(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 562 059**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 05139**

(51) Int Cl⁴ : C 01 F 17/00; B 01 D 11/04.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 2 avril 1984.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 4 octobre 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean-Louis Sabot et Alain Rollat.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Marie-Claude Dutruc-Rosset, Rhône-Poulenc Recherches.

(54) Procédé de séparation des terres rares par extraction liquide-liquide.

(57) La présente invention a pour objet un procédé de séparation par solvant des éléments terres rares contenus dans des solutions aqueuses.

Le procédé de l'invention qui consiste à effectuer une extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse renfermant les sels de ces éléments terres rares et une phase organique est caractérisé par le fait que l'on met en contact une solution aqueuse de nitrates de terres rares à séparer avec une phase organique contenant un agent d'extraction qui est constitué par au moins un composé organophosphinique.

FR 2 562 059 - A1

2562059

PROCEDE DE SEPARATION DES TERRES RARES PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

La présente invention a pour objet un procédé de séparation par solvant des éléments terres rares contenus dans des solutions aqueuses.

Plus précisément, l'invention a trait à un procédé de séparation par extraction liquide-liquide des terres rares contenues dans des solutions aqueuses de nitrates de ces éléments.

L'expression "terres rares" utilisée conformément à l'invention comprend les éléments de terres rares appelés lanthanides ayant des numéros atomiques de 57 à 71 inclus et l'yttrium de numéro atomique égal à 39.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par "terres rares cériques", les éléments les plus légers des terres rares commençant avec le lanthane et s'étendant jusqu'au néodyme conformément au numéro atomique et l'on désigne par "terres rares yttriques" les éléments les plus lourds des terres rares conformément au numéro atomique, commençant avec le samarium et finissant avec le lutécium et comprenant l'yttrium.

Il est bien connu que les terres rares sont difficiles à séparer du fait de la similitude de leurs propriétés.

On a élaboré pour la séparation de ces éléments très proches des procédés qui ont pris une importance particulière dans la séparation des terres rares à savoir les procédés d'extraction liquide-liquide. Ils sont basés sur l'extraction sélective de l'une des terres rares à partir de la solution dans laquelle elles sont contenues à l'aide d'un solvant d'extraction qui est non miscible avec la solution.

A titre de solvant d'extraction, certains acides organophosphorés sont déjà utilisés pour la séparation des terres rares en raison d'une sélectivité importante, aussi bien vis-à-vis des terres rares cériques que des terres rares yttriques.

C'est ainsi que l'on utilise couramment, comme solvant d'extraction, les diesters de l'acide phosphorique en particulier l'acide di-(éthyl-2 hexyl) phosphorique ou H.D.E.H.P. (cf. brevet Fr-A 2 233 284). Cependant ceux-ci exigent en contrepartie de leur bonne sélectivité des coûts réactifs importants lors de la séparation des terres rares yttriques en raison d'une réextraction difficile au moment de la régénération du solvant. Les coûts énergétiques sont parfois accrus en raison de la nécessité de procéder à une concentration des solutions qui sont obtenues diluées à la réextraction pour la même raison.

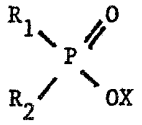
Des progrès furent réalisés en utilisant des esters d'acides alkylphosphoniques notamment l'ester mono-2 éthylhexylique de l'acide éthyl-2 hexylphosphonique ou H.E.P. (E.H.P.) (cf brevet Fr-A-2 460 275) qui permettent des séparations plus économiques grâce à une faible constante d'extraction d'où une réextraction plus aisée. Néanmoins, les inconvénients précités se retrouvent bien que diminués pour la séparation des terres rares yttriques, les plus lourdes.

Un autre moyen de réduire la valeur de la constante d'extraction consiste à remplacer les diluants habituellement utilisés qui sont des hydrocarbures aliphatiques tels que le kérosène ou le dodécane par des hydrocarbures aromatiques comme par exemple le xylène ou le Solvesso. Cette solution présente des inconvénients car ces derniers sont moins résistants à la dégradation des divers agents chimiques.

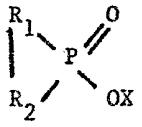
La demanderesse a découvert qu'une nouvelle classe de solvants obviait aux inconvénients précités et conduisait à des constantes d'extraction plus faibles tout en conservant une sélectivité comparable à celle des deux catégories d'agents d'extraction précités.

La présente invention concerne un procédé de séparation de terres rares contenues dans une solution aqueuse renfermant au moins deux terres rares par extraction liquide-liquide entre une

phase aqueuse contenant les sels de ces métaux et une phase organique caractérisé par le fait que l'on met en contact une solution aqueuse des nitrates de terres rares à séparer avec une phase organique contenant un agent d'extraction qui est constitué par au moins un composé organophosphinique répondant à la formule (I) ou (I') :



(I)



(I')

dans lesdites formules :

- R_1, R_2, identiques ou différents, éventuellement substitués, représentent des radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyalkyle, alkylcycloalkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle ou cycloalkylaryle
- X est soit un atome d'hydrogène, soit un groupement salifié.

On précisera que les radicaux R_1 et R_2 peuvent être porteurs de groupements substituants, tels que, par exemple, des groupements hydroxyle ou des atomes d'halogènes notamment le chlore et le fluor et que X peut représenter en tant que groupement salifié, un métal alcalin, de préférence le sodium ou un métal alcalino-terreux ou un radical ammonium.

Parmi la liste des symboles précédemment donnée, R_1 et R_2 représentent préférentiellement des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant au moins 6 atomes de carbone ou des radicaux cycloalkyle ayant au moins 6 atomes de carbone ; X est de préférence un atome d'hydrogène

On donne, ci-après, à titre illustratif et non limitatif des exemples d'acides organophosphiniques convenant bien aux fins de l'invention.

- l'acide diméthylphosphinique
- l'acide diéthylphosphinique
- l'acide di-n-propylphosphinique
- l'acide diisopropylphosphinique
- l'acide di-n-butylphosphinique
- l'acide di-isobutylphosphinique
- l'acide di-n-pentylphosphinique
- l'acide di-n-hexylphosphinique
- l'acide di-n-heptylphosphinique
- l'acide di-n-octylphosphinique
- l'acide bis (éthyl-2 hexyl) phosphinique
- l'acide di-n-nonylphosphinique
- l'acide di-n-décylphosphinique
- l'acide di-n-dodécylphosphinique
- l'acide di-n-tétradécylphosphinique
- l'acide di-n-hexadécylphosphinique
- l'acide di-n-eicosylphosphinique
- l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique
- l'acide (triméthyl-2,4,4 pentyl) cyclohexylphosphinique
- l'acide (triméthyl-2,4,4 pentyl) octylphosphinique
- l'acide dicyclopentylphosphinique
- l'acide dicyclohexylphosphinique
- l'acide dicyclooctylphosphinique
- l'acide cyclohexyl, n-butylphosphinique
- l'acide cyclopentyl, n-dodécylphosphinique
- l'acide cyclooctyl, éthylphosphinique
- l'acide triisopropyl-2,4,6 dioxaphosphorinane-1,3,5, hydroxy-5, oxide-5 phosphinique
- l'acide cyclohexyl, phénylphosphinique
- l'acide cyclopentyl-p-tolylphosphinique
- l'acide cyclooctyl-p-chlorophénylphosphinique
- l'acide diphénylphosphinique
- l'acide di-o-tolylphosphinique
- l'acide di-m-tolylphosphinique
- l'acide di-p-tolylphosphinique
- l'acide bis (diméthyl-2,3 phényl) phosphinique

- l'acide bis (diméthyl-2,4 phényl) phosphinique
- l'acide bis (diméthyl-2,5 phényl) phosphinique
- l'acide bis (diméthyl-2,6 phényl) phosphinique
- l'acide bis (diméthyl-3,4 phényl) phosphinique
- l'acide bis (diméthyl-3,5 phényl) phosphinique
- l'acide di-(p-éthylphényl) phosphinique
- l'acide di(p-octylphényl) phosphinique
- l'acide éthylphénylphosphinique
- l'acide n-butylphénylphosphinique
- l'acide n-octyl, phénylphosphinique
- l'acide n-hexadécylphénylphosphinique
- l'acide éthyl-o-tolylphosphinique
- l'acide n-octyl-p-tolylphosphinique
- l'acide bis (o-chlorophényl) phosphinique
- l'acide bis (m-chlorophényl) phosphinique
- l'acide bis (p-chlorophényl) phosphinique
- l'acide méthyl-o-chlorophénylphosphinique
- l'acide n-propyl-p-chlorophénylphosphinique
- l'acide n-dodécyl-p-chlorophénylphosphinique
- l'acide dibenzylphosphinique
- l'acide méthyl-naphtylphosphinique
- l'acide diallylphosphinique
- l'acide cyclohexyl, hydroxy-1 cyclohexylphosphinique
- l'acide bis (méthyl-2 hydroxy-1 pentyl) phosphinique
- l'acide benzylphosphinique
- l'acide α-hydroxybenzylphosphinique
- l'acide o-chlorobenzylphosphinique
- l'acide α-hydroxy-o-chlorobenzylphosphinique
- l'acide p-chlorobenzylphosphinique
- l'acide α-hydroxy p-chlorobenzylphosphinique
- l'acide phényl, α-méthylbenzylphosphinique
- l'acide cyclopentyl, hydroxy-1 cyclopentylphosphinique
- l'acide α-méthylbenzyl, α-hydroxy-α-méthylbenzylphosphinique
- l'acide méthyl-1 pentyl, hydroxy-1, méthyl-1 pentylphosphinique
- l'acide n-octyl-, α-hydroxybenzylphosphinique
- l'acide (hydroxy-1 méthyl-1 éthyl) isopropylphosphinique.

Les différents acides phosphiniques peuvent être mis en oeuvre seuls ou en mélange.

Les acides phosphiniques utilisés préférentiellement dans le procédé de l'invention sont :

- l'acide di-n-octylphosphinique
- l'acide bis (éthyl-2 hexyl) phosphinique
- l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique
- l'acide triméthyl-2,4,4 pentyl, cyclohexylphosphinique
- l'acide dicyclohexylphosphinique.

On peut faire appel aux composés de formule (I) ou (I') à l'état pur ou bien sous forme d'un produit commercial auquel cas ils peuvent contenir de faibles quantités d'impuretés notamment des oxydes de phosphine.

La phase aqueuse que l'on met en contact avec l'agent d'extraction peut être constituée par une solution aqueuse provenant de la redissolution par l'acide nitrique, des hydroxydes obtenus à la suite de l'attaque sodique des minerais contenant les terres rares tels que la monazite, la bastnaesite et le xénotime. On peut également mettre en oeuvre toute autre solution de sel de terres rares après changement de l'anion présent en anion nitrate.

Le procédé de l'invention s'applique aux solutions telles quelles ou bien après leur avoir fait subir une concentration préalable.

Généralement, on met en oeuvre le procédé d'extraction liquide-liquide sur des solutions aqueuses de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares variant entre 20 g/l et 500 g/l : les bornes données ne présentant aucun caractère critique. D'une manière préférentielle, elles ont une concentration comprise entre 100 g/l et 500 g/l.

Elles présentent une acidité variant généralement entre 0,01 N et 3,0 N.

La phase organique selon le procédé de l'invention contient éventuellement outre l'agent d'extraction, un diluant organique n'altérant pas les propriétés complexantes du composé organophosphinique. Comme diluants susceptibles d'être utilisés, on peut mettre en oeuvre ceux habituellement mis en oeuvre pour réaliser des opérations d'extraction liquide-liquide. Parmi ceux-ci,

on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme par exemple, l'hexane, l'heptane, le dodécane et les coupes pétrolières du type kérosène : les hydrocarbures aromatiques comme par exemple, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le xylène et les coupes du type Solvesso (marque déposée par la Société EXXON) et enfin les dérivés halogénés comme, par exemple, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

On peut également utiliser un mélange de ces diluants.

Le pouvoir d'extraction de la solution organique vis-à-vis des terres rares, augmente lorsqu'on augmente la concentration du composé organophosphinique dans la phase organique ; cependant, les facteurs de séparation des éléments entre eux ne sont pas modifiés de façon notable par la concentration en composé organophosphinique. Ainsi, la concentration en composé organophosphinique dans la phase organique n'est pas un facteur critique selon l'invention et peut varier dans de larges limites. Elle peut varier de 5 % du volume de la phase organique lorsque l'agent d'extraction est en solution dans un diluant jusqu'à environ 100 % lorsque l'agent d'extraction est utilisé pur.

La phase organique selon le procédé de l'invention peut également contenir divers agents modifieurs dont un des buts essentiels est d'améliorer les propriétés hydrodynamiques du système sans altérer les propriétés complexantes du composé organophosphinique. Parmi les composés convenant bien, on peut citer notamment, les composés à fonction alcool et, en particulier, les alcools lourds dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 4 et 15 et les phénols lourds, ainsi que divers autres composés tels que certains esters phosphoriques comme le tri-butylphosphate, les oxydes de phosphine ou les sulfoxydes. Une proportion comprise entre 3 et 20 % en volume rapportée à la phase organique est généralement favorable.

Dans le choix des conditions d'extraction, la concentration en ions hydrogène H^+ dans la phase aqueuse est importante puisqu'elle peut faciliter l'extraction de la ou des terres rares à extraire dans la phase organique.

Lorsque la concentration en ions H^+ est faible dans la phase aqueuse, les terres rares se distribuent davantage dans la phase organique tandis que lorsque la concentration en ions H^+ est élevée dans la phase aqueuse, les terres rares se distribuent mieux dans la phase aqueuse.

Il est donc souhaitable que l'extraction soit conduite à une faible concentration en ions H^+ dans la phase aqueuse : le pH d'extraction étant de préférence, supérieur ou égal à 3. A cet effet, la concentration de la phase aqueuse en ions H^+ peut être ajustée par addition d'une base alcaline qui peut être la soude ou l'ammoniaque. On fait appel de préférence à une solution aqueuse d'ammoniaque diluée ou concentrée : sa concentration peut varier dans de larges limites entre 1 et 10 N mais il est préférable de mettre en oeuvre une solution concentrée d'ammoniaque.

La quantité de base alcaline à ajouter doit correspondre à la quantité stoechiométrique de la ou des terres rares que l'on souhaite extraire dans la phase organique.

Au cours de la phase d'extraction, on met en contact la phase organique et la phase aqueuse à une température qui ne présente aucun caractère critique : elle est choisie généralement entre 10°C et 50°C et est, le plus souvent, comprise entre 20°C et 40°C.

Le rapport en débit de la phase organique et de la phase aqueuse est en corrélation avec la concentration de l'agent d'extraction et il est choisi conformément à la concentration des terres rares à extraire dans la phase aqueuse et conformément à l'appareillage utilisé pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention. Il est déterminé selon des modes de calculs bien connus de l'homme de l'art.

Lorsque certaines terres rares ont été extraites dans la phase organique en faibles quantités alors qu'elles auraient dû rester dans la phase aqueuse, il est parfois nécessaire de faire intervenir une étape de lavage après celle d'extraction.

Dans l'étape de lavage, la phase organique est lavée avec une solution aqueuse contenant des ions nitrate telle qu'une solution aqueuse d'acide nitrique ou une solution aqueuse de nitrates de terres rares de même nature que les terres rares à

extraire et qui peuvent être contenus dans la partie de la phase aqueuse obtenue dans l'opération suivante de régénération du solvant d'extraction.

Lorsque le lavage est effectué à l'aide d'une solution d'acide nitrique, sa concentration ne présente aucun caractère critique et peut être comprise entre 0,1 N et 10 N, de préférence entre 0,3 N et 5 N. Lors de l'emploi d'une solution aqueuse de nitrates de terres rares, sa concentration exprimée en oxydes de terres rares peut être comprise entre 5 et 500 g/l, de préférence entre 25 et 300 g/l.

Après les opérations d'extraction et de lavage suivies d'une séparation de la phase aqueuse et de la phase organique, on effectue une étape de régénération du solvant d'extraction.

On sépare la ou les terres rares extraites dans la phase organique par mise en contact de cette dernière avec une solution aqueuse acide telle que, par exemple, une solution aqueuse d'acide nitrique, d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique ou d'acide perchlorique. On utilise de préférence, l'acide nitrique.

La concentration de la solution d'acide n'est pas critique et peut varier entre 0,5 N et 10 N, de préférence 1 N et 5 N.

La ou les terres rares extraites sont recueillies dans la phase aqueuse tandis que le solvant d'extraction peut être recyclé à l'étape d'extraction. Ce recyclage n'est pas essentiel dans la présente invention mais il est souhaitable pour des raisons économiques.

On définit, ci-après, un schéma permettant de séparer conformément au procédé de l'invention qui vient d'être exposé, au moins deux terres rares jusqu'à n terres rares.

Dans le cas de la séparation de deux terres rares symbolisées par TR_1 et TR_2, on définit le facteur de séparation entre ces terres rares comme étant une relation entre les coefficients de partage de TR_1 et TR_2

$$F = \frac{P\ TR_1}{P\ TR_2}$$

Le coefficient de partage est égal au rapport entre la concentration de TR_1 (ou TR_2) dans la phase organique et la concentration de TR_1 (ou TR_2) dans la phase aqueuse.

Pour que la séparation entre TR_1 et TR_2 soit possible, F doit être différent de 1.

Si TR_1 est la terre rare qui possède le coefficient de partage le plus élevé, dans ce cas, F est supérieur à 1.

Selon l'invention, on procède à la séparation d'au moins deux terres rares TR_1 et TR_2 par extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse contenant au moins les nitrates de ces métaux et une phase organique contenant un composé organophosphinique en procédant de la manière qui suit :

- dans une première étape, on réalise la séparation entre TR_1 et TR_2 par extraction de TR_1 dans la phase organique ; TR_2 restant essentiellement en phase aqueuse
- dans une deuxième étape, on effectue le lavage sélectif de la phase organique contenant TR_1 et une faible quantité de TR_2 à l'aide d'une solution aqueuse contenant des ions nitrate permettant d'éliminer TR_2 de la phase organique par passage dans la phase aqueuse
- on sépare ensuite la phase organique de la phase aqueuse
- dans une troisième étape, on effectue la régénération du solvant d'extraction par mise en contact de la phase organique avec une solution aqueuse acide.

Les conditions opératoires de chaque étape ont été précédemment données.

Selon l'invention, on peut séparer un mélange de n terres rares en deux sous-groupes en assimilant chaque sous-groupe à TR_1 et TR_2.

Si l'on a un mélange de n terres rares à séparer individuellement, on répétera la succession des trois étapes qui viennent d'être définies, (n - 1) fois afin de séparer toutes les terres rares entre elles.

La réalisation pratique de l'invention peut être effectuée selon la technique classique de contre-courants telle

qu'exposée ci-dessus mais aussi par les techniques de co-courants et de courants croisés bien connues de l'homme de l'art.

Les diverses étapes de mises en contact et de lavage peuvent être réalisées notamment dans des dispositifs classiques d'extraction liquide-liquide fonctionnant à contre-courant. De tels dispositifs comprennent généralement plusieurs étages de systèmes mélangeurs-décanteurs ou de colonnes garnies et/ou agitées, agencés pour réaliser des opérations d'extraction, de lavage sélectif et de récupération des éléments terres rares en phase aqueuse et de régénération de l'agent d'extraction.

Les exemples suivants sont donnés à titre indicatif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine et de l'esprit de l'invention.

Dans les exemples, les pourcentages donnés sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1 -

Procédé de séparation de l'ytterbium à partir d'un mélange contenant des nitrates d'ytterbium et de lutécium

On réalise cet exemple en suivant le mode de mise en oeuvre illustré par la figure 1.

L'appareillage utilisé pour la séparation desdites terres rares comprend :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide à plusieurs étages du type mélangeur-décanteur, fonctionnant à contre-courant et constituée d'une section d'extraction (a) comportant 16 étages théoriques et d'une section de lavage (a') comportant 10 étages théoriques
- une section de régénération-récupération du solvant d'extraction (b) comportant 4 étages théoriques.

Le mélange initial de terres rares à séparer est une solution de nitrates de terres rares présentant une acidité 0,1 N

et une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 38,7 g/l répartis de la façon suivante :

- oxyde d'ytterbium : 87,5 %
- oxyde de lutécium : 12,5 %

L'agent d'extraction utilisé est l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique. Il est mis en oeuvre sous sa forme commercialisée sous la marque CYANEX 272 et contient 10 % d'oxyde de tri (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphine.

Ledit agent d'extraction est mis en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre et le mélange obtenu sera appelé solvant d'extraction.

Avant de détailler les différentes opérations, on précisera que l'on choisit comme entrée et sortie des unités d'extraction-lavage et de régénération-récupération, le sens de circulation de la phase organique.

On réalise la succession des étapes suivantes :

- on introduit en sortie de l'unité d'extraction (a), par le conduit (1) la solution de nitrates de terres rares à séparer avec un débit de 45 l/h : en entrée de l'unité d'extraction (a), on introduit d'une part par le conduit (2), le solvant d'extraction avec un débit de 50 l/h et d'autre part par le conduit (3) une solution aqueuse d'ammoniaque 10 N avec un débit de 6,25 l/h
- on introduit dans l'unité de lavage (a') par le conduit (4), une solution aqueuse d'acide nitrique 0,45 N avec un débit de 132 l/h
- on recueille à l'entrée de l'unité (a) par le conduit (5), une solution aqueuse de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 8 g/l et dont la composition est la suivante : 99,3 % de Yb_2O_3 et 0,7 % de Lu_2O_3
- on introduit la phase organique provenant de la section de lavage (a') dans la section de régénération-récupération (b) toujours avec le même débit de 50 l/h à contre-courant d'une solution d'acide nitrique 1 N admise par le conduit (6) avec un débit de 3 l/h

- on recueille à l'entrée de la section de régénération-récupération (b) par le conduit (7) une solution aqueuse de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 98 g/l et dont la composition est la suivante : 74 % de Lu_2O_3 et 26 % de Yb_2O_3.
- on récupère à la sortie de la section régénération-récupération (b) par le conduit (8), le solvant d'extraction purifié qui peut être recyclé en (2) dans l'unité d'extraction (a) avec le même débit : toutefois, ce recyclage n'est pas essentiel dans la présente invention mais il est souhaitable pour des raisons économiques.

Le procédé tel que décrit permet d'obtenir de l'ytterbium à partir d'un mélange de terres rares avec un excellent rendement d'extraction puisqu'il est de 95 % et d'une très grande pureté puisqu'elle est de 99,3 %.

EXEMPLE 2 -

Procédé de séparation du thulium (Tm) à partir d'un mélange contenant des nitrates de thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutécium (Lu) et yttrium (Y)

On réalise cet exemple en suivant le mode de mise en oeuvre illustré par la figure 2.

L'appareillage utilisé pour la séparation desdites terres rares comprend :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide à plusieurs étages du type mélange-décanteur, fonctionnant à contre-courant et constituée d'une section d'extraction (a) comportant 19 étages théoriques et d'une section de lavage (a') comportant 16 étages théoriques
- une première section de régénération-récupération du solvant d'extraction (b) comportant 10 étapes théoriques
- un évaporateur pour concentrer la solution aqueuse issue de (a)
- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide constituée d'une section d'extraction (c) comportant 8 étages théoriques et d'une section de lavage (c') comportant 10 étages théoriques

- une deuxième section de régénération-récupération du solvant d'extraction (d) comportant 8 étages théoriques

Le mélange initial de terres rares à séparer est une solution de nitrates de terres rares présentant une acidité 1,0 N et une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 132 g/l répartis de la façon suivante :

- oxyde de thulium : 12 %
- oxyde d'ytterbium : 77 %
- oxyde de lutécium : 10,9 %
- oxyde d'yttrium : 0,1 %

L'agent d'extraction utilisé est l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique. Il est mis en oeuvre sous sa forme commercialisée sous la marque CYANEX 272 et contient 10 % d'oxyde de tri (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphine.

Ledit agent d'extraction est mis en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre et le mélange obtenu sera appelé solvant d'extraction.

Avant de détailler les différentes opérations, on précisera que l'on choisit comme entrée et sortie des unités d'extraction-lavage et de régénération-récupération, le sens de circulation de la phase organique.

Dans une première série d'étapes :

- on introduit en sortie de l'unité d'extraction (a), par le conduit (1), la solution de nitrates de terres rares à séparer avec un débit de 15 l/h : en entrée de l'unité d'extraction (a), on introduit d'une part par le conduit (2) le solvant d'extraction avec un débit de 380 l/h et d'autre part par le conduit (3) une solution aqueuse d'ammoniaque 10 N avec un débit de 9,2 l/h ;
- on introduit dans l'unité de lavage (a') par le conduit (4), une solution aqueuse d'acide nitrique 2 N avec un débit de 3 l/h ;
- on recueille à l'entrée de l'unité d'extraction (a) par le conduit (5), une solution aqueuse de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 8,7 g/l et dont la composition est la suivante : 99 % de Tm_2O_3, 1 % de Y_2O_3 et moins de 200 p.p.m. de $Yb_2O_3 + Lu_2O_3$;

- on introduit la phase organique provenant de la section de lavage (a') dans la section de régénération-récupération (b) toujours avec le même débit de 380 l/h à contre-courant d'une solution d'acide nitrique 1 N admise par le conduit (6) avec un débit de 45 l/h ;
- on recueille à l'entrée de la section de régénération-récupération (b) par le conduit (7), une solution aqueuse de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 38,7 g/l et dont la composition est la suivante : 87,5 % de Yb_2O_3, 12,5 % de Lu_2O_3 et moins de 1000 p.p.m de $Tm_2O_3 + Y_2O_3$;
- on récupère à la sortie de la section de régénération-récupération (b) par le conduit (8) le solvant d'extraction purifié qui peut être recyclé en (2) dans l'unité d'extraction (a) avec le même débit.

Dans une étape intermédiaire, on réalise la concentration de la solution aqueuse de nitrates de terres rares issue du conduit (5) à l'entrée de l'unité d'extraction (a) et contenant essentiellement des nitrates de thulium et d'yttrium par évaporation de ladite solution jusqu'à obtention d'une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 23,7 g/l ;

Dans une deuxième série d'étapes :

- on introduit en sortie de l'unité d'extraction (c) par le conduit (9), la solution de nitrates de thulium et yttrium qui a été concentrée avec un débit de 10 l/h ; en entrée de l'unité d'extraction (c), on introduit d'une part, par le conduit (10) le même solvant d'extraction que précédemment avec un débit de 110 l/h et d'autre part, par le conduit (11), une solution aqueuse d'ammoniaque 10 N avec un débit de 2,5 l/h ;
- on introduit dans l'unité de lavage (c') par le conduit (12), une solution aqueuse d'acide nitrique 1,25 N avec un débit de 10 l/h ;
- on recueille à l'entrée de l'unité d'extraction (c) par le conduit (13), une solution aqueuse contenant des traces de nitrate d'yttrium et de nitrate de thulium ;

- on introduit la phase organique provenant de la section de lavage (c') dans la section régénération-récupération (d) toujours avec le même débit de 110 l/h à contre-courant d'une solution d'acide nitrique 1,25 N admise par le conduit (14) avec un débit de 13 l/h ;
- on recueille à l'entrée de la section de régénération-récupération (d) par le conduit (15) une solution aqueuse de nitrate de thulium ayant une concentration exprimée en Tm_2O_3 de 61,5 g/l et contenant moins de 20 p.p.m. de Y_2O_3 et moins de 200 p.p.m. de $Yb_2O_3 + Lu_2O_3$;
- on récupère à la sortie de la section de régénération-récupération (d) par le conduit (16), le solvant d'extraction purifié qui peut être recyclé en (10) dans l'unité d'extraction (c) avec le même débit.

Le procédé conforme à la présente invention permet d'obtenir du thulium à partir d'un mélange de terres rares avec un rendement d'extraction de 99,9 % et il présente une pureté de 99,9 %.

EXEMPLE 3 -

Procédé de séparation de terbium (Tb) et de dysprosium (Dy) à partir d'un mélange contenant des nitrates de terbium (Tb), dysprosium (Dy), samarium (Sm), europium (Eu) et gadolinium (Gd)

On réalise cet exemple en suivant le mode de mise en oeuvre illustré par la figure 3.

L'appareillage utilisé pour la séparation desdites terres rares comprend :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide à plusieurs étages du type mélange-décanteur, fonctionnant à contre-courant et constituée d'une section d'extraction (a) comportant 10 étages théoriques et d'une section de lavage (a') comportant 4 étages théoriques
- une première section de régénération-récupération du solvant d'extraction (b) comportant 5 étages théoriques
- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide constituée d'une section d'extraction (c) comportant 13 étages théoriques et d'une section de lavage (c') comportant 5 étages théoriques

- une deuxième section de régénération-récupération du solvant d'extraction (d) comportant 4 étages théoriques

Le mélange initial de terres rares à séparer est une solution de nitrates de terres rares présentant une acidité 0,01 N et une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 157,3 g/l répartis de la façon suivante :

- oxyde de terbium : 3 %
- oxyde de dysprosium : 10,5 %
- oxyde de samarium : 49 %
- oxyde d'europium : 1,5 %
- oxyde de gadolinium : 36 %

L'agent d'extraction utilisé est l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique. Il est mis en oeuvre sous sa forme commercialisée sous la marque CYANEX 272 et contient 10 % d'oxyde de tri (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphine.

Ledit agent d'extraction est mis en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre et le mélange obtenu sera appelé solvant d'extraction.

Dans une première série d'étapes :

- on introduit en sortie de l'unité d'extraction (a), par le conduit (1), la solution de nitrates de terres rares à séparer avec un débit de 200 l/h : en entrée de l'unité d'extraction (a), on introduit d'une part par le conduit (2) le solvant d'extraction avec un débit de 1150 l/h et d'autre part par le conduit (3) une solution aqueuse d'ammoniaque 10 N avec un débit de 78 l/h ;
- on introduit dans l'unité de lavage (a') par le conduit (4), une solution aqueuse d'acide nitrique 4 N avec un débit de 66 l/h ;
- on recueille à l'entrée de l'unité d'extraction (a) par le conduit (5), une solution aqueuse de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 79,1 g/l et dont la composition est la suivante : 56,7 % de Sm_2O_3, 41,6 % de Gd_2O_3, 1,7 % de Eu_2O_3 et moins de 0,2 % de Tb_4O_7 + Dy_2O_3 exprimé par rapport au poids du mélange des oxydes de samarium, de gadolinium et d'europium ;

- on introduit la phase organique provenant de la section de lavage (a') dans la section de régénération-récupération (b) toujours avec le même débit de 1150 l/h à contre-courant d'une solution d'acide nitrique 4 N admise par le conduit (6) avec un débit de 20 l/h ;
- on recueille à l'entrée de la section de régénération-récupération (b) par le conduit (7), une solution aqueuse de nitrates de terres rares ayant une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 212,3 g/l et dont la composition est la suivante : 22 % de Tb_4O_7 et 78 % de Dy_2O_3 .
- on récupère à la sortie de la section de régénération-récupération (b) par le conduit (8) le solvant d'extraction purifié qui peut être recyclé en (2) dans l'unité d'extraction (a) avec le même débit.

Dans une deuxième série d'étapes :

- on introduit en sortie de l'unité d'extraction (c) par le conduit (9), la solution de nitrates de terbium et de dysprosium recueillie par le conduit (7) à l'entrée de la section régénération-récupération (b) de l'étape précédente avec un débit de 20 l/h ; en entrée de l'unité d'extraction (c), on introduit d'une part, par le conduit (10) le même solvant d'extraction que précédemment avec un débit de 655 l/h et d'autre part, par le conduit (11), une solution aqueuse d'ammoniaque 10 N avec un débit de 16,8 l/h ;
- on introduit dans l'unité de lavage (c') par le conduit (12), une solution aqueuse d'acide nitrique 4 N avec un débit de 26,5 l/h ;
- on recueille à l'entrée de l'unité d'extraction (c) par le conduit (13), une solution aqueuse de nitrate de terbium à 99,9 % ayant une concentration en Tb_4O_7 de 14,8 g/l ;
- on introduit la phase organique provenant de la section de lavage (c') dans la section régénération-récupération (d) toujours avec le même débit de 655 l/h à contre-courant d'une solution d'acide nitrique 4 N admise par le conduit (14) avec un débit de 15,6 l/h ;

- on recueille à l'entrée de la section de régénération-récupération (d) par le conduit (15) une solution aqueuse de nitrate de dysprosium ayant une concentration exprimée en Dy_2O_3 de 212,3 g/l et contenant moins de 1 % de Tb_4O_7 ;
- on récupère à la sortie de la section de régénération-récupération (d) par le conduit (16), le solvant d'extraction purifié qui peut être recyclé en (10) dans l'unité d'extraction (c) avec le même débit.

Le procédé conforme à la présente invention permet d'obtenir du terbium à partir d'un mélange de terres rares avec un rendement d'extraction de 95 % et une pureté de 99,9 % et du dysprosium avec un rendement d'extraction de 98 % et une pureté de 99 %.

EXEMPLE 4 -

Pour illustrer la sélectivité du procédé de l'invention pour la séparation d'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par les lanthanides et l'yttrium, on opère selon le mode opératoire donné dans l'exemple 1, toujours en milieu nitrate, en utilisant l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphonique (CYANEX 272).

On met en contact une phase aqueuse nitrique de concentration égale à 100 g d'oxydes de terres rares par litre de phase aqueuse avec une phase organique constituée par l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique en solution dans le kérosène à raison de 1 mole/litre : le rapport des volumes des phases étant égal à l'unité.

L'extraction est réalisée à température ambiante.

Ceci permet de déterminer les facteurs de séparation pour les couples considérés qui sont consignés dans le tableau suivant :

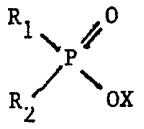
TR_1	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb
TR_2	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
$F = PTR_1/PTR_2$	14,9	2,21	1,28	4,78	2,38	1,68	1,44	1,53	2,79	2,87	1,47
Concentration de la phase organique exprimée en oxydes de terres rares (en g/l)		8,15			10,8			11,7			15,7

Les valeurs des facteurs de séparation données dans les exemples ci-dessus permettent de calculer les conditions à mettre en oeuvre pour séparer deux ou plusieurs éléments pris dans le groupe constitué par les terres rares et l'yttrium selon les techniques classiques d'extraction liquide/liquide.

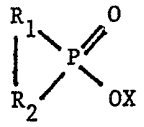
2562059

REVENDICATIONS

1 - Procédé de séparation de terres rares contenues dans une solution aqueuse renfermant au moins deux terres rares par extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse contenant les sels de ces métaux et une phase organique caractérisé par le fait que l'on met en contact une solution aqueuse des nitrates de terres rares à séparer avec une phase organique contenant un agent d'extraction qui est constitué par au moins un composé organophosphinique répondant à la formule (I) ou (I') :



(I)



(I')

dans lesdites formules :

- R_1, R_2, identiques ou différents, éventuellement substitués, représentent des radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyalkyle, alkylcycloalkyle, aryle, alkylaryle, aralkyle ou cycloalkylaryle
- X est soit un atome d'hydrogène, soit un groupement salifié.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que ledit composé organophosphinique répond à la formule (I) ou (I') dans laquelle R_1 et R_2 représentent des radicaux alkyle linéaires ou ramifiés ayant au moins 6 atomes de carbone ou des radicaux cycloalkyle ayant au moins 6 atomes de carbone et X est un atome d'hydrogène.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que ledit composé organophosphinique est l'acide di-n-octylphosphinique, l'acide bis (éthyl-2 hexyl) phosphinique, l'acide bis (triméthyl-2,4,4 pentyl) phosphinique, l'acide triméthyl-2,4,4 pentyl, cyclohexylphosphinique, l'acide dicyclohexylphosphinique.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que la solution aqueuse de nitrate de terres rares présente une concentration exprimée en oxydes de terres rares comprise entre 20 g/l et 500 g/l.

5 - Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que la solution aqueuse de nitrates de terres rares présente une acidité comprise entre 0,01 N et 3,0 N.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que la phase organique comporte en outre au moins un diluant organique choisi parmi le groupe constitué par les hydrocarbures aliphatiques, les coupes pétrolières du type kérosène ou Solvesso, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures halogénés.

7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la concentration du composé organophosphinique dans la phase organique est comprise entre 5 et 100 % du volume de la phase organique.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisé par le fait que la phase organique comporte en outre au moins un agent modifieur choisi parmi le groupe constitué par les composés à fonction alcool, les esters phosphoriques, les oxydes de phosphine, les sulfoxydes.

9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que la concentration de l'agent modifieur dans la phase organique est comprise entre 3 et 20 % du volume de la phase organique.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé par le fait que la concentration en ions H^+ de la phase aqueuse au cours de l'extraction est telle que le pH d'extraction est supérieur ou égal à 3.

11 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que ladite concentration est ajustée par ajout d'une base alcaline.

12 - Procédé selon la revendication 10 caractérisé par le fait que la base alcaline est la soude ou l'ammoniaque.

13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que la température d'extraction se situe entre 10°C et 50°C.

14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que l'on procède après l'étape d'extraction, à une opération de lavage de la phase organique à l'aide d'une solution aqueuse contenant des ions nitrates.

15 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que la solution de lavage est une solution aqueuse d'acide nitrique ayant une concentration comprise entre 0,1 N et 10 N.

16 - Procédé selon la revendication 15 caractérisé par le fait que la concentration de la solution aqueuse d'acide nitrique est comprise entre 0,3 N et 5 N.

17 - Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que la solution de lavage est une solution aqueuse de nitrates de terres rares dont la concentration exprimée en oxydes de terres rares est comprise entre 5 et 500 g/l.

18 - Procédé selon la revendication 17 caractérisé par le fait que la concentration de la solution aqueuse de nitrates de terres rares est comprise entre 25 et 300 g/l.

19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que l'on procède après les étapes d'extraction et de lavage successives suivies par une séparation de la phase aqueuse et de la phase organique à une étape de régénération du solvant d'extraction par mise en contact de la phase organique avec une solution aqueuse acide.

20 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé par le fait que la solution aqueuse acide est une solution aqueuse d'acide nitrique, d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, d'acide perchlorique.

21 - Procédé selon la revendication 20 caractérisé par le fait que la solution aqueuse acide est une solution d'acide nitrique.

22 - Procédé selon l'une des revendications 20 et 21 caractérisé par le fait que la concentration de la solution aqueuse acide est comprise entre 0,5 N et 10 N.

23 - Procédé selon la revendication 22 caractérisé par le fait que la concentration de la solution aqueuse acide est comprise entre 1 et 5 N.

24 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 caractérisé par le fait que dans une première étape, dans le but de séparer au moins deux terres rares ou deux sous-groupes de terres rares, on met en contact la solution aqueuse de nitrates de terres rares avec une phase organique constituée d'un diluant et d'un composé organo-phosphinique de façon à extraire dans la phase organique la terre rare ou le sous-groupe de terres rares possédant le coefficient de partage le plus élevé : l'autre terre rare ou le sous-groupe de terres rares restant essentiellement en phase aqueuse ; dans une deuxième étape, on effectue le lavage sélectif de la phase organique à l'aide d'une solution aqueuse contenant des ions nitrate afin d'éliminer la faible quantité de la terre rare ou du sous-groupe de terres rares les moins extraites dans la phase organique par passage en phase aqueuse : on sépare ensuite la phase organique de la phase aqueuse ; dans une troisième étape, on effectue la régénération du solvant d'extraction par mise en contact de la phase organique avec une solution aqueuse acide.

FIG. 1

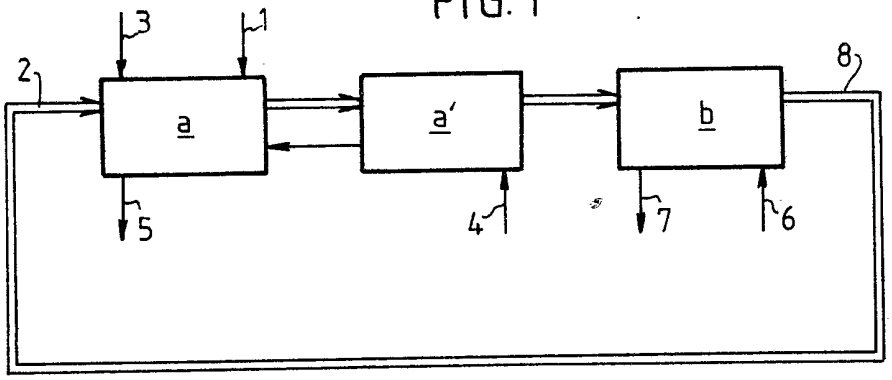


FIG. 2

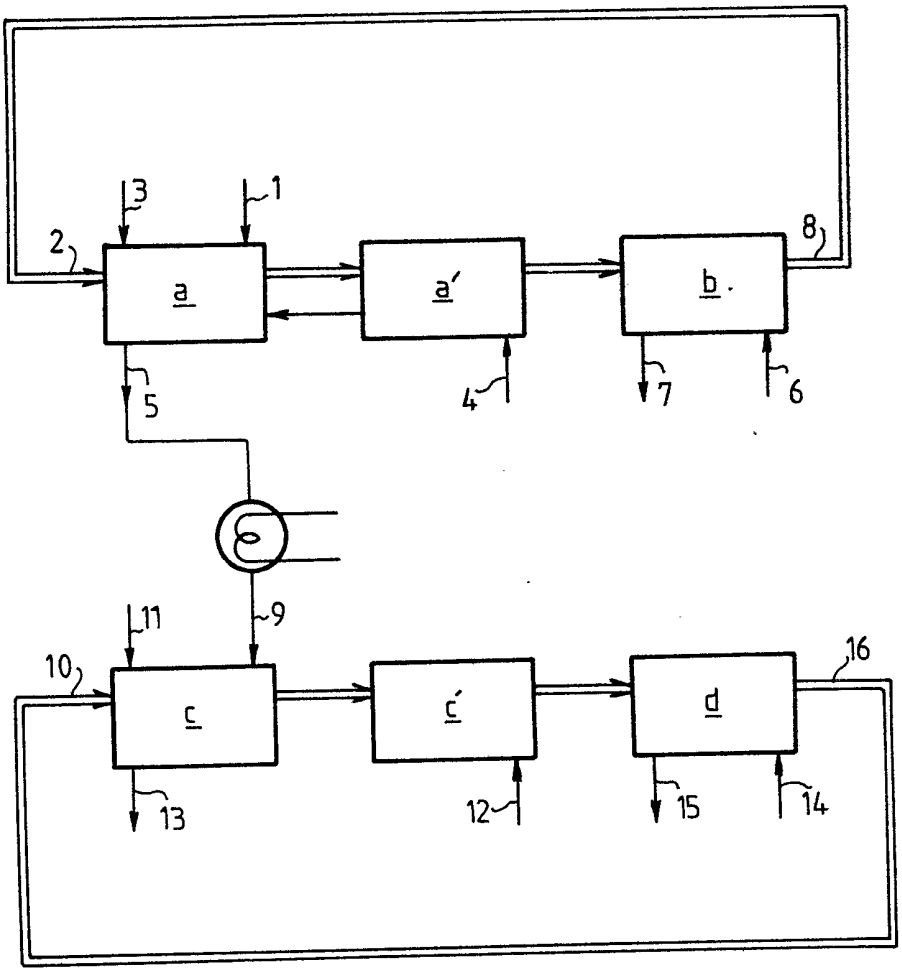


FIG. 3

