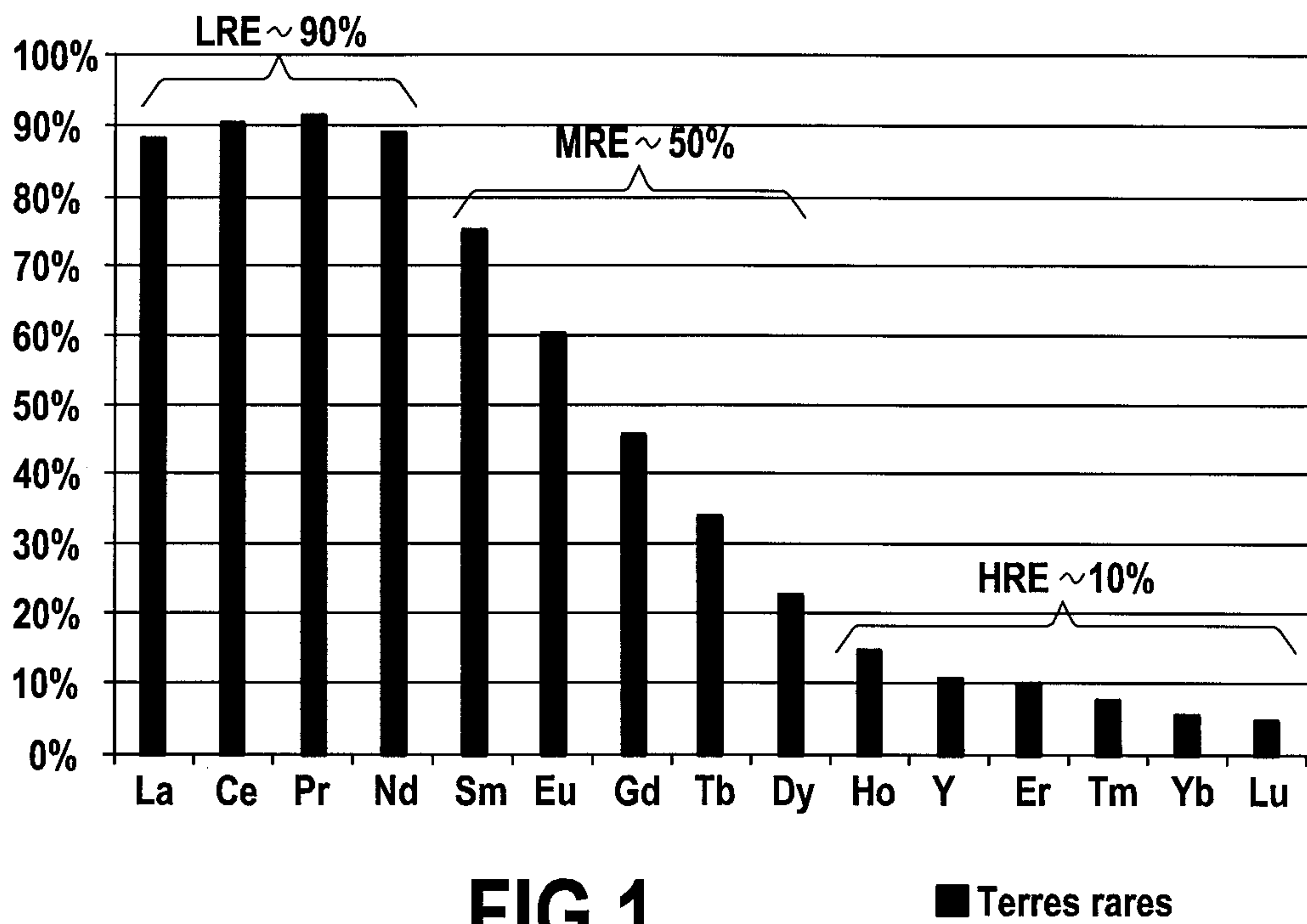
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de
25 l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, des terres rares légères, du fer II et du titane, comprend en outre

du fer III et en ce que le procédé comprend, avant l'étape a) et après l'étape éventuelle A), une étape B) de réduction du fer III en fer II, avantageusement par ajout de Fe^0 ou de SO_2 .

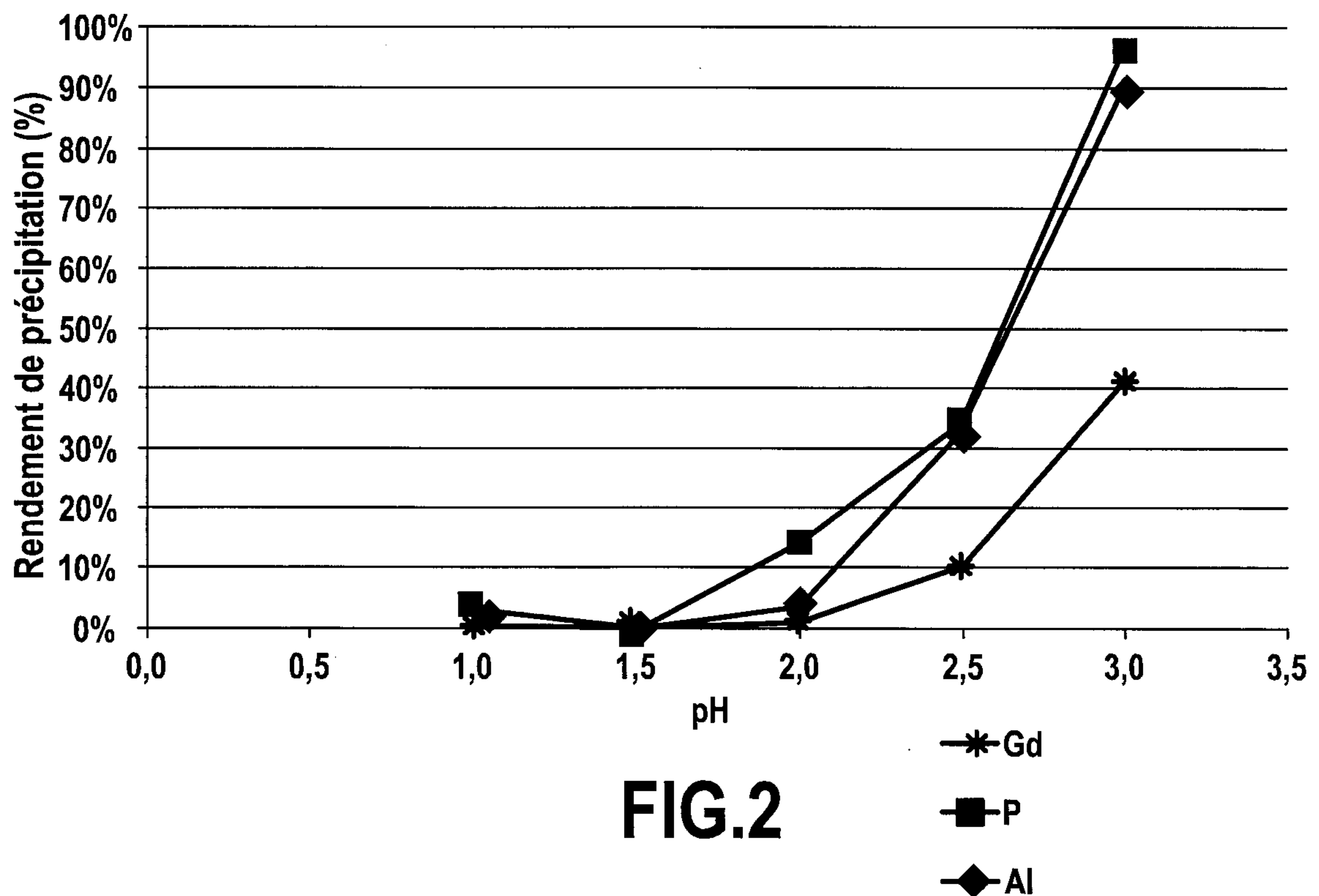
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce qu'avant l'étape a) le ratio molaire Al/P de la solution acide aqueuse de sulfate comprenant des phosphates, de l'aluminium et des terres rares lourdes, et éventuellement des terres rares moyennes, des terres rares légère du fer II, du titane et du fer III, est <1 et en ce que le procédé comprend, avant l'étape a) et après les étapes éventuelles A) et B), une étape C) de dopage de la solution
- 10 avec de l'aluminium de façon à obtenir un ratio molaire Al/P >1 .

1/6

Rendement de précipitation des terres rares sous forme de sels doubles

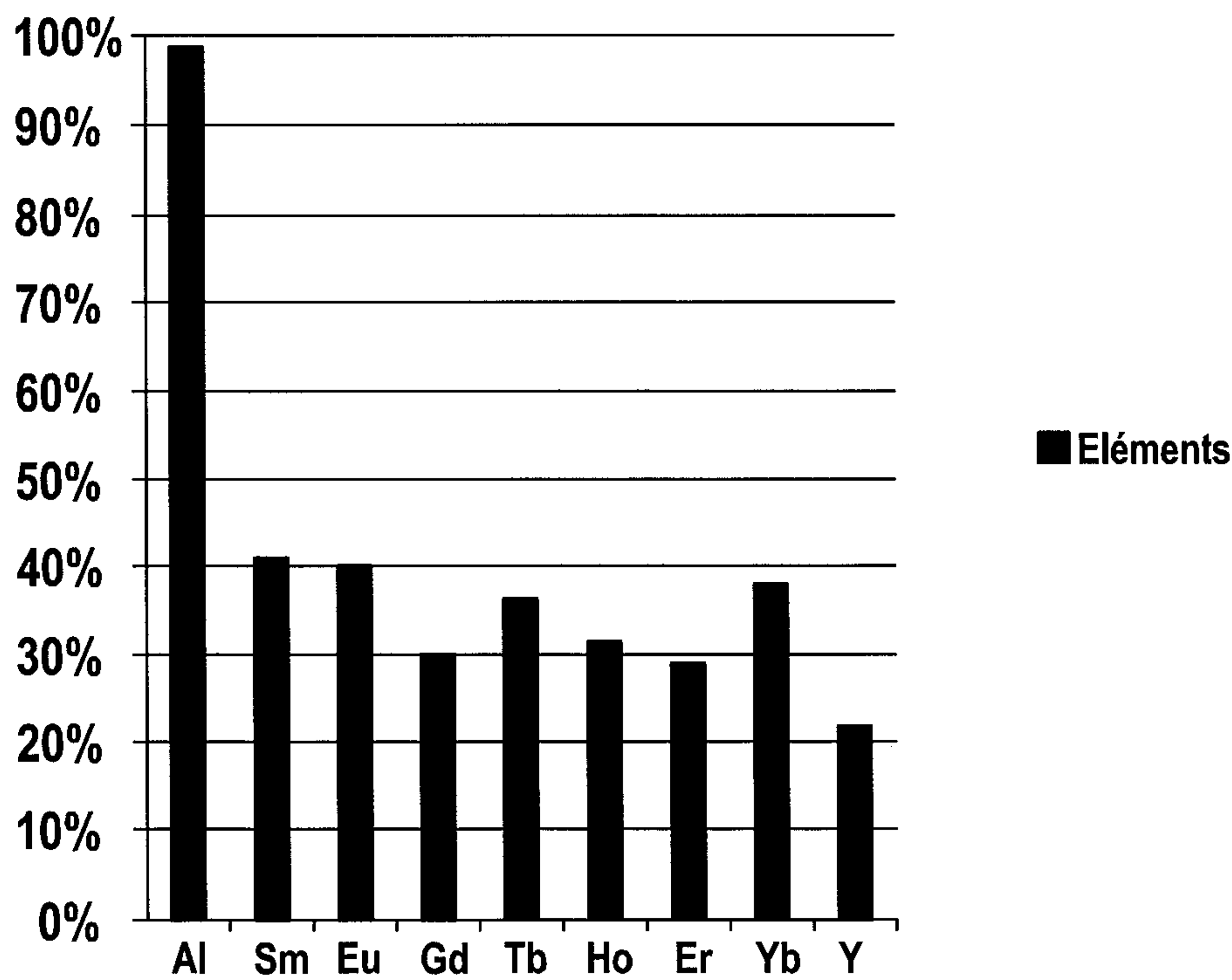
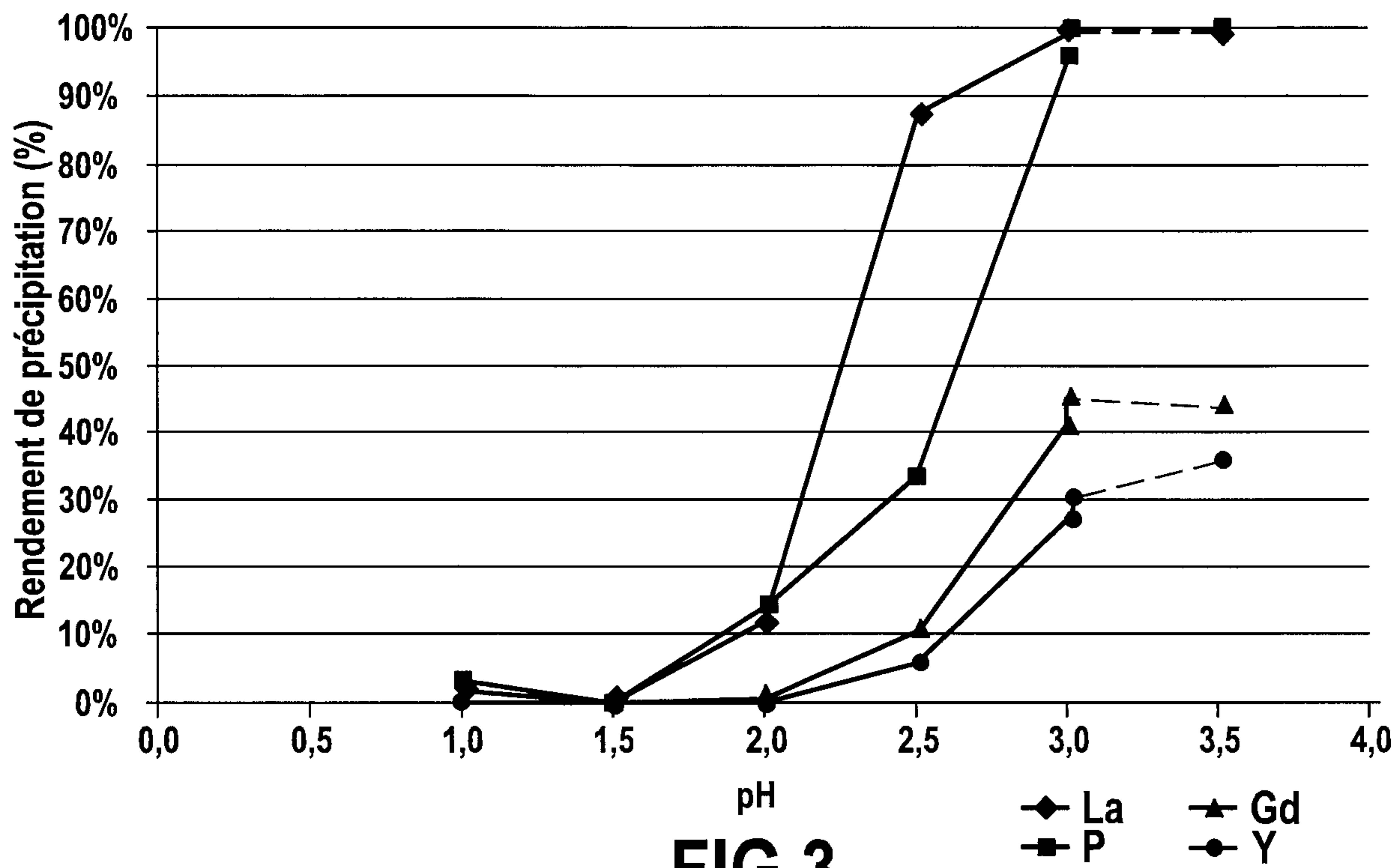


Précipitation des phosphates d'aluminium et de gadolinium



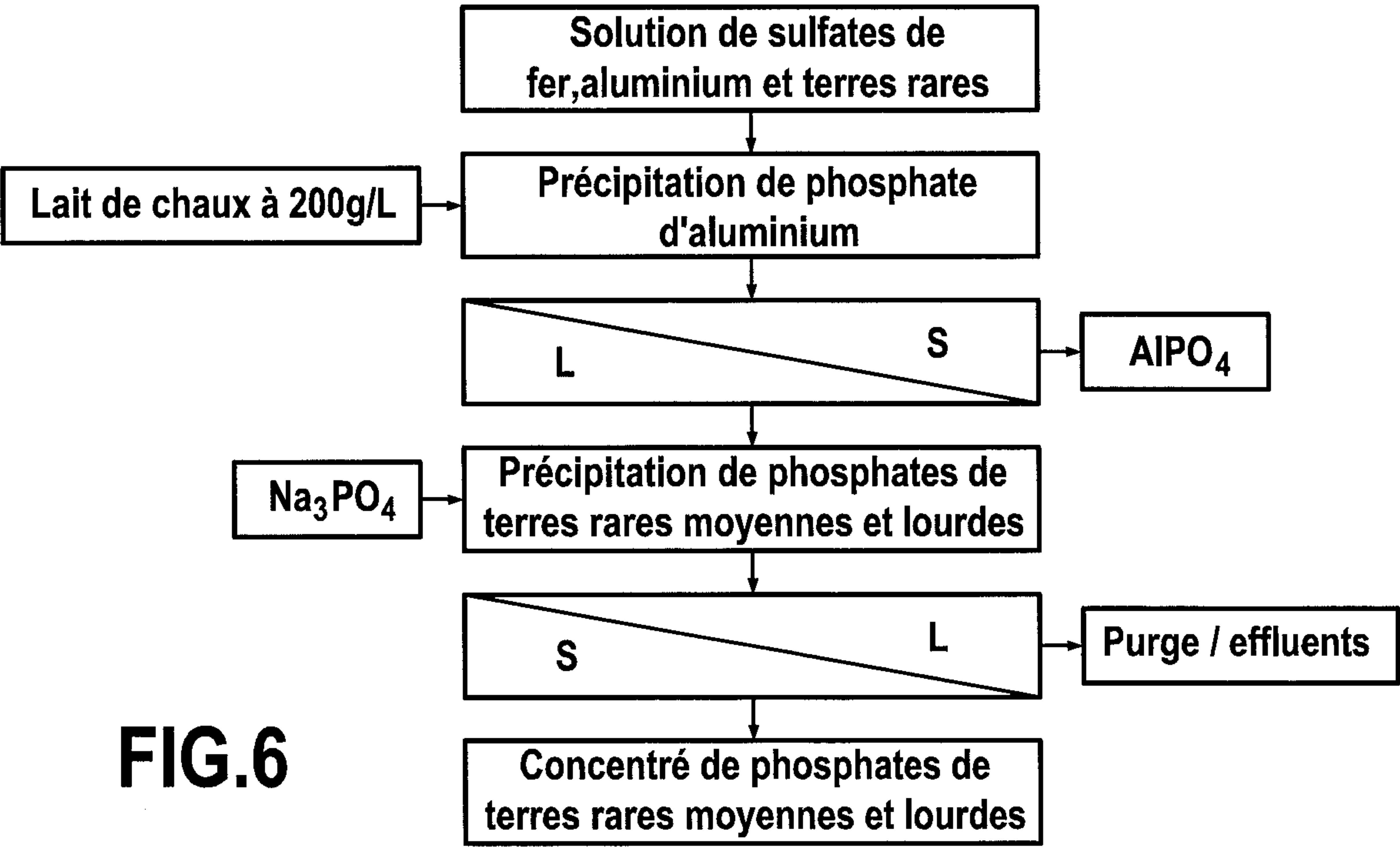
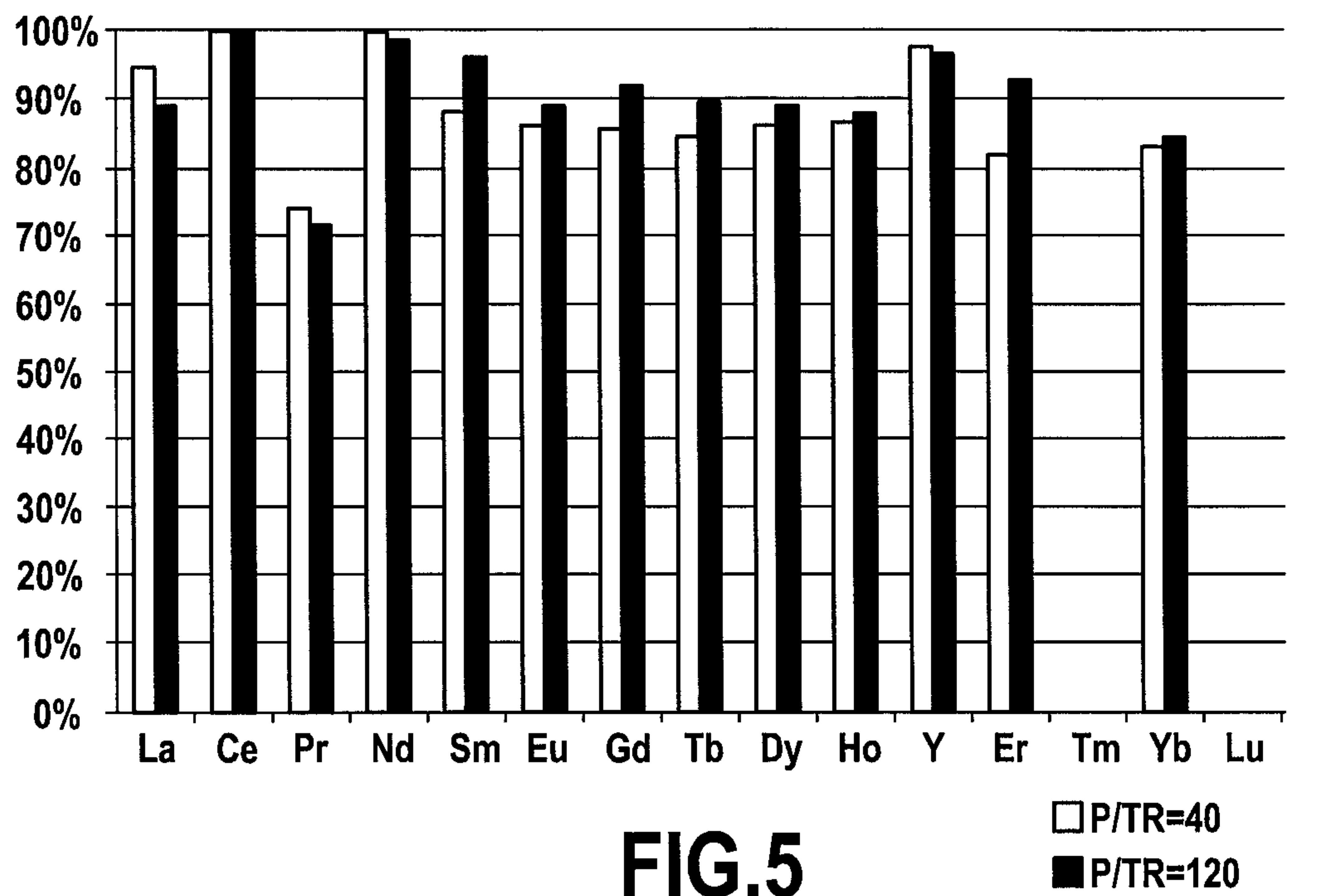
2/6

Précipitation des phosphates de terres rares



3/6

Rendements de précipitation des phosphates de terres rares



4/6

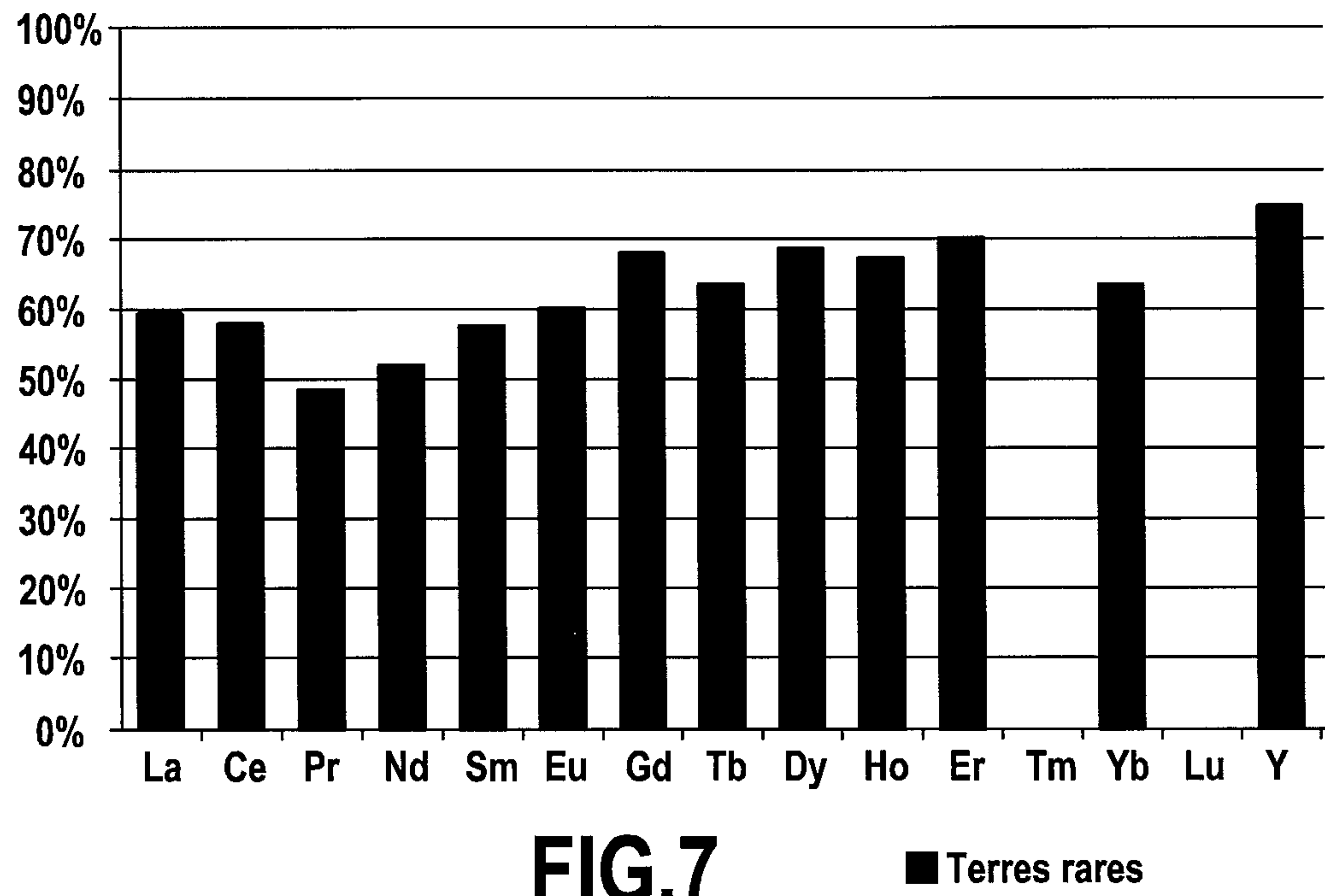


FIG.7

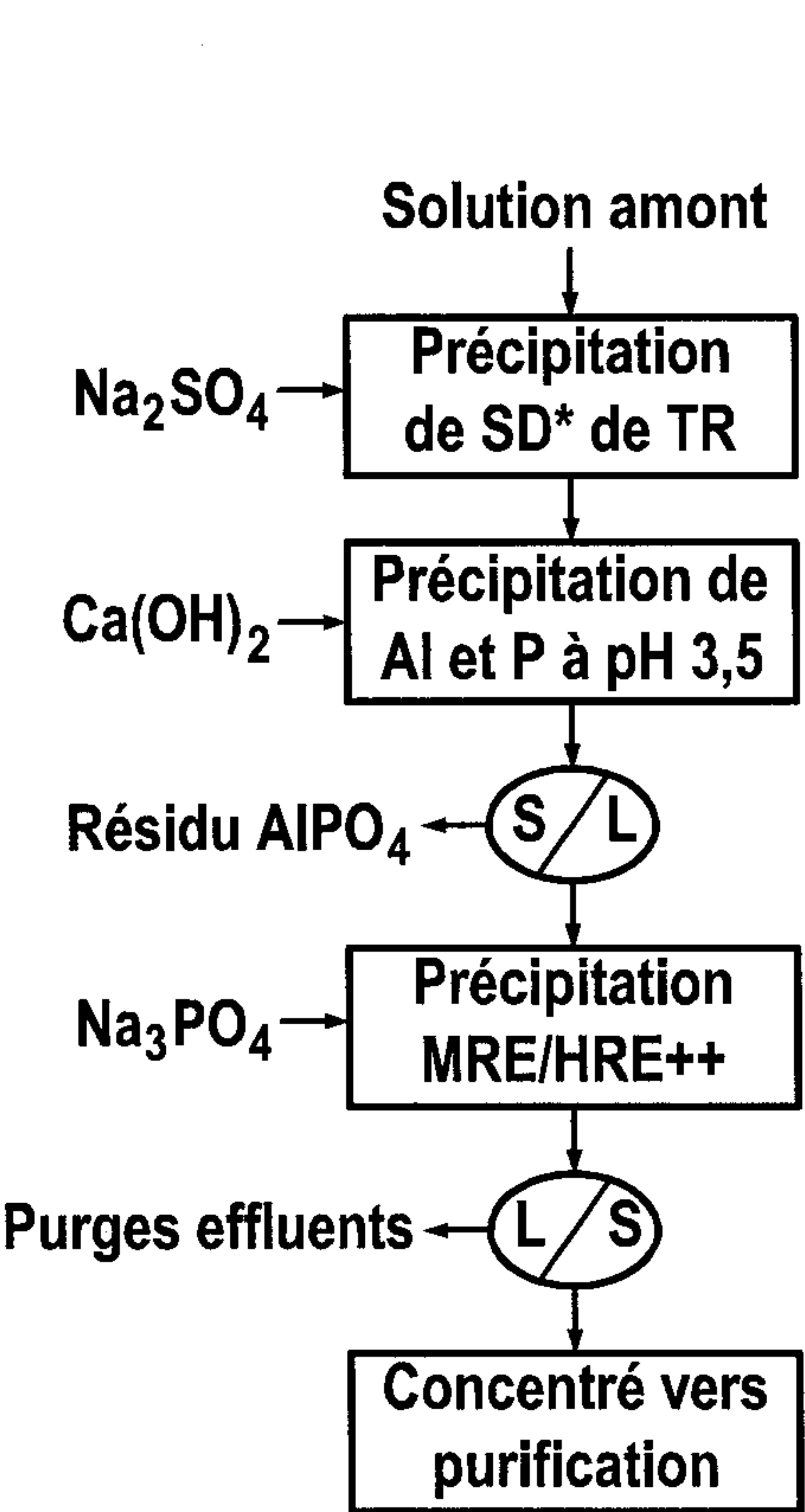


FIG.8

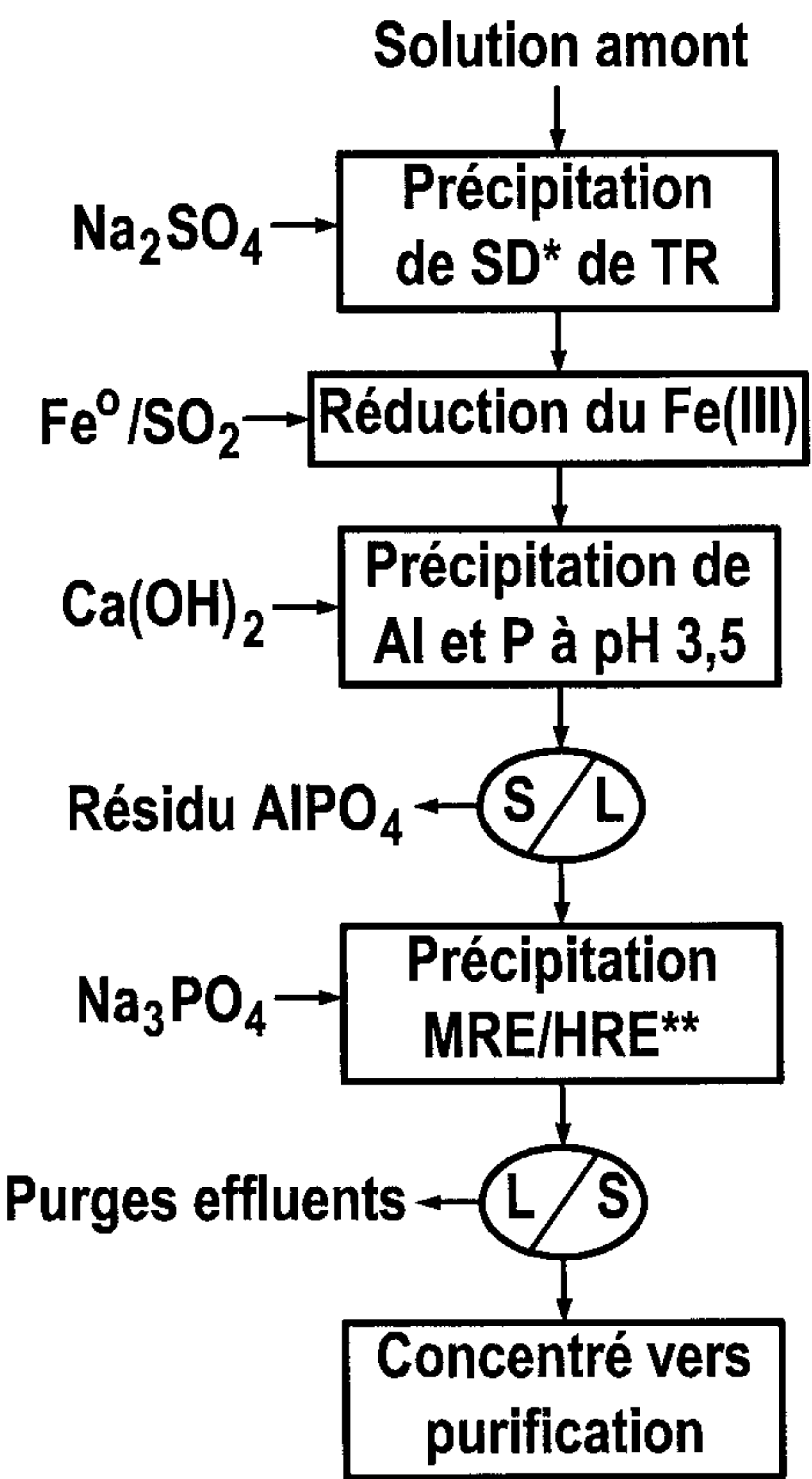


FIG.9

5/6

Précipitation de l'yttrium et concentration résiduelle en aluminium
en fonction du [Fe(III)] (70°C, 2h, Ca(OH)₂)

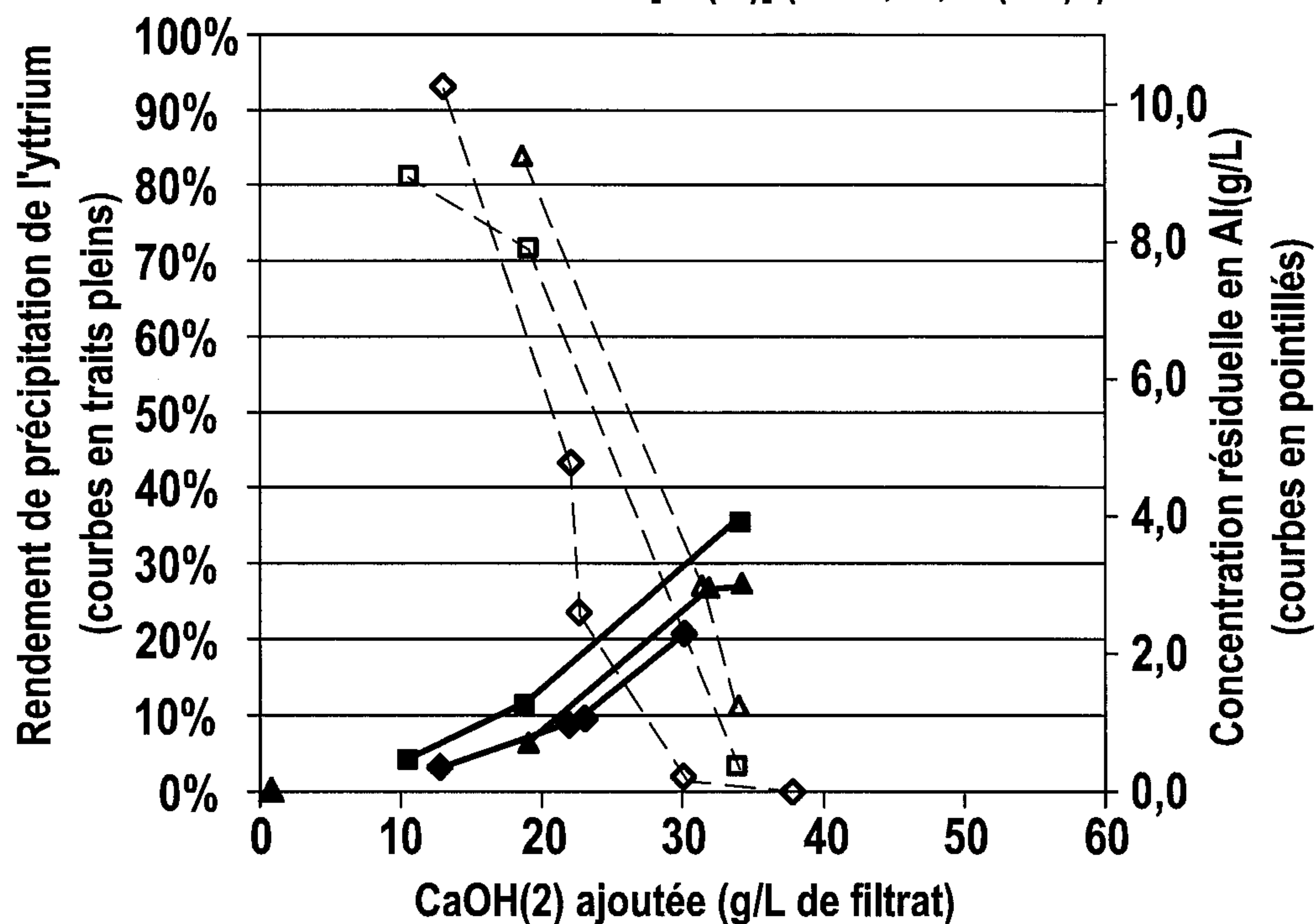


FIG.10

◆ Y-[Fe(III)]=0g/L-2h ◇ Al-[Fe(III)]=0g/L-2h
 ■ Y-[Fe(III)]=5g/L-2h ▤ Al-[Fe(III)]=5g/L-2h
 ▲ Y-[Fe(III)]=10g/L-2h ▴ Al-[Fe(III)]=10g/L-2h

Rendements de précipitation en fonction de QS pour les LRE/MRE/HRE

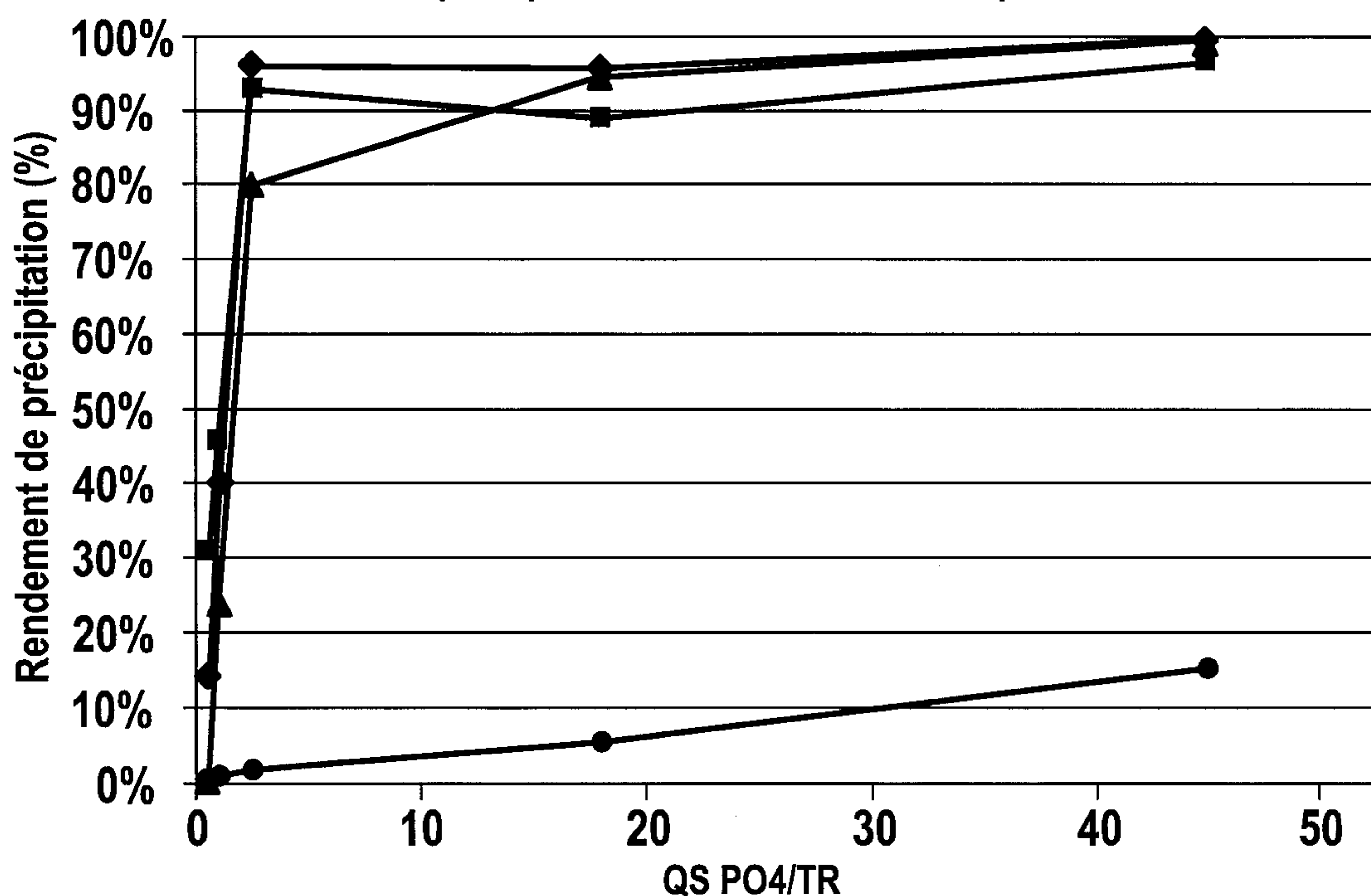


FIG.11

◆ Ce-100°C-1h ▲ Y-100°C-1h
 ■ Gd-100°C-1h ● Fe-100°C-1h

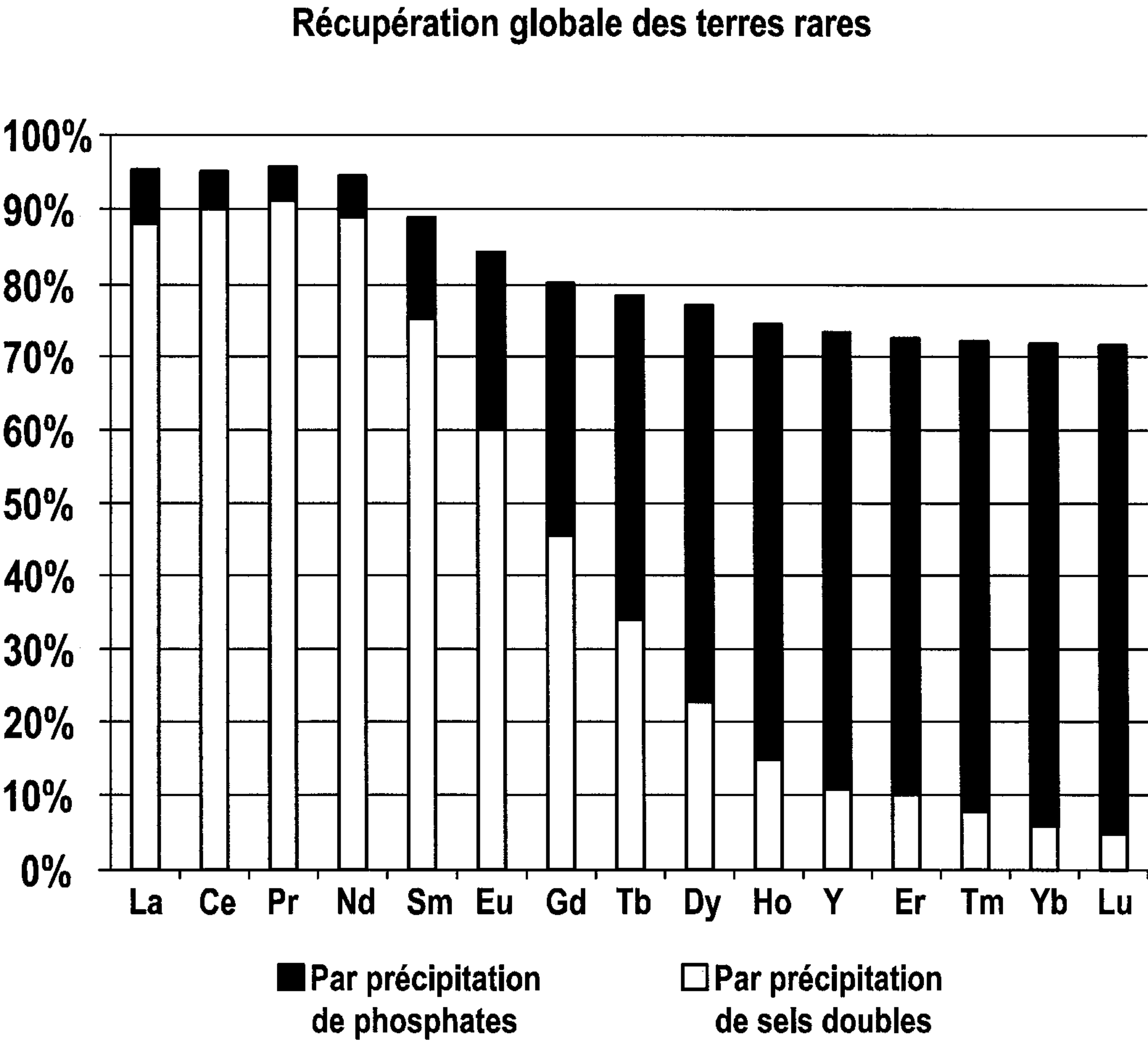


FIG.12

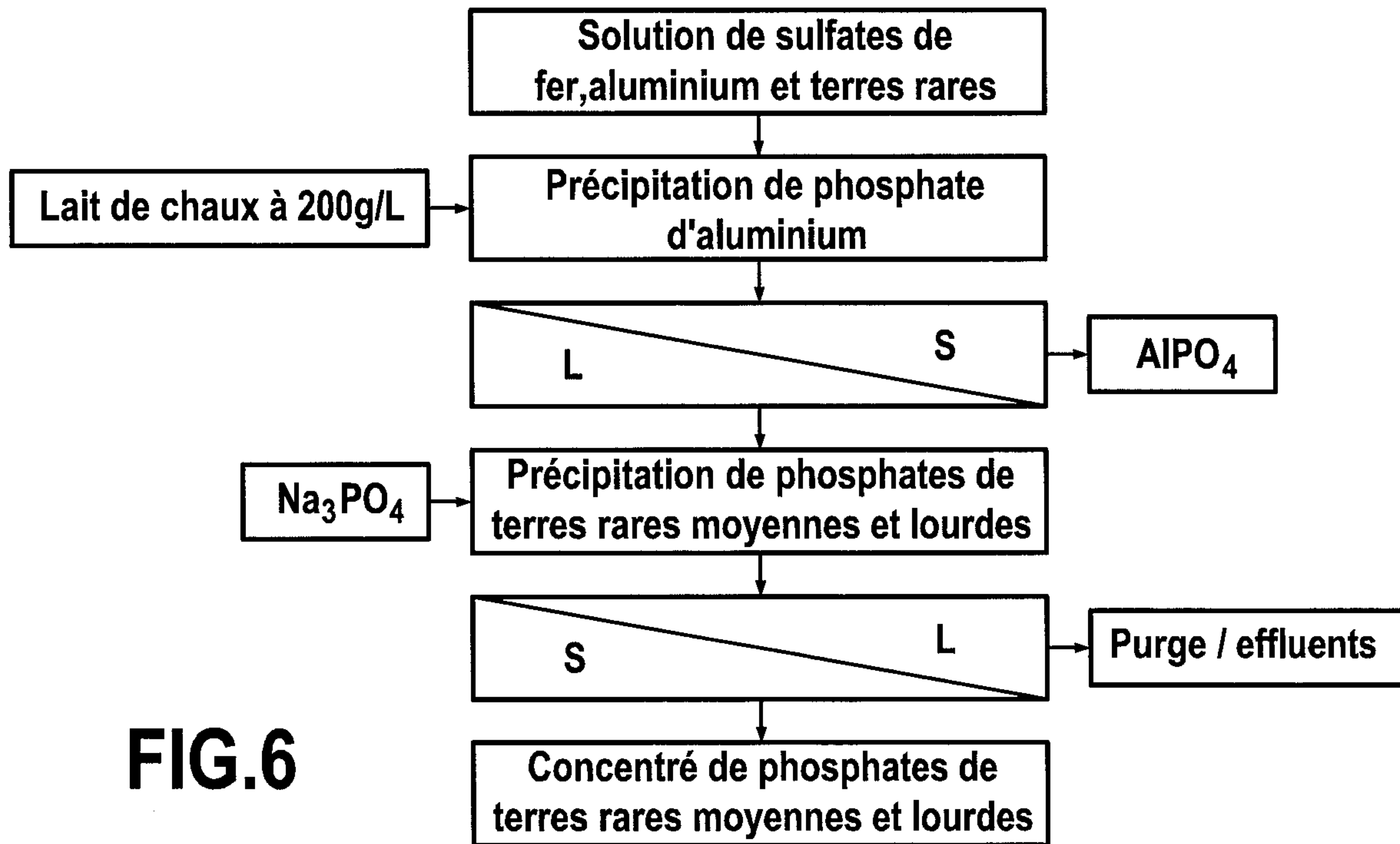


FIG.6