

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

**Délivré par UNIVERSITE MONTPELLIER**

**Préparée au sein de l'école doctorale ED 459  
Et de l'unité de recherche CEA/DEN/MAR/DTEC**

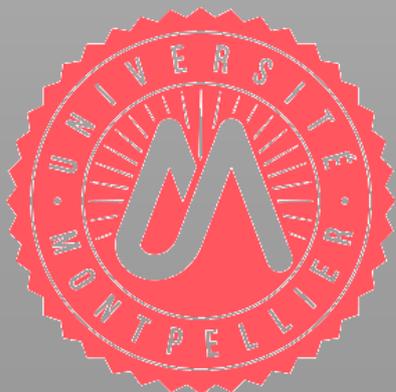
**Spécialité : Génie des procédés**

**Par Moussa TOURE**

**Étude des conditions de mise  
en œuvre de la pertraction pour  
l'extraction et la purification de  
métaux d'intérêt**

**Soutenue le 11 Décembre 2015 devant le jury composé de :**

M. Gérard Cote,	Professeur, ENSC Paris	Rapporteur
M. Laurent Falk,	Professeur, ENSIC / UL	Rapporteur
M. Thomas Zemb,	Professeur, ICSM / UM	Président du jury
M. Hervé Cottet,	Professeur, IBMM / UM	Examineur
M. Fabien Burdet	Sénior Hydromet. ERAMET	Examineur
M. Stéphane Pellet-Rostaing,	D.R, CNRS / ICSM	Directeur de thèse
M. Jean Duhamet,	A. Sc, CEA Marcoule	Invité





## Remerciements

---

Je voudrais remercier :

En premier lieu les membres du jury, notamment le Pr. Gérard Côte et le Pr. Laurent Falk pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que le Pr. Thomas Zemb, le Pr. Hervé Cottet et le Dr. Fabien Burdet pour leur participation au jury comme examinateurs.

Le Dr. Stéphane Pellet-Rostaing et le Dr. Jean Duhamet pour la thèse, l'accueil et l'encadrement pendant ces trois années.

Le Dr. Guilhem Arrachart et M. Gilles Borda pour leur participation à l'encadrement.

M. Didier Leterc, Mme Brigitte Lorrain et M. Denis ODE pour m'avoir permis de mener mes travaux dans de bonnes conditions au sein du Laboratoire de Génie Chimique et d'Instrumentation (LGCI) ainsi que pour les formations et les évènements scientifiques.

Le Dr. Laurence Berthon et Mme Nicole Zorz (DRCP) pour leur aide en ESI-MS, le Pr. Hervé Cottet et le Dr. Joseph Chamieh (IBMM) pour leur aide en TDA, le Dr. Yohann Ravaux (ICSM) pour son aide en MEB, M. Thierry Davin (LGCI), M. Didier Morel (LGCI) et Mme Véronique Dubois (LTSM) pour leur aide pendant les manipulations, le Pr. Jean François Dufrêche, Dr. Sandrine Dourdain et le Dr. Marie-Christine Charbonnel pour les discussions scientifiques.

Mme Elisabeth Mehat pour son aide pendant les démarches administratives.

Tout le LGCI pour l'accueil : Patrick, Claude, Franck, Fabrice, Tojo, Sophie, Jean-Pierre, Laurent, Nicolas, Jean-Luc, Marc, Kilian, Olivier. Imad, Melissa et Simon pour leur aide pendant leur stage. Les thésards : Arnaud, Moustapha, gros Damien, Marie, Diane, Romain, Mariam, Alban, Jeff, Carlos, Mohiédine.

*Enfin, mon père ma maman, mes sœurs binta et Mariam, ma tante Djouma, mes nièces Dna et Ujouma mes amis Steve, Bilel et Michel pour les encouragements et les instants de joie pendant mes périodes de repos.*

*A MON COUSIN FILY MACALOU QUE J'AI PERDU LE 25 NOVEMBRE 2015*

## Résumé

---

La pertraction est une technologie émergente d'extraction liquide-liquide utilisant une barrière membranaire comme surface d'échange entre la phase aqueuse et le solvant. Un solvant très émulsif et/ou constitué par un extractant pur peut ainsi être utilisé sans la contrainte d'un écart de densité avec la phase aqueuse. Utiliser un extractant pur est d'un grand intérêt dans la perspective d'avoir une forte capacité de charge du solvant ( $>100 \text{ g.L}^{-1}$ ). A ce titre, l'étude de la faisabilité de l'usage d'un extractant pur comme solvant dans le procédé de pertraction apparaît pertinent. Cette thèse a donc pour objet l'étude du procédé de pertraction pour l'extraction de métaux d'intérêt en utilisant un solvant sans diluant. L'extraction des terres rares (néodyme (Nd), praséodyme (Pr) et dysprosium (Dy)) a été choisie comme objet de cette étude, par une démarche visant tout d'abord la sélection d'un solvant spécifique des lanthanides (le Nd comme modèle), le montage et l'optimisation d'un module de pertraction, et enfin la mise en œuvre d'un modèle de transfert de matière pour étudier l'influence des différents paramètres qui gouvernent le procédé. Le choix du solvant s'appuie ainsi sur 3 critères : son affinité pour le Nd, sa viscosité ainsi que sa solubilité en phase aqueuse. Pour la sûreté du procédé son point éclair a également été pris en compte dans la sélection. Par cette approche, le N, N dibutylacétamide (DBAc) a été retenu pour sa viscosité modérée ( $< 5 \text{ mPa.s}$ ) mais son utilisation a nécessité l'addition de sels de nitrates en phase aqueuse pour augmenter son affinité pour le Nd par le déplacement de l'équilibre d'extraction dans le sens de la formation des complexes DBAc-Nd. Avec une capacité de charge supérieure  $126 \text{ g.L}^{-1}$ , une application remarquable du DBAc s'oriente vers le recyclage des terres rares à partir d'un lixiviat de déchet d'aimant NdFeB, précisément dans la récupération sélective du Nd, du Pr, du Dy à partir d'un lixiviat nitrique contenant le fer, le bore, le cobalt et le nickel comme métaux compétiteurs. Les essais de pertraction ont tout d'abord été effectués à co-courant et en circuit fermé sur un module à monofibre creuse en polypropylène hydrophobe. Un modèle de transfert de matière a été développé sur la base des hypothèses classiques de la théorie des résistances en série afin de décrire le mécanisme de transfert à travers la membrane et prédire le profil de concentration du Nd en fonction du temps. L'utilisation du modèle a requis entre autres paramètres d'entrée le coefficient de diffusion du Nd en phase aqueuse et dans le solvant. La technique d'Analyse de la Dispersion de Taylor (TDA) a été développée pour la

détermination expérimentale des valeurs du coefficient de diffusion. Les résultats expérimentaux de l'étude du système DBAc pur / Nd sont jugés en bon accord avec les données du modèle. Les valeurs des coefficients de transfert de matière dans les films et dans la membrane indiquent que l'étape limitante dans le transfert de matière est la diffusion des complexes Nd-DBAc dans le solvant, précisément à l'intérieur des pores de la membrane et dans le film côté solvant. Cette limitation peut s'expliquer par une viscosité relativement plus importante du DBAc pur en comparaison de la viscosité de la phase aqueuse. Pour rappel, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la viscosité dans la corrélation de Stock-Einstein. Une perspective de développement de la pertraction comme technique d'extraction/recyclage est la récupération de métaux réfractaires comme le tantale et le niobium. Les études préliminaires de recherche d'un solvant de forte affinité et de grande sélectivité présentent la propriété de la méthylacétophénone pure (MAcPh) à extraire sélectivement le tantale à partir d'un lixiviat fluorhydrique de déchet de condensateur contenant du fer, du manganèse, du nickel et de l'argent comme impuretés, avec une capacité de charge supérieure à  $150 \text{ g.L}^{-1}$ .

## Abstract

---

Pertraction is an emerging liquid-liquid extraction technology which use a membrane barrier as surface area between the aqueous and solvent. It thus offers the possibility to use very emulsive solvent and / or consisting of a pure extractant without any necessity of different density with the aqueous phase. The advantage of using a pure extractant is the possibility to have a high loading capacity of solvent ( $>100 \text{ g.L}^{-1}$ ). So, we have studied the feasibility of pertraction of metals of interest by using a pure extractant as solvent. The extraction of rare earth (neodymium (Nd), praseodymium (Pr) and dysprosium (Dy)) was chosen as the aim of this study. The approach was defined by tree steps : identification of selective solvent for lanthanids (Nd as model), set-up and optimization of pertraction module, mass transfer modeling. The screening of solvent was governed by namely three criteria : its affinity for Nd, its viscosity and solubility in water. To avoid fire risk, the flashpoint of solvent was also taken into account in the selection. In this framework, N, N-dibutylacetamide was selected especially for its moderate viscosity ( $<5 \text{ mPa.s}$ ) but its employment required the use of nitrates for increase its affinity for Nd. With high loading capacity ( $> 126 \text{ g.L}^{-1}$ ), a remarkable application of DBAc could be its use for selectively extract Nd, Pr, Dy and separate them each other from magnet waste containing impurities such as iron, boron, nickel, cobalt. Pertraction of Nd by DBAc pure has been made in recycle mode on polypropylene hollow fiber module. The mass transfer model has been developed on the basis of conventional assumptions of resistances in series theory in order to predict the concentration of Nd at different times. It has required some input parameters such as diffusion coefficient of Nd in aqueous and organic phases. Taylor dispersion analysis (TDA) has been used for the experimental determination of diffusion coefficients. Experimental data and model results were found to be in good agreement for the system DBAc/Nd. The values of mass transfer coefficients in films and membrane indicate that the mass transfer limiting step is the diffusion of DBAc-Nd in the solvent present in the membrane pores and in the diffusional film of the solvent. This can be explained by the relative high viscosity of solvent because diffusion coefficient is inversely proportional to viscosity in Stock-Einstein correlation. A development perspective of pertraction as liquid-liquid technology is the recovery of refractory metals like tantalum (Ta) and niobium (Nb). Preliminary studies for identify selective solvent present the properties of methylacetophenone pure (MAcPh) to

extract selectively Ta from hydrofluoric solution of capacitor waste containing iron, manganese, nickel and silver as impurities with a loading capacity superior than 150 g.L<sup>-1</sup>.



# Table des matières

I.	Introduction générale .....	13
II.	Extraction liquide-liquide .....	18
II.1	Généralités.....	20
II.1.1	Mécanismes d'extraction liquide-liquide .....	23
II.1.2	Purification d'un métal d'intérêt : choix du solvant adapté.....	25
II.2	Pertraction.....	29
II.2.1	Généralités .....	29
II.2.2	Pertraction en fibre creuse sans émulsion.....	33
II.2.2.1	Membrane.....	33
II.2.2.2	Stabilisation de l'interphase solvant – phase aqueuse.....	35
II.2.2.3	Les appareils commerciaux de pertraction sans émulsion.....	37
II.2.2.4	Extraction d'un métal M par pertraction sans émulsion .....	39
II.2.2.5	Applications industrielles de la pertraction sans émulsion .....	48
II.2.2.6	Avantages et limites de la pertraction sans émulsion .....	49
III.	Choix des solvants selectifs des terres rares et du tantale .....	54
III.1	Les terres rares.....	56
III.1.1	Propriétés des terres rares .....	56
III.1.1.1	Structure électronique.....	56
III.1.1.2	Degrés d'oxydation .....	57
III.1.1.3	Contraction lanthanidique et rayon ionique.....	59
III.1.1.4	Comportement en solution.....	60
III.1.2	Terres rares : Sources et applications.....	60
III.1.2.1	Réserves .....	63
III.1.2.2	Production et Application .....	64
III.1.3	Procédés de séparation et de purification des terres rares .....	66
III.1.3.1	Procédé Molycorp.....	67
III.1.3.2	Procédé Rhône-Poulenc.....	70
III.1.3.3	Procédé MCI-Megon A.S.....	73
III.1.3.4	Procédé-Mintek.....	74
III.1.3.5	Procédés industriels en Chine .....	74
III.1.3.6	Les terres rares et le domaine du nucléaire.....	74
III.1.3.7	Bilan de l'état de l'art .....	79
III.1.3.8	Opportunité.....	81
III.1.4	Recyclage des terres rares :.....	82
III.1.4.1	Potentiel.....	82
III.1.4.2	Recyclage des aimants NdFeB .....	83
III.1.5	Description et validation du procédé proposé.....	86
III.1.5.1	Procédure expérimentale.....	87

III.1.5.2	Bilan :.....	110
III.2	Le Tantale .....	113
III.2.1	Procédés de séparation et de purification du Ta et du Nb : état de la technique antérieure .....	114
III.2.2	Recyclage du tantale : enjeux .....	119
III.2.3	Description et validation du procédé proposé.....	120
III.2.3.1	Procédure expérimentale.....	123
III.2.3.2	Bilan :.....	129
IV.	Analyse de la dispersion de Taylor : détermination de coefficient de diffusion..	139
IV.1	Analyse de la Dispersion de Taylor : Aspect théorique .....	141
IV.2	Analyse de la Dispersion de Taylor : Procédure expérimentale .....	143
IV.3	Analyse de la Dispersion de Taylor : Résultats et discussions .....	144
IV.4	Bilan .....	149
v.	Pertraction sans emulsion en fibre creuse .....	152
V.1	Dispositif expérimental et procédure de conduite des essais.....	153
V.1.1	Description du dispositif expérimental .....	153
V.1.1.1	Module .....	153
V.1.1.2	Observation de la fibre creuse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	156
V.1.1.3	Les pompes .....	157
V.1.2	Procédure expérimentale et de traitement des résultats .....	158
V.2	Modélisation du transfert de matière .....	163
V.2.1	Généralités .....	163
V.2.2	Conditions aux interfaces et limites .....	166
V.2.3	Résolution de l'équation de continuité .....	169
V.2.4	Utilisation du modèle .....	172
V.3	Pertraction du Nd par le N, N-Dibutylacétamide (DBAc) .....	177
V.3.1	Partie expérimentale .....	177
V.3.1.1	Procédure expérimentale .....	177
V.3.1.2	Résultats et discussions .....	179
V.3.2	Simulation numérique du transfert du Nd dans le DBAc .....	180
V.4	Pertraction du Nd par le HDEHP avec 1 g.L <sup>-1</sup> de Nd dans la phase aqueuse.....	185
V.4.1	Partie expérimentale .....	185
V.4.1.1	Procédure expérimentale .....	185
V.4.1.2	Résultats et discussions.....	187
V.4.2	Simulation numérique du transfert du Nd dans le HDEHP .....	187
V.5	Pertraction du Nd par le HDEHP avec 5 g.L <sup>-1</sup> de Nd dans la phase aqueuse.....	191
V.5.1	Partie expérimentale .....	191
V.5.1.1	Procédure expérimentale .....	191
V.5.1.2	Résultats et discussions .....	193
V.5.2	Simulation du transfert de matière .....	194
V.6	Bilan .....	197

Conclusion et perspectives ..... 202

Annexes.....208

# Chapitre I

---

## Introduction générale



Les terres rares ainsi que les métaux réfractaires sont essentiels à la conception de matériaux avancés dont les applications couvrent tous les aspects de la vie moderne tels que l'automobile, l'aéronautique, le photovoltaïque, l'éolien ou le nucléaire et de façon générale les hautes technologies. Cependant, ces ressources minérales sont majoritairement détenues et exploitées par la Chine. Afin d'en sécuriser l'approvisionnement en Europe, trois approches intégrées dans une politique globale de matières premières ont été adoptées et reportées par la Commission Européenne dans ses rapports publiés en 2010, 2014 et 2015 respectivement intitulés « Critical Raw Materials for European Union », « Report on Critical Raw Materials for the EU » et « Strengthening the European rare earths supply-chain, challenges and policy options ».

L'une de ces approches est l'augmentation du potentiel de recyclage de ces métaux à partir des déchets (de pré-consommation, industriels et ceux constitués par les équipements électriques et électroniques en fin de vie) par une optimisation de la stratégie de collecte et des procédés. Pour limiter les risques industriels, les procédés développés ne devraient pas être en rupture avec les procédés utilisés dans le traitement des minerais. Dans ce cadre, les procédés utilisés nécessitent de disposer de systèmes extractants à forte capacité de charge, conservant une viscosité assez faible et un écart de densité suffisant avec la phase aqueuse pour une mise en œuvre en mélangeurs-décanteurs. Cela nécessite de façon générale le recours à l'emploi d'un diluant auquel s'ajoute un modificateur pour limiter autant que possible l'apparition d'une troisième phase. Cette dernière peut se produire à une forte concentration du métal dans le solvant, précisément par insolubilité du complexe métal-extractant dans le diluant, la capacité de charge restant souvent inférieure à 100 g.L<sup>-1</sup>.

Si dans les mélangeurs-décanteurs, la différence de densité entre les phases est une condition absolue et nécessite l'emploi d'un diluant dans le solvant, la pertraction permet l'usage de solvants purs sans contrainte de différence de densité en utilisant une membrane comme surface d'échange entre les phases.

Cette thèse a pour objectif, le choix de solvants commerciaux ou synthétiques spécifiques des terres rares et du tantale avec une forte capacité de charge (supérieure à 100 g.L<sup>-1</sup>) mais dont les propriétés hydrodynamiques (viscosité, densité et tension interfaciale) permettent leur emploi à l'état pur sans recours d'un diluant et d'un modificateur. En vue d'une application en pertraction et pour minimiser le plus

possible la résistance au transfert de matière dans la membrane via un gradient de concentration élevé, le choix d'un solvant donnant un coefficient de partage largement supérieur à 1 a particulièrement été au centre de cette recherche.

La suite de ce manuscrit comprend 4 chapitres :

Le chapitre II fait une description générale du procédé d'extraction liquide-liquide notamment les critères de choix d'un solvant puis une présentation des technologies de la pertraction. Une comparaison entre la pertraction et les technologies type mélangeurs-décanteurs y est également décrite.

Le chapitre III présente un état de l'art des procédés et solvants utilisés pour la production du tantale et des terres rares permettant d'entrevoir les avantages des procédés proposés dans le cadre de cette thèse. La recherche et l'étude de nouveaux solvants pour l'extraction du tantale et des terres rares y sont développées.

Le chapitre IV présente la technique d'Analyse de la Dispersion de Taylor qui a été utilisée dans cette thèse pour la mesure du coefficient de diffusion du néodyme en phase aqueuse et organique. Ces valeurs de coefficient de diffusion sont nécessaires à la mise en œuvre du modèle de transfert de matière présenté dans le chapitre V du manuscrit.

Le travail présenté dans le chapitre V a consisté au montage et à l'optimisation d'un dispositif expérimental de pertraction permettant la mise en œuvre de l'extraction du néodyme. Un modèle de transfert de matière est également présenté et a permis de faire une étude de la cinétique de transfert de matière dans un appareil de pertraction.



## Chapitre II

---

### Extraction liquide-liquide

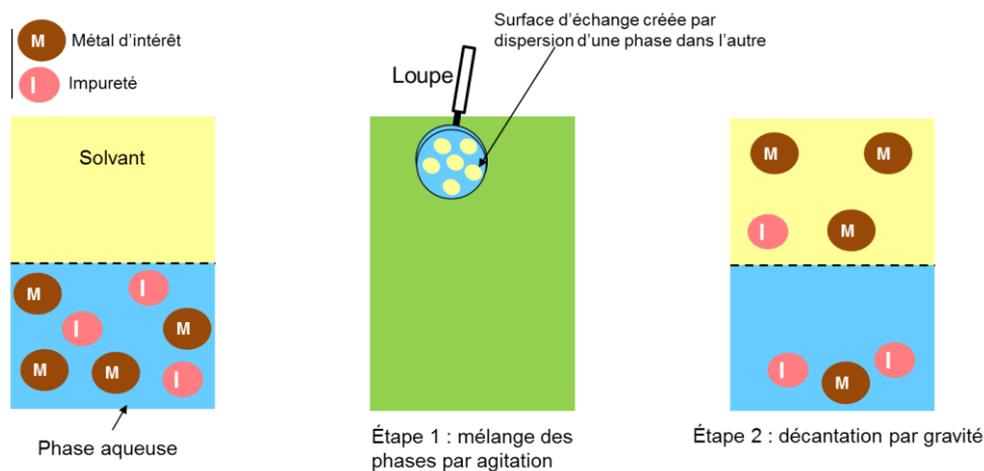


## II.1 Généralités

Encore appelée extraction par solvant ou distribution liquide-liquide selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), l'extraction liquide-liquide est l'un des procédés hydrométallurgiques qui a connu un réel essor industriel pendant la deuxième guerre mondiale où, dans la recherche de l'énergie atomique, elle fut employée en 1942 [1] pour la production de l'uranium et le recyclage du combustible utilisé dans le cadre du projet Manhattan (Programme d'armes nucléaires des Etats-Unis d'Amérique). Fort de ce premier succès industriel, d'autres applications ont émergé notamment la séparation des métaux aux propriétés similaires tels que les éléments de terres rares ou le tantale et le niobium, en pétrochimie pour la récupération des composés aromatiques tels que le toluène, le benzène etc...

C'est un procédé de récupération d'un soluté d'intérêt (organique ou inorganique) en utilisant son partage par solubilité inégale entre deux phases liquides non miscibles en contact, à savoir : une phase aqueuse qui contient initialement le soluté d'intérêt avec des impuretés et une phase réceptrice organique c'est-à-dire le solvant.

La figure II.1 illustre le partage d'un cation M en présence d'une impureté I :



**Figure II.1 :** Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

L'opération consiste en deux étapes :

- Un mélange intime des deux phases par la création d'une émulsion afin d'avoir une aire interfaciale d'échange suffisamment importante pour le transfert du métal d'intérêt M de la phase aqueuse vers le solvant ;
- Après un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique, les deux phases sont séparées l'une de l'autre par gravité.

Deux paramètres permettent alors d'évaluer le procédé à savoir :

- Le coefficient de partage ( $k_D$ ) du métal M entre la phase aqueuse et le solvant à l'équilibre :

*Le coefficient de partage ou de distribution est désigné par « $k_D$ » à la place de la lettre « $D$ » qui est recommandée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) car dans ce manuscrit la lettre  $D$  est attribuée au coefficient de diffusion.*

$$k_D(M) = \frac{[M]_{\text{org}}^{\text{éq}}}{[M]_{\text{aq}}^{\text{éq}}} \quad \text{II.1}$$

Avec  $[M]_{\text{org}}^{\text{éq}}$  = la concentration totale du métal M dans le solvant à l'équilibre et  $[M]_{\text{aq}}^{\text{éq}}$  = la concentration totale du métal M dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Dans l'objectif de récupérer le cation M dans le solvant à l'équilibre, si le  $k_D(M)$  est supérieur à 1 alors la concentration du métal M est plus importante dans le solvant que dans la phase aqueuse et l'extraction est dite forte. Si le  $k_D(M)$  est inférieur à 1 alors la concentration du métal M est plus importante dans la phase aqueuse que dans le solvant et l'extraction est dite faible. Si le  $k_D(M)$  est égal à 1 alors il y a autant de métal M dans la phase aqueuse que dans le solvant.

- Cependant, avec la présence du métal d'intérêt M et de l'impureté I initialement dans la phase aqueuse, la sélectivité du solvant vis-à-vis du métal d'intérêt M par rapport à l'impureté I à l'équilibre peut être évaluée par le facteur de séparation ou de sélectivité FS (M/I) :

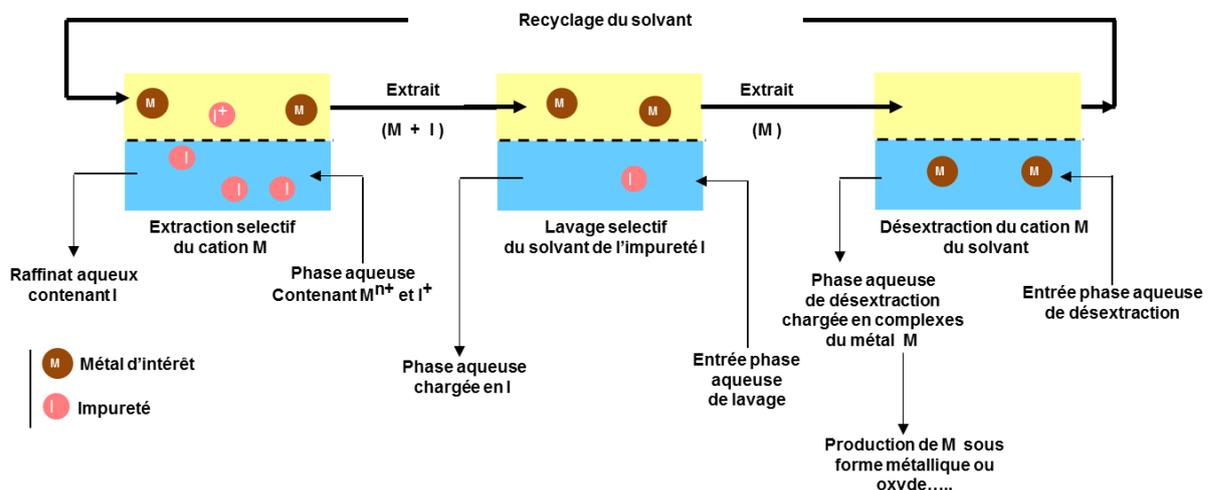
$$\text{FS (M/I)} = \frac{k_D(M)}{k_D(I)} \quad \text{II.2}$$

Avec  $k_D(M)$  et  $k_D(I)$  les coefficients de partage respectifs du métal d'intérêt M et de l'impureté I.

D'un point de vue thermodynamique, un solvant est dit efficace s'il permet d'atteindre un coefficient de partage pour le métal M supérieur à 1 ( $k_D(M) > 1$ ) et une valeur du facteur de séparation entre le métal d'intérêt M et l'impureté I largement supérieure à 1 ( $FS (M/I) \gg 1$ ).

En pratique, même pour des valeurs du facteur de séparation très élevées par rapport à 1 ( $FS (M/I) \gg 1$ ), le solvant chargé en métal d'intérêt M contient toujours une quantité indésirable de l'impureté I. Dans l'objectif d'atteindre le degré de pureté le plus élevé possible du métal d'intérêt M, l'opération d'extraction liquide-liquide est généralement suivie d'une étape de lavage sélectif du solvant de l'impureté I par une solution aqueuse dédiée. Une troisième opération appelée dés extraction, permet la récupération du métal d'intérêt M dans une phase aqueuse dédiée avant le recyclage du solvant dans le circuit.

La figure II.2 présente les opérations d'extraction liquide-liquide pour la production du métal d'intérêt M à partir d'une charge initiale contenant à la fois le cation M mais aussi l'impureté I. Chacune des trois opérations est gouvernée par une étape de mélange et de séparation des phases par gravité comme ça a été illustré sur la figure II.1.



**Figure II.2 :** Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

Si à l'étape d'extraction, un coefficient de partage du métal d'intérêt M supérieur à 1 ( $k_D(M) > 1$ ) est souhaité, à l'étape de dés extraction un coefficient de partage proche

ou égal à 0 est recherché. Dans ce cas, le solvant est recyclé dans le circuit par dés extraction du métal d'intérêt M dans la phase aqueuse de dés extraction.

### II.1.1 Mécanismes d'extraction liquide-liquide

En général, le solvant utilisé dans les procédés d'extraction liquide-liquide est composé d'un diluant inerte chimiquement qui contient une molécule organique souvent appelée « extractant ou molécule extractante » capable de former de façon réversible des complexes stables avec le métal d'intérêt M. Le mécanisme de formation de ces complexes est gouverné par la nature chimique de la molécule employée qui peut être acide, basique ou neutre.

L'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par une molécule acide ou échangeur cationique (HA) intervient par l'échange d'un ou plusieurs protons  $H^+$  avec la phase aqueuse pour la formation de chélates  $\overline{MA}_m$  suivant cet équilibre :



Cependant le mécanisme est plus complexe que cela car les molécules acides s'agrègent généralement sous forme dimérique ( $H_2A_2$ ) ou oligomère dans les diluants apolaires tels que le xylène, le dodécane, le kérosène etc...L'extraction d'une faible quantité de cation  $M^{n+}$  implique alors la dissociation d'une seule fonction acide selon cet équilibre :



La molécule acide la plus étudiée est l'acide bis (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP) [2, 3]. Plusieurs acides carboxyliques sont également étudiés tels que les acides versatiques 911 et 10 [2, 4]. L'extraction d'un cation métallique  $M^{n+}$  par une molécule acide est favorisée à faible acidité de la phase aqueuse. Néanmoins, à une valeur élevée de pH, l'extraction d'une forte quantité du cation  $M^{n+}$  implique la déprotonation des deux fonctions acides des dimères ( $H_2A_2$ ) qui entraîne le plus souvent la formation d'un gel dont la forte viscosité est ingérable dans les appareils d'extraction liquide-liquide où le mélange des phases serait compromis. Par ailleurs la dés extraction du cation métallique  $M^{n+}$  peut être réalisée par protonation des dimères par lavage avec une solution fortement acide.

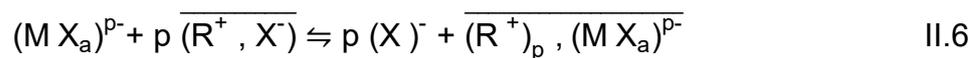
Une molécule neutre ou solvatante S extrait une espèce globalement neutre  $MX_n$  à partir de la phase aqueuse suivant cet équilibre :



Avec  $X^-$  un ligand aqueux qui peut être un nitrate ( $NO_3^-$ ), un chlorure  $Cl^-$  etc...

L'interaction avec l'espèce extraite  $\overline{MX_nS_m}$  implique le doublet non liant d'un atome donneur qui peut être l'oxygène (O), le soufre (S), l'azote (N) etc... Le tributylphosphate (TBP), l'oxyde de trioctyle phosphine (TOPO) et la méthylisobutylcétone (MIBK) sont quelques-unes des plus connues. La dés extraction du cation  $M^{n+}$  du solvant s'effectue le plus souvent par contact avec de l'eau.

Une molécule basique  $\overline{R^+, X^-}$  extrait une espèce globalement anionique  $(MX_a)^{p-}$  par échange d'un contre ion anionique  $X^-$  avec la phase aqueuse suivant cet équilibre :



La formation de paires d'ions  $\overline{(R^+)_p}, (MX_a)^{p-}$  dans le solvant est favorisée par la présence de ligands anioniques forts  $X^-$  pour former des complexes métalliques stables  $(MX_a)^{p-}$  en phase aqueuse. Le nitrate de trioctylmonométhylammonium (Aliquat 336) et le tri-n-octylamine (Alamine 336 ou Alamine 308) sont les plus utilisées des molécules basiques. La dés extraction du cation  $M^{n+}$  s'effectue le plus souvent par contact du solvant chargé avec de l'eau.

Plusieurs études ont indiqué une amélioration de l'extraction d'un cation  $M^{n+}$  pour un mélange de deux molécules A et B par rapport à la somme des performances des deux molécules A et B utilisées singulièrement. Cet effet synergique est quantifié par le facteur F suivant :

$$F = \frac{k_{DAB}}{k_{DA} + k_{DB}} \quad \text{II.7}$$

Si F est supérieur à 1 alors il y a un effet synergique et à contrario si F est inférieur à 1 il y a un effet antagoniste c'est-à-dire que la performance d'extraction du mélange des molécules A et B est inférieure à la somme de celle des deux molécules utilisées

singulièrement. Le système synergique le plus étudié est un mélange d'une molécule acide et d'une molécule solvatante. Un exemple d'un tel système est le mélange de HDEHP et de DMDOHEMA (N,N-diméthyl-N,N'-dioctyl-2,(2'-hexyloxyéthyl) malonamide) utilisé pour la co-extraction et la séparation des actinides ( $An^{3+}$ ) et lanthanides ( $Ln^{3+}$ ) dans le procédé DIAMEX (DIAMide EXtraction) et SANEX (Selective Actinide EXtraction). D'autres systèmes synergiques peuvent également impliquer deux molécules solvatantes ou acides.

### **II.1.2 Purification d'un métal d'intérêt : choix du solvant adapté**

Le choix d'un solvant, précisément de la molécule extractante qu'il contient est une des variables clés dans la démarche de développement d'un procédé d'extraction liquide-liquide pour la production d'un métal d'intérêt M de haute pureté.

A priori, les essais en laboratoire permettent d'identifier une molécule extractante synthétique ou commerciale qui a une bonne affinité pour le métal d'intérêt M par rapport à une ou plusieurs impuretés (I) en présence à travers les paramètres thermodynamiques tels que le coefficient de partage et le facteur de séparation (critères :  $k_D(M) > 1$  et  $FS (M / I) \gg 1$ ). A titre d'exemple le mélange synergique de HDEHP et de TOPO (oxyde de trioctylphosphine) développé dans le cadre du procédé URPHOS (URanium extraction from PHOSphoric) permet d'avoir un coefficient de partage de l'uranium compris entre 4 et 10 et un facteur de séparation par rapport au fer compris entre 25 et 65 selon la concentration en acide phosphorique dans la phase aqueuse qui varie de 2 à 8 mol.L<sup>-1</sup> [5].

Dans une procédure globale visant l'isolement du métal d'intérêt M et la réutilisation de la molécule extractante dans le procédé, les interactions entre la molécule extractante et les métaux en présence doivent être aisément clivables dans les opérations de lavage sélectif et de dés-extraction du métal M. Par exemple, dans le procédé de production des terres rares de la société américaine Molycorp, l'euporium (Eu) est dés-extrait du HDEHP en utilisant une phase aqueuse concentrée en acide chlorhydrique (5 mol.L<sup>-1</sup>). A contrario, la dés-extraction de l'uranium dans le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) s'effectue par contact du TBP chargé avec une solution d'acide nitrique très diluée (HNO<sub>3</sub> à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>) à température élevée (50 °C) [6].

Le transfert de matière de la phase aqueuse vers le solvant implique également mais dans une moindre mesure une perte par solubilité de la molécule extractante dans la phase aqueuse. Elle varie d'une molécule à une autre (suivant la taille et la structure de la chaîne hydrophobe) et dépend du pH de la phase aqueuse. Une forte perte par solubilité est indésirable et influence le choix d'une molécule extractante. Elle est estimée à titre d'exemple à 0,08 % massique pour le 2-Octanol qui est utilisé industriellement dans la purification du tantale et du niobium [7]. Toutefois, aussi peu qu'elle soit pour la plupart des molécules industrielles, une procédure appelée « lavage par diluant » est souvent mise en œuvre pour récupérer les traces de la molécule extractante à partir des raffinats aqueux par leur mise en contact avec un diluant [6]. Cette démarche permet non seulement de faire une économie en molécule extractante mais aussi de garder le procédé d'extraction liquide-liquide compétitif (en termes de nuisances environnementales) par la diminution de la concentration des composés organiques dans les rejets.

A la perte par solubilité thermodynamique de la molécule extractante, s'ajoute également une perte du solvant par entraînement. Toutefois, celle-ci est extrinsèque à la nature chimique de la molécule extractante et de la phase aqueuse. Elle est plutôt déterminée par les conditions de mise en œuvre de l'appareil utilisé précisément pendant le mélange et la séparation des phases.

La cinétique de transfert de matière notamment le temps d'atteinte de l'équilibre dans les étapes d'extraction, de lavage et de dés extraction est également à prendre en considération dans le choix d'une molécule extractante. Il est généralement de l'ordre de quelques minutes [8].

A ces aspects thermodynamique et cinétique, s'ajoutent également les propriétés hydrodynamiques de la molécule extractante telles que sa viscosité, sa masse volumique et la tension interfaciale avec la phase aqueuse en contact. La valeur de la tension interfaciale est importante dans la conception des appareils et la mise en œuvre des opérations d'extraction liquide-liquide. Une valeur trop importante affecte la dispersion d'une phase dans l'autre tandis qu'une valeur trop basse entraîne une cinétique lente de séparation des phases par la formation d'une émulsion stable difficile à coalescer. Cependant plusieurs paramètres influencent la valeur de la tension interfaciale telle que la concentration de la molécule extractante et des métaux dans le solvant, la nature du diluant utilisé, la présence d'impuretés ou d'éventuels

produits de dégradation de la molécule extractante à l'interphase [9]. Une valeur optimale de la tension interfaciale doit être trouvée entre le solvant et la phase aqueuse pour avoir une cinétique rapide de séparation des phases dans les appareils d'extraction liquide-liquide. Par exemple dans les conditions du procédé PUREX la valeur optimale de la tension interfaciale pour le TBP dilué à  $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans du dodécane varie entre  $12$  et  $15 \text{ mN.m}^{-1}$  [10].

La masse volumique du solvant influence également la séparation des phases. La différence de masse volumique entre la phase aqueuse et le solvant doit être suffisante pour une bonne séparation des phases. Elle se situe généralement entre  $0,2$  et  $0,3 \text{ g.cm}^{-3}$  et nécessite le plus souvent l'ajout d'un diluant dans la composition du solvant [8].

La viscosité du solvant gouverne également la cinétique de séparation des phases. Une faible viscosité du solvant requiert le plus souvent l'usage d'un diluant avec la molécule extractante. Une faible viscosité du solvant améliore également la cinétique de transfert de matière, réduit les pertes de charges et la pression utilisée pour faire circuler le solvant dans les installations [11, 12]. Par exemple la viscosité du TBP à  $1,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans du dodécane est de  $1,5 \text{ mPa.s}$  environ et reste modérée avec la charge en uranium précisément à environ  $2,5 \text{ mPa.s}$  pour  $75 \text{ g.L}^{-1}$ .

Les procédés d'extraction liquide-liquide mis en œuvre à l'échelle 1 sont recherchés et développés avec le souci d'opérer sans la formation de 3<sup>ième</sup> phase ni de crasse. La troisième phase se caractérise par la séparation du solvant en deux phases immiscibles dont la plus lourde est riche en soluté ainsi qu'en molécule extractante et la plus légère est riche en diluant. Elle entraîne une inhomogénéité de densité et de viscosité du solvant ingérable dans les technologies classiques d'extraction liquide-liquide. Elle se définit notamment par la concentration limite de solubilité (LOC) du complexe soluté-molécule extractante dans le diluant. En d'autres termes, la LOC est la capacité de charge d'un solvant en soluté d'intérêt c'est-à-dire qu'au-delà de la LOC, l'insolubilité de la charge supplémentaire du soluté dans le solvant entraîne la 3<sup>ième</sup> phase. A titre d'exemple, la capacité de charge de l'acide versatique 911 dans la production industrielle de l'yttrium est de  $40 \text{ g.L}^{-1}$  après quoi des problèmes de solubilité sont constatés [13]. La capacité de charge d'un solvant est influencée par plusieurs paramètres dont la température, l'acidité de la phase aqueuse, la structure de la molécule extractante et la nature du diluant. Précisément,

dans le cadre des études de Jammu et col.[14] sur l'extraction du néodyme (Nd) par le DEHDODGA (diéthylhexyl-dioctyl-diglycolamide), la capacité de charge ( $LOC_{Nd}$ ) augmente avec la concentration du DEHDODGA dans le solvant et avec la température mais elle diminue avec l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse et de la longueur de la chaîne alkyle du diluant [15]. Dans le cadre du développement d'un solvant, les essais en laboratoire permettent de définir les conditions pour avoir la capacité de charge du solvant la plus élevée sans le phénomène de 3<sup>ème</sup> phase en usant notamment de l'influence de la température, du diluant, de l'acidité de la phase aqueuse. Toutefois, la méthode la plus utilisée pour augmenter la capacité de charge d'un solvant est l'utilisation d'un troisième composé organique à savoir un « modificateur » qui, par formation de liaisons hydrogène avec les complexes métal-molécule extractante, augmente leur solubilité dans le diluant. Dans ce cadre, les monoamides tels que le DHOA (N, N-dihexyloctanamide) sont très utilisés. Jammu et col.[14] ont décrit une méthode de détermination de la capacité de charge d'un solvant par la recherche de la LOC. dans leur procédure, la 3<sup>ème</sup> phase formée est constatée visuellement et dissoute par ajout goutte-goutte du solvant jusqu'à la disparition de la turbidité et s'en suit le dosage de la concentration du soluté dans le solvant pour avoir la LOC. Dans les études de Shoichi et col.[16], la LOC correspond au point au-delà de laquelle la concentration du soluté diminue nettement à une acidité de la phase aqueuse ainsi qu'à une température ambiante constantes. Cette méthode est intéressante surtout pour les systèmes où la distinction de la turbidité du solvant est difficile à l'œil.

Un autre problème du même ordre et récurrent dans les procédés d'extraction liquide-liquide, est la formation de crasse ou de précipité à l'interface solvant-phase aqueuse. Contrairement au phénomène de 3<sup>ème</sup> phase, celui-ci est indépendant du solvant ou plus précisément de la molécule extractante mise en œuvre. Il peut être causé notamment par l'insolubilité des composés inorganiques tels que la silice dans la phase aqueuse. L'une des conséquences de ce phénomène est le ralentissement de la coalescence par une diminution de la tension interfaciale. La prévention est difficile mais l'une des voies de traitement peut être l'élimination périodique des précipités de l'interface par aspiration et passage dans une centrifugeuse pour séparer et recycler le solvant entraîné.

La sûreté de la mise en œuvre d'un procédé d'extraction liquide-liquide, nécessite une attention particulière sur certaines informations sur le solvant notamment son inflammabilité. Toutefois, la démarche est d'autant complexe que le solvant contient le plus souvent un diluant, une molécule extractante et un modificateur éventuellement. Une solution serait de se baser sur les propriétés de chaque constituant données par les fournisseurs. L'inflammabilité d'un solvant est renseignée par son point éclair qui est la température minimale à partir de laquelle, la vapeur du solvant crée avec l'air ambiant un mélange gazeux qui s'enflamme pendant un temps court sous l'effet d'une source d'énergie. Cette dernière peut être des étincelles d'origine électrique ou des décharges électrostatiques. Le point éclair varie d'un solvant à un autre et contraint la température de mise en œuvre d'un procédé d'extraction liquide-liquide pour éviter les risques d'incendie. Par ailleurs, l'augmentation de la température diminue le temps de séparation des phases, augmente la vitesse de transfert de matière et la capacité de charge des solvants par une augmentation de la solubilité des complexes métal-molécule extractante dans le diluant. Pour éviter un compromis qui diminuerait la performance du procédé, le choix d'un solvant ayant un point éclair très élevé doit être fait, d'autant plus que la directive européenne 1999/92/CE entrée en vigueur le 01/07/2003 oblige de prendre des mesures techniques et organisationnelles pour contenir les ATEX (ATmosphère EXplosive) ce qui peut engendrer des coûts supplémentaires dans la mise en œuvre du procédé.

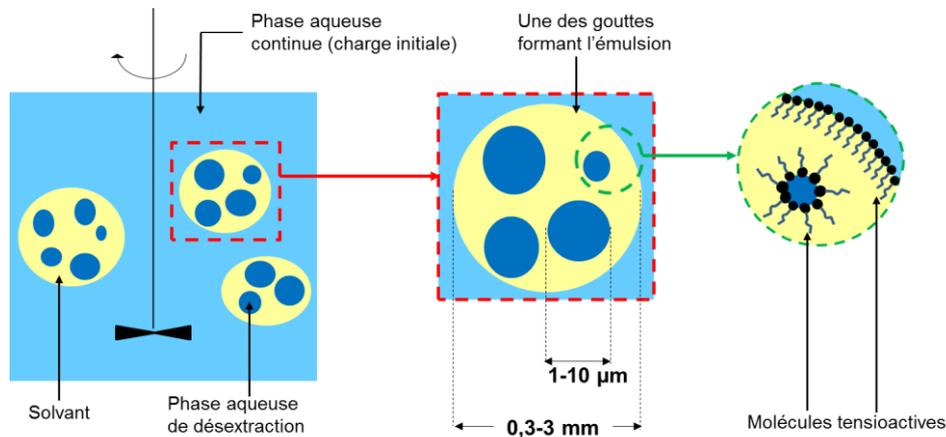
## **II.2 Pertraction**

### **II.2.1 Généralités**

La pertraction (PER-TRACTION) pour PERméation plus exTRACTION est une technologie d'extraction liquide-liquide permettant la perméation sélective d'un soluté entre deux phases à travers une interface membranaire solide ou liquide. Les toutes premières variantes de cette technologie sont la pertraction par membrane liquide émulsionnée et la pertraction par membrane liquide supportée.

La figure II.3 illustre schématiquement le procédé de pertraction par membrane liquide émulsionnée. Elle marque le début de l'intensification des technologies à membrane liquide avec un brevet d'invention de Li et col[17] revendiquant son utilisation industrielle pour la désalinisation et la séparation des hydrocarbures. Dans cette technologie, une fine couche organique (liquide) crée l'interface d'échange entre

la charge initiale contenant le soluté d'intérêt et la phase aqueuse de dés extraction ce qui donne les moyens d'extraire et de dés extraire simultanément le soluté d'intérêt.

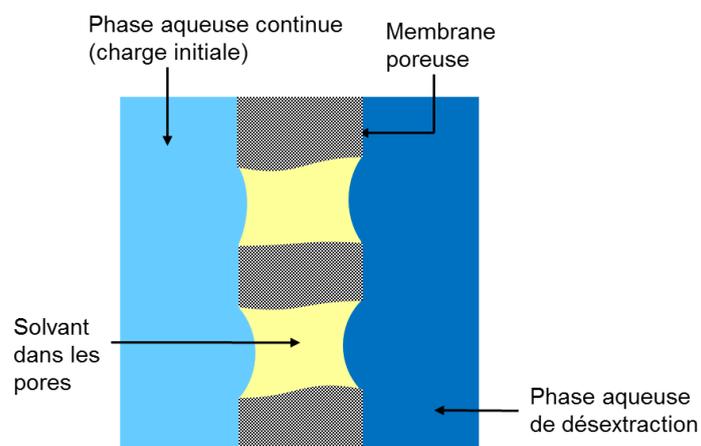


**Figure II.3 :** Schéma de principe de la technologie à membrane liquide émulsionnée. Schéma repris de la publication [18]

Sa mise en œuvre commence par la préparation d'une émulsion eau-dans-huile à partir de gouttes de la phase aqueuse de dés extraction contenues dans le solvant. Pour rappel, ce dernier est classiquement composé d'un diluant, d'une molécule extractante et éventuellement d'un modificateur. Un contacteur adéquat est ensuite utilisé pour disperser l'émulsion préparée dans une phase continue constituée par la charge initiale. A l'interface charge initiale-solvant le métal d'intérêt crée avec la molécule extractante un complexe qui par diffusion moléculaire à travers le solvant atteint l'interface solvant-phase aqueuse de dés extraction où le métal d'intérêt est dés extrait. La molécule extractante régénérée retourne à l'interface solvant-charge initiale et le procédé d'extraction et de dés extraction continu. A terme, l'émulsion chargée est séparée du raffinat aqueux et le solvant de la phase aqueuse de dés extraction. Le solvant récupéré sert à la création d'une nouvelle émulsion par contact avec une phase aqueuse de dés extraction fraîche après quoi, le procédé est repris. Cette technologie est relativement peu coûteuse et permet d'avoir un flux important de membrane avec une grande surface d'échange en occupant significativement peu d'espace au sol par rapport aux technologies traditionnelles d'extraction liquide-liquide. Toutefois, des problèmes d'instabilités de l'émulsion et de la membrane ont limité son potentiel commercial [19]. En effet, le transport osmotique de l'eau à travers la membrane qui est une conséquence de la différence de concentration ionique entre les deux phases aqueuses, provoque le gonflement de la

membrane et des fuites. Ceci conduit finalement au mélange de la charge avec la phase aqueuse de désextraction. Une autre difficulté provient de la formation de deux phases continues par la rupture de l'émulsion. Des molécules tensioactives telles que le Span® 80, les dialkyles d'ammonium quaternaire, sont souvent utilisées pour augmenter la stabilité de l'émulsion [20] (figure II.3). Cependant, Schlosser et col.[21] ont indiqué une augmentation de la résistance au transfert de matière par l'adsorption interfaciale d'un film de molécules tensioactives.

La pertraction par membrane liquide supportée est une alternative aux problèmes d'instabilité et de complexité de mise en œuvre de la technologie à membrane liquide émulsionnée. Les études de Bloch et col.[22] en 1967 constituent l'une des premières publications faisant état de son potentiel pour une application industrielle dans la séparation des métaux. La figure II.4 présente schématiquement cette technologie. Elle consiste en une fine couche organique (liquide) immobilisée dans les pores d'une membrane solide dont l'ensemble crée l'interface d'échange entre la charge initiale contenant le soluté d'intérêt et la phase aqueuse de désextraction ce qui offre également la possibilité d'extraire et de désextraire simultanément le soluté d'intérêt.

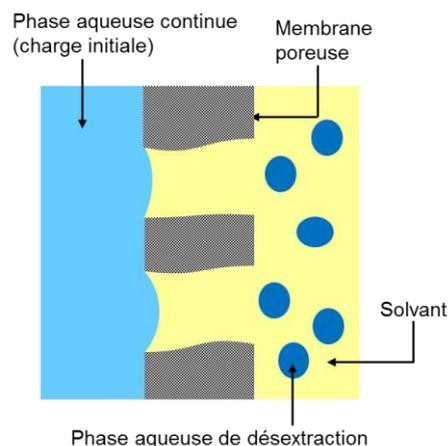


**Figure II.4 :** Schéma de principe de la membrane liquide supportée.

Dans une première étape de sa mise en œuvre, la membrane est immergée dans le solvant qui migre dans les pores pour former une membrane liquide à support solide. Cette dernière est ensuite placée en barrière physique entre la charge initiale contenant le métal d'intérêt et la phase aqueuse de désextraction. Ainsi, l'extraction et la désextraction du soluté d'intérêt s'effectuent suivant le même mécanisme que celui

de la technologie à membrane liquide émulsionnée. Cette technologie a l'avantage d'une simple mise en œuvre nécessitant juste la circulation séparée des phases aqueuses dans l'un ou l'autre côté de la barrière à membrane liquide. Toutefois, aussi stable soit-elle par rapport à la technologie à membrane liquide émulsionnée, des problèmes liés à la perte du solvant présent dans les pores par solubilité et entraînement sont constatés. À terme cette instabilité engendre le mélange de la charge avec la phase aqueuse de désextraction à travers les pores vidés de la membrane liquide c'est-à-dire du solvant. Wang et col.[23] ont montré la possibilité de réduire considérablement la perte du solvant sans une perte significative de la performance en couvrant la membrane liquide de fines couches de polyépoxydes. Marták et col.[24] ont aussi montré la possibilité d'extraire l'acide lactique de façon continue et stable pendant environ 5 jours en utilisant une membrane liquide à base de liquide ionique phosphonium. Malgré ces efforts, la technologie à membrane liquide supportée ne trouve aucune application industrielle à ce jour.

La pertraction à membrane liquide avec émulsion (figure II.5) est une technologie qui combine la pertraction à membrane liquide émulsionnée et la pertraction à membrane liquide supportée.



**Figure II.5 :** Schéma de principe de la pertraction à membrane liquide avec émulsion.

Elle consiste à disperser des gouttes stabilisées de la phase aqueuse de désextraction dans le solvant qui est en contact avec la charge initiale à travers les pores d'une membrane solide [25].

*Du problème d'instabilité des technologies de pertraction, a surgi la technologie qui fait l'objet de notre étude à savoir la pertraction en fibre creuse sans émulsion qui*

est une modification de la technologie à membrane liquide supportée publiée pour la première fois en 1984 par Kim et col. [26] dans le cadre de l'extraction du cuivre par la 6-Dodécane (LIX 64N).

## II.2.2 Pertraction en fibre creuse sans émulsion

La pertraction sans émulsion est une technologie d'extraction liquide-liquide permettant le transfert sélectif d'un soluté d'intérêt à partir d'une phase aqueuse qui est en contact avec un solvant à travers les pores d'une membrane solide (figure II.6).

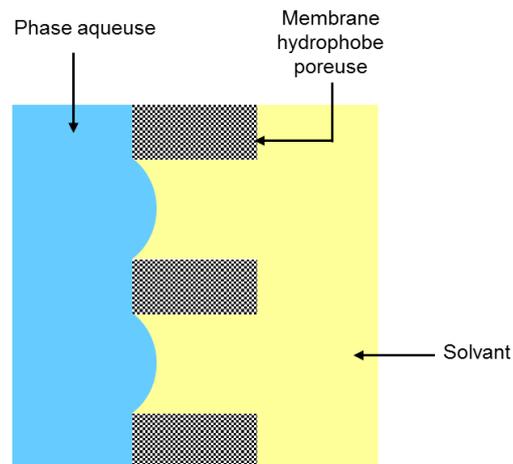


Figure II.6: Schéma de principe de la pertraction sans émulsion

### II.2.2.1 Membrane

La membrane ne joue qu'un rôle de barrière physique. Elle est choisie en fonction de ses résistances chimique et mécanique. Elle peut être de nature organique, minérale, composite, hydrophobe ou hydrophile et caractérisée par une structure poreuse isotrope ou anisotrope le long de son épaisseur. Cependant, à notre connaissance, les membranes organiques sont les seules utilisées pour l'extraction des métaux par solvant et elles sont faites de polymères variés dont les plus communs sont le polypropylène, le polytétrafluoroéthylène, le polyétheréthercétone qui sont des matériaux hydrophobes et la cellulose (cuprophan®), le nylon qui sont des matériaux hydrophiles. Elles sont principalement fabriquées par inversion de phase (en utilisant un solvant dans lequel le polymère constituant la matrice de la membrane est soluble) ou par étirement (pour les polymères semi-cristallins tels que le polypropylène et le polytétrafluoroéthylène). Elles sont mises en forme par extrusion à travers une filière à entrefer et les membranes obtenues sont isotropes c'est-à-dire présentant une seule

couche de porosité uniforme contrairement aux membranes minérales types céramiques qui présentent le plus souvent une hiérarchisation de la taille des pores car constituées de deux couches c'est-à-dire une première couche appelée support sur laquelle est déposée une autre couche de plus faible épaisseur et diamètre des pores (par des techniques de dépôt physique ou chimique en phase vapeur).

La structure poreuse d'une membrane est principalement définie par sa porosité, la tortuosité et le diamètre moyen de ses pores.

### **II.2.2.1.1 Porosité et diamètre moyen des pores d'une membrane**

La porosité d'une membrane est le quotient du volume de ses pores ( $V_P$ ) par son volume total ( $V_t$ ). En d'autres termes c'est la fraction volumique de la membrane occupée par ses pores. Elle s'exprime par :

$$\varepsilon = \frac{V_P}{V_t} = \frac{V_P}{V_P + V_m} \quad \text{II.8}$$

Où  $V_m$  est le volume de la matrice solide. La porosité ( $\varepsilon$ ) varie de 0 (pour une membrane pleine) à environ 1 pour une membrane quasiment vide.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a classifié les matériaux poreux en fonction de leur taille en microporeux pour les matériaux ayant un diamètre des pores inférieures à 2 nm, mésoporeux pour les matériaux ayant un diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm et macroporeux pour les matériaux ayant plus de 50 nm de diamètre des pores.

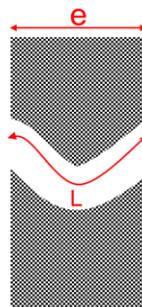
La porosimétrie au mercure est la technique de caractérisation la plus utilisée pour accéder au diamètre moyen des pores, à leur distribution et à la porosité d'une membrane. Son principe est basé sur la mesure du volume de mercure introduit dans les pores de la membrane en fonction de la pression appliquée sous vide. Elle est adaptée aux membranes organiques présentant un diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm mais en dessous de 2 nm, les fortes pressions (de l'ordre de 400 MPa) appliquées entraînent une déformation des pores [27].

La cryoporosimétrie et la thermoporosimétrie sont également employées pour déterminer la distribution de la taille des pores d'une membrane.

Les techniques d'imageries telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), optique et à transmission (MET), permettent également une description qualitative de la morphologie d'une membrane (taille et la forme des pores) en complément aux techniques de porosimétrie.

### II.2.2.1.2 La tortuosité

Dans l'hypothèse d'une membrane d'épaisseur ( $e$ ) et définie par des pores non connectés de section constante, la tortuosité ( $\tau$ ) est le quotient de la longueur ( $L$ ) du chemin réel suivi par un fluide dans les pores par l'épaisseur ( $e$ ).



**Figure II.7 :** Schéma d'une membrane tortueuse d'épaisseur  $e$  et de longueur réelle des pores  $L$

Elle s'exprime par :

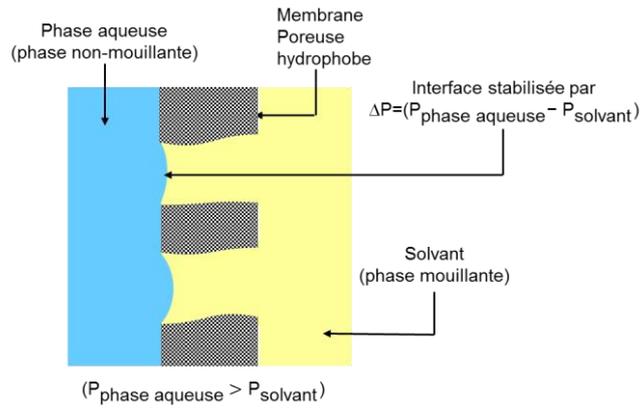
$$\tau = \frac{L}{e} \quad \text{II.9}$$

La tortuosité ( $\tau$ ) est égale 1 pour des pores rectilignes et supérieurs à 1 pour des pores tortueux.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique expérimentale qui permet de déterminer la tortuosité ( $\tau$ ) d'une membrane.

### II.2.2.2 Stabilisation de l'interphase solvant – phase aqueuse

La mise en œuvre de la pertraction sans émulsion à travers les pores d'une membrane hydrophobe pour le transfert d'un soluté d'intérêt, est conditionnée par la stabilisation de l'interface solvant-phase aqueuse (figure II.8).

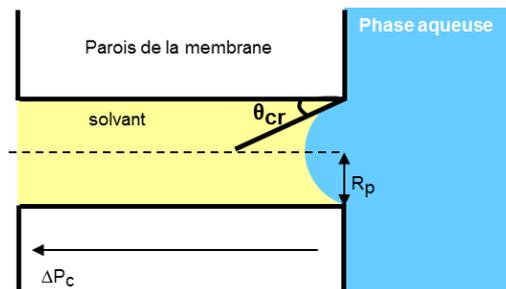


**Figure II.8 :** Schéma de principe de la pertraction avec illustration de la pression de stabilisation de l'interface.

En effet, pour éviter la formation d'une émulsion par la dispersion de la phase mouillante (solvant) dans la phase non-mouillante (phase aqueuse) à travers les pores de la membrane, une pression ( $P_{\text{phase aqueuse}}$ ) est appliquée du côté de la phase non-mouillante. Elle doit être suffisante pour maintenir la phase mouillante dans les pores de la membrane ( $P_{\text{phase aqueuse}} > P_{\text{solvant}}$ ) mais inférieure à une pression critique ( $\Delta P = (P_{\text{phase aqueuse}} - P_{\text{solvant}}) < \Delta P_{\text{cr}}$ ) au-delà de laquelle la phase non mouillante traverse la membrane et forme une émulsion dans la phase mouillante.

Une méthode expérimentalement très utilisée pour déterminer la pression critique  $\Delta P_{\text{cr}}$ , est de relever sur un manomètre la pression atteinte lorsque la phase non mouillante perle à travers la membrane vers la phase mouillante.

Plusieurs approches théoriques permettent aussi de calculer la pression critique  $\Delta P_{\text{cr}}$ . La plus utilisée d'entre elles, est l'équation de Young – Laplace. Elle est basée sur l'hypothèse d'une membrane poreuse hydrophobe constituée par un ensemble de pores cylindriques parallèles de rayon  $R_p$  comme c'est indiqué sur la figure II.9.



**Figure II.9 :** Schéma d'un pore de forme cylindrique de section constante illustrant le contact entre la phase aqueuse et le solvant avec  $\theta_{cr}$  l'angle critique de contact.

La pression critique ou la pression de percée est exprimée par :

$$\Delta P_{cr} = - \frac{2 \gamma \cos \theta_{cr}}{R_p} \quad \text{II.10}$$

$\gamma$  est la tension interfaciale entre la phase aqueuse et le solvant ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\theta_{cr}$  est l'angle de contact critique entre les parois des pores de la membrane et les deux liquides en contact et  $R_p$  est le rayon des pores en (m).

Cependant les pores sont en réalité tortueux avec une distribution de taille. Afin de se rapprocher des valeurs mesurées expérimentalement et tenir compte des écarts à l'idéalité, Franken et col.[28] ont introduit un paramètre géométrique  $\beta$  dans l'expression de Young-Laplace. De plus, au lieu d'un rayon moyen des pores  $R_p$ , ils ont considéré un rayon maximal  $R_{max}$ . L'expression évoluée de la pression critique est :

$$\Delta P_{cr} = - \frac{2 \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \cos \theta_{cr}}{R_{max}} \quad \text{II.11}$$

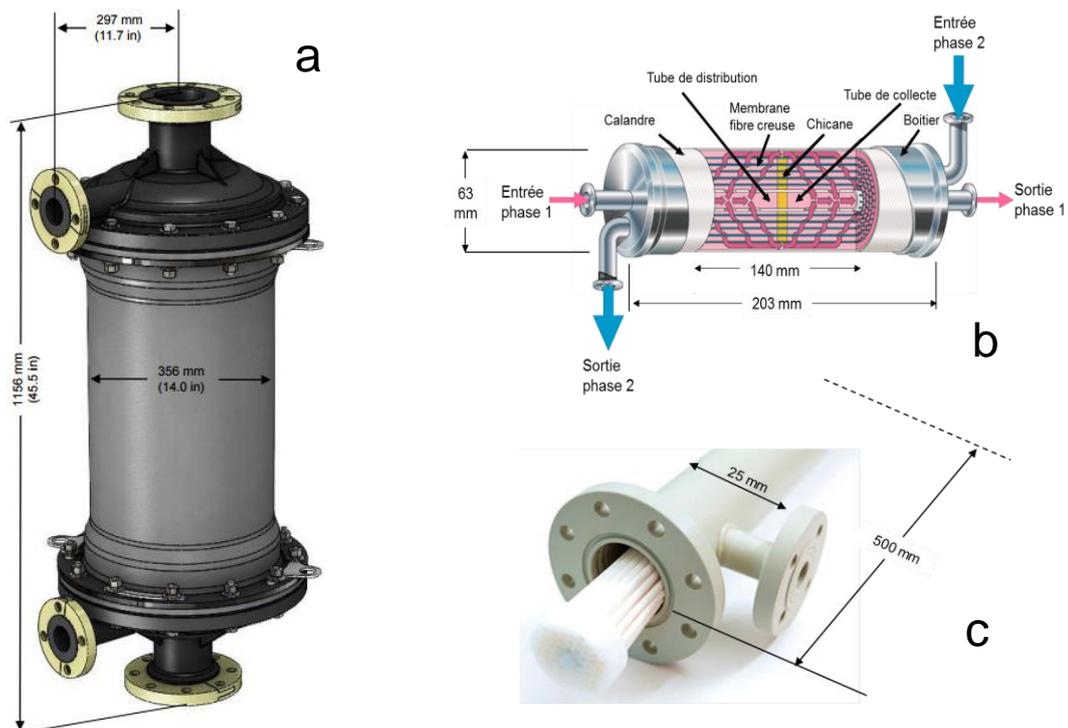
$\beta$  vaut 1 pour des pores parfaitement cylindriques.

Dans toutes ces approches, il paraît évident que la pression critique  $\Delta P_{cr}$  augmente avec la tension interfaciale  $\gamma$  mais diminue avec l'augmentation de la taille des pores  $R_p$  de la membrane. Ainsi, une membrane avec une faible taille des pores permet d'avoir une pression critique confortable pour mener aisément le procédé. Prasad et col.[29] ont également montré la possibilité d'utiliser des alcools tels que l'isopropanol pour augmenter la tension interfaciale (entre les phases liquides) et donc la pression critique.

### II.2.2.3 Les appareils commerciaux de pertraction sans émulsion

Les modules membranaires existent en géométries diverses en fonction des applications à savoir les modules à membranes spiralées, rotatives, annulaires, planes et fibres creuses. Les modules à membranes fibres creuses sont les plus courants en extraction liquide-liquide. La technologie appelée « Liqui-Cel<sup>®</sup> extra-flow » de la société « Liqui-Cel<sup>®</sup> Membrane Contactors » est le module commercial le plus connu

(figure 10.b). Ce module est composé d'un faisceau de 10500 fibres creuses en polypropylène pour environ  $800$  à  $1280 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  d'aire interfaciale par volume de fluides mis en œuvre. L'ensemble est placé dans une calandre en polyépoxydes ou en polypropylène. Il contient une chicane centrale qui permet d'augmenter l'efficacité du transfert de matière en augmentant l'aire interfaciale d'échange et en minimisant le renardage du liquide circulant entre les fibres.



**Figure II.10** : présentation de quelques modules commerciaux de pertraction. a- un module industriel commerciale Liqui-Cel®; b- le module « Liqui-Cel® extra-flow » ; c- un module Accurel® (Microdyn-Nadir) conçu par AKZO AG.

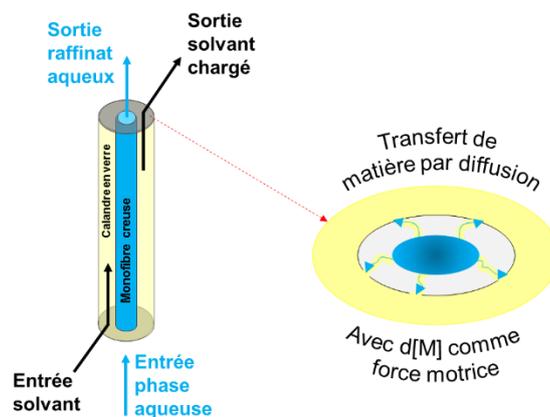
Le plus petit module commercial Liqui-Cel® est de 66,5 mm de diamètre, 254,4 mm de longueur et contient environ 10.000 fibres. Il développe une aire interfaciale de  $1585 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  et est très utilisé en extraction liquide-liquide à l'échelle laboratoire. La figure 10.a présente un module industriel commercial Liqui-Cel® d'environ 356 mm de diamètre interne avec un faisceau de 225.000 fibres (dans une calandre en polypropylène ou en polyépoxydes) permettant de développer environ  $2800 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  d'aire interfaciale par volume de fluides mis en œuvre.

La figure 10.c présente également un module Accurel® (Microdyn-Nadir) conçu par AKZO AG et contenant 40 fibres creuses (dans une calandre en polypropylène) pour environ  $407,6 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  d'aire interfaciale par volume de fluide mise en œuvre.

## II.2.2.4 Extraction d'un métal M par pertraction sans émulsion

### II.2.2.4.1 Principe

L'extraction sélective d'un métal M à partir d'une phase aqueuse, peut être effectuée dans un contacteur à membrane fibre creuse suivant plusieurs configurations. L'une des plus simples est présentée sur la figure II.11 où une membrane monofibre creuse poreuse et hydrophobe enveloppée par une calandre en verre, sépare deux phases en contact à travers les pores à savoir la phase aqueuse contenant le métal d'intérêt M et le solvant contenant la molécule extractante.



**Figure II.11** : Schéma de principe de la pertraction d'un métal M dans un dispositif composé d'une monofibre creuse entourée par une calandre en verre.

Dans cette configuration, la phase aqueuse circule dans la fibre creuse, le solvant circule dans la calandre et remplit les pores de la membrane hydrophobe. Pour prévenir l'entraînement d'une phase dans l'autre, une pression plus importante ( $\sim 0,1$  bar) est appliquée du côté de la phase aqueuse (phase non-mouillante) afin de garder le solvant dans les pores. L'interface solvant-phase aqueuse est essentiellement immobilisée à l'embouchure des pores de la membrane. Le transfert du métal M de la phase aqueuse vers le solvant prend alors place par diffusion avec le gradient de concentration  $d[M]$  comme force motrice comme décrit par la première loi de Fick :

$$J = - D_M \frac{d[M]}{dx} \quad \text{II.12}$$

Où  $J$  est le flux de transfert diffusif du métal M ;  $[M]$  est la concentration du métal M ;  $D_M$  est le coefficient de diffusion du métal M et  $x$  est la direction de diffusion.

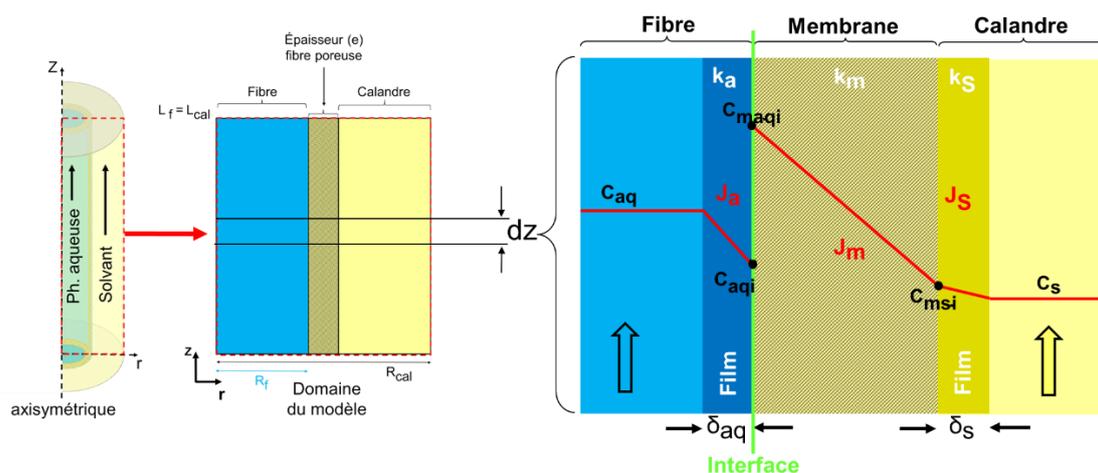
C'est tout ce qui différencie la pertraction des procédés membranaires classiques tels que l'osmose inverse, la filtration, la perméation gazeuse pour lesquels la différence de pression  $\Delta P$  est la force motrice de transfert de matière. Cette différence reste vraie malgré la nécessité d'appliquer en pertraction une différence de pression, pour extraire le métal M sans dispersion d'une phase dans l'autre, car les études de Prasad et col.[30] validées par celles de Kiani et col. [31] ont montré que le transfert de matière n'est aucunement influencé par la différence de pression  $\Delta P$ .

Le gradient de concentration est également la force motrice de transfert de matière en dialyse, mais cette technologie se distingue de la pertraction entre autres par la nature permselective de la membrane utilisée entre les deux phases. Pour rappel la membrane ne joue aucun rôle de sélectivité en pertraction, elle permet uniquement la stabilisation de l'interface solvant-phase aqueuse

## II.2.2.4.2 Transfert de matière : Modèle des résistances en série

### II.2.2.4.2.1 Description

Le modèle des résistances en série est utilisé unanimement dans la littérature pour décrire les étapes du transfert de matière et évaluer ces résistances locales. La figure II.12 présente schématiquement l'évolution du profil de concentration du métal M sur un élément  $dz$  du module de pertraction.



**Figure II.12 :** Présentation schématique des profils de concentration du métal M. Schéma basé sur la théorie des deux films d'épaisseurs  $\delta_{aq}$  (côté phase aqueuse) et  $\delta_s$  (côté solvant).

Le modèle fait les hypothèses suivantes [32] :

- Porosité et taille des pores uniformes sur toute la longueur de la membrane ;
- Le transfert de matière peut être approché par la théorie des deux films ;
- Le transfert de matière à l'interface liquide-liquide est à l'équilibre ;
- Influence négligeable du rayon de courbure de l'interface liquide-liquide sur le coefficient de distribution la vitesse de transfert du soluté et l'aire interfaciale ;
- Réaction instantanée de complexation à l'interface ;
- Le coefficient de distribution du soluté est considéré comme constant pour la gamme de concentration étudiée et les deux liquides sont pratiquement insolubles ;
- La diffusion du soluté à travers la membrane est décrite par un coefficient de transfert membranaire  $k_m$  prenant en compte l'aire totale de la membrane ;
- Pas de transfert de soluté à travers les parties non poreuses de la membrane ;
- La résistance totale au transfert de matière est définie comme étant la somme des résistances dans les films d'épaisseurs  $\delta_{aq}$  (côté phase aqueuse) et  $\delta_s$  (côté solvant) et dans la membrane.

A l'équilibre et en considérant une membrane imprégnée par un solvant (S), l'interface se situant à l'embouchure des pores côté phase aqueuse, le mécanisme de transfert du métal M de la phase aqueuse vers le solvant (S) comprend une série de quatre étapes schématisées sur la figure II.12 en supposant un gradient de concentration linéaire (coefficient de diffusion constant). Un flux molaire  $J$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) peut ainsi être associé à chaque étape de transfert du métal M :

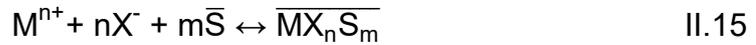
$$J = -\frac{D_M}{\delta} \Delta C = -k \Delta C \quad \text{II.13}$$

Avec  $k$  le coefficient de transfert de matière dans le film de diffusion aqueuse  $k_a$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ), côté solvant  $k_s$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) et dans la membrane  $k_m$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ).  $\delta$  est l'épaisseur du film de diffusion côté phase aqueuse ( $\delta_{aq}$ ) côté solvant ( $\delta_s$ ) et dans les pores de la membrane ( $\delta =$  épaisseur de la membrane). Les quatre étapes sont :

**Etape 1** : Transport par diffusion des complexes aqueux du métal M de la phase aqueuse continue vers l'interface phase aqueuse - solvant du côté de la phase aqueuse des pores de la membrane. Le flux de matière  $j_a$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) associé s'exprime par :

$$j_a = k_a(C_{aq} - C_{aqi}) \quad \text{II.14}$$

**Etape 2 :** Réaction de formation du complexe S-M à l'interface phase aqueuse – solvant (S) suivant cet équilibre :



Avec  $X^-$  un ligand aqueux et en supposant la formation d'un seul complexe dans le solvant ( $\overline{MX_nS_m}$ ).

La constante l'équilibre  $K_{ex}$  associée à la réaction de solvation (équation II.15) est exprimée par :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{MX_nS_m}]}{[S]^m [M^{n+}] [X^-]^n} \quad \text{II.16}$$

Avec  $k_D$  le coefficient de distribution du métal M à l'interface

$$k_D = \frac{C_{maqi}}{C_{aqi}} = K_{ex} \cdot [S]^m \cdot [X^-]^n \quad \text{II.17}$$

En supposant la réaction à l'équation II.15 instantanée, le coefficient de transfert de matière à l'interface est assez élevé pour que la résistance associée soit négligeable.

**Etape 3 :** Diffusion du complexe  $\overline{MX_nS_m}$  des pores côté aqueux de la membrane vers le côté solvant des pores de la membrane. Le flux de matière  $j_m$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) associé s'exprime par :

$$j_m = k_m(C_{maqi} - C_{msi}) \quad \text{II.18}$$

**Etape 4 :** Diffusion du complexe  $\overline{MX_nS_m}$  du côté solvant des pores de la membrane vers la phase solvant continue. Le flux de matière  $j_s$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) associé s'exprime par :

$$j_s = k_s(C_{msi} - C_s) \quad \text{II.19}$$

En supposant un caractère inerte de la membrane vis-à-vis des fluides et du métal M, la conservation du flux permet d'écrire l'égalité suivante :

$$J = K_a \cdot [C_{aq} - (1/k_D) \cdot C_s] = J_a = J_m = J_s \quad \text{II.20}$$

Avec  $J$  ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) et  $K_a$  ( $\text{m.s}^{-1}$ ) le flux global et le coefficient global de transfert du métal M de la phase aqueuse vers le solvant respectivement. Par la combinaison de des équations II.17 et II.19, le coefficient global de transfert du métal M est exprimé par :

$$K_a = \frac{1}{\frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_m k_D} + \frac{1}{k_s k_D}} \quad \text{II.21}$$

L'inverse du coefficient global de transfert de matière ( $1/K_a$ ) permet d'estimer la résistance globale au transfert de matière liée à l'hydrodynamique des fluides (phase aqueuse et solvant) et à la géométrie de la membrane (porosité, tortuosité, épaisseur). L'équation II.22 permet de découper la résistance globale en 3 résistances locales correspondant au transfert du métal M dans le film aqueux, dans la membrane et dans le film côté solvant. Pour rappel, la réaction de complexation du métal par le solvant à l'interface est supposée instantanée, le coefficient de transfert de matière à l'interface  $k_{\text{int}}$  est alors assez élevé pour que la résistance associée à l'étape 2 du transfert du métal M soit considérée comme négligeable.

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_m k_D} + \frac{1}{k_s k_D} \quad \text{II.22}$$

Résistance dans le film coté aqueux
Résistance dans le film coté solvant

Ces trois résistances locales sont exprimées en fonction de la géométrie du module et de l'hydrodynamique des fluides (vitesses, viscosités ...) par des corrélations issues d'expériences exhaustives et permettent de cerner l'étape qui contrôle le transfert de matière. Ceci permet entre autres de chercher les paramètres géométriques et hydrodynamique optimaux.

Prasad et col.[32] ont décrit le transfert de matière dans toutes les autres configurations possibles à savoir :

- **Fibre creuse hydrophobe avec la phase aqueuse dans la fibre et le solvant dans la calandre (cas précédemment décrit) ;**

- Fibre creuse hydrophobe avec la phase aqueuse dans la calandre et le solvant dans la fibre ;
- Fibre creuse hydrophile avec la phase aqueuse dans la fibre et le solvant dans la calandre ;
- Fibre creuse hydrophile avec la phase aqueuse dans la calandre et le solvant dans la fibre.

#### II.2.2.4.2 Les coefficients locaux de transfert de matière

Cette partie présente les corrélations utilisées pour la détermination des coefficients locaux de transfert de matière  $k_a$  (dans le film côté aqueux),  $k_s$  (dans le film côté solvant) et  $k_m$  (dans les pores de la membrane).

##### - Dans les pores de la membrane

Le transfert diffusif d'un métal M à travers les pores d'une membrane hydrophobe remplie de solvant est unanimement évalué dans la littérature par un coefficient cinétique de transfert  $k_m$  exprimé par :

$$k_m = \frac{D_s \cdot \varepsilon}{\tau \cdot e} \quad \text{II.24}$$

Avec  $e$  l'épaisseur de la membrane ;  $\varepsilon$  la porosité de la membrane ;  $\tau$  la tortuosité de la membrane et  $D_s$  le coefficient de diffusion libre du métal M dans le solvant.

Similairement, pour une membrane hydrophile dont les pores sont remplis par la phase aqueuse, le coefficient cinétique est exprimé par :

$$k_m = \frac{D_{aq} \cdot \varepsilon}{\tau \cdot e} \quad \text{II.25}$$

Avec  $D_{aq}$  le coefficient de diffusion libre du métal M dans la charge aqueuse.

Cependant, la validité des équations II.24 et II.25 du coefficient cinétique de transfert dans les pores de la membrane repose sur les hypothèses suivantes [32] :

- La membrane est isotrope et complètement remplie par une seule phase ;
- La taille des pores de la membrane est au moins 100 fois plus grande que l'entité chimique qui transporte le métal M dans les pores afin que sa diffusion soit considérée comme libre.

- **Dans le film côté phase aqueuse**

Dans une configuration fibre creuse avec la phase aqueuse en écoulement laminaire ( $Re < 2100$ ) dans la fibre, le coefficient de transfert de matière dans le film côté aqueux peut être exprimé par la corrélation de Sherwood–Graetz [33]:

$$k_a = \frac{Sh \cdot D_{aq}}{d_{int}} \quad \text{II.26}$$

Avec  $D_{aq}$  le coefficient de diffusion libre du métal M dans la phase aqueuse ;  $d_{int}$  le diamètre interne de la fibre ; Sh le nombre sans dimension de Sherwood exprimé par :

$$Sh = mGz^n \quad \text{II.27}$$

m et n sont des constantes qui dépendent de l'hydrodynamique de la phase aqueuse et de la géométrie du module.

Gz est le nombre sans dimension de Graetz exprimé par :

$$Gz = \frac{d_{int}^2 \cdot u}{L \cdot D_{aq}} \quad \text{II.28}$$

Où u est la vitesse de la phase aqueuse dans la fibre ( $m \cdot s^{-1}$ ) et L la longueur de la fibre (m).

Le nombre de Reynolds (Re) exprimé comme suit permet d'identifier le régime d'écoulement dans la fibre :

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_{int}}{\eta} \quad \text{II.29}$$

Avec  $\rho$  la masse volumique de la phase aqueuse (en  $kg \cdot m^{-3}$ ) ; u la vitesse linéaire de la charge aqueuse dans la fibre ( $m \cdot s^{-1}$ ) ;  $d_{int}$  le diamètre interne de la fibre et  $\eta$  la viscosité dynamique de la charge aqueuse dans la fibre.

*Les valeurs typiques de vitesses de fluide mises en œuvre en pertraction conduisent à des valeurs du nombre de Reynolds très faibles entraînant un régime d'écoulement laminaire.*

En supposant comme instantanée la réaction d'extraction du soluté M à l'interface, l'approximation de Lévêque permet d'estimer les constantes m à 1,62 et n à 0,33 si le nombre de Graetz est supérieur ou égale à 6 ; m à 0,5 et n à 1 si le nombre de Graetz est inférieur ou égale à 6 [34, 35].

*Le nombre de Graetz est typiquement supérieur à 6 (de l'ordre de 21) en pertraction. L'approximation de Lévêque estimant m à 1,62 et n à 0,33 est alors souvent utilisée.*

L'expression du coefficient cinétique de transfert  $k_a$  dans le film côté aqueux devient alors :

$$k_a = \frac{Sh \cdot D_{aq}}{d_{int}} = m \cdot \left( \frac{d_{int}^2 \cdot u}{L \cdot D_{aq}} \right)^n \cdot \frac{D_{aq}}{d_{int}} \quad \text{II.30}$$

#### - Dans le film côté calandre

Le coefficient de transfert de matière dans le film côté calandre, dans une configuration fibre creuse avec le solvant en écoulement laminaire dans la calandre, peut être exprimé par :

$$k_s = \frac{Sh \cdot D_s}{d} \quad \text{II.31}$$

Avec d le diamètre hydraulique (m) exprimé par :

$$d = \frac{4 \cdot \text{volume du fluide}}{\text{Aire interfaciale fluide-membrane}} = \frac{d_{cal}^2 - d_{ext}^2}{d_{ext} + d_{cal}} \quad \text{II.32}$$

$D_s$  est le coefficient de diffusion libre du métal M dans le solvant ;  $d_{ext}$  est le diamètre externe de la fibre et  $d_{cal}$  est le diamètre interne de la calandre.

Cependant, suivant la géométrie du module (le taux de remplissage  $\phi$ ) et l'hydrodynamique du solvant (le nombre de Reynolds  $Re$ ), il existe différentes corrélations du nombre de Sherwood  $Sh$  dont deux basées sur un système liquide-liquide avec un écoulement laminaire du solvant dans la calandre :

- Prasad et col.[32] ont obtenu la corrélation suivante (reprise par Pierre et col[36]) du nombre de Sherwood  $Sh$  en extraction par solvant pour un

écoulement parallèle dans le compartiment calandre d'un module à fibres creuses hydrophobes :

$$Sh = A.(1-\varphi). \left(\frac{d}{L}\right). Re_{cal}^{0,66} . Sc_{cal}^{0,33} \text{ pour } 0 < Re < 500 ; 0,04 < \varphi < 0,4 \quad \text{II.33}$$

Avec  $\varphi$  le taux de remplissage du module ; A une constante égale à 5,85 et 6,1 pour les fibres hydrophobe et hydrophile respectivement ; Re le nombre de Reynolds exprimé par :

$$Re = \frac{4. \rho.O}{\pi.\eta. (d_{cal}-d_{ext})} \quad \text{II.34}$$

Où O est le débit du solvant dans la calandre ( $m^3.s^{-1}$ ) ;  $\rho$  la masse volumique du solvant ( $kg.m^{-3}$ ) ;  $\eta$  est la viscosité du solvant (Pa.s). Sc est le nombre de Schmidt exprimé par :

$$Sc = \frac{\eta}{\rho. D_s} \quad \text{II.35}$$

Avec  $D_s$  le coefficient de diffusion libre du métal M dans le solvant ( $m^2.s^{-1}$ ) et  $\rho$  la masse volumique du solvant ( $kg.m^{-3}$ ).

- Pour des nombres de Reynolds plus faibles ( $0,16 < Re < 7,30$ ), Viegas et col.[37] ont obtenu la corrélation suivante validée par Younas et col.[38] en extraction par solvant pour un écoulement parallèle dans le compartiment calandre d'un module à fibres creuses hydrophobes :

$$Sh = 8,71. \left(\frac{d}{L}\right). Re_{cal}^{0,74} . Sc_{cal}^{0,33} \text{ pour } 0,16 < Re < 7,30 ; \varphi = 0,30 \quad \text{II.36}$$

*Cette partie met en évidence les divergences sur la limite de validité des corrélations utilisées pour l'estimation des coefficients locaux de transfert de matière dans les films  $k_s$ (côté solvant) et  $k_a$ (côté aqueux). Ces corrélations comportent également des constantes qui sont issues d'expériences dont les conditions opératoires ne sont pas exhaustivement connues pour justifier une reprise dans notre étude.*

*Par contre, l'estimation du coefficient  $k_m$  par l'équation II.24 corrélant le coefficient de diffusion du métal avec la porosité, la tortuosité et l'épaisseur de la membrane fait l'unanimité dans la littérature à notre connaissance.*

*Dans le cadre de notre étude, pour éviter une mauvaise estimation des coefficients locaux de transfert de matière dans les films, une approche différente a été adoptée. Elle est décrite dans le chapitre V de ce manuscrit. Elle est basée sur la résolution de l'équation de continuité sur un modèle axisymétrique de transfert de matière. Le modèle calcule les coefficients locaux de transfert de matière dans les films  $k_s$  (côté solvant) et  $k_a$  (côté aqueux) à partir de l'épaisseur des films ( $\delta_{aq}$ ,  $\delta_s$ ) sur le profil de concentration du métal dans la phase aqueuse et dans le solvant.*

### **II.2.2.5 Applications industrielles de la pertraction sans émulsion**

La pertraction sans émulsion fait l'objet de nombreuses publications depuis les années 1984, sur des études menées à l'échelle du laboratoire dans une gamme d'activités variées telles que le traitement de l'eau par la récupération des métaux [39], l'extraction de produits de fermentation ou de protéines dans le domaine pharmaceutique [40], l'extraction de composés d'arômes dans l'agro-alimentaire [36].

L'une des applications industrielles de référence de la pertraction est l'installation mise en service avec succès en 1998 par l'industrie chimique KoSa Netherlands BV pour la récupération de composés aromatiques d'eaux usées dans la ville Néerlandaise de Flessingue (Figure II.13). Elle est équipée par un module Liqui-Cel® à membrane fibres creuses en polypropylène traitant un débit de 15 m<sup>3</sup>/h d'eau chargé en polluants organiques [41].



**Figure II.13** : Image de l'installation industrielle de la pertraction au Pays-Bas [41]

En revanche et à notre connaissance, il n'existe aucune application industrielle de la pertraction sur l'extraction des métaux. Toutefois, plusieurs publications montrent le potentiel industriel de cette technologie par des études d'intensification expérimentales et de modélisations. Parmi celles-ci on peut citer les travaux de Vernekar et col.[42] sur l'extraction du néodyme par le N,N,N',N'-Tetraoctyl diglycolamide (TODGA) à partir d'une phase aqueuse nitrique en utilisant un module Liqui-Cel® d'environ 1600 m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> d'aire interfaciale par volume de fluide mis en œuvre. Ce module contient un faisceau d'environ 10000 fibres (de 40 % de porosité et 2,5 de tortuosité chacune) placées dans une calandre en polyéthylène. Pour se rapprocher des flux réels, ils ont entre autres développé un modèle de transfert de matière (avec un bon accord avec les résultats expérimentaux) permettant de prédire l'influence des variables du procédé sur le profil de concentration du néodyme.

#### **II.2.2.6 Avantages et limites de la pertraction sans émulsion**

Par rapport aux technologies classiques d'extraction liquide-liquide type mélangeurs-décanteurs (principe en annexe D), la pertraction présente de nombreux avantages tels que :

- L'absence des étapes de mélange et de décantation des phases ce qui permet de mettre en œuvre des solvants donnant lieu à une tension interfaciale trop basse au contact de la phase aqueuse.
- Une surface d'échange constante facilement maîtrisable et connue car définie par la géométrie de la membrane ;
- La possibilité d'ajuster le débit des deux phases mises en œuvre indépendamment l'une de l'autre ce qui rend simple l'optimisation du procédé et permet une forte efficacité de contact entre un large volume de phase aqueuse avec un faible volume de solvant sans les contraintes d'engorgement ou de déchargement.
- La surface d'échange des modules de pertraction permet un bon transfert de matière dans un dispositif assez compact ;
- L'augmentation de l'échelle des dispositifs du laboratoire à l'industrie est plus simple à réaliser ;
- L'insensibilité de la pertraction à la différence de densité entre la phase aqueuse et le solvant. Ceci offre les moyens d'utiliser un solvant sans diluant afin d'augmenter sa capacité de charge en métal d'intérêt.

Un autre avantage de la pertraction sans émulsion conforte sa place en extraction liquide-liquide par rapport aux mélangeurs décanteurs. En effet Miller et col.[43] ont montré que la présence d'aérosols causée notamment par la turbulence lors du mélange des phases dans les technologies classiques types mélangeurs-décanteurs, diminue la limite inférieure d'explosivité d'un solvant (LIE). Précisément, la LIE des solvants est estimée généralement à environ  $50 \text{ g.m}^{-3}$  mais elle diminue jusqu'à  $4 \text{ g.m}^{-3}$  en présence d'aérosols de diamètre  $140 \mu\text{m}$ . Concrètement, pour éviter tout risque d'incendie, ce phénomène contraint à la mise en œuvre de solvants présentant une LIE très élevée (ce qui augmente les critères de choix du solvant) ou la prise de mesures technique et organisationnelle qui engendre des coûts supplémentaires. On peut donc supposer que la pertraction qui fait abstraction de l'étape de mélange, permet d'avoir plus de choix de solvant.

Par ailleurs, la pertraction présente aussi quelques limites telles que :

- La résistance supplémentaire liée à la présence physique de la membrane entre les deux phases ce qui peut être atténuée par l'usage de membranes très poreuses, peu tortueuses et de très faible épaisseur ;
- Le renardage éventuel de la phase circulant dans la calandre, autour des fibres peut causer une baisse de l'efficacité de transfert. La présence d'une chicane dans certaines technologies comme le module « Liqui-Cel® extra-flow » permet de minimiser ce phénomène.
- Les problèmes liés à la durée de vie de la membrane. Ceci dépend des phases mises en œuvre.
- Les risques d'encrassement des membranes.

## Références

---

1. *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*. J. Rydberg, Marcel Dekker, **1992**.
2. *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*. F. Xiea, T. An Zhanga, D. Dreisingerb, F. Doyle, Minerals Engineering, **2014**, **56**, 10-28.
3. *Mass transfer simulation of solvent extraction in hollow-fiber membrane contactors*. F. Fadaei, S. Shirazian, S. N. Ashrafizadeh, Desalination, **2011**, 275, 126–132.
4. *[Archives] Opérations unitaires - Génie de la réaction chimique, terres rares*. A. Levêque, J. Helgorsky. Techniques de l'Ingénieur, **2012**, j6020-j2353, 1-14.
5. *Uranium Extraction from Phosphoric Acid Using Bifunctional Amido-Phosphonic Acid Ligands*. R.Turgis, A. Leydier, G. Arrachart, F. Burdet, S. Dourdain, G. Bernier, M. Miguiditchian, S. Pellet-Rostaing, Solvent Extraction and Ion Exchange, **2014**, 32, 5, 478-491.
6. *Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive waste treatment*. K.L. Nash, G.J. Lumetta, Woodhead Publishing limited **2011**.
7. *Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review*. Z. Zhu, C. Y. Cheng, Hydrometallurgy, **2011**, 107, 1-2, 1-12.
8. *Extraction liquide-liquide - Présentation générale*. G. Cote, Techniques de L'Ingénieur, 1998, J2760, 1-5.
9. *Comparison of Hydrometallurgical Parameters of N,N-Dialkylamides and of Tri-n-Butylphosphate*. P. N. Pathaka, A. S. Kanekara, D. R. Prabhua, V. K. Manchanda, Solvent Extraction and Ion Exchange, **2009**, 27, 683–694.
10. *International Symposium on Solvent Extraction (ISSE)*, Bhubaneswar, India, September 26–27, Rajeswari, S. Antony, M.P. Srinivasan, T.G. V. Rao, P.R, **2002**, 459.
11. US Patent No. 3760060, 3764652, 3883634, 4088733, 4432952, 4587106, Application No. 07/237, 742, Boateng, A.D.D.; Neudrof, A.D.; Saleh, N.V, Issuing Date : **April 10, 1980**.
12. *Liquid-liquid extraction of germanium with oxine derivatives*. G. Cote, D. Bauer, Hydrometallurgy, **1980**, 5, 149–160.
13. *Solvent Extraction Used in Industrial Separation of Rare Earths*. CG Brown, LG Sherrington, Chem. Tech. Biotechnol, **1979**, 29, 193-209.
14. *Third phase formation of neodymium (III) and nitric acid in unsymmetrical N,N-di-2-ethylhexyl-N,N-dioctyldiglycolamide*. J. Ravi, T.P, K.A. Venkatesan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan , P.R. Vasudeva Rao, Separation and Purification Technology, **2012**, 85, 96–100.
15. *The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO<sub>3</sub>-ndodecane system*. Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimoria. Solvent Extr. Ion Exch. **2001**, 19, 91–103.
16. *Modification of TODGA- n -dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III)*. S. Tachimori, Y. Sasaki, S. Suzuki, Solvent Extraction and Ion Exchange, **2002**, 20, 6, 687–699.
17. U.S. Patent 3,454,489. Li, N.N, 1966. *Separating hydrocarbons with liquid membranes*, U.S. Patent 3,410,794. Li, N.N, Somerset, N,J, 1968. *Permeation through liquid surfactant membranes*. Li, N.N, AIChE J, **1971**, 17, 459.

18. *Separation of mixtures by pertraction or membrane-based solvent extraction and new extractants.* Š. Schlosser, J. Marták, *Membrany Teoria I Prakyka Zeszyt III*, **2009**, 123-152.
19. *Liquid membrane technology : fundamentals and review of its applications.* M. F. San Roman, E.B, R. Ibanez, I. Ortiz, *J ChemTechnol Biotechnol*, **2010**, 85, 2–10.
20. *Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes — development of new surfactants.* F. Nakashio, M.G, M. Matsumoto, J. Irie, K. Kondo, *Journal of Membrane Science*, September **1988**, 38, 3, 249–260.
21. *Influence of surface-active substances on pertraction of cobalt cations through bulk and emulsion liquid membranes.* J. Strzelbicki, Š. Schlosser, *Hydrometallurgy*, **1989**, **23**, 67
22. *Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes.* R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **1967**, 6, 231.
23. *Formation of epoxy skin layers on the surface of supported liquid membranes containing polyamines.* Y.C. Wang, F.M. Doyle, *Journal of Membrane Science*, **1999**, 159, 1-2, 167-175.
24. *Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid.* J. Marták, Š. Schlosser, S. Vičková, *Journal of Membrane Science*, **2008**. 318, 1-2, 298–310.
25. *Recovery of metals with the aid of supported liquid membranes.* K. Schneider, T.H. Rintelen, *Chem. Ing. Tech*, **1986**, 58, 800.
26. *Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals.* B.M. Kim, *J. Membr. Sci.*, **1984**, 21, 5
27. *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities.* E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio, **2006**, Elsevier.
28. *Wetting criteria for the applicability of membrane distillation.* A.C.M. Franken, J. A. M Nolten, M. H. V Mulder, D. Bargeman, C. A Smolders, *Journal of Membrane Science*, **1987**, 33, 3, 315-328.
29. *Nondispersive solvent extraction using microporous membranes.* R Prasad, GT Frank, KK Sirkar, *AIChE Symp. Ser*, **1988**, 84, 42-53.
30. *Futher studies on solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane.* R. Prasad, A. Kiani, R.R. Bhave, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.* , **1986**, 26, 79-97.
31. *Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane.* A. Kiani, R.R. Bhave, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.* , **1984**. 20, 125-145.
32. *Membrane-based solvent extraction. Membrane Handbook.* R. Prasad, K. K. Sirkar, 1992, 41, 727-763.
33. *Recent advances in supported liquid membrane technology.* N.M. Kocherginsky, Q. Yang, L. Seelam, *Separation and Purification Technology*, 2007, 53, 2, 171–177.
34. *Extraction of cadmium and copper using hollow fiber supported liquid membranes.* G.R.M. Breembroek, A. van Straalen, G.J. Witkamp, G.M. van Rosmalen, *J. Membr. Sci.*, 1998, 2, 146, 185–195.
35. *Les lois de la transmission de chaleur par convection.* M.A. Leveque, *Ann. Mines Mem.*, 1928, 12, 1, 201–239
36. *Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction.* F.X Pierre,

- I. Souchon, M. Marin. Journal of Membrane Science, 2001, 187, 1-2, 239-253.*
37. *Mass transfer correlations in membrane extraction : Analysis of Wilson-plot methodology.* R.M.C. Viegas, M. Rodriguez, S. Luque, J.R. Alvarez, I.M. Coelho, J.P.S.G. Crespo, *Journal of Membrane Science, 1998.* 145, 129-142.
38. *Experimental and theoretical mass transfer transient analysis of copper extraction using hollow fiber membrane contactors.* M. Younas, S. Druon-Bocquet, J. Sanchez, *Journal of Membrane Science, 2011,* 382, 70-81.
39. *Membrane processes for the efficient recovery of anionic pollutants.* I. Ortiz, E. Bringas, H. Samaniego, M. F. San Román, A. Urtiaga, *Desalination, 2006, 193,* 1-2, 375-380.
40. *Hollow fiber solvent extraction of pharmaceutical products : a case study.* R. Prasad, K.K. Sirkar, *Journal of Membrane Science, 1989,* 47, 235-259.
41. *Membrane contactors in industrial applications.* R. Klaassen, P.H.M. Feron, A.E. Jansen, *Chemical Engineering Research and Design, 2005,* 83, 3, 234-246.
42. *Non-Dispersive Solvent Extraction of Neodymium using N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA).* V. Vernekar, Y.D.J., A. W. Patwardhan, A. V. Patwardhan, S. A. Ansari P. K. Mohapatra, *Separation Science and Technology, 2014,* 49, 1541–1554,
43. *Engineering design for lowering fire risk : SX Fire.* G. Miller, *ALTA Conferences,* 2005

## **Chapitre III**

---

# **Choix des solvants sélectifs des terres rares et du tantale**



### III.1 Les terres rares

Les abréviations sur les terres rares :

- TR = terre rare
- TRs = les terres rares
- TRO = les oxydes de terres rares
- TR<sup>3+</sup> = les terres rares trivalentes
- Ln = les lanthanides
- Ln<sup>3+</sup> = les lanthanides trivalents

#### III.1.1 Propriétés des terres rares

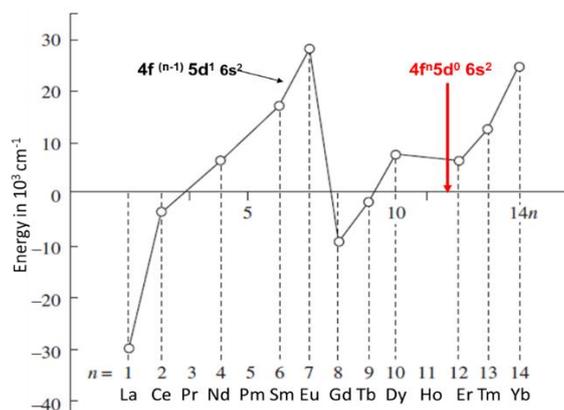
##### III.1.1.1 Structure électronique

Les terres rares (TRs) forment un assortiment de 17 métaux de la 6<sup>e</sup> ligne (et 3<sup>e</sup> colonne) du tableau de classification périodique (figure III.1) incluant l'yttrium (Y, 39), le scandium (Sc, 21) ainsi que les quinze lanthanides (Ln). Ces derniers dont le numéro atomique est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutécium), se définissent par la similitude de leur structure électronique régie par deux configurations électroniques à l'état fondamental : (Xe) 4f<sup>n</sup>5d<sup>0</sup> 6s<sup>2</sup> et (Xe) 4f<sup>(n-1)</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> avec n= 1-14 [1]. Le (Xe) représente la structure électronique du xénon à savoir : 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>6</sup>. Le prométhium (Pm), radioactif n'existe pas à l'état naturel. Il apparaît comme un isotope instable dans les produits de fission de l'uranium.

1																	18	
H																	He	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

Figure III.1 : Localisation des terres rares (TRs) dans le tableau de classification périodique

La figure III.2 présente la variation de la différence d'énergie entre les configurations  $(Xe) 4f^n 5d^0 6s^2$  et  $(Xe) 4f^{(n-1)} 5d^1 6s^2$  avec  $n = 1-14$ . Elle est gouvernée par la stabilité thermodynamique du remplissage total ( $4f^{14}$ ) ou partiel ( $4f^7$ ) de la sous-couche 4f (règle de Hund) [1]. Comme c'est indiqué sur la figure III.2, chaque Ln adopte la configuration électronique associée au plus faible niveau d'énergie. Pour le lanthane (La), le cérium (Ce), le gadolinium (Gd) et le lutécium (Lu) la configuration électronique  $4f^{(n-1)} 5d^1 6s^2$  présente une plus basse énergie. Tous les autres éléments le long de la série présentent la configuration  $(Xe) 4f^n 5d^0 6s^2$  à l'exception du (Tb) pour lequel les deux configurations sont énergétiquement favorables. La configuration électronique de tous les lanthanides est récapitulée sur la figure III.1.



**Figure III.2 :** Le niveau d'énergie relative des configurations électroniques  $(Xe) 4f^n 5d^0 6s^2$  et  $(Xe) 4f^{(n-1)} 5d^1 6s^2$  pour les lanthanides à l'état fondamental ( $Ln^{0+}$ ) [1, 2].

### III.1.1.2 Degrés d'oxydation

Les lanthanides ont une tendance générale à céder leurs 3 électrons de la couche de valence ( $5d^1 6s^2$ ) pour se stabiliser à un degré d'oxydation +3 de structure électronique  $(Xe) 4f^n$  (avec  $n = 0 - 14$ ). En accord avec la règle de Hund [1], les couches électroniques sont stables quand elles sont vides, pleines ou à moitié remplies. Partant de cette théorie, le  $La^{+3}$  ( $4f^0$ ), le  $Gd^{+3}$  ( $4f^7$ ) et le  $Lu^{+3}$  ( $4f^{14}$ ) sont stables. Le  $Ce^{+3}$ , le  $Pr^{+3}$  et le  $Tb^{+3}$  ont 2 électrons de plus que ce qui est nécessaire à la stabilité ce qui engendre un degré d'oxydation de +4. Par contre, en solution aqueuse, l'extraction d'un 4<sup>ème</sup> électron de l'orbital 4f n'est favorable que pour le Ce qui acquiert la configuration électronique du xénon  $(Xe) 4f^0$ . A contrario le  $Sm^{3+}$  et l' $Eu^{3+}$  ont 2 ou 1 électrons de moins pour avoir une configuration électronique stable respectivement.

Ils sont donc sujets à une réduction par réception de 2 et 1 électrons pour avoir un degré d'oxydation de +2. D'autres lanthanides peuvent aussi présenter un degré d'oxydation de +2 à savoir :  $\text{LnCl}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Nd}$  ;  $\text{Dy}$  ;  $\text{Tm}$  ;  $\text{Yb}$ ). Par contre à l'exception de l' $\text{Eu}^{2+}$  dont la couche de valence est à moitié remplie, la dissolution de toutes ces matrices en phase aqueuse aboutie à leur ionisation rapide en degré d'oxydation +3.

Le tableau III.1 regroupe la structure électronique des différents degrés d'oxydation des lanthanides.

**Tableau III.1** : Configuration électronique des  $\text{Ln}^{n+}$  en fonction du degré d'oxydation[2]

Symbole	Configuration électronique				
	Degré d'oxydation	0	2+	3+	4+
La		$4f^0 5d^1 6s^2$		$4f^0 5d^0 6s^0$	
Ce		$4f^1 5d^1 6s^2$		$4f^1 5d^0 6s^0$	$4f^0 5d^0 6s^0$
Pr		$4f^3 5d^0 6s^2$		$4f^2 5d^0 6s^0$	$4f^1 5d^0 6s^0$
Nd		$4f^4 5d^0 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^0$	$4f^3 5d^0 6s^0$	$4f^2 5d^0 6s^0$
Pm		$4f^5 5d^0 6s^2$		$4f^4 5d^0 6s^0$	
Sm		$4f^6 5d^0 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^0$	$4f^5 5d^0 6s^0$	
Eu		$4f^7 5d^0 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^0$	$4f^6 5d^0 6s^0$	
Gd		$4f^7 5d^1 6s^2$		$4f^7 5d^0 6s^0$	
Tb		$4f^9 5d^0 6s^2$		$4f^8 5d^0 6s^0$	$4f^7 5d^0 6s^0$
Dy		$4f^{10} 5d^0 6s^2$		$4f^9 5d^0 6s^0$	$4f^8 5d^0 6s^0$
Ho		$4f^{11} 5d^0 6s^2$		$4f^{10} 5d^0 6s^0$	
Er		$4f^{12} 5d^0 6s^2$		$4f^{11} 5d^0 6s^0$	
Tm		$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^0$	$4f^{12} 5d^0 6s^0$	
Yb		$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^0$	$4f^{13} 5d^0 6s^0$	
Lu		$4f^{14} 5d^1 6s^2$		$4f^{14} 5d^0 6s^0$	

### III.1.1.3 Contraction lanthanidique et rayon ionique

Du lanthane au lutécium, la sous-couche insaturée 4f ne diffère d'un lanthanide au suivant que par l'addition progressif d'un électron. Cependant, ces électrons écrantent moins efficacement la charge du noyau par rapport à ceux des autres sous-couches (dans cet ordre  $s > p > d > f$ ). De ce fait, chaque électron supplémentaire dans la sous-couche 4f du lanthane au lutécium, écranterait imparfaitement la charge atomique croissante si bien que l'attraction entre la charge nucléaire et les électrons périphériques augmente. Par conséquent, le rayon ionique des  $\text{Ln}^{3+}$  diminue régulièrement de 1,06 à 0,88 Å le long de la série (tableau III.2).

**Tableau III.2 :** Quelques propriétés des lanthanides du scandium et de l'yttrium[2]

Z	Symbole	Rayon ionique $\text{M}^{3+}$ (Å)				Couleur $\text{M}^{3+}$
		Ln	$\text{Ln}^{+2}$	$\text{Ln}^{+3}$	$\text{Ln}^{+4}$	
57	La	1,88		1,06		Incolore
58	Ce	1,82		1,03	0,92	Incolore
59	Pr	1,83		1,01	0,9	Vert
60	Nd	1,82		0,99		Lilas
61	Pm	-		0,98		Rose
62	Sm	1,8	1,11	0,96		Jaune
63	Eu	2,04	1,09	0,95		rose pâle
64	Gd	1,8		0,94		Incolore
65	Tb	1,78		0,92	0,84	rose pâle
66	Dy	1,77		0,91		Jaune
67	Ho	1,77		0,89		Jaune
68	Er	1,76		0,88		Lilas
69	Tm	1,75	0,94	0,87		Vert
70	Yb	1,94	0,93	0,86		Incolore
71	Lu	1,73		0,85		Incolore

Le scandium (Sc) et l'yttrium (Y) de structure électroniques  $(\text{Ar})3d^14s^2$  et  $(\text{Kr})4d^15s^2$  respectivement, n'atteignent pas le niveau d'énergie électronique de la sous-couche 4f, mais comme les lanthanides, ils possèdent 3 électrons sur leur couche d'énergie la plus élevée (3 électrons de valence). La contraction lanthanidique fait que le rayon ionique de l' $\text{Y}^{3+}$  (0,88 Å) est situé entre ceux du  $\text{Ho}^{3+}$  (0,89 Å) et de l' $\text{Er}^{3+}$  (0,88 Å), et le rayon atomique de l'Y (1,8 Å) est entre ceux du Nd (1,82 Å) et du Sm (1,80

Å). Le Sc (0,83 Å) a un rayon ionique plus faible que l'Y<sup>3+</sup> (0,88 Å) et les Ln<sup>3+</sup> (≥ 0,85 Å). De part cette similitude chimique, et leur association dans les mêmes formations géologiques (minéraux), les Ln, l'Y et le Sc forment le groupe homogène des terres rares (TRs).

### III.1.1.4 Comportement en solution

La sous couche 4f est protégée (blindée) par la couche de valence 5d 6s [1]. De ce fait, l'implication des électrons de valence 4f des ions Ln<sup>3+</sup> dans la formation d'une liaison covalente est impossible. La liaison Ln<sup>3+</sup>-ligand est définie par une nature principalement électrostatique [3]. Cette faible polarisabilité alliée à leur forte densité électronique et à leur faible taille, confèrent aux Ln des propriétés d'acides durs selon le concept acide-base de la théorie de Pearson [4] HSAB (Hard Soft Acid Base). Ainsi, les ligands (bases) à atome d'oxygène donneur durs sont préférés aux ligands plus mous à atome donneur N ou S. Par conséquent les ions Ln<sup>3+</sup> sont fortement solvatés par les molécules d'eau en phase aqueuse (Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>3+</sup>). Marcus et col.[5] ont indiqué que la force de la liaison entre la sphère d'hydratation et les Ln<sup>3+</sup> augmente du La au Lu. Ils peuvent atteindre un nombre de coordination aussi élevé que 12, mais de nombreuses études font état d'une coordination en sphère interne de 9 pour le début de la série (La-Nd) et de 8 pour les ions plus petits (Tb-Lu). Toutefois les lanthanides hydratés (Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>3+</sup>) peuvent s'hydrolyser à partir d'un pH 6 en larguant les protons des molécules d'eau suivant l'équilibre dont la première étape est décrite comme suite :

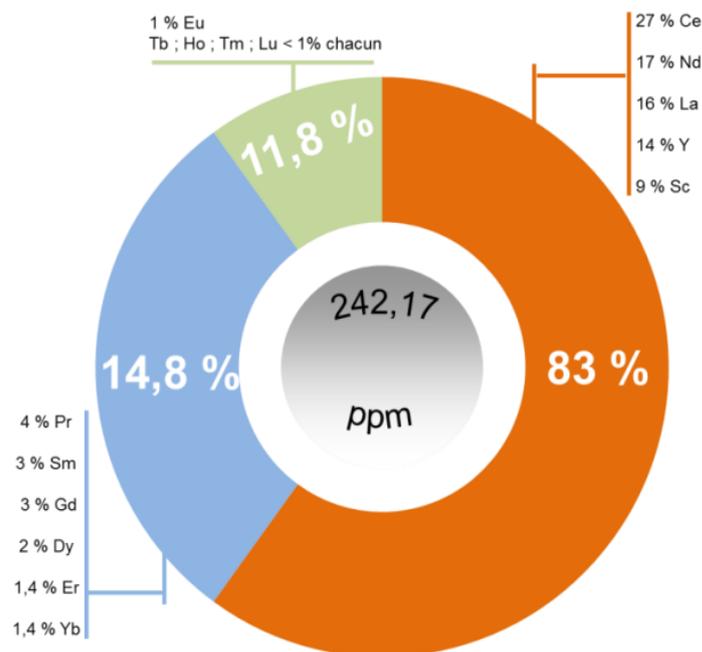


Les hydroxo de Ln<sup>3+</sup> (Ln(OH)<sub>p</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>3-p</sup>) peuvent précipiter en Ln(OH)<sub>3</sub> en milieu neutre et basique à moins que des complexants aqueux soient présents. Les nitrates et les chlorures sont très solubles dans l'eau alors que les sulfates sont peu solubles. Les oxydes ; hydroxydes et carbonates sont facilement dissous dans les acides nitrique et chlorhydrique.

### III.1.2 Terres rares : Sources et applications

Contrairement à ce que leur nom pourrait laisser croire, la plupart des terres rares (TRs) sont relativement abondantes dans la croûte terrestre. La concentration

totale estimée à environ 242 parties par million (ppm) est supérieure à celle du cuivre (Cu, 55 ppm) et du zinc (Zn, 70 ppm) [6]. La figure III.3 présente la part de chaque terre rare (TR) dans les 242 ppm. Le Ce, le Nd, l'Y, le Sc et le La sont les plus abondants avec plus de 8 % de part chacun. Le Pr, le Gd, le Dy, l'Er, le Sm et l'Yb ont une abondance modérée avec plus d'1 % chacun. Enfin, l'Eu, le Tb, le Ho, le Tm et le Lu sont les moins abondants des TRs avec au plus 1%.



**Figure III.3 :** Estimation de l'abondance des TRs dans la croûte terrestre en parties par million (ppm) et en pourcentage massique (%). Calculs effectués à partir des données de la publication [6]

Le Nd (41,5 ppm) est quasiment aussi commun que le cuivre (Cu, 50 ppm) alors que le moins commun des TRs à savoir le thulium (Tm, 0,52 ppm) est 6 fois plus abondant que l'argent (Ag, 0,075 ppm) et 2 fois plus que l'indium (In, 0,25 ppm).

Les TRs sont communes dans la croûte terrestre mais rarement en concentration économiquement exploitable dans les minéraux dont les principaux sont : la monazite (TRs, Th)  $PO_4$ , la bastnaésite (TR)  $FCO_3$  et le xenotime  $YPO_4$  [2]. Ces minéraux sont déposés dans des environnements géologiques aussi variés que les carbonatites, les systèmes magmatiques alcalins, les placers de monazite-xenotime dans lesquels les oxydes de terres rares (TRO) sont présents à des concentrations massiques variant entre 0,1 et 60 % [2]. Avec la même charge (+3) et quasiment le même rayon ionique, les TRs se retrouvent toujours groupées à l'issus

des processus de formation géologiques des minéraux. Elles sont réparties en TRs légères, lourdes et intermédiaires en fonction de leur numéro atomique et de leur proportion dans les minéraux. Le tableau III.3 présente le pourcentage massique moyen des TRO dans les principaux minerais.

**Tableau III.3** : pourcentage massique moyen des TRO dans la monazite ; la bastnaésite et le xenotime.

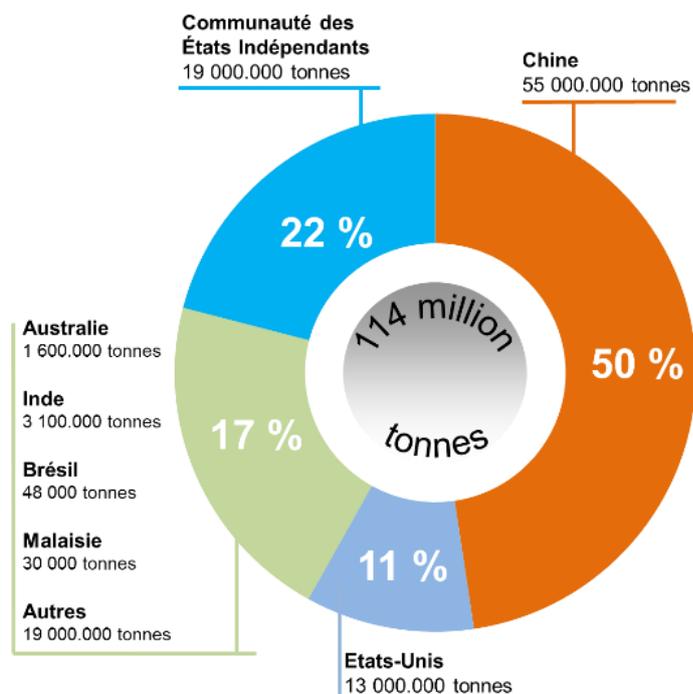
élément	Monazite	Bastnaésite	xenotime
<b>La</b>	23	32	0,5
<b>Ce</b>	46	50	5,0
<b>Pr</b>	5	4	0,7
<b>Nd</b>	19	13	2,2
} TRs légères			
	93	98,7	8,4
<b>Sm</b>	3	0,5	1,2
<b>Eu</b>	0,01	0,1	0,01
<b>Gd</b>	1,7	0,15	3,6
} TRs intermédiaires			
	4,7	0,75	4,8
<b>Tb</b>	0,16		1,0
<b>Dy</b>	0,5		7,5
<b>Ho</b>	0,09		2,0
<b>Er</b>	0,13		6,2
<b>Tm</b>	0,01		1,27
<b>Yb</b>	0,06		6,0
<b>Lu</b>	0,006		0,63
<b>Y</b>	2		60
} TRs lourdes			
			4,8

La bastnaésite constitue la source principale de TRs depuis 1960. C'est un fluorocarbonate qui contient également du thorium (Th) et de l'uranium (U) (<0,05%)[7]. Il est coproduit à partir d'une mine de fer en Mongolie intérieure (Bayan Obo) et aux Etats-Unis (Mountain pass). Le gisement de la Mongolie contient 34% de Fe ; 5% de TRO et 0,032 % d'oxyde de thorium (ThO<sub>2</sub>). Le gisement de Mountain pass contient 8,03 % de TRO. Les dépôts d'argiles ioniques de TRs constituent la principale source mondiale de TRs lourdes avec environs 0,04 à 0,25 % de TRO. Ces dernières sont issues de la lixiviation des TRs des roches granitiques par les eaux souterraines et leur adsorption sur les argiles de type kaolin, feldspath ou mica. Elles sont formées dans les zones à forte pluviométrie au sud de la Chine[8]. Le xenotime et la monazite sont principalement des sous-produits miniers des minéraux tels que : l'ilménite

(FeTiO<sub>3</sub>), le rutile (TiO<sub>2</sub>), la cassitérite (SnO<sub>2</sub>), l'apatite (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,Cl,OH), le zircon (ZrSiO<sub>4</sub>). D'autres sources commerciales de TRs existent avec une exploitation limitées à savoir : le pyrochlore, la brannerite, la loparite, la cheralite, l'eudialyte, les phosphorites [9].

### III.1.2.1 Réserves

Près de 114 millions de tonnes de réserves de TRO sont réparties entre 17 Etats (figure III.4). Forte de ses gisements de bastnaésites de la province de Sichuan et de ceux de la Mongolie (Bayan Obo), la chine détient environs 50 % des réserves mondiales estimée en 2010. Les argiles ioniques de TRs et les gisements de monazites contribuent également à cette hégémonie chinoise. Les États-Unis d'Amérique ne sont pas en reste avec 11 % grâce notamment aux gisements de bastnaésite en Californie (Mountain pass). Le reste des réserves est constitué par les gisements de monazite d'Australie, du Brésil, d'inde ; de la Malaisie, d'Afrique du sud de la Sri lanka et de la Thaïlande. Plusieurs autres minéraux ont un apport non négligeable à savoir : l'apatite, la cheralite, l'eudialyte, la loparite, les phosphorites, le xenotime.



**Figure III.4 :** Estimation des réserves globales de TRs en tonnes et en pourcentage massique (%) estimation faite à partir des données de la publication [10].

### III.1.2.2 Production et Application

Dans les années 1950, les TRs étaient largement produites en Afrique du sud, et au Brésil [9]. De 1960 aux années 1980, la mine de Mountain pass sous le contrôle de la société Molycorp domina le marché à hauteur de plus de 50 % soit 15000 tonnes de production annuelle de TRs à partir de la bastnaésite. Toutefois dans les années 1990, la Chine devint le leader du marché des TRs et entraîna la fin de l'exploitation de Mountain pass en 2002 par le biais de la mise à disposition de produits moins chers [11]. Depuis, la Chine s'est peu à peu hissée jusqu'à détenir 97% de part de la production mondiale de TRs en 2010 soit 130000 tonnes à partir notamment de ses gisements de la Mongolie intérieure (55 %), de la province de Sichuan (35%) mais aussi des argiles ioniques de TRs lourdes (10%).

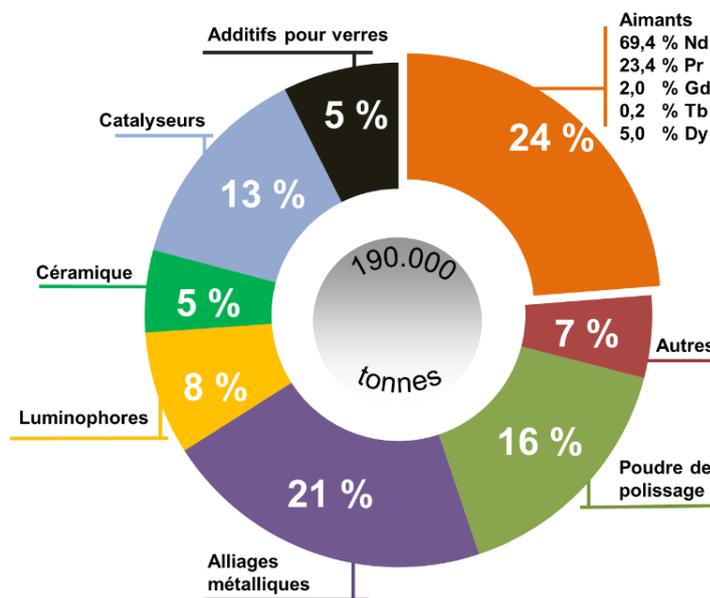
La production de TRs est tributaire de différents procédés d'extraction liquide-liquide dont les principaux sont : le procédé de la société américaine Molycorp et celui de la société française Rhône-Poulenc (l'actuel groupe Solvay-Rhodia). Au-delà des procédés dérivés de ces deux principaux, plusieurs autres en diffèrent par le type de solvant mise en œuvre ou par les méthodes de dés extraction et de lavage utilisées. L'état actuel des procédés permet d'approvisionner le marché avec notamment tous les TRO avec 99,9999 % de pureté.

Les métaux des TRs ( $TR^{0+}$ ) sont récupérés à partir des oxydes par électrolyse en bain de sel fondu comprenant des fluorures de TRs des fluorures alcalins et éventuellement des fluorures alcalino-terreux. L'anode est en graphite et la cathode est un métal fondu flottant sur l'électrolyte et confiné à proximité de l'anode dans un manchon en nitrure de bore. Le métal fondu est maintenu en tant que cathode via un connecteur et conducteur métallique dont la température de fusion est au-dessus de celle de l'électrolyte. L'alliage métallique formé peut ensuite être récupéré du manchon par taraudage et séparé des sels issus de l'électrolyte et d'autres impuretés par traitement chimique. James et col.[12] ont décrit la récupération de  $Y^{0+}$ . La cellule utilisée contient une anode en graphite, une cathode en magnésium fondu et une tige en molybdène en tant que connecteur entre le magnésium fondu et la borne négative de la source de courant continu. La charge initiale est constituée par l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) et le sel fondu à 850-900° C contient 47% de fluorures d'yttrium, 28% de fluorure de baryum et 25 % de fluorure de lithium.

Les produits de TRs sont utilisés en quantité variable dans des matériaux avancés dont les applications aussi nombreuses qu'exigeantes couvrent tous les aspects de la vie contemporaine. Elles vont des secteurs traditionnels variés tels que : la métallurgie et l'industrie pétrolière vers les technologies de pointes en pleine expansion telles que :

- La production des aimants permanents au néodyme-fer-bore (NdFeB) pour le moteur des voitures hybrides et électriques, l'alternateur des éoliennes, le microphone le haut-parleur et le vibreur des téléphones portables ;
- La conception de batteries rechargeables Nickel Métal hydrure (NiMh) utilisés dans les voitures électrique et hybride ;
- Les luminophores pour les lampes basse consommation.

Selon des études d'analyse de marché [13], la demande accrue de ces technologies va augmenter la demande en TRs d'environ 133.000 tonnes en 2010-2011 à 190.000 tonnes aujourd'hui (2015), jusqu'à 255.000 tonnes en 2020 avec au-delà une augmentation de 7 à 10 % par an par la suite. La figure III.5 présente la part de quelques applications des TRs dans les 190.000 tonnes de production mondiale cette année (2015).



La figure III.5 : Estimation de la demande des TRs (2015) [13]

Parmi ces applications, la conception des aimants permanents au NdFeB occupe une part importante dans la consommation des TRs (24 %).

### III.1.3 Procédés de séparation et de purification des terres rares

Les procédés commerciaux de production des TRs varient d'un minerai à un autre mais aussi et surtout des produits de TRs dont les applications décident de la pureté. Ils s'articulent autour d'un schéma hydrométallurgique commun basé sur la lixiviation préalable des minerais concentrés<sup>1</sup>. Les TRs contenues dans le lixiviat sont ensuite séparées des impuretés (telle que le Fe) de façon groupée puis individuellement et transformées en sels (oxyde, chlorure, fluorure, carbonate ou nitrate) ou en métal (par électrolyse en milieu sels fondus) selon les producteurs.

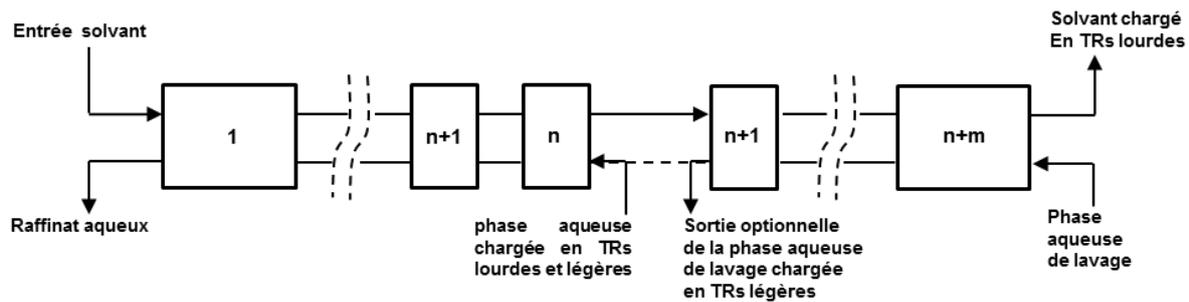
Depuis le développement et le succès des mélangeurs décanteurs à l'échelle industrielle avec le nucléaire (dans les années 1960), l'extraction liquide-liquide est connue pour être plus appropriée pour la séparation des TRs. Les installations de production des éléments de TRs individuellement à partir d'une phase aqueuse multiéléments peuvent contenir des centaines d'étages de mélangeurs décanteurs (principe en annexe D) [9]. Les équipements sont en acier inoxydable lorsque le procédé est effectué en milieu nitrique. Les procédés s'effectuant en milieu chlorhydrique utilisent des équipements revêtus avec de la résine époxyde.

Le tributyl phosphate (TBP) a été pour longtemps dans les procédés de séparation le solvant le plus utilisé par les géants des TRs tels que Rhône Poulenc, Thorium Ltd (UK) et Indian rare earth. En 1957, Peppard [14] a indiqué que le facteur de séparation (FS) des TRs pouvait atteindre des valeurs aussi élevées que 2,5 en milieu chlorhydrique (HCl) et nitrique (HNO<sub>3</sub>) en utilisant l'acide bis (2-ethylhexyl) phosphorique acide (HDEHP) comme solvant alors que la valeur la plus élevée pour le système TBP-HNO<sub>3</sub> est de 1,9. Les ammoniums quaternaires ainsi que les acides carboxyliques tertiaires (acides versatiques) sont aussi utilisés commercialement.

En utilisant comme exemple un solvant pour lequel les TRs lourdes ont une forte affinité par rapport aux TRs légères, un schéma classique à contre-courant est représenté sur la figure III.6 :

---

<sup>1</sup> Les minerais de terres rares sont concentrés par gravimétrie, flottation ou par la séparation magnétique.



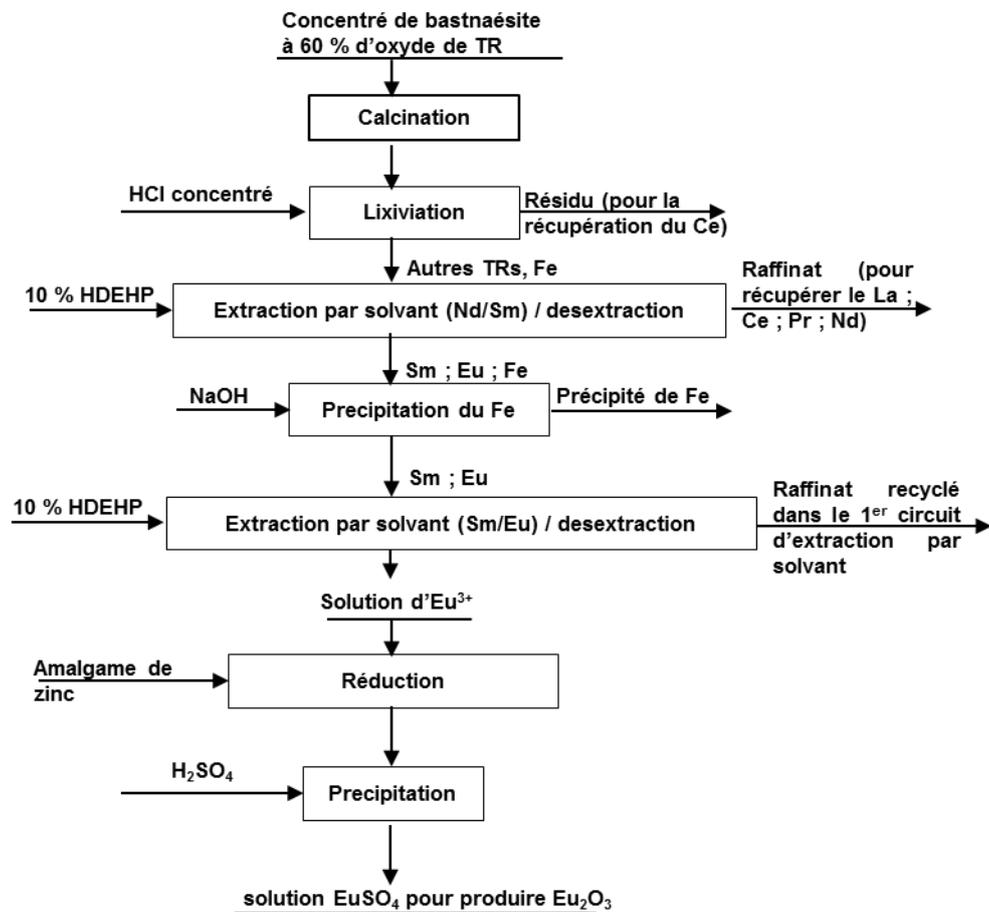
**Figure III.6 :** Configuration simplifiée d'un circuit d'extraction liquide-liquide à contre-courant (Schema reproduit à partir des travaux de Gupta et col. [9]).

La charge mixte de TRs lourdes et légères entre par un bout du banc de mélangeurs-décanteurs et le solvant quittant l'autre bout s'enrichit en TRs lourdes mais avec une quantité appréciable de TRs légères à cause des faibles facteurs de séparation. Pour pallier ce problème, la charge mixte est introduite vers le milieu du banc de mélangeurs-décanteurs et une solution de lavage est introduite par l'autre bout du banc (au  $(n+m)^{\text{ième}}$  étage) afin de disposer du nombre d'étages de lavage pour récupérer les TRs légères extraites dans le solvant. Cette solution de lavage peut sortir du procédé par le milieu du banc. Plusieurs étages sont nécessaires pour avoir un produit pur. La plupart des configurations de mélangeurs-décanteurs sont faites pour séparer deux TRs voisines. Les installations contiennent également une section de purification du solvant avant son recyclage si nécessaire.

### III.1.3.1 Procédé Molycorp

Développé et appliqué à l'échelle 1 par la société américaine Molycorp en 1965, ce procédé permet principalement la production des oxydes de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) et d'euporium ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) très purs à partir de la bastnaésite de Mountain Pass. Un schéma évolué de ce procédé (figure III.7) permet également la production des oxydes de Gadolinium ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) et de Samarium ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Pour ces fins, le minerai après broyage est concentré à 60 % par flottation et calciné à  $650^\circ\text{C}$  pendant 3h pour oxyder le  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{CeO}_2$  et pour éliminer les carbonates. La lixiviation du concentré calciné avec le HCl donne une solution exemptée de  $\text{Ce}^{4+}$  mais contenant toutes les terres rares trivalentes ( $\text{TR}^{3+}$ ) à  $100 \text{ g.L}^{-1}$ . Le  $\text{CeO}_2$  non dissous se retrouve dans les résidus de lixiviation où il est récupéré séparément. Cependant, le HCl favorise la réduction du  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  ce qui rend difficile sa séparation des autres  $\text{TR}^{3+}$ . Une alternative à cela

est l'oxydation du  $Ce^{4+}$  par le carbonate d'ammonium ou le persulfate d'ammonium pour le précipiter en  $Ce(OH)_4$  et le récupérer par filtration.



**Figure III.7** Procédé Molycorp pour la production du  $CeO_2$  et d' $Eu_2O_3$  à partir de la bastnaésite.

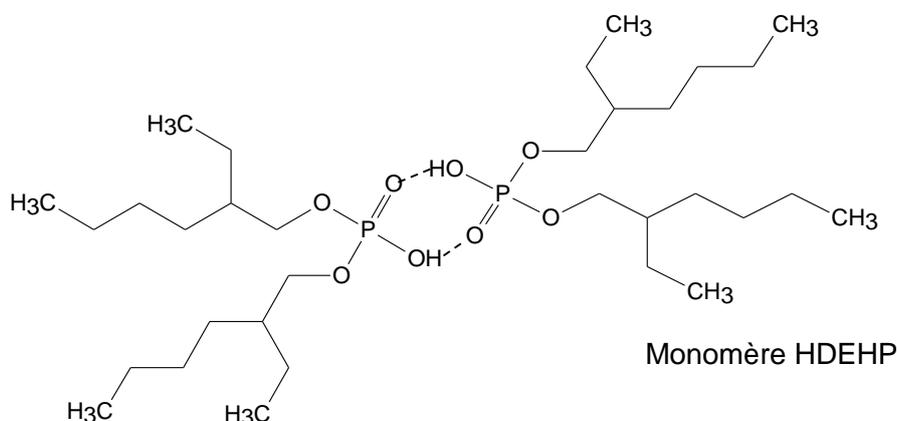
(Schema reproduit à partir du livre de Gupta et col.[15].)

Le lixiviat des autres TRs, alimente un premier banc de 5 étages de mélangeurs-décanteurs où le  $Sm^{3+}$  et toutes les  $TR^{3+}$  lourdes sont extraits par le solvant et le  $Nd^{3+}$  et toutes les  $TR^{3+}$  légères restent dans le raffinat. Ce partage est indiqué sur la figure III.7 par Sm/Nd. Plus de 98% d' $Eu^{3+}$  initialement dans le lixiviat sont extraits par le solvant et la dés extraction s'effectue dans une solution de de HCl 4M. Le  $Fe^{3+}$  contenu dans la solution de dés extraction est précipité par neutralisation à  $pH = 3,5$  et la solution de dés extraction riche en  $Eu^{3+}$  est envoyée dans un second circuit d'extraction liquide-liquide à 5 étages de mélangeurs-décanteurs en utilisant le même solvant. L' $Eu^{3+}$  et d'autres  $TR^{3+}$  lourdes sont transférés dans le solvant et les  $TR^{3+}$  légères restent dans le raffinat qui retourne dans le circuit primaire d'extraction liquide-liquide. L' $Eu^{3+}$  et les autres  $TR^{3+}$  lourdes sont dés extraits du solvant avec  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl. La solution de dés extraction passe ensuite dans une colonne d'amalgame de zinc (colonne Jones)

pour réduire l'Eu<sup>3+</sup> en l'Eu<sup>2+</sup>. L'ajout d'acide sulfurique précipite l'Eu<sup>2+</sup> en EuSO<sub>4</sub> qui est calciné pour produire l'Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur à 99,99%. Le Gd<sup>3+</sup> est extrait par le solvant puis transformé en Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans un circuit d'extraction de 10 étages de mélangeurs-décanteurs suivi par 5 étages de lavage. Le raffinat est neutralisé avec du carbonate de sodium pour précipiter le Sm et produire le Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

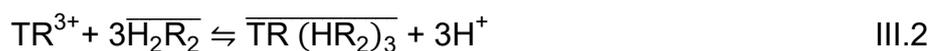
Dans ce procédé, plusieurs solvants sont utilisés tels que l'acide dicyclohexylphosphinique (DCHPA) [9], le Cyanex 272 (acide 2,4,4-triméthyl pentyl phosphinique) [16, 17], le Cyanex 301 (acide 2,4,4-triméthyl pentyl dithiophosphinique), le Cyanex 302 (acide 2,4,4-triméthyl pentyl thiophosphinique)[18, 19], les acides versatiques 911 et 10 [20], l'acide bis (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP ou D2EHPA) et l'acide 2-ethylhexyl phosphonique mono-2-ethylhexyl (HEHEHP ou EHEHPA) [20].

Cependant, de tous ces solvants, le HDEHP est le plus utilisé dans le procédé Molycorp. C'est une molécule extractante acide. Dans les diluants non polaires tels que le xylène ou le kérosène, le HDEHP forme habituellement un dimère par la formation de liaisons hydrogènes :



**Figure III.8 :** Illustration d'un dimère de l'acide bis (2-ethylhexyl) phosphorique (HDEHP ou D2EHPA).

Cette structure dimérique paraît favorable à la formation de complexes avec les TR<sup>3+</sup> par la substitution des protons. Elle est plus favorable en milieu chlorhydrique qu'en milieu nitrique ou sulfurique. Peppard et col.[21] ont utilisé la technique d'analyse par la méthode des pentes pour montrer que dans les solvants apolaires (xylène, kérosène...) le HDEHP extrait les traces de TR<sup>3+</sup> à partir d'une solution chlorhydrique (de 0,2 à 2 M) sous forme dimérique (R<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ou HDEHP)<sub>2</sub> et que seul un groupement acide du dimère se dissocie en R<sub>2</sub>H et participe à la réaction suivant ce mécanisme :



L'extraction s'effectue alors par la réaction de trois unités dimériques avec une  $\text{TR}^{3+}$  pour former un complexe soluble dans le diluant. Dans les triméthylbenzenes (Shellsol A), le HDEHP sature avec  $100 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TR}^{3+}$  à partir d'une phase aqueuse contenant  $200 \text{ g.L}^{-1}$  [20]. Avec un excès de  $\text{TR}^{3+}$ , il est possible de dissocier les deux protons d'une unité dimérique de HDEHP. Ceci entraînerait la formation d'un gel rigide (3<sup>ème</sup> phase) par création de liaisons tridimensionnelles entre les dimères déprotonés de HDEHP et les  $\text{TR}^{3+}$  [9]. La présence d'un gel diminue drastiquement l'efficacité du procédé par la chute de la disponibilité des  $\text{TR}^{3+}$  extractibles en solution et sa viscosité inhibe le mélange et la séparation des phases dans un mélangeur-décanteur.

Les  $\text{TR}^{3+}$  lourdes sont fortement extraites par le HDEHP avec un coefficient de partage ( $k_D$ ) supérieur à 10 pour le Lu [22]. Une dés-extraction complète des  $\text{TR}^{3+}$  lourdes du HDEHP requiert une forte concentration d'acide chlorhydrique ou nitrique (>4M) [9]. Les TRs légères (La-Nd) et certaines lourdes (Sm-Ho) sont par ailleurs très faiblement extraites par le HDEHP. Avec peu de détails sur la procédure suivie, une ancienne publication des techniques de l'ingénieur d'Alain LEVEC et col.[22] indique des valeurs de  $k_D$  (en milieu chlorhydrique) inférieures à  $10^{-2}$  pour La-Nd et comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  pour Sm-Gd. Jarunee et col.[23] ont également indiqué 0,04 et 0,19 de  $k_D$  pour le La et le Nd respectivement en milieu chlorhydrique à 0,5M avec du HDEHP 1M dans du kérosène.

Ces valeurs très faibles du  $k_D$  peuvent cependant être améliorées en augmentant le pH de la phase aqueuse par l'ajout d'alcalins (ammoniaque) par exemple. Sagarika Acharya et col.[24] ont montré qu'en milieu nitrique et à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de chaque  $\text{TR}^{3+}$  dans la phase aqueuse, l'augmentation du pH jusqu'à 4 a un effet positif sur les valeurs du  $k_D$  (La = 1,7 ; Ce = 14,4 ; Pr = 20,1 ; Nd = 17,2 et Sm = 24,1) en utilisant du HDEHP 0,2M. L'augmentation de la concentration de la phase aqueuse en  $\text{TR}^{3+}$  a cependant un effet négatif sur ces valeurs. Précisément le  $k_D$  du Nd passe de 17,2 (à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dans la phase aqueuse) à seulement 10,4 (à  $1,9 \text{ g.L}^{-1}$  dans la phase aqueuse).

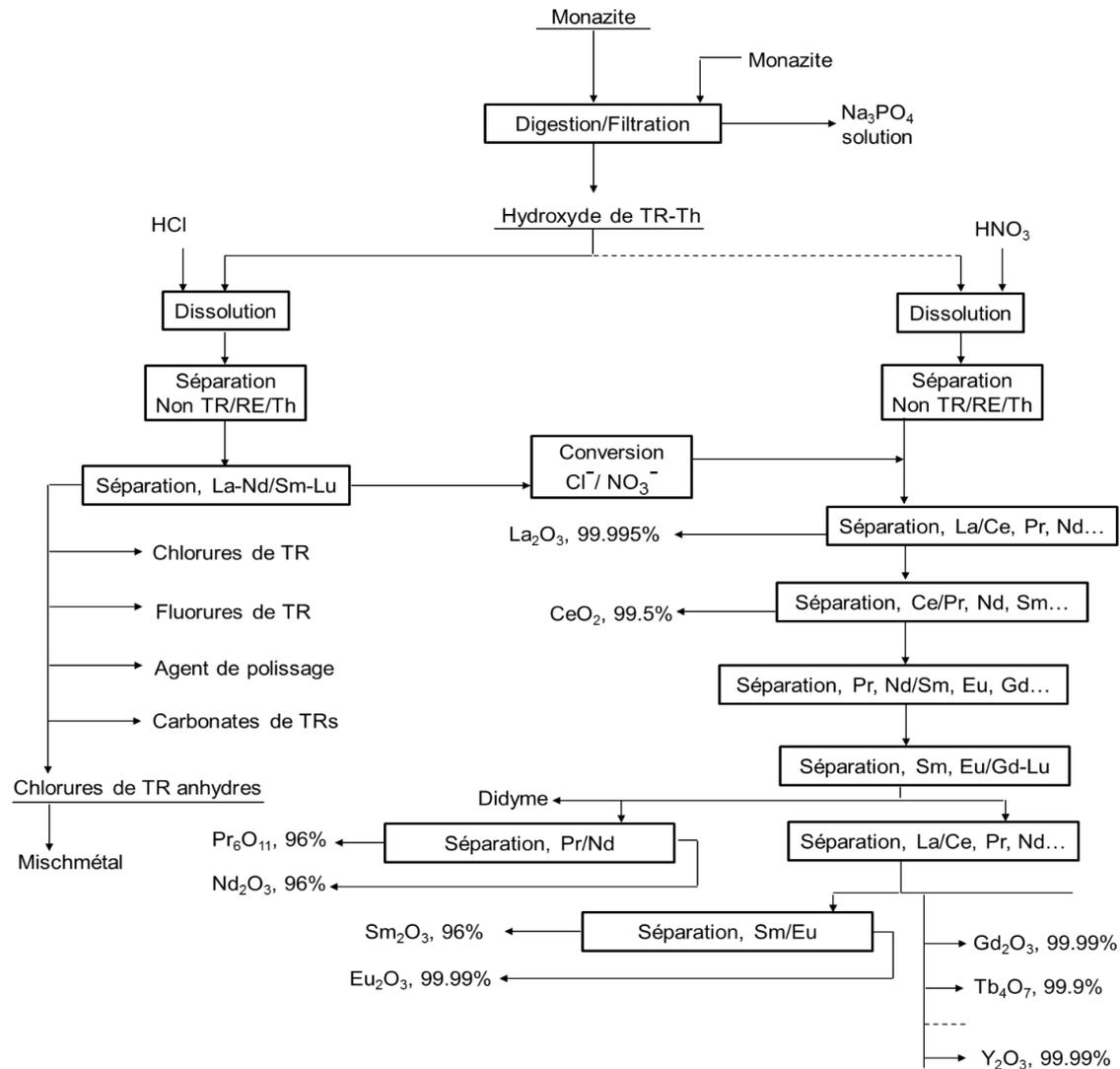
### III.1.3.2 Procédé Rhône-Poulenc

Ce procédé a été mis en place par la société Rhône Poulenc (l'actuel groupe rhodia-Solvay) pour la production de toutes les TRs à une pureté de 99,999 % à partir

de la monazite. Après l'étape de broyage, le minerai est concentré puis soumis à une attaque sodique (NaOH) à 180°C en autoclave pendant 3h pour éliminer les phosphates trisodiques ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) solubles. Les hydroxydes de TRs sont séparés du Th et d'autres éléments radioactifs par filtration et dissolution en milieu nitrique et chlorhydrique. Les lixiviats de  $\text{TR}^{3+}$  subissent ainsi un des deux circuits d'extraction liquide-liquide présentés sur la figure III.9 pour produire des oxydes individuels de TRs.

Le milieu chlorhydrique est choisi pour produire un mélange de TRs comme les chlorures de TRs anhydres destinés à la production électrolytique du mischmétal (alliage de différentes TRs).

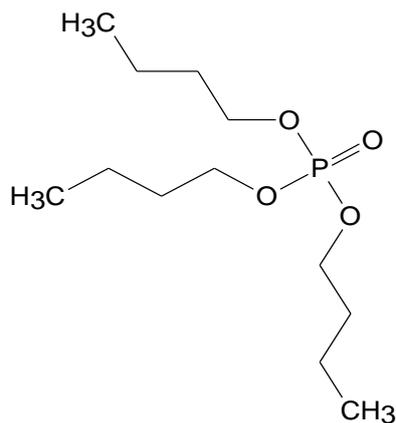
Le milieu nitrique est choisi pour produire les TRO individuellement c'est-à-dire dans un premier temps le La (pour 99,9995 de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) reste en phase aqueuse quand le mélange de Ce, Pr, Nd, Sm...Lu est chargé dans le solvant. Ensuite de la même façon, le Ce (pour 99,5% de  $\text{CeO}_2$ ) est séparé du Pr, Nd, Sm...Lu puis le didyme (mélange de Nd et de Pr pour produire 96 % de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  séparément); ainsi de suite jusqu'à l'Y qui est obtenu en fin d'extraction pour produire 99,99 % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . La production de chaque TRO mobilise au moins une batterie de 50 étages de mélangeurs-décanteurs.



**Figure III.9 :** Procédé d'extraction liquide-liquide Rhône Poulenc (l'actuel group Rhodia-Solvay) pour la séparation des TRs (Schema reproduit à partir de la publication [9]).

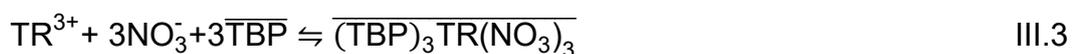
Ce procédé considéré comme standard par les industriels [2], peut aussi être adapté pour produire de haute pureté de TRO à partir de la bastnaésite, xenotime, euxenite. Cette flexibilité du procédé s'explique par une littérature sensiblement riche sur les solvants utilisés pour l'isolement des  $TR^{3+}$  à savoir : les acides carboxyliques comme le versatique 911 [20], les amines [25] comme le nitrate de trioctylmonométhylammonium (Aliquat 336), le tri-n-octylamine (Alamine 336 ou Alamine 308) et les organophosphorés neutres.

Le tributylphosphate (TBP, figure III.9) est le plus utilisé des extractants organophosphorés neutres dans le procédé Rhône-Poulenc.



**Figure III.9** : Structure du Tributylphosphate (TBP)

A 50% dans du Shellsol A, il extrait les complexes neutres de TR ( $(\text{TBP})_3\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ ) par une réaction de solvatation suivant ce mécanisme [20] :



Avec  $450 \text{ g.L}^{-1}$  de  $\text{TR}^{3+}$  dans la phase aqueuse, le TBP à 50% volumique dans du Shellsol A sature à  $100 \text{ g.L}^{-1}$  [26]. Les valeurs de  $k_D$  sont comprises entre 1 et 10 pour les  $\text{TR}^{3+}$  lourdes (Tb-Yb) avec un maximum pour le Dy. Les  $\text{TR}^{3+}$  plus légères que le Tb ont une valeur de  $k_D$  inférieure à 1. La dés extraction des  $\text{TR}^{3+}$  s'effectue par lavage à l'eau [20, 26].

### III.1.3.3 Procédé MCI-Megon A.S

MCI-Megon A.S est une compagnie qui exploite une petite usine de production de 30 tonnes par an de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de haute pureté en Norvège à partir du xenotime [27]. Le procédé utilisé est basé sur 3 circuits d'extraction liquide-liquide constitué chacun d'unités d'extractions sélectives, de lavages et de dés extractions. Dans le premier circuit, le  $\text{La}^{3+}$ , le  $\text{Ce}^{3+}$ , le  $\text{Pr}^{3+}$ , le  $\text{Nd}^{3+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$  restent dans le raffinat pendant que l' $\text{Y}^{3+}$ , le  $\text{Gd}^{3+}$ , le  $\text{Er}^{3+}$ , le  $\text{Yb}^{3+}$ , le  $\text{Lu}^{3+}$  sont sélectivement extraits en milieu sulfurique par le HDEHP à 30% dans du Shellsol. Le concentré d' $\text{Y}^{3+}$  dés extrait du HDEHP par une solution de  $\text{HNO}_3$  6M est introduit dans le second circuit qui produit de l' $\text{Y}^{3+}$ , du  $\text{Tm}^{3+}$ , de l' $\text{Yb}^{3+}$ , du  $\text{Lu}^{3+}$  dans le raffinat nitrique pendant que le nitrate de tri-capryl méthylamine (à 40% dans du solvesso 50) extrait les  $\text{TR}^{3+}$  plus légères c'est-à-dire le  $\text{La}^{3+}$ , le  $\text{Ce}^{3+}$ , le  $\text{Pr}^{3+}$ , le  $\text{Nd}^{3+}$  ; le  $\text{Gd}^{3+}$ , le  $\text{Tb}^{3+}$  et le  $\text{Er}^{3+}$ ). Dans le troisième circuit le système tri-capryl méthylamine (40%)- $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0,1M) –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (4,9M) est utilisé pour produire une haute pureté de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (à 99,999%) dans le raffinat.

### **III.1.3.4 Procédé-Mintek**

Dans ce procédé pilote, les TR<sup>3+</sup> sont récupérées à partir de la boue de sulfate de calcium générée durant la production de l'acide phosphorique à partir de l'apatite en Phalaborwa (Afrique du Sud) [28]. La boue est lixiviée avec de l'acide nitrique dilué contenant du nitrate de calcium. Les TR<sup>3+</sup> sont extraites du lixiviat et le raffinat est recyclé vers la lixiviation après l'élimination du solvant organique entraîné. Les TR<sup>3+</sup> sont déséparées du solvant chargé avec de l'eau et précipitées avec de l'acide oxalique et l'ammoniac puis calcinées pour avoir un mélange de TRO avec 89–94% de pureté. Ce mélange de TRO contient une forte quantité de Nd, du Sm, de l'Eu et des essais pilotes subséquents et utilisant le TBP, le HDEHP et le Aliquat 336 ont été menés pour la production des TRO individuellement.

### **III.1.3.5 Procédés industriels en Chine**

La bastnaésite est la principale source de TRs en Chine. Après le broyage et la lixiviation du minerai avec le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les TR<sup>3+</sup> sont extraites par le HDEHP (P204, ou D2EHPA) suivi d'une déséparation sélective pour les séparer en 2 groupes : La-Nd et Sm-Gd avec une concentration faible en TR<sup>3+</sup> plus lourdes que le Gd. Les TR<sup>3+</sup> peuvent alors être séparées individuellement si désiré [29].

L'usine chimique de Shanghai Yue Long, a publié le traitement des concentrés de monazite par un procédé similaire au procédé Rhône-Poulenc [30]. Après l'attaque de la monazite par le NaOH, la filtration et la lixiviation des résidus avec le HCl, les chlorures de TR<sup>3+</sup> résultants sont extraits par le HDEHP et séparés en 3 groupes à partir desquels les TR<sup>3+</sup> sont produites individuellement ou mélangées sous diverses formes : oxydes, carbonates ou chlorures.

Pour son affinité avec les TR<sup>3+</sup> lourdes, l'acide naphthénique est fréquemment utilisé pour la séparation des TRs lourdes à partir des argiles ioniques (du Sud de la Chine) en milieu nitrique et chlorhydrique. Les TR<sup>3+</sup> individuelles sous formes d'oxydes ou de chlorures peuvent être produites en contrôlant la déséparation [31]

### **III.1.3.6 Les terres rares et le domaine du nucléaire**

Au-delà des procédés et solvants classiques décrits précédemment, les travaux qui se rapprochent de l'extraction des TR<sup>3+</sup> ou plus précisément des lanthanides trivalents (Ln<sup>3+</sup>) sont tous ceux menés dans le cadre de la recherche et le

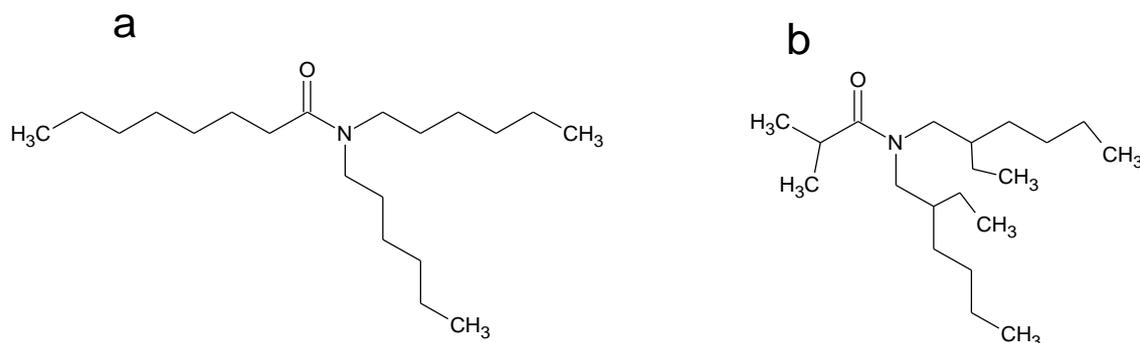
développement des monoamides et diamides utilisés dans les procédés pilotes de retraitement du combustible nucléaire.

En effet le combustible utilisé à sa sortie du réacteur, contient des matières énergétiques valorisables telles que l'uranium (U) et le plutonium (Pu) ainsi que les produits de fissions ( $\text{Nd}^{144}$ ,  $\text{Sm}^{149}$ ,  $\text{Sm}^{147}$ ,  $\text{Zr}^{96}$ ,  $^{126}\text{Sn}$ ,  $\text{I}^{129}$ ,  $\text{Tc}^{99}$ ,  $\text{Pd}^{107}$ ...) et les actinides mineurs (Np, Am, Cm) qui couvrent plus de la moitié du tableau de classification périodique. Pour faire une économie en isotopes fissiles, l'uranium et plutonium sont recyclés. La stratégie adoptée après la loi Bataille du 30 décembre 1991 pour diminuer le volume des déchets vitrifiés (tout en augmentant leur tenue chimique), est l'isolement des émetteurs alpha à vie longue (tels que :  $\text{Np}^{237}$ ,  $\text{Am}^{241, 243}$ ,  $\text{Cm}^{245}$ ) et des produits de fissions émetteurs de chaleur (tels que : Sr ; Cs) suivie par leur transmutation en isotopes stables ou de durée de vie plus courte en réacteur.

Pour faire cela, le lixiviat de dissolution du combustible utilisé alimente le procédé PUREX pour l'extraction de l'uranium et du plutonium du combustible irradié à base d'uranium ou le procédé THOREX pour l'extraction du thorium et de l'uranium du combustible irradié à base de thorium. Dans ces deux procédés, le TBP est utilisé dans un diluant hydrocarbure aliphatique à longue chaîne tel que le dodécane ou le TPH (TétraPropylène Hydrogéné)[32]. Cependant le TBP se dégrade au contact des solutions radioactives et la nature de ces produits de dégradation (principalement le mono butylphosphate ( $\text{H}_2\text{MBP}$ ) et l'acide dibutylphosphate HDBP) affecte la récupération du  $\text{Pu}^{+4}$  et la vitesse de séparation des deux phases dans le cas du combustible utilisé à base d'U. D'autre part, la faible solubilité des espèces  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{TBP}$  dans le diluant engendre une 3<sup>ème</sup> phase pendant la co-extraction de l' $\text{U}^{6+}$  et du  $\text{Th}^{4+}$  du combustible utilisé à base de Th.

Pour surmonter au moins certains de ces problèmes, les amides présentent l'avantage d'avoir des produits de dégradation inertes (tels que les amines, les acides carboxyliques) et offrent la possibilité d'être incinérés pour réduire les déchets secondaires contrairement aux extractants organophosphorés. Dans ce cadre-là, les amides à chaîne linéaire tel que le N,N-dihexyloctanamide (DHOA ; figure III.10-a) sont très prometteurs pour remplacer le TBP dans le procédé PUREX et les amides à chaîne branchée tel que le N,N-di(2-ethylhexyl)isobutyramide (DEHIBA) (figure III.10-

b) sont favorables par rapport au TBP à l'extraction sélective de l'U dans le procédé THOREX [32].

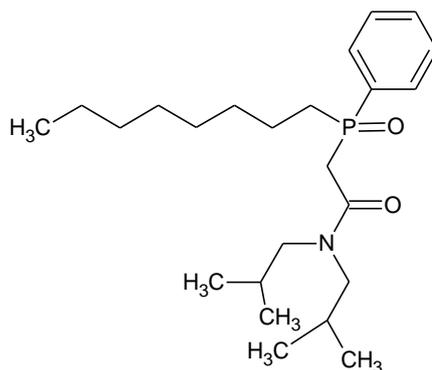


**Figure III.10** : Structure du : a- N,N-dihexyloctanamide (DHOA) ; b- N,N-di(2-ethylhexyl)isobutyramide (DEHIBA).

A  $\text{HNO}_3$  3,5 M (acidité du procédé PUREX) [32], le DHOA dilué dans du dodecane, extrait plus efficacement le  $\text{Pu}^{4+}$  par rapport au TBP dilué dans du dodecane ( $k_D\text{Pu}$  (DHOA) = 38,2 contre  $k_D\text{Pu}$  (TBP) = 19,2). Le DEHIBA permet une amélioration de la séparation de l' $\text{U}^{6+}$  du  $\text{Th}^{4+}$  et des produits de fissions par rapport au TBP ( $\text{U/Th}$ (D2HIBA) = 3000 contre  $\text{U/Th}$ (TBP) = 100). La dés extraction de l' $\text{U}^{6+}$  dans les procédés PUREX et THOREX est aussi plus aisée pour le DHOA et le DHIBA par rapport au TBP.

Mais si les performances de ces monoamides en développement sont prouvées pour le recyclage sélectifs de l' $\text{U}^{6+}$  et du  $\text{Pu}^{4+}$ , il serait important de souligner dans cet état de l'art, qu'ils sont aussi et surtout utilisés par ce qu'ils n'extraient pas les lanthanides (Ln) qui se retrouvent finalement dans les raffinats des procédés PUREX et THOREX avec les autres produits de fissions ainsi que les actinides mineurs. A titre d'exemple Manchanda et col.[32] ont indiqué une valeur de  $k_D$  pour le  $\text{Ce}^{3+}$  négligeable ( $k_D \ll 10^{-3}$ ) entre une phase aqueuse nitrique d'acidité comprise entre 1 et 6M et un solvant composé de DHOA à 1M dans du dodécane. Tian et col.[33] ont également indiqué que le N,N-dibutyloctanamide (DBOA) n'extrait pas le  $\text{Nd}^{3+}$  entre 0,01 et 5M de  $\text{HNO}_3$  sans reporter la valeur du  $k_D$ . Les performances d'extraction du  $\text{Nd}^{3+}$  à de plus fortes concentrations de  $\text{HNO}_3$  ( $>5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) n'ont pas été indiquées mais dans ces conditions, une compétition entre les molécules neutres des métaux et celle de  $\text{HNO}_3$  est défavorable à l'extraction des métaux par les monoamides [32].

Plusieurs procédés de séparation hydrométallurgique installés en aval du procédé PUREX sont étudiés pour récupérer les  $\text{Ln}^{3+}$  et les actinides mineurs ( $\text{An}^{3+}$ ). Précisément, aux Etats Unis, les procédés TRUEX [34, 35] (Transuranic Extraction) et TALSPEAK [36] (Trivalent Actinide - Lanthanide Separation by Phosphorous reagent Extraction from Aqueous Complexes) sont utilisés et emploient comme solvants des organophosphorés comme le CMPO (oxyde de phosphine octyl(phenyl)-N-N-diisobutylcarbamoylméthyle ; figure III.11) et Le HDEHP respectivement.

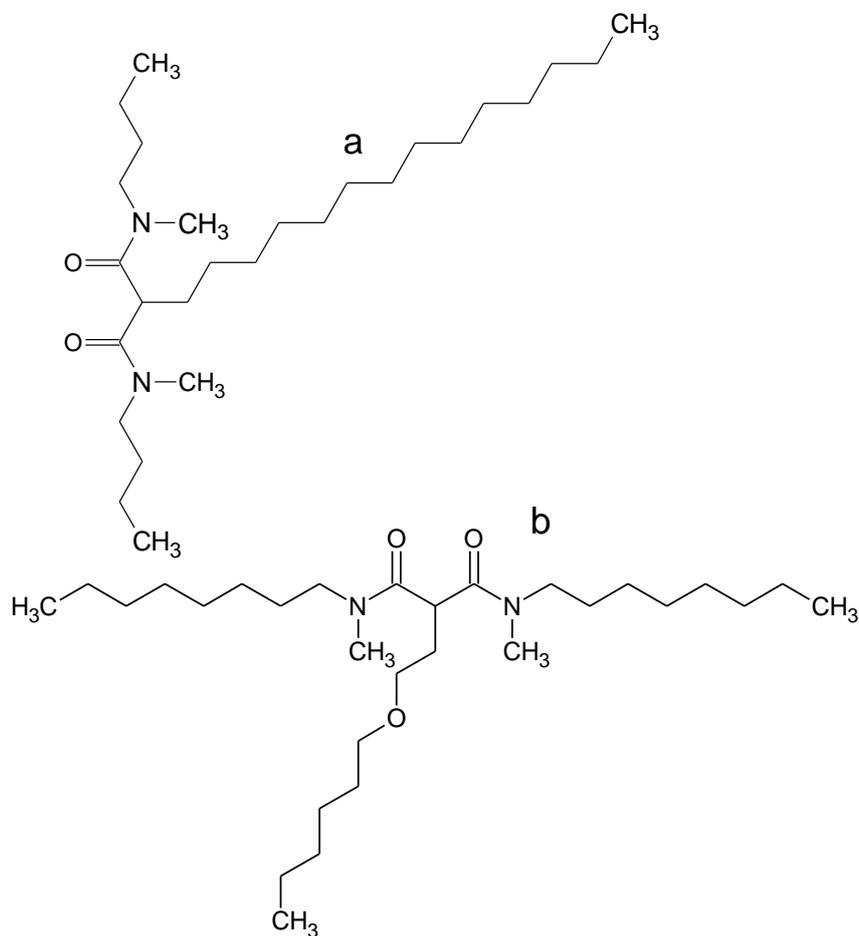


**Figure III.11** : Structure de l'oxyde de phosphine octyl(phenyl)-N-N-diisobutylcarbamoylméthyle (CMPO)

En Chine et pour les mêmes objectifs, les oxydes de trialkylphosphine sont utilisés (TRPO)[37]. Le schéma développé en Europe est une combinaison des procédés DIAMEX (DIAMide EXtraction) et SANEX (Selective Actinide Extraction)[38]. Dans ce schéma, un solvant permet la co-séparation conjointe des  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{An}^{3+}$  ( $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$ ) des autres produits de fissions (tels que le  $\text{Sr}^{1+}$  et le  $\text{Cs}^{2+}$ ) et de l'essentiel de l'acide nitrique présent dans les raffinats du procédé PUREX [39]. La séparation des  $\text{Ln}^{3+}$  des  $\text{An}^{3+}$  est effectuée par la désextraction sélective des  $\text{An}^{3+}$  du solvant à faible acidité ( $\text{pH}=3$ ) en utilisant un complexant aqueux comme l'acide 2-(Hydroxyethyl) ethylene diamine triacétique (HEDTA). La désextraction des  $\text{Ln}^{3+}$  à  $\text{HNO}_3$  1M permet ensuite le recyclage du solvant dans le procédé. Le solvant utilisé est un mélange de malonamide (diamide) substitué de formule  $\text{RR}'\text{NCO}(\text{CHR}'')\text{CONRR}'$  (R, R' et R'' étant des groupements alkyle ou oxyalkyle) qui permet d'extraire les  $\text{An}^{3+}$  et  $\text{Ln}^{3+}$  à forte acidité ( $>3\text{M}$ ) et de HDEHP qui garde les  $\text{Ln}^{3+}$  dans le solvant à faible acidité ( $\text{pH}=3$ ) lors de la désextraction sélective des  $\text{An}^{3+}$ . Le DMDBDMA (N,N'- diméthyl N,N'-dibutyl tétradécyl malonamide ; figure III.12-a) fut le premier diamide utilisé notamment dans les essais de démonstration en 1993 au CEA (Fontenay-aux-Roses) sur des effluents réels [39, 40]. Cependant, la formation de 3<sup>ième</sup> phase est constatée dans ce procédé

à de fortes concentrations d'acide ( $\geq 4$  M). Pour résoudre ce problème, Smith et col.[41] ainsi Khumbare et col.[42] ont suggéré l'usage du di-2-ethyl hexyl acétamide (D2EHAA) comme modificateur dans le solvant afin d'augmenter la limite de solubilité (LOC) des complexes neutres dont le  $\text{HNO}_3$  pour étendre la plage d'acidité du procédé DIAMEX.

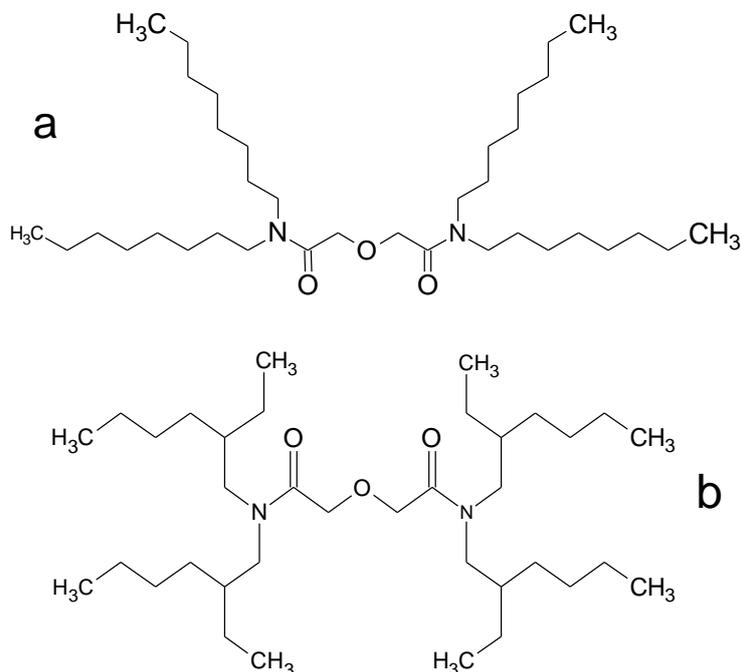
Les essais sur le DMDBTDMA ont néanmoins orientés les recherches vers une optimisation de la formule du solvant qui a aboutie au solvant de référence actuel, le DMDOHEMA (N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl hexyl oxyéthyl malonamide ; figure III.12-b) dont l'efficacité a été prouvée en 2005 au CEA dans l'installation ATALANTE sur des solutions réelles de combustible issues du procédé PUREX.



**Figure III.12** : Structure du : a- N,N'- diméthyl N,N'-dibutyl tétradécyl malonamide (DMDBTDMA) ; b- diamide N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl hexyl oxyéthyl malonamide (DMDOHEMA).

La famille des diglycolamides (DGAs) fait aussi l'objet d'un grand intérêt dans la séparation des éléments trivalents à partir des déchets liquides de hautes activités

notamment le N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA ; figure III.13-a)[43] et le N,N,N',N'-tetra-2-ethylhexyldiglycolamide (TEHDGA ; figure III.13-b) [44].



**Figure III.13** : Structure du : a- le N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) ; b- le N,N,N',N'-tetra-2-ethylhexyldiglycolamide (TEHDGA).

### III.1.3.7 Bilan de l'état de l'art

L'extraction liquide-liquide s'impose aujourd'hui comme le procédé principal dans la séparation des TRs grâce à sa simplicité, sa flexibilité et surtout la possibilité de le mener aisément en continu. Les procédés commerciaux se rejoignent par une configuration basée sur un premier circuit d'extraction liquide-liquide destiné à séparer les TRs de façon groupée des autres impuretés. Puis un deuxième circuit qui produit les TRs individuellement ou mélangées (généralement 2 ou 3). A contrario de l'Eu<sup>2+</sup> et du Ce<sup>4+</sup> qui peuvent changer de valence, la similitude du degré d'oxydation des autres TR<sup>3+</sup> nécessite une batterie de plusieurs mélangeurs-décanteurs en série dans le dernier circuit de séparation surtout pour la production des éléments individuellement. Par exemple, les installations de Rhodia à la Rochelle (France) compte plus de 1500 mélangeurs-décanteurs en série pour la production des TRs individuellement. Les solvants utilisés font l'objet d'une littérature assez fournie et conforte la robustesse du procédé en variant (en accord avec la demande) les produits de TRs engendrés avec une pureté supérieure à 99,9%. Commercialement, les plus utilisés sont : l'HDEHP,

l'HEHEHP ou le PC-88A, les acides carboxyliques ramifiés (le versatique 10 et 911), le TBP et l'Aliquat 336.

Malgré l'utilisation de ces solvants dans des procédés rodés et efficaces de productions des TRs, certains problèmes liés à leur emploi préoccupent les scientifiques et les technologues. En effet, l'extraction groupée des TRs dans le circuit primaire par l'HDEHP interfère avec l'extraction du Fe nécessitant une étape préalable de précipitation sélective comme montré plus haut dans le procédé de la société américaine Molycorp. La réaction d'extraction des  $TR^{3+}$  par l'HDEHP est fortement déplacée vers la droite à faible pH (condition des procédés) ce qui nécessite une forte consommation d'acide ( $\geq 4M$ ) lors de la désextraction par protonation des dimères de HDEHP. Les solvants présentent dans les procédés une valeur moyenne de facteur de séparation comprise entre 1,5-2,5 entre les voisins de TRs. Toutefois cette séparation est basée sur des valeurs de coefficient de partage dérisoires du La-Nd ( $\ll 1$ ) [22, 23]. Les solvants organophosphorés types TBP, HDEHP, génèrent des déchets secondaires complexes (composé de phosphore) nécessitant des étapes de traitements supplémentaires (et un incinérateur spécifique) par rapport aux solvants composés uniquement de carbone (C) ; oxygène (O) ; hydrogène (H) et d'azote (N) (CHON) où les déchets secondaires sont seulement incinérés avec la quantité correcte d'air et les produits de combustion sont évacués directement dans l'atmosphère [45].

Toutefois, pour contourner certains de ces problèmes plusieurs solvants sont étudiés à savoir : l'acide dicyclohexylphosphinique (DCHPA), le Cyanex 272, le Cyanex 923, le Cyanex 301 le Cyanex 302. Plusieurs systèmes synergiques intéressants ont été publiés à savoir : La triisooctylamine (Alamine 308) et le Cyanex 302 [46], l'acide 3,5-di-isopropylsalicylique (DIPSA) et le TIBPO (tri-isobutyl phosphine oxide)[9] , le Cyanex 301 et le 923 [47] , le Cyanex 923 et le HDEHP, le Cyanex 272 et le HEHEHP, le HDEHP et le HEHEHP , le CA-100 et le Cyanex 272 ainsi que le Cyanex 301 et le 302 [48]. Les diamides (DMDOHEMA) , les diglycolamides (TODGA) et leurs similaires en cours de développement dans les procédés de co-extraction et de séparation des  $An^{3+}$  et  $Ln^{3+}$  à partir des déchets de haute activité sont également étudiés dans le cadre de l'extraction des  $TR^{3+}$ . Yuzo et col.[49] ont montré également l'usage bénéfique des liquides ioniques comme diluant pour les extractants comme le CMPO et le HDEHP.

La formation de 3<sup>ème</sup> est l'obstacle majeur dans l'emploi dans solvants connus. Elle se produit à une forte concentration d'acide et de métal dans le solvant. Ceci contraint les opérateurs à procéder dans des conditions où la concentration d'acide et du métal sont inférieures à la LOC ce qui limite la capacité charge des solvants commerciaux à des valeurs inférieures 100 g.L<sup>-1</sup>. Pour atteindre ce maximum de la capacité de charge, plusieurs méthodes sont utilisées pour augmenter la LOC telles que l'augmentation de la température et de la polarité du diluant. Cependant, la réaction d'extraction pour plusieurs systèmes est exothermique ce qui fait qu'une augmentation de la température augmenterait la LOC des solutés mais diminue également leur valeur de  $k_D$ . De même, l'augmentation de la polarité du diluant pour certains systèmes entrainerait une forte interaction entre le diluant et l'extractant défavorable à l'extraction des TRs. Toutefois une méthode qui fait l'unanimité pour augmenter la LOC est l'utilisation d'un modificateur dans le solvant tel que le DHOA dans le système TODGA-dodecane ou le TBP utilisé dans le système CMPO-dodecane dans le procédé TRUEX. Il est important de noter que le DHOA ou tout autre modificateur ne fait qu'augmenter la solubilité des complexes d'acide et de métaux dans le solvant pour éviter la formation de 3<sup>ème</sup> phase. Aucune étude ne fait état par ailleurs d'une extraction exploitable des TR<sup>3+</sup> par un monoamide. En effet, les monoamides font l'objet d'un grand intérêt pour remplacer le TBP dans les procédés PUREX et THOREX dans lesquels les Ln<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup>) et les An<sup>3+</sup> ne sont pas extraits. Manchanda et col.[32] ont renseigné une valeur de  $k_D$  du Ce<sup>3+</sup> négligeable ( $k_D \ll 10^{-3}$ ) entre une phase aqueuse d'acide nitrique (1 à 6 M) et un solvant composé de DHOA à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodecane. Tian et col.[33] ont également montré que le N,N-dibutyloctanamide (DBOA) synthétisé n'extrait pas le Nd<sup>3+</sup> entre 0,01 et 5 M de HNO<sub>3</sub>.

### III.1.3.8 Opportunité

A la lumière de ce bilan, il apparaît opportun de développer des solvants qui puissent être mise en œuvre dans des conditions permettant une forte capacité de charge (supérieur à 100g.L<sup>-1</sup>) sans la formation de 3<sup>ème</sup> phase. L'idéal serait un solvant pur qui jouerait le rôle de l'extractant tout en se substituant au diluant et à un éventuel modificateur. Ceci diminuerait le volume de solvant mis en œuvre et de déchet secondaire tout en simplifiant le procédé par l'élimination des outils de contrôle de la teneur de l'extractant (important pour contrôler la production) comme c'est le cas habituellement avant le recyclage du solvant [26].

Les propriétés hydrodynamiques de ce solvant tels que la densité, la viscosité et la tension interfaciale (TIF) doivent avoir un effet favorable à l'obtention d'un temps de séparation des phases (TSP) raisonnable dans les mélangeurs-décanteurs. Toutefois les technologies émergentes type pertraction encourage le développement des solvants sans les contraintes de densité et de tension interfaciale (TIF).

Dans cette démarche et de façon générale Huddleston et col.[50] ont confortée une tendance des années 1990 érigeant les liquides ioniques purs comme alternatives aux solvants usuels d'extraction liquide-liquide qui sont souvent plus toxiques, volatils, inflammables et dont la sureté de la mise en œuvre requiert des investissements supplémentaires. Ils ont étudié un transfert de solutés tels que l'acide salicylique dans des alkylmethylimidazolium hexafluorophosphate notamment le butylmethylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF<sub>6</sub>] à Ph=1,7 et 6,64 avec des valeurs de  $k_D$  supérieures à 1. A contrario de leur usage à l'état pur, d'autres études telles que celles de Yuka et col.[49] montrent l'usage des liquides ioniques comme diluant notamment pour le CMPO dans l'extraction des TR<sup>3+</sup>. Dans l'un ou l'autre cas, la viscosité de ces sels fondus, une à dix fois supérieure à celle des solvants usuels [51] et leur caractère isolé c'est-à-dire moins intégré au procédé habituel constituent quelques points faibles non négligeables à prendre en compte dans la course vers leur application industrielle.

### **III.1.4 Recyclage des terres rares :**

#### **III.1.4.1 Potentiel**

Avec 50 % des réserves prouvées dans le monde, la Chine produit actuellement plus de 97 % de l'ensemble des TRs. Au fil des années, la Chine est allée au-delà de la simple production des oxydes mélangés de TRs en se spécialisant dans leur séparation et dans la production des TRs métalliques (TR<sup>0+</sup>) mais aussi dans les activités aval de transformation notamment l'utilisation des produits de TRs dans les technologies de pointes telles que les aimants permanents ou les luminophores pour les lampes. En raison d'une demande intérieure de plus en plus croissante, la Chine a resserré son quota d'exportation de TRs de 50145 tonnes en 2009 à seulement 31130 tonnes en 2012 [52]. Ceci cause un problème au pays utilisateurs en dehors de la Chine. Dans son rapport publié en 2010 et intitulé « Critical Raw Materials for european union », la commission européenne estime que les TRs sont les plus critiques des

matières premières avec le risque d'approvisionnement le plus élevé. En plus il est prévu que dans les 25 prochaines années, la demande pour le Nd et le Dy sera multipliée par 7 et 26 respectivement [53].

Pour relever le défi de l'approvisionnement, trois approches intégrées dans une politique globale des matières premières ont été proposées. Une de ces stratégies est le remplacement des TRs par des éléments moins critiques dans les matériaux de hautes technologies. Une autre solution est la recherche de nouvelles sources primaires opérationnellement et économiquement exploitables ou la réouverture d'anciennes mines. Dans cette optique, la mine de Mountain pass en Californie a été remise en production en 2012. La 3<sup>ème</sup> et dernière stratégie est le recyclage des TRs à partir des déchets de pré-consommation, les déchets industriels et les déchets constitués par les équipements électriques et électroniques (DEEE) en fin de vie.

Le recyclage des TRs de façon générale a le principal avantage de résoudre le problème de bilan [54]. En effet les éléments de TRs ont une différence d'abondance naturelle comme montré dans le tableau III.3. Comme exemple, les sources primaires de Nd contiennent une forte proportion de La de Ce et d'Y. De ce fait, une production de Nd à partir de ces sources générerait un excès de La de Ce et d'Y qu'il faudrait vendre ou stocker. Précisément, la production de 18 % massique de Nd à partir de la bastnaésite et de la monazite générerait plus de 20 % de La et de Ce et 2% de Nd à partir du xenotime engendrerait plus de 60 % d'Y. Le recyclage du Nd résoudrait le problème de bilan en réduisant la dépendance aux minerais ce qui permettrait de relever aussi les défis environnementaux liés au management des éléments radioactifs tels que le Th et l'U associés aux minerais.

#### **III.1.4.2 Recyclage des aimants NdFeB**

Les aimants au samarium-cobalt tels que  $\text{SmCo}_5$  ou  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  ont été développés dans les années 1970, avec un point de Curie supérieur à 700 °C et une énergie magnétique stockée (BH) variant entre 120 and 260  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ . Toutefois, avec une énergie plus élevée comprise entre 200 et 440  $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$ , un point de Curie de l'ordre de 300 °C et un prix moins cher, les aimants au NdFeB possèdent 62 % de part du marché des aimants permanents aujourd'hui (2015)[52]. Ils sont constitués par une matrice  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  entourée par des régions inter-granulaires riches en Nd et en B avec un ajout de Pr (0,05-5%) et de Dy (3,5-5 %) en quantité variable afin d'obtenir des

propriétés magnétiques adaptées aux applications. Le Co (0-10%) est souvent ajouté pour augmenter la température de Curie. D'autres éléments comme le Gd, le Tb, le V, le Ti, le C, l'azote, l'oxygène, le Zr, le Mo le Nb, le Cu, l'Al ou le Ga sont souvent ajoutés à l'état de traces pour entre autres réduire la corrosion. La composition typique des déchets d'aimants obtenue par les publications [55] [52] est listée dans le tableau III.4 suivant :

**Tableau III.4** : composition typique des déchets d'aimants

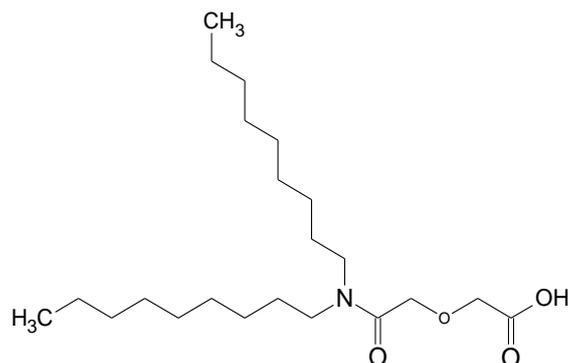
Eléments	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Co	C	N	autres
% en poids	23-25	3,5-5	0,05-5	62-69	1	0-10	0-0,14	0-0,1	1-2

Autres : Gd ; Tb ; V ; Ti ; Zr ; Mo ; Nb ; Cu ; A ; Ga ; Si.

Les TRs sont habituellement extraites des déchets d'aimants NdFeB par des méthodes hydrométallurgique et pyrométallurgique. Cette partie ne présente que quelques travaux sur la récupération des TRs par la voie hydrométallurgique. Dans ce cadre et de façon générale, les TRs sont recyclées par une dissolution sélective en milieu nitrique ou chlorhydrique suivie par une alimentation des installations traditionnelles de séparation par extraction liquide-liquide où plusieurs solvants sont utilisés.

Tanaka et col.[56] ont présenté un procédé d'extraction de 85% de  $Dy^{3+}$  avec 5% volumique de PC-88A (2-ethylhexyl phosphonique mono-2-ethylhexyl) à partir d'une solution chlorhydrique (pH=1) contenant initialement 0,02M de  $NdCl_3$  et 0,003M de  $DyCl_3$ . Ils font état d'un facteur de séparation de FS (Dy/Nd) de 525.

Naganawa et col. [57] ont présenté l'acide dioctyldiglycol amic (DODGAA, figure III.14) comme un nouveau solvant sélectif des TRs. Par rapport au solvant usuels (HDEHP ; PC88A et le Cyanex 272) celui-ci présente l'avantage d'être plus spécifique des TRs par rapport au  $Fe^{3+}$  et au  $Zn^{2+}$  et d'avoir des valeurs de FS plus élevées entre les TRs plus légères que le Gd. Cependant comme les solvants usuels, le DODGAA est plus spécifique des TRs plus lourdes que l'Eu car du La-Nd, le  $k_D$  est inférieur à 1 en milieu nitrique à pH=2.



**Figure III.14** : Structure de l'acide N, N-Dioctyldiglycol amic

La société Rhône Poulenc (l'actuel groupe Rhodia-Solvay) [52, 58] a décrit un procédé de récupération des TRs par une calcination préalable des déchets d'aimants NdFeB pour oxyder les métaux. Les TRO sont ensuite sélectivement dissous par un acide minéral tels que le  $\text{HNO}_3$  le  $\text{HCl}$  ou le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Les oxydes de  $\text{Fe}^{3+}$  insolubles sont filtrés et le lixiviat riche en  $\text{TR}^{3+}$  [58] alimente les circuits classiques de séparation par solvant avec le TBP ou le HDEHP. Pour remédier à l'étape de la calcination, un procédé alternatif est la dissolution directe des déchets dans un des acides minéraux précédemment cités. Le  $\text{Fe}^{3+}$  est ensuite précipité en jarosite  $[\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$  puis filtré et le lixiviat riche en  $\text{TR}^{3+}$  alimente les circuits classiques d'extraction par solvant.

Une autre voie hydrométallurgique est la précipitation sélective des sulfates doubles de TRs  $(\text{TR}_2(\text{SO}_4)_2\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (avec  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ) en milieu sulfurique. Lyman et col.[52, 59] ont décrit un procédé basé sur la dissolution d'1 kg de déchet de NdFeB par une solution de 10 L de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le pH est gardé à 0,2 pour éviter une précipitation du  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Le pH est ensuite ajusté à 1,5 par ajout de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  pour former le  $(\text{TR}_2(\text{SO}_4)_2\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4$ ). Le  $\text{Fe}^{3+}$  et le  $\text{B}^{3+}$  restent en solution tant que le pH est inférieur à 2. Une alternative au changement de pH est la précipitation sélective du  $\text{Nd}^{3+}$  par l'acide oxalique. Les sulfates doubles ou l'oxalate de  $\text{Nd}^{3+}$  peuvent être traités thermiquement pour avoir des oxydes. Les autres  $\text{TR}^{3+}$  présents ( $\text{Pr}^{3+}$  ;  $\text{Dy}^{3+}$ ) peuvent suivre la même voie de récupération que le  $\text{Nd}^{3+}$ .

Itakura et col.[52, 60] ont décrit un procédé commercial hydrothermal de traitement des déchets de NdFeB revêtu de  $\text{Ni}^{2+}$  par une solution de  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  et de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide oxalique à  $110^\circ\text{C}$  pendant 6h. Ceci engendre un précipité

d'oxalate contenant 99 % de  $\text{Nd}^{3+}$  initialement dans les déchets. Le  $\text{Fe}^{3+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$  sont récupérés par précipitation à un pH plus élevé que pour le  $\text{Nd}^{3+}$ .

### III.1.5 Description et validation du procédé proposé

Compte tenu du fort potentiel du recyclage et de son intérêt économique et écologique pour les prochaines années, nous nous sommes intéressés à la récupération des TRs notamment le Nd le Pr et le Dy à partir des déchets d'aimants au NdFeB. Ces derniers contiennent environ 23% [55] massiques de Nd et des proportions non négligeables de Pr (5%) et de Dy (5%). Le Fe est l'impureté principale avec environ 69% et est accompagné du B (1 %), du Co (10%) et d'autres éléments tels que Ni, V, Ti, Zr, Mo, Nb, Cu, Gd, Tb, Al, Ga qui sont également présents mais à l'état de traces (tableau III.4).

Nous avons choisi l'extraction liquide-liquide et le N, N dibutylacetamide (DBAc) comme alternatif aux solvants classiques. Il permet d'avoir un  $k_D$  supérieur à 1 pour les  $\text{TR}^{3+}$  et un FS supérieur à 1 entre elles et par rapport aux impuretés comme le  $\text{Fe}^{3+}$ , le  $\text{B}^{3+}$ , le  $\text{Co}^{1+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$ . Ceci permettrait de s'affranchir de l'étape complexe de précipitation ou de dissolution sélective pour éliminer les impuretés comme c'est le cas dans les procédés classiques. Contrairement aux solvants organophosphorés, le DBAc est uniquement formé de carbone (C) ; oxygène (O) ; hydrogène (H) ; azote (N) (CHON) et génère des déchets secondaires qui sont facilement incinérés avec la quantité correcte d'air et les produits de combustion sont évacués directement dans l'atmosphère [45]. Il est facile à synthétiser avec peu d'étapes et sa viscosité ainsi que sa densité permettent son utilisation à l'état pur où il se substitue au diluant et à un éventuel modificateur. Ceci diminuerait le volume de solvant dans le procédé et le nombre d'outils de contrôle par élimination par exemple de ceux destinés au suivi de la teneur de l'extractant dans le solvant avant son recyclage. Il présente une faible solubilité dans l'eau (0,6% massique) et un point éclair important (87,2° C) ce qui élimine tout risque d'incendie lié à son emploi à température ambiante.

Dans cette partie nous présentons l'extraction et la dés extraction du Nd par le DBAc en milieu nitrique en présence de  $\text{NaNO}_3$ . Un mécanisme d'extraction est proposé avec la détermination des différents paramètres thermodynamiques tels que la constante d'équilibre et l'enthalpie. Une investigation est faite sur l'influence de l'acide et de la concentration du Nd. Les tests d'extraction du  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  à partir

d'un lixiviat synthétique de déchets d'aimants contenant le  $\text{Co}^{2+}$ , le  $\text{Ni}^{2+}$  le  $\text{Fe}^{3+}$  et le  $\text{B}^{3+}$  sont présentés avec une étude sur l'effet de la concentration du  $\text{Fe}^{3+}$  sur la sélectivité du DBAc vis-à-vis des  $\text{TR}^{3+}$ . Les propriétés hydrodynamiques telles que la densité, la viscosité et la tension interfaciale (TIF) du N, N-dibutylacétamide sont présentées et discutées par rapport à une éventuelle application dans les technologies classiques telle que les mélangeurs-décanteurs et celles en développement comme la pertraction.

Le DBAc est un produit commercial (Numéro CAS : 1563-90-2) mais compte tenu de son prix nous avons mis en œuvre sa synthèse permettant de fournir des lots inférieurs à 100g.

### III.1.5.1 Procédure expérimentale

#### III.1.5.1.1 Synthèse et caractérisation du DBAc

##### - Généralités

Les réactifs (Sigma Aldrich) sont d'une pureté analytique et n'ont donc pas subi de purification supplémentaire avant leur usage.

Les analyses RMN,  $^1\text{H}$  ont été réalisées sur un spectromètre Bruker 400 ultrashield VS. Les déplacements chimiques sont rapportés en partie par million (ppm) en utilisant la référence interne du solvant ( $\text{CHCl}_3$  : 7,26 ppm  $^1\text{H}$  ; 77,16 ppm  $^{13}\text{C}$ ).

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur le système Shimadzu GC-MS QP2010S (gaz vecteur He 65kPa ; colonne capillaire SLB-5ms (30m x 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ ) ; 50°C (2min) / 50°C-250°C (10°C/min) / 220°C-250°C (5°C/min) / 250°C (35min)).

##### - Procédure de synthèse détaillée :

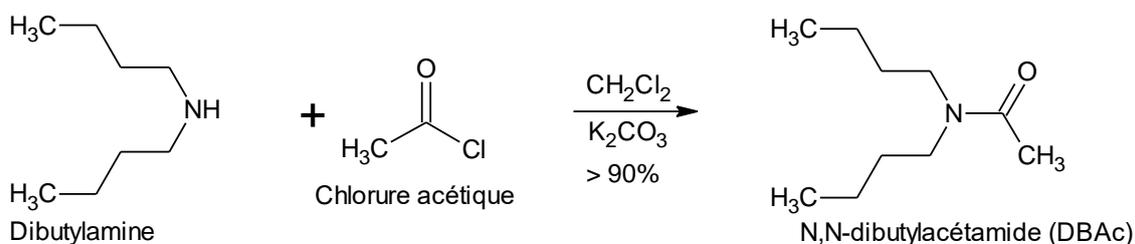


Figure III.15 : Synthèse du N,N-dibutylacétamide

Le carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ) (1,5 eq) est ajouté à un mélange de N, N-dibutylamine ( $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans le dichlorométhane placé sous argon et agitation magnétique. A ce mélange porté à  $0^\circ\text{C}$  via un bain de glace, est ajouté délicatement le chlorure d'acétyle (1,7 eq) pendant 15 minutes. Après 30 minutes d'agitation à  $0^\circ\text{C}$ , l'ensemble est mis à température ambiante pendant 3 heures. 4 équivalents d'eau sont ensuite ajoutés au mélange à  $0^\circ\text{C}$ . Une fois l'effervescence terminée, une quantité suffisante d'eau est ajoutée pour dissoudre le  $K_2CO_3$ . La phase organique est alors séparée de l'eau dans une ampoule à décanter, puis lavée avec du HCl ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et à l'eau, et enfin séchée (via le  $Na_2SO_4$ ), filtrée et concentrée sous vide ( $45^\circ\text{C}$ , 779 mbar). Le DBAc légèrement jaune est obtenu avec de bon rendement ( $>90\%$ ) et une pureté supérieure à 92% (RMN et GC-MS).

RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$ (ppm) : 0.91-0.98 (m, 6H,  $CH_3$ ) ; 1.30-1.37 (m, 4H,  $CH_3-CH_2$ ) ; 1.49-1.55 (m, 4H,  $CH_3-CH_2-CH_2$ ) ; 2.09 (s, 3H,  $CH_3-C=O$ ) ; 3.20-3.24 (t, 2H,  $CH_2-N$ ) ; 3.29-3.33 (t, 2H,  $CH_2-N$ ).

GC-MS : 13,43 min ;  $m/z = 171,28$

### III.1.5.1.2 Description du mécanisme d'extraction du Nd par le DBAc en milieu nitrique d'acidité modérée en présence de $NaNO_3$

A acidité modérée ( $\leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), les amides suivent un mécanisme d'extraction par solvatation [61]. L'extraction du Nd par le DBAc se déroule selon l'équilibre suivant :



La loi d'action de masse permet d'écrire la constante d'équilibre thermodynamique  $K_{ex}$  correspondant à l'équation d'extraction III.4 :

$$K_{ex} = \frac{[\overline{Nd(NO_3^-)_p (DBAc)_q}]}{[Nd]_{aq}^{éq} \cdot [NO_3^-]^p \cdot [\overline{DBAc}]_{libre}^q} \cdot \frac{Y_{\overline{Nd(NO_3^-)_p (DBAc)_q}}}{Y_{Nd^{3+}} \cdot Y_{NO_3^-}^p \cdot Y_{\overline{DBAc}}^q} \quad \text{III.5}$$

Avec  $\gamma_i$  = coefficient d'activité de l'espèce  $i$  ;  $[\overline{\text{DBAc}}]_{\text{libre}}$  la concentration de DBAc libre à l'équilibre et  $[\text{NO}_3^-]$  la concentration de nitrate libre dans la phase aqueuse à l'équilibre.

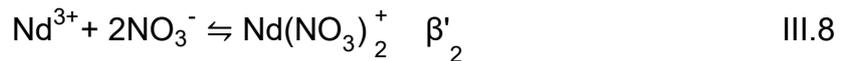
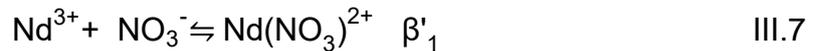
Soit  $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}}$  la concentration totale de Nd dans la phase aqueuse à l'équilibre en tenant compte de toutes les espèces telles que :  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)^{2+}$  et  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$ .

Plusieurs études d'absorption dans le Visible[62] et de spectroscopie Raman[63] ont montré la formation prépondérante de complexes nitrates de stœchiométrie 1:1 c'est à dire  $\text{Nd}(\text{NO}_3)^{2+}$ . Cependant Wei et col.[64] dont les conditions d'étude se rapprochent du nôtre, ont indiqué la présence des espèces  $\text{Nd}(\text{NO}_3)^{2+}$  et  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+$  de constantes de stabilité respectives  $\beta'_1 = 3,3$  et  $\beta'_2 = 4,6$  en milieu nitrique contenant des nitrates dont la concentration varie entre 0,9 et 2 mol.L<sup>-1</sup>.

La concentration totale du Nd à l'équilibre en phase aqueuse ( $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}}$ ) s'exprime alors par :

$$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}} = [\text{Nd}^{3+}] + [\text{Nd}(\text{NO}_3)^{2+}] + [\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+] \quad \text{III.6}$$

Avec



Où

$$\beta'_1 = \frac{[\text{Nd}(\text{NO}_3)^{2+}]}{[\text{Nd}^{3+}][\text{NO}_3^-]} \quad \text{III.9}$$

$$\beta'_2 = \frac{[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^+]}{[\text{Nd}^{3+}][\text{NO}_3^-]^2} \quad \text{III.10}$$

Alors la concentration totale du Nd en phase aqueuse à l'équilibre devient :

$$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}} = [\text{Nd}^{3+}] + \beta'_1 [\text{Nd}^{3+}][\text{NO}_3^-] + \beta'_2 [\text{Nd}^{3+}][\text{NO}_3^-]^2 \quad \text{III.11}$$

$$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}} = [\text{Nd}^{3+}](1 + \beta'_1 [\text{NO}_3^-] + \beta'_2 [\text{NO}_3^-]^2) \quad \text{III.12}$$

Le coefficient de distribution du Nd à l'équilibre est exprimé par :

*Le coefficient de partage ou de distribution est désigné par « $k_D$ » à la place de la lettre « $D$ » qui est recommandée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) car dans ce manuscrit la lettre  $D$  est attribuée au coefficient de diffusion.*

$$k_D = \frac{[\overline{\text{Nd}(\text{NO}_3^-)_p(\text{DBAc})_q}]}{[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}}} = \frac{[\overline{\text{Nd}(\text{NO}_3^-)_p(\text{DBAc})_q}]}{[\text{Nd}^{3+}](1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)}$$

La constante d'équilibre thermodynamique  $K_{\text{ex}}$  devient :

$$K_{\text{ex}} = \frac{k_D \cdot (1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)}{[\text{NO}_3^-]^p \cdot [\text{DBAc}]_{\text{libre}}^q} \cdot \frac{\overline{Y}_{\text{Nd}^+(\text{NO}_3^-)_p(\text{DBAc})_q}}{Y_{\text{Nd}^{3+}} \cdot Y_{\text{NO}_3^-}^p \cdot \overline{Y}_{[\text{DBAc}]}}^q$$

Les coefficients d'activité en phase aqueuse sont constants. Par ailleurs, on considère fréquemment que le rapport des coefficients d'activité des espèces en phase organique est constant. Ainsi, le rapport des coefficients d'activités ( $A$ ) est supposé constant et une constante d'équilibre thermodynamique apparente  $K_{\text{ex}}^{\text{app}}$  peut être exprimée :

$$K_{\text{ex}} = K_{\text{ex}}^{\text{app}} \cdot A \quad \text{III.13}$$

Avec

$$A = \frac{\overline{Y}_{\text{Nd}(\text{NO}_3^-)_p(\text{DBAc})_q}}{Y_{\text{Nd}^{3+}} \cdot Y_{\text{NO}_3^-}^p \cdot \overline{Y}_{[\text{DBAc}]}}^q = \text{constant} \quad \text{III.14}$$

$$\text{et } K_{\text{ex}}^{\text{app}} = \frac{k_D \cdot (1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)}{[\text{NO}_3^-]^p [\text{DBAc}]_{\text{libre}}^q} \quad \text{III.15}$$

La méthode des pentes permet d'atteindre la valeur des coefficients stoechiométriques ( $p$  ;  $q$ ). Pour se faire les isothermes d'extractions sont présentés en coordonnées logarithmiques en utilisant l'équation suivante :

$$\log k_D = q \log [\text{DBAc}]_{\text{libre}} + p \log [\text{NO}_3^-] - \log (1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2) + \log K_{\text{ex}}^{\text{app}} \quad \text{III.16}$$

**Le coefficient  $p$  est la pente de l'équation suivante :**

$$\log [k_D \cdot (1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)] = p \log [\text{NO}_3^-] + \text{constante} \quad \text{III.17}$$

$$\text{Avec constante} = q \log [\text{DBAc}]_{\text{libre}} + \log K_{\text{ex}}^{\text{app}} \quad \text{III.18}$$

p est obtenue en travaillant à concentration de DBAc constante et en faisant varier la concentration de nitrate. Cette expérience est présentée dans la partie III.1.5.1.3 de ce chapitre.

En considérant que  $[\text{NO}_3^-] \gg [\text{Nd}^{3+}]$ , l'hypothèse d'une variation négligeable de la concentration initiale en nitrate est faite :

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{ini}} = [\text{NO}_3^-] \quad \text{III.19}$$

**Le coefficient q est la pente de l'équation suivante :**

$$\log k_D = q \log [\text{DBAc}]_{\text{libre}} + \text{constante} \quad \text{III.20}$$

$$\text{constante} = p \log [\text{NO}_3^-] - \log (1 + \beta'_1 [\text{NO}_3^-] + \beta'_2 [\text{NO}_3^-]^2) + \log K_{\text{ex}}^{\text{app}} \quad \text{III.21}$$

q est obtenue en travaillant à concentration de nitrate constante et en faisant varier la concentration de DBAc. Cette expérience est présentée dans la partie III.1.5.1.4 de ce chapitre.

Comme montré dans la procédure expérimentale (en annexe A), ces études n'incluent pas l'étape de pré-équilibre du DBAc pour éviter une compétition défavorable à l'extraction du Nd.

Toutefois pour contourner l'influence du partage d'une partie de l'acide, l'étude du mécanisme d'extraction du Nd a été menée à de très faibles concentrations de Nd et de  $\text{HNO}_3$  par rapport au DBAc c'est-à-dire à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  et  $0,006 \text{ mol.L}^{-1}$  de Nd contre 2 à  $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$  pour le DBAc. Alors, l'hypothèse d'une variation négligeable de la concentration du DBAc est faite :

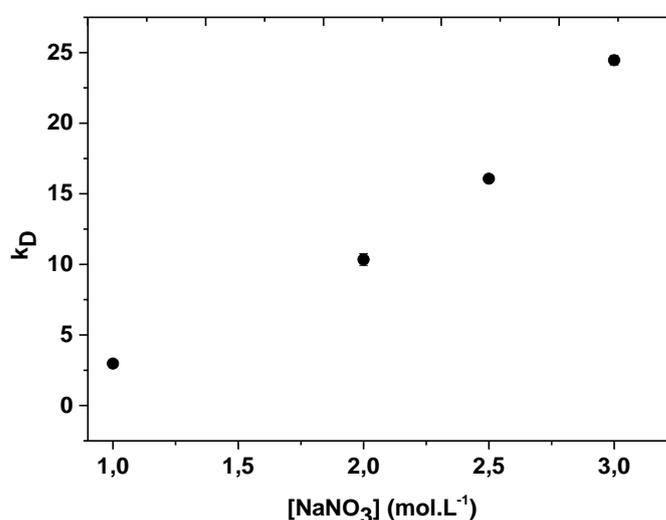
$$[\text{DBAc}]_{\text{libre}} = [\text{DBAc}]_{\text{pur}} - \left[ \text{Nd} (\text{NO}_3^-)_p \right] - [\text{HNO}_3]_{\text{org}} \quad \text{III.22}$$

En considérant que :  $[\text{DBAc}]_{\text{pur}} \gg \left[ \text{Nd} (\text{NO}_3^-)_p \right] + [\text{HNO}_3]_{\text{org}}$ , la concentration en DBAc libre est égale à sa concentration à l'état pur :

$$[\text{DBAc}]_{\text{libre}} = [\text{DBAc}]_{\text{pur}} \quad \text{III.23}$$

### III.1.5.1.3 Extraction du Nd en milieu nitrique en présence de $\text{NaNO}_3$

L'extraction du Nd par le DBAc a été testée sur une solution aqueuse synthétique comprenant du Nd à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dissous à partir du sel  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{NaNO}_3$  dont la concentration varie entre  $0,5$  et  $3 \text{ mol.L}^{-1}$ . La phase organique est constituée uniquement par le DBAc ( $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases de  $A/O=1$ . La figure III.16 présente la variation du  $k_D$  du Nd en fonction de la concentration de  $\text{NaNO}_3$ .



**Figure III.16 :** Variation du  $k_D$  du Nd en fonction de la concentration en nitrate  $[\text{NaNO}_3]$ .

$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,9 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 1\text{-}3 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

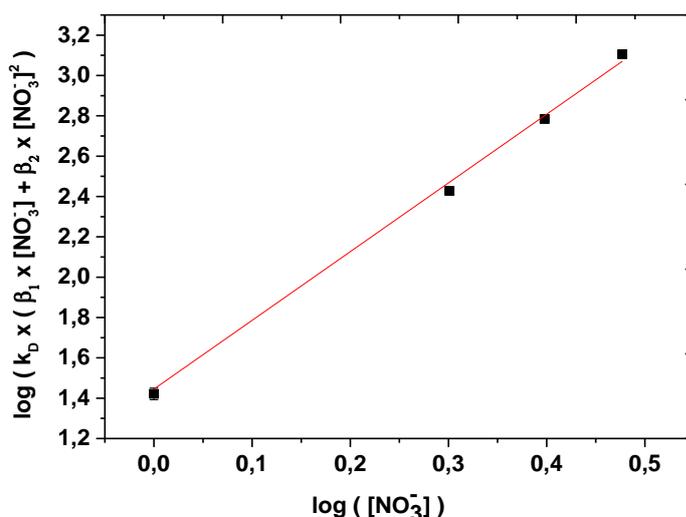
$O/A = 1$  ; temps d'extraction : 30 min.

Aucune extraction mesurable n'est constatée en absence de  $\text{NO}_3^-$  apporté dans la phase aqueuse par l'ajout du  $\text{NaNO}_3$ . Par contre, en augmentant graduellement la concentration de  $\text{NO}_3^-$  de  $1$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$ , le  $k_D$  augmente d'un facteur 8 c'est-à-dire de presque 3 jusqu'à  $24,5 \pm 0,3$ .

L'extraction du Nd est favorisée par la présence de nitrate qui déplace l'équilibre III.4 vers la droite. Ce résultat était attendu car, à notre connaissance, aucune étude ne montre l'extraction des lanthanides en l'occurrence du Nd par les monoamides en

milieu nitrique [65] sans l'ajout de sels nitrates. Ce comportement leur vaut d'ailleurs un grand intérêt pour remplacer le TBP dans le procédé PUREX où justement l'extraction des  $\text{Ln}^{3+}$  et des  $\text{An}^{3+}$  n'est pas souhaité [32].

La figure III.17 présentant le tracé à l'échelle  $\log [k_D(1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)] - \log [\text{NO}_3^-]$  indique une droite de pente 3 suggérant l'implication de trois ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  dans la formation des espèces extraites de Nd.



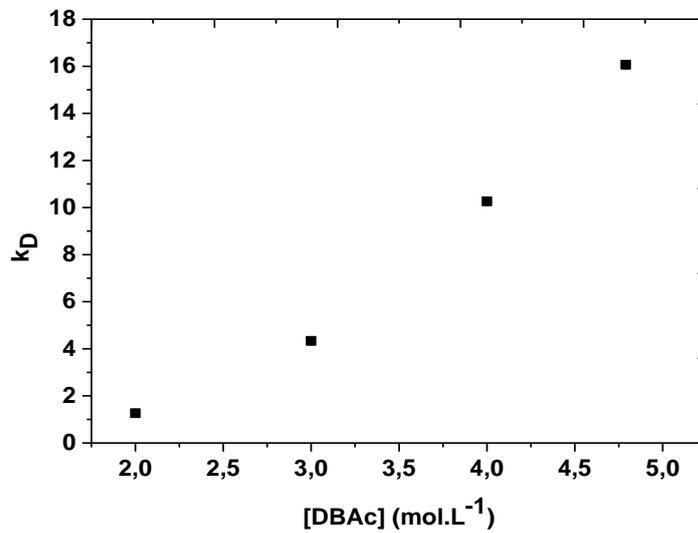
**Figure III.17** : Variation en échelle logarithmique du  $k_D$  du Nd en fonction de la concentration en nitrates  $[\text{NO}_3^-]$ .  $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,9 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NO}_3^-] = 1\text{-}3 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}]_{\text{libre}} = 4,79$  ; O/A = 1 ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  temps d'extraction : 30 min.  $\log[k_D(1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)] = f(\log [\text{NO}_3^-])$  :  
 $y = 3,41 \pm (0,03)x + 1,45 \pm (0,01)$  ;  $R^2 = 0,99732$ .

Ces résultats confortent l'hypothèse d'une extraction par solvatation des complexes neutres  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  au lieu des hydrates  $\text{Nd}^{3+}$ . Les ligands  $\text{NO}_3^-$  entraînent une déshydratation partielle des hydrates  $\text{Nd}^{3+}$  favorable à la formation de complexes extractibles  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  [5].

#### III.1.5.1.4 Effet de la concentration de DBAc sur l'extraction du Nd

L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases de  $A/O = 1$ , le solvant est constitué par le DBAc dont la concentration varie de 2 à  $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$  et la phase aqueuse synthétique comprend du Nd à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dans un mélange de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  et de  $\text{NaNO}_3$  de

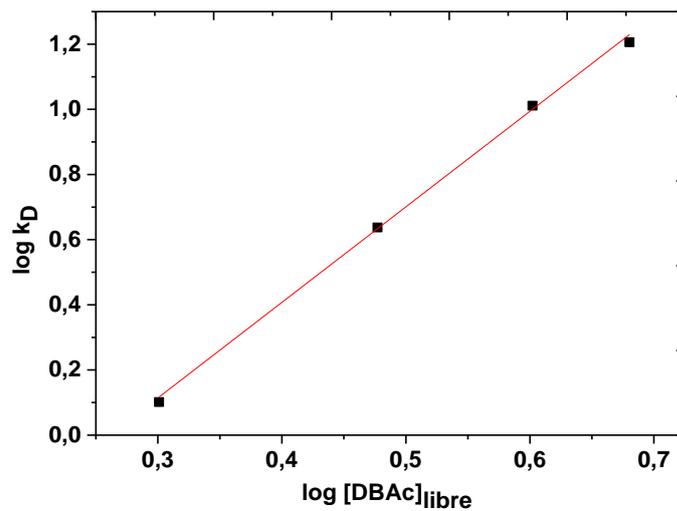
concentration maintenue constante à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . La figure III.18 montrent une augmentation de l'extraction du Nd avec la concentration du DBAc



**Figure III.18** : Variation du  $k_D$  en fonction de la concentration en [DBAc] dans le dodecane.

$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,87 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}] = 2 - 4,79$  ;  $O/A = 1$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.

Le tracé en échelle  $\log(k_D) - \log [\text{DBAc}]_{\text{libre}}$  (figure III.19) indique une droite de pente 3.

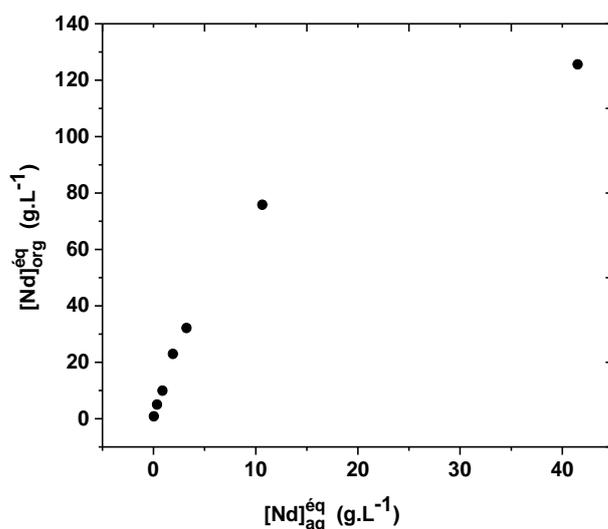


**Figure III.19** : Variation en échelle logarithmique du  $k_D$  en fonction de la concentration en DBAc libre dans le dodecane.  $[Nd]_{aq}^{ini} = 0.87 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[HNO_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[NaNO_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[DBAc] = 2-4,79$  ;  $O/A = 1$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.  $\log k_D = f(\log[DBAc]_{libre})$  :  
 $y = 2,9 \pm (0,1)x - 0,76 \pm (0,06)$  ;  $R^2 = 0,99874$ .

Ceci suggère l'implication de complexe 3:1 / DBAc :  $Nd(NO_3)_3$  (ou  $Nd(NO_3)_3 \cdot 3DBAc$ ) dans le processus d'extraction du Nd. Arthur et col.[66] ont indiqué un mécanisme similaire d'extraction du Nd par le TBP. Berthon et col.[67] ont également indiqué un mécanisme semblable d'extraction des lanthanides dont le Nd par les monoamides tels que le DEHDMBA (N,N-di-(2-ethylhexyl)-3,3-dimethylbutanamide) et le DEHBA (N,N-di(2-ethylhexyl)-butanamide).

### III.1.5.1.5 Influence de la concentration initiale du Nd

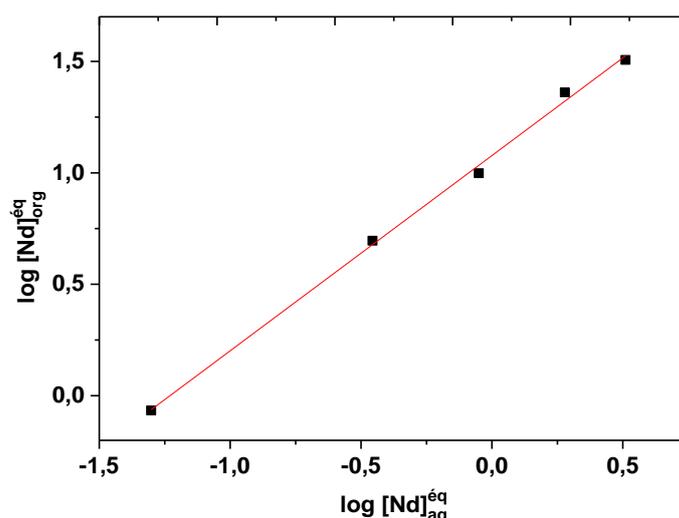
La saturation ou la capacité de charge du DBAc a été étudiée sur une solution aqueuse synthétique comprenant  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $HNO_3$  ,  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $NaNO_3$  et du Nd dont la concentration varie de  $0,9$  à  $167,6 \text{ g.L}^{-1}$  (à partir du sel  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases de  $A/O=1$ . La figure III.20 montre l'isotherme d'extraction du Nd.



**Figure III.20** : Variation de la concentration du Nd dans le DBAc ( $[Nd]_{org}^{éq}$ ) en fonction de sa concentration en phase aqueuse ( $[Nd]_{aq}^{éq}$ ) à l'équilibre.  $[Nd]_{aq}^{ini} = 0,9 - 167,6 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[HNO_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[NaNO_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[DBAc] = 4,79$  ;  $O/A = 1$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.

Un début de saturation est visible à 126 g.L<sup>-1</sup> de Nd dans le DBAc pour une valeur du k<sub>D</sub> égale à 3 sans une observation de 3<sup>ième</sup> phase. Toutefois l'extraction du Nd par le DBAc est favorisée par la présence de nitrate qui déplace l'équilibre III.4 vers la formation du complexe Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> DBAc<sub>3</sub>). Une capacité de charge supérieure à 126 g.L<sup>-1</sup> peut donc être espérée au-delà de 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. D'ores et déjà, ces résultats montrent la possibilité de concentrer le DBAc au-delà des 100 g.L<sup>-1</sup> qui est la limite de charge (LOC) des solvants classiques tels que le HDEHP le TBP le Versatique 10 et 911.

Par ailleurs, la figure III.21 présentant le tracé en échelle logarithmique de la concentration du Nd dans la phase aqueuse en fonction de sa concentration dans le DBAc à l'équilibre  $\left( \log \left( [\text{Nd}]_{\text{org}}^{\text{éq}} \right) - \log \left( [\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}} \right) \right)$  indique une droite de pente 1.

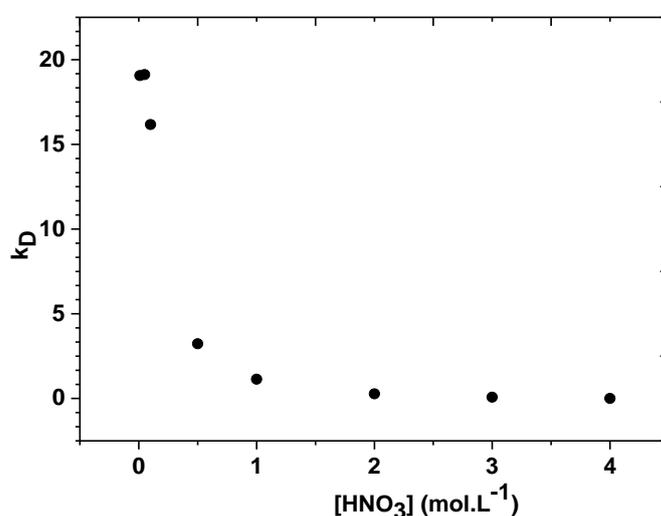


**Figure III.21** : Variation en échelle logarithmique de la concentration du Nd dans le DBAc  $\left( [\text{Nd}]_{\text{org}}^{\text{éq}} \right)$  en fonction de sa concentration en phase aqueuse  $\left( [\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{éq}} \right)$  à l'équilibre.  $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,9 - 35,34 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}] = 4,79$  ;  $\text{O/A} = 1$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.  $\log \left( [\text{Nd}]_{\text{org}}^{\text{éq}} \right) = f \left( \log \left( [\text{Nd}^{3+}]_{\text{aq}}^{\text{éq}} \right) \right) : y = 0,88 \pm (0,02)x + 1,08 \pm (0,02)$  ;  $R^2 = 0,99889$ .

Ces résultats confirment la présence d'un monomère de Nd dans l'espèce neutre Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> extrait par le DBAc à partir d'une phase aqueuse contenant initialement entre 0,90 et 35,34 g.L<sup>-1</sup> de Nd.

### III.1.5.1.6 Influence de l'acide sur l'extraction du Nd en présence de $\text{NaNO}_3$

L'extraction du Nd par le DBAc a été testée sur une solution aqueuse synthétique comprenant du Nd à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dissous à partir du sel  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange de  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$  et de  $\text{HNO}_3$  dont la concentration varie de 0,1 à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . La phase organique est constituée uniquement de DBAc ( $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases de  $A/O=1$ . La figure III.22 montre l'influence de l'acide sur la valeur du  $k_D$  du Nd.



**Figure III.22 :** Variation du  $k_D$  du Nd en fonction de  $[\text{HNO}_3]$ .

$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 1,06 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,01\text{-}4 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

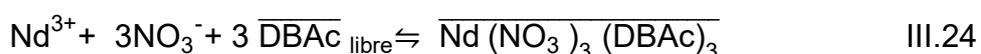
$[\text{DBAc}] = 4,79$  ;  $O/A = 1$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.

Ces résultats montrent une diminution progressive de l'extraction du Nd avec l'augmentation de la concentration d'acide de 0,01 à  $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Au-delà d' $1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acidité, les valeurs du  $k_D$  tendent vers zéro. Ce comportement peut être expliqué par une compétition entre l'extraction par le DBAc de  $\text{HNO}_3$  et celle du Nd. Manchanda et col.[32] ont également observé une compétition avec l'extraction d'acide nitrique avec un monoamide mais dans le cadre de l'extraction de l'uranium où la capacité de charge de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de DHOA (N,N-dihexyl octanamide) passe de  $103,3 \text{ g.L}^{-1}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  à  $40,3 \text{ g.L}^{-1}$  à  $6 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ .

Ces résultats montrent la nécessité d'opérer à faible acidité pour extraire efficacement le Nd avec le DBAc en milieu nitrique et en présence de nitrates plus précisément à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> d' HNO<sub>3</sub> par exemple pour une valeur de  $k_D=16,0 \pm 0,1$ .

### III.1.5.1.7 Mécanisme d'extraction du Nd en milieu nitrique en présence de NaNO<sub>3</sub>

Sur la base des précédentes études, l'extraction d'un monomère de Nd par le DBAc en milieu nitrique d'acidité modérée ( $\leq 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>) en présence de nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) s'opère par :



La solvatation des nitrates neutres de néodyme (Nd (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) par 3 unités de DBAc.

La constante apparente d'équilibre associée est exprimée par :

$$K_{\text{ex}}^{\text{app}} = \frac{\overline{\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DBAc})_3}}{[\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\overline{\text{DBAc}}]_{\text{libre}}^3} = \frac{k_D \cdot (1 + \beta'_1[\text{NO}_3^-] + \beta'_2[\text{NO}_3^-]^2)}{[\text{NO}_3^-]^3 [\overline{\text{DBAc}}]_{\text{libre}}^3} \quad \text{III.25}$$

Les valeurs de la constante apparente d'équilibre  $K_{\text{ex}}^{\text{app}}$  convergent vers une valeur moyenne de  $0,36 \pm 0,06$  en fonction de la concentration en nitrate [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] qui varie de 1 à 3 mol.L<sup>-1</sup> et celle de DBAc [DBAc] qui varie entre 2 et 4,79 mol.L<sup>-1</sup>.

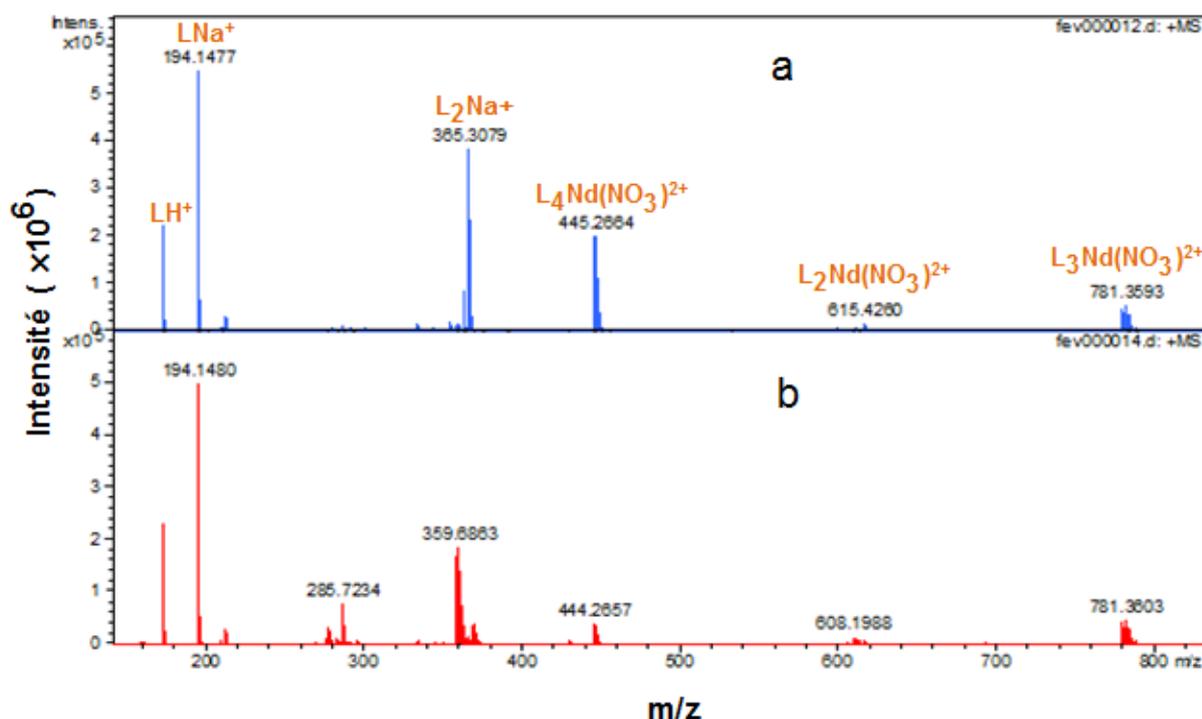
### III.1.5.1.8 Spéciation des complexes de Nd dans le DBAc par ESI-MS

La spectrométrie de masse à source d'ionisation électrospray (ESI-MS) est une technique d'analyse qui détermine la stœchiométrie des complexes métal-ligand en solution à l'équilibre thermodynamique [68, 69]. Son principe (qui est plus détaillé en annexe C) est basé sur un transfert de complexes préexistants dans une solution en phase gazeuse par ionisation (mode positive ou négative) suivi d'une identification de toutes les espèces en utilisant le rapport masse/charge (m/z). L'augmentation de la tension de cône permet de cerner qualitativement les espèces stables en phase gazeuse. La spectrométrie en tandem (MS<sup>2</sup>) permet également d'étudier les espèces par fragmentation dont l'amplitude donne des indications sur leur stabilité.

L'ESI-MS a été précédemment appliquée à l'étude de la complexation des Ln par une variété de ligands. Colette et col.[70] ont identifié en milieu nitrique par ESI-

MS des espèces 1 : 3 d'Eu dans le 2,6-bis(5,6- n-propyl -1,2,4-triazin-3-yl)-pyridines avec un bon accord avec la technique d'analyse par la méthode des pentes [71]. Toutefois, l'ESI-MS a complété leurs études de spéciation, en mettant en évidence la présence de complexes 1 : 2 et 1 : 1.

Pour déterminer la stœchiométrie des complexes de Nd dans le DBAc, les analyses ont été effectuées en mode d'ionisation positive sur l'appareil ESI MS Q TOF II Bruker au DRCP par Nicole ZORZ et Laurence BERTHON. L'échantillon de DBAc est chargé en Nd par une mise en contact avec une phase aqueuse nitrique (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) contenant 25 g.L<sup>-1</sup> de Nd et 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. A l'équilibre thermodynamique, le DBAc contenant 23 g.L<sup>-1</sup> de Nd est récupéré, dilué 10000 fois dans le méthanol puis analysé. La figure III.23 présente les spectres ESI-MS de la phase organique à différentes tensions de cône (50 et 100 eV).



**Figure III.23** : Spectres ESI-MS des complexes DBAc-Nd dilués à 2,3 mg.L<sup>-1</sup> dans le méthanol. Mesures effectuées à une tension de cône de 50 eV (a) et 100 eV (b).

A une tension de cône de 50 eV, le spectre III.23-a montre nettement plusieurs complexes de Nd. La comparaison du massif isotopique expérimental au massif isotopique théorique a permis de les identifier avec d'autres complexes présents mais avec des intensités plus faibles, comme par exemple l'espèce trichargé L<sub>5</sub>Nd<sup>3+</sup> à m/z = 333 ou l'espèce bimétallique L<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup> à m/z = 1282. La simulation du massif

isotopique expérimental est détaillée en annexe C. Le tableau III.5 récapitule les espèces majoritairement identifiées :

**Le tableau III.5 :** Récapitulatif des complexes de Nd identifiés par ESI-MS

m/z	Identification proposée (L= DBAc)
172,16	LH <sup>+</sup>
194,15	LNa <sup>+</sup>
276,19	L <sub>4</sub> Nd <sup>3+</sup>
333,24	L <sub>5</sub> Nd <sup>3+</sup>
359,68	L <sub>3</sub> Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
445,26	L <sub>4</sub> Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
608,19	L <sub>2</sub> Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
781,36	L <sub>3</sub> Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>
1282,37	L <sub>4</sub> Nd <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>+</sup>

Une augmentation de la tension de cône à 100 eV (figure III.23-b) entraîne une diminution de l'intensité des espèces de fortes stœchiométries telles que L<sub>5</sub>Nd<sup>3+</sup> (5 : 1 ; m/z = 333,24) et L<sub>4</sub>Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> (4 : 1 ; m/z = 445,26) et inversement une augmentation de l'intensité des espèces de stœchiométries L<sub>3</sub>Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (3 : 1 ; m/z = 781,36) et L<sub>2</sub>Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (2 : 1 ; m/z = 608,19). L'espèce bimétallique L<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup> (m/z = 1282,37) reste peu intense quel que soient les conditions d'ionisation, nous la considérons comme minoritaire.

En bilan, quatre principales espèces de DBAc : Nd ont été observées sur les spectres de masse (figure III.23) à savoir : les espèces 5 : 1 ; 4 : 1 ; 3 : 1 ; et 2 : 1.

L'espèce 2 : 1 est considérée comme négligeable car peu intense.

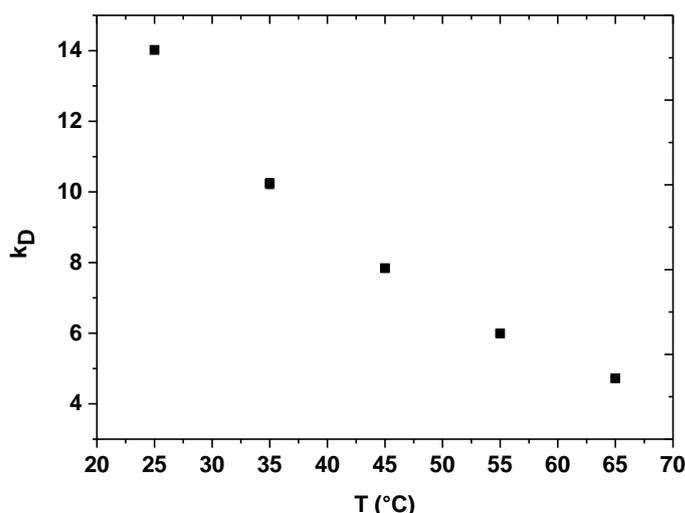
Les espèces 5 : 1 et 4 : 1 sont peu stables avec l'augmentation de la tension de cône, elles pourraient être formées pendant l'étape de nébulisation comme déjà observée dans d'autres travaux sur l'extraction du Nd par les diamides [72] [73]. En effet, en phase gazeuse, les molécules d'eau restantes dans la sphère de coordination du métal peuvent être facilement libérées et les interactions métal-nitrate sont faibles [74, 75]. Ainsi, après la perte d'un ou deux nitrates et d'éventuelles molécules d'eau, le  $\text{Nd}^{3+}$  desolvaté est insuffisamment coordonné ce qui entraîne un réarrangement par l'arrivée d'un ligand DBAc supplémentaire pour produire l'espèce 4 : 1 ou l'attachement de plus de DBAc pour engendrer des espèces de plus fortes stoechiométries telle que l'espèce 5 : 1. Ce phénomène a déjà été observé pour les complexes de nitrate de lanthanide avec l'oxyde de trialkylphosphine [75].

L'espèce de stoechiométrie 3:1 est stable en phase gazeuse avec l'augmentation de la tension de cône. Elle est probablement plus représentative des complexes moléculaires en solution. Ces résultats confortent la présence de l'espèce de stoechiométrie 3 : 1 et l'implication des nitrates comme suggérée par la technique d'analyse par la méthode des pentes.

Par ailleurs l'ESI-MS confirme qualitativement la possibilité de former des complexes stables entre un monoamide en l'occurrence du DBAc et le Nd en présence de nitrate.

#### III.1.5.1.9 Influence de la température

L'extraction du Nd par le DBAc a été testée sur une solution aqueuse synthétique comprenant du Nd à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  dissous à partir du sel  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans un mélange de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  et  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . La phase organique est constituée uniquement par le DBAc ( $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ). L'équilibre d'extraction est réalisé à différentes températures ( $25^\circ\text{C}$  ;  $35^\circ\text{C}$  ;  $45^\circ\text{C}$  ;  $55^\circ\text{C}$  ;  $65^\circ\text{C}$ ) suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases A/O=1. La figure III.24 présente l'influence de la température sur la valeur du  $k_D$  du Nd.



**Figure III.24 :** Variation du  $k_D$  en fonction de la température.

$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0.87 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}] = 4,79 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $O/A = 1$  ;  
 $T = 25\text{-}65 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.

Ces résultats indiquent un procédé d'extraction exothermique avec une diminution de la valeur du  $k_D$  de 14,02 (à 25 °C) à 4,72 (à 65 °C). Ils montrent également la possibilité d'opérer à des températures élevées avec un  $k_D > 4$  à 65°C. Toutefois l'extraction du Nd par le DBAc à  $T < 65^\circ\text{C}$  permettrait de procéder plus efficacement ( $k_D > 5$ ) tout en ayant une marge significative par rapport au point éclair du DBAc (87°C).

L'enthalpie associée à la formation du complexe  $\overline{\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{DBAc})_3}$  (équilibre III.24) est calculée en utilisant l'équation de Van't Hoff qui est une combinaison de la relation de Gibbs-Helmholtz avec la variation de l'énergie libre.

La relation de Gibbs-Helmholtz relie la variation de l'énergie libre à celles de l'enthalpie et d'entropie :

$$\Delta G_{\text{ext}}^0 = \Delta H_{\text{ext}}^0 - T \Delta S_{\text{ext}}^0 \quad \text{III.26}$$

La loi d'action de masse permet aussi d'écrire la variation de l'énergie libre en fonction de la constante d'équilibre  $K_{\text{ex}}$

$$\Delta G_{\text{ext}}^0 = - RT \ln (K_{\text{ex}}) \quad \text{III.27}$$

Avec R la constante universelle des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

L'équation de Van't Hoff découle alors des deux équations III.26 et III.27 :

$$\ln (K_{ex}) = \frac{-\Delta H_{ext}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ext}^0}{R} \quad \text{III. 28}$$

En remplaçant la constante  $K_{ex}^{app}$  par son expression, le logarithme du  $k_D$  peut être exprimé en fonction des variations de l'enthalpie et d'entropie :

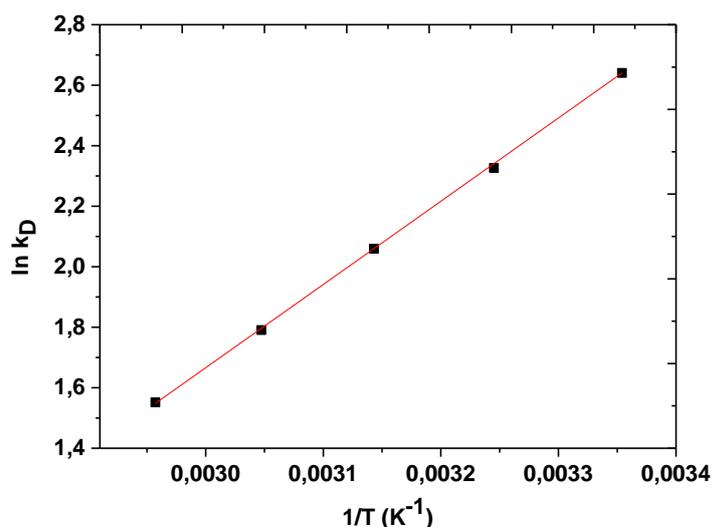
$$\ln \left( \frac{k_D \cdot (1 + \beta'_1 [NO_3^-] + \beta'_2 [NO_3^-]^2)}{[NO_3^-]^3 [\overline{DBAc}]_{libre}^3} \right) = \frac{-\Delta H_{ext}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ext}^0}{R} \quad \text{III.29}$$

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H_{ext}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ext}^0}{R} + 3 \ln [NO_3^-] + 3 \ln [\overline{DBAc}]_{libre} - \ln (1 + \beta'_1 [NO_3^-] + \beta'_2 [NO_3^-]^2) \quad \text{III.30}$$

La relation III.31 est la forme simplifiée de la relation III.30 en considérant une faible variation de la concentration en nitrates libres  $[NO_3^-]$  et en DBAc libre  $[\overline{DBAc}]_{libre}$ . Les travaux de Rao et col.[76] ont également montré une variation négligeable des constantes de stabilité des complexes nitrates aqueux du Nd avec la température. La relation III.30 simplifiée devient donc :

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H_{ext}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ext}^0}{R} \quad \text{III.31}$$

L'enthalpie associée à la formation du complexe  $\overline{Nd(NO_3)_3(DBAc)_3}$  (équation III.24) est calculée à partir de la pente de la droite  $\ln k_D = f(1/T)$  (figure III.25)



**Figure III.25** : Variation en échelle logarithmique du  $k_D$  en fonction de l'inverse de la température  $1/T$ .

$[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,87 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}] = 2-4,79$  ;  $O/A = 1$  ;  $T =$

$298,15- 338,15 \text{ K}$  ; temps d'extraction : 30 min.  $\ln k_D = f(\ln 1/T)$  :

$$y = 2752 \pm (12)x - 6,59 \pm (0,04) ; R^2 = 0,9997.$$

L'enthalpie  $\Delta H_{\text{ext}}^0$  est estimée à  $- 22,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur négative de l'enthalpie confirme une réaction d'extraction exothermique et probablement une interaction forte entre le DBAc et le Nd. Cette valeur est supérieure à celle ( $\Delta H_{\text{ext}}^0 = - 13,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) publiée par Wei et col.[64] pour le système Nd-TOPO<sup>2</sup> en milieu nitrique et en présence d' $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . Cette chaleur plus exothermique dans le cas du DBAc pourrait être traduite par une liaison plus forte entre le DBAc et le Nd par rapport au système TOPO-Nd.

#### III.1.5.1.10 Désextraction du Nd du DBAc chargé

Comme décrit dans la partie procédure expérimentale en annexe A, avant les essais de dés extraction, le DBAc a été préalablement chargé en Nd par une mise en contact avec une solution aqueuse comprenant  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de Nd à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  et  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$  avec un rapport des phases  $A/O = 1$ . La valeur du  $k_D$  à cette étape d'extraction du Nd est de  $16,0 \pm 0,1$ . Le tableau III.6 récapitule les valeurs du

<sup>2</sup> TOPO pour oxyde de trioctylphosphine est une molécule neutre comme le DBAc d'où la comparaison

$k_D$  du Nd entre le DBAc préalablement chargé et les différentes phases aqueuses de dés-extraction :

**Le tableau III.6** : les valeurs du  $k_D$  Nd entre le DBAc préalablement chargé et les phases aqueuses de dés-extraction. A/O =1 ; T = 22 °C , temps de contact : 1 min,

$$[\text{Nd}]_{\text{org}}^{\text{ini}} = 0,87 \text{ g.L}^{-1}.$$

Solutions aqueuse de dés-extraction	$k_D$
Eau MilliQ	0,068
HNO <sub>3</sub> (10 mol.L <sup>-1</sup> )	<0,01

Pour l'eau MilliQ et la solution aqueuse à 10 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> les valeurs du coefficient de partage  $k_D$  du Nd sont inférieures à 0,1 ce qui signifie que la totalité du Nd présent dans le DBAc se retrouve dans les phases aqueuses après un seul contact. De plus, comme montré sur la figure III.22 (partie influence de l'acide), au-delà de 3 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> dans une phase aqueuse comprenant 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> et 1g.L<sup>-1</sup> de Nd, le  $k_D$  d'extraction du Nd par le DBAc tend vers 0.

Ces résultats montrent que l'eau MilliQ et les solutions aqueuses nitriques concentrées à partir de 3 mol.L<sup>-1</sup> sont appropriées pour dés-extraire le Nd du DBAc.

### III.1.5.1.11 Paramètres hydrodynamiques du DBAc

Les mesures de tension interfaciale, de masse volumique et de viscosité ont été réalisées suivant le protocole décrit en annexes A.4, A.5, et A.6 respectivement. L'estimation de la solubilité du DBAc a été réalisée selon la procédure détaillée en annexe A.3. Le tableau III.7 présente les propriétés intrinsèques du DBAc.

**Tableau III.7** : récapitulatifs des propriétés physique et chimique du DBAc

Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	171,28
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	0,87 à 20°C
Point éclair (°C)	87,7
Viscosité (mPa.s)	4,96
Solubilité dans l'eau (%)	0,6 % / 5,3 g.L <sup>-1</sup>

La densité du DBAc pur (0,87 g.cm<sup>-3</sup>) ainsi que sa solubilité en phase aqueuse (0,6 %) sont du même ordre de grandeur que le TBP (0,83 g.cm<sup>-3</sup> ; 0,6 %) dans le n-

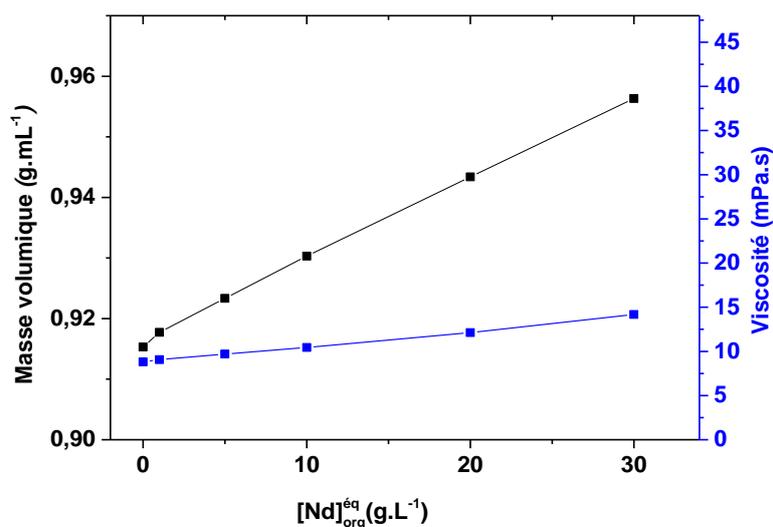
dodecane [77]. Par contre sa viscosité bien que modérée ( $< 5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) est le double de celle du TBP 30 %.

Le DBAc pur ( $4,79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) donne une tension interfaciale (TIF) de  $3,38 \pm 0,04 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  en équilibre avec une phase aqueuse nitrique ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3 + 2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ ). A titre d'exemple, la TIF que donne le TBP 30 % dans le procédé PUREX varie entre  $12\text{-}15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  pour une trentaine de seconde de temps de séparation des phases (TSP)[77]. Avec cette faible TIF pour le DBAc pur et pour une même énergie d'agitation des phases dans un mélangeur-décanteur, le DBAc aura une plus forte tendance (par rapport au TBP 30 %) à créer des émulsions quasi stables. Cette faible valeur de la TIF peut être attribuée à l'adsorption interfaciale d'une quantité importante de la molécule de DBAc (par rapport aux solvants dilués), de nitrates  $\text{NO}_3^-$  ( $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et de sodium  $\text{Na}^+$  ( $2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Cette hypothèse est en partie confortée par les études de Szymanowski et col.[78] dans lesquelles la TIF du N,N-di(2-ethylhexyl) isobutyramide (D2EHIBA) diminue de  $44,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à seulement  $13,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  (à  $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

L'augmentation de la TIF du DBAc (des amides en général) pourrait aussi venir de la ramification des alkyles de substitution ou de l'augmentation de l'acidité de la phase aqueuse[77]. Plusieurs études ont montré également que la TIF des amides augmente avec la concentration en U. Précisément, elle augmente d'un facteur 1,13 pour le DHOA (N,N-di-n-hexyl octanamide) et d'un facteur 1,5 pour le TBP entre 0 et  $75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  d'U. Ceci s'expliquerait par la libération de l'interphase par les ligands pour complexer l' U dans le solvant [79, 80].

Cette faible TIF du DBAc n'entraîne par ailleurs aucun problème de mis en œuvre dans un appareil de pertraction comme une partie de cette étude le montre dans le chapitre V.

La figure III.26 montre une augmentation modérée de la densité et la viscosité du DBAc avec la concentration en Nd :



**Figure III.26** : Variation de la viscosité et de la densité du DBAc en fonction de la charge en Nd<sup>3+</sup>  
 $[Nd]_{aq}^{ini} = 0,9 - 35,34 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[HNO_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[NaNO_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[DBAc] = 4,79$  ;  $O/A = 1$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ; temps d'extraction : 30 min.

La viscosité du DBAc augmente de 4,96 mPa.s sans Nd à 14 mPa.s (à 30 g.L<sup>-1</sup> Nd) soit 4 fois plus que 1,1 mol.L<sup>-1</sup> de DHOA (à 30 g.L<sup>-1</sup> U). La densité du DBAc augmente de 0,87 sans Nd à 0,95 g.mL<sup>-3</sup> (à 30 g.L<sup>-1</sup> Nd). A titre de comparaison la densité du TBP 30% augmente de 0,84 sans U<sup>6+</sup> à 0,92 g.mL<sup>-3</sup> (à 30 g.L<sup>-1</sup> U).

### III.1.5.1.12 Séparation du Nd, Pr, et Dy, d'un lixiviat synthétique de déchet de NdFeB contenant du Fe, Co, Ni, B comme impuretés

La capacité du DBAc à extraire sélectivement le Nd<sup>3+</sup> ; le Dy<sup>3+</sup> et le Pr<sup>3+</sup> a été testée sur une solution aqueuse nitrique synthétique qui comprend du Nd<sup>3+</sup>, du Dy<sup>3+</sup> du Pr<sup>3+</sup> du B<sup>3+</sup> du Fe<sup>3+</sup> du Co<sup>2+</sup> et du Ni<sup>2+</sup> pour s'approcher au mieux des conditions rencontrées lors de la dissolution d'aimant permanent (NdFeB).

- La solution aqueuse synthétique utilisée dans le cadre de ces tests comprend 0,3 g.L<sup>-1</sup> : de Nd<sup>3+</sup> (à partir du sel Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O), de Dy<sup>3+</sup> (à partir du sel Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O), de Pr<sup>3+</sup> (à partir du Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), de Fe<sup>3+</sup> (à partir du sel Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O), de Co<sup>2+</sup> (à partir du Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), de Ni<sup>2+</sup> (à partir de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et de 0,2 g.L<sup>-1</sup> de B<sup>2+</sup> (à partir du H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). L'ensemble est dissous dans un

mélange de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> et de NaNO<sub>3</sub> dont la concentration varie de 0,5 à 3 mol.L<sup>-1</sup>.

- La phase organique est constituée uniquement de DBAc pur à 4,79 mol.L<sup>-1</sup>.

L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases A/O=1. Le tableau III.8 présente la valeur du  $k_D$  de tous les éléments en fonction de la concentration en NaNO<sub>3</sub>.

**Tableau III.8 :** les valeurs du  $k_D$  du Nd<sup>3+</sup> ; Pr<sup>3+</sup> ; Dy<sup>3+</sup> ; Fe<sup>3+</sup> ; Co<sup>2+</sup> ; Ni<sup>2+</sup> ; B<sup>3+</sup> en fonction de la concentration en nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

[NaNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Coefficient de distribution $k_D$						
	Nd <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>
0,5	0,613	0,59	0,283	0,162	0,2	0,0119	0,51
1	1,82	1,78	0,93	0,5	0,66	0,052	0,5
2	5,1	4,9	2,95	0,96	0,07	0,082	0,5
2,5	8,1	7,67	5,02	1,48	0,098	0,114	0,53
3	12,1	11,4	8	2,22	0,11	0,141	0,51

L'augmentation progressive de la concentration de nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> jusqu'à 3 mol.L<sup>-1</sup> (tableau III.8 ; trame rose) favorise l'extraction des TR<sup>3+</sup> (avec  $k_D$  (Nd<sup>3+</sup>) = 12,1 ;  $k_D$  (Pr<sup>3+</sup>) = 11,4 ;  $k_D$  (Dy<sup>3+</sup>) = 8) par rapport aux autres éléments (Fe<sup>3+</sup> ; Co<sup>2+</sup> ; Ni<sup>2+</sup> ; B<sup>3+</sup>) qui présentent des valeurs de  $k_D$  inférieures à 2,5 dans la gamme de concentration de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> étudiée.

Les valeurs du  $k_D$  ont été utilisées pour le calcul du facteur de séparation (FS) entre les TR<sup>3+</sup> et entre le Nd<sup>3+</sup> et les autres éléments (Fe<sup>3+</sup> ; Co<sup>2+</sup> ; Ni<sup>2+</sup> ; B<sup>3+</sup>). Le tableau III.9 présente ces résultats.

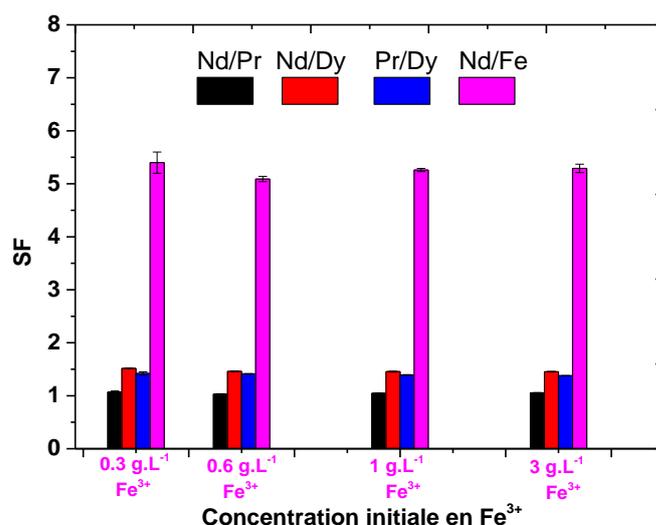
**Tableau III.9 :** Les valeurs du FS entre les TR<sup>3+</sup> et entre le Nd<sup>3+</sup> et les autres éléments (Fe<sup>3+</sup> ; Co<sup>2+</sup> ; Ni<sup>2+</sup> ; B<sup>3+</sup>) en fonction de la concentration en nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

[NaNO <sub>3</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	Facteur de séparation FS						
	Nd <sup>3+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup> /Dy <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	Nd <sup>3+</sup> /Co <sup>2+</sup>	Nd <sup>3+</sup> /B <sup>3+</sup>
0,5	1,039	2,17	2,08	3,79	2,7	51,7	1,2
1	1,019	1,96	1,92	3,64	2,74	36	3,6
2	1,0361	1,726	1,66	5,31	71	62	10,1
2,5	1,056	1,613	1,52	5,46	83	72	15,3
3	1,07	1,517	1,42	5,4	116	90	23,6

Ces résultats montrent la capacité du DBAc à extraire sélectivement les TR<sup>3+</sup> (trame orange) à 3 mol.L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (avec FS (Nd<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>) = 90 ; FS (Nd<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup>) = 116 ; FS (Nd<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) = 5,4 ; FS (Nd<sup>3+</sup>/B<sup>3+</sup>) = 23,6). Les TR<sup>3+</sup> séparées des autres éléments peuvent être séparées les unes des autres (trame bleue) à 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (avec FS (Nd<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>) = 1,039 ; FS (Nd<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>) = 2,17 ; FS (Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>) = 2,09). La quasi similitude de rayon ionique et de degré d'oxydation du Nd<sup>3+</sup> et du Pr<sup>3+</sup> rend leur séparation difficile FS (Nd<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>) = 1,039. Cependant, la conception de nouveaux aimants ne nécessite pas forcément une séparation du Nd<sup>3+</sup> du Pr<sup>3+</sup>. Marcus et col.[5] ont expliqué la faible extraction des Ln<sup>3+</sup> lourds comme le Dy<sup>3+</sup> par rapport aux plus légers tels que le Nd<sup>3+</sup> et le Pr<sup>3+</sup> par une augmentation de la force d'hydratation du La<sup>3+</sup> au Lu<sup>3+</sup>. Ceci entraîne un processus de déshydratation pour la formation de complexes nitrates extractibles plus favorable pour les Ln<sup>3+</sup> légers comme le Nd<sup>3+</sup> et le Pr<sup>3+</sup> par rapport aux plus lourds comme que le Dy<sup>3+</sup>.

Par ailleurs, le Fe<sup>3+</sup> est l'impureté principale avec un FS (Nd<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) = 5,4) exploitable mais gênant par rapport aux autres impuretés (Co<sup>2+</sup> ; Ni<sup>2+</sup> ; B<sup>3+</sup>) dont le FS est supérieur à 20. Afin de s'approcher au mieux des conditions rencontrées lors de la dissolution d'aimant permanent (NdFeB) par rapport à la concentration en Fe<sup>3+</sup>, la capacité du DBAc à extraire sélectivement le Nd<sup>3+</sup>, le Pr<sup>3+</sup> et le Dy<sup>3+</sup> d'une solution aqueuse d'acide nitrique (0,1 mol.L<sup>-1</sup>) a été testée avec 0,3 g.L<sup>-1</sup> de Nd<sup>3+</sup> (à partir du sel Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O), de Dy<sup>3+</sup> (à partir du sel Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O), et de Pr<sup>3+</sup> (à partir du Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). La concentration en Fe<sup>3+</sup> (à partir du sel Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O) a été variée de 0,6 à 3 g.L<sup>-1</sup>. Ces éléments sont dissous dans un mélange de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> et de 3 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. La phase organique est constituée uniquement de DBAc pur. Les tests ont été réalisés et analysés suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A.

Les valeurs de k<sub>D</sub> calculées ont été utilisées pour estimer le FS entre les TR<sup>3+</sup> et entre le Nd<sup>3+</sup> et le Fe<sup>3+</sup>. La figure III.27 présente ces résultats :



**Figure III.27** : Influence de la concentration du Fe<sup>3+</sup> sur la sélectivité du DBAc entre les TR<sup>3+</sup> et entre le Nd<sup>3+</sup> et le Fe<sup>3+</sup>.  $[\text{Nd}^{3+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = [\text{Pr}^{3+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = [\text{Dy}^{3+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,3 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,3-3 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{NaNO}_3] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{DBAc}] = 4,79$ ;  $\text{O/A} = 1$ ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ ; temps d'extraction : 30 min.

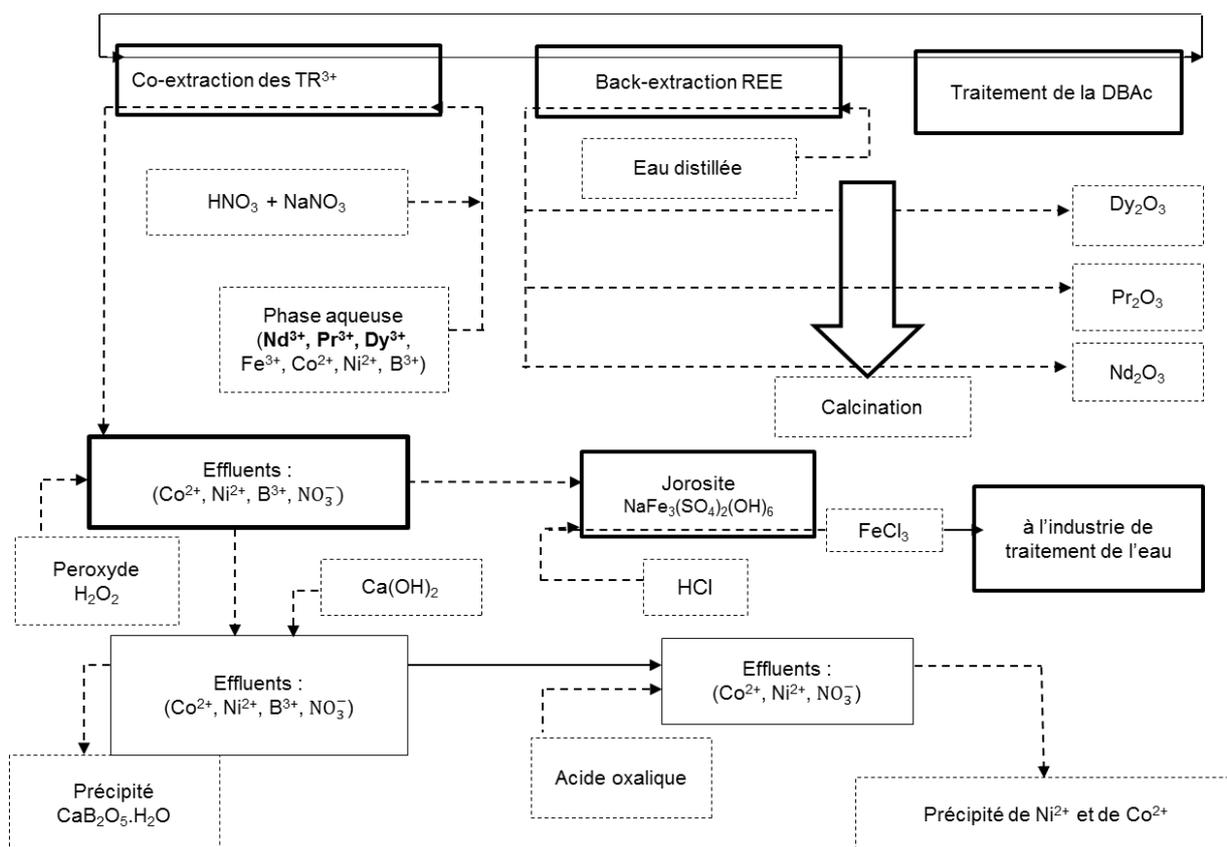
Ces résultats confirment la capacité du DBAc à extraire sélectivement les TR<sup>3+</sup> à 3 mol.L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. L'augmentation de la concentration en Fe<sup>3+</sup> de 0,3 à 3 g.L<sup>-1</sup> n'entraîne aucune variation significative ni de la sélectivité du DBAc vis-à-vis des TR<sup>3+</sup> (avec FS (Nd<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) = [5,3 à 5,4]) ni de sa sélectivité vis-à-vis des TR<sup>3+</sup> entre elles avec FS (Nd<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>) = [1,5 à 1,4], FS (Nd<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>) = [1,05 à 1,07], FS (Pr<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>) = [1,3 à 1,4]).

### III.1.5.2 Bilan :

Les précédents résultats permettent d'entrevoir le potentiel du DBAc pour l'extraction des TR<sup>3+</sup> en (présence de nitrates) à l'image du Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> et Dy<sup>3+</sup> dans le cadre de leur recyclage. Au-delà de ses performances d'extraction intéressantes ( $k_D$ , FS), sa constitution (CHON) simplifie la gestion des déchets secondaire par rapport aux molécules organophosphorées types HDEHP ou TBP. Par souci de sécurité, l'objectif d'intégrer le procédé utilisant le DBAc dans le schéma classique de récupération des TR<sup>3+</sup> nous a orienté vers une première étude en milieu nitrique. D'autant plus qu'en milieu chlorhydrique, les équipements construits à partir d'acier inoxydable (adapté au HNO<sub>3</sub>) doivent être revêtus de résine époxy pour une bonne tenue chimique. Le DBAc permet de s'affranchir de l'étape complexe de précipitation ou de la dissolution sélective des TR<sup>3+</sup> avant leur séparation par solvant. Il se

démontre également par la possibilité de l'utiliser pur permettant de le concentrer au-delà de la limite de solubilité des complexes de  $TR^{3+}$  dans le TBP et l'HDEHP c'est-à-dire au de-là d'une LOC de  $100 \text{ g.L}^{-1}$ .

La figure 28 ci-après présente une des voies d'extraction et de purification des  $TR^{3+}$  ( $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) par le DBAc à partir d'une solution de dissolution d'aimant permanent (NdFeB).



**La figure III.28 :** Schéma de procédé de production des  $TR^{3+}$  (exemple  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) à partir des déchets d'aimants au NdFeB.

Dans une première étape de ce procédé, le DBAc utilisé à l'état pur ( $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$ ) permet la séparation des  $TR^{3+}$  ( $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) des impuretés telles que le  $Fe^{3+}$ , le  $Co^{2+}$ , le  $Ni^{2+}$ , le  $B^{3+}$  à partir d'une solution aqueuse nitrique à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contenant 3 ou  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $NaNO_3$ . Les  $TR^{3+}$  sont séparées entre elles dans une seconde étape par une dés extraction sélective (dans cet ordre :  $Dy^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) du DBAc avec une solution aqueuse contenant  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $HNO_3$  mais dilué à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $NaNO_3$ . Dans une démarche identique, la dés extraction peut être mise en œuvre plus efficacement en utilisant une phase aqueuse constituée par l'eau MilliQ ou une solution

aqueuse à  $10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . Les oxydes de terres rares peuvent être préparés par le séchage et la calcination des solutions contenant chaque  $\text{TR}^{3+}$  isolée.

L'analyse par la méthode des pentes a permis de suggérer un mécanisme d'extraction du  $\text{Nd}^{3+}$  par le DBAc en milieu nitrique de concentration modérée ( $<0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). Il implique l'extraction d'une espèce neutre du monomère de  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ) par 3 unités de DBAc soit la formation de complexes 3 : 1 / DBAc :  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ . La spéciation par ESI-MS a confirmée l'espèce 3 : 1 en indiquant la présence minoritaire de l'espèce 2 : 1. Par ailleurs, l'ESI-MS a confirmé qualitativement la possibilité de former des complexes stables entre le DBAc et le nitrate de  $\text{Nd}^{3+}$ .

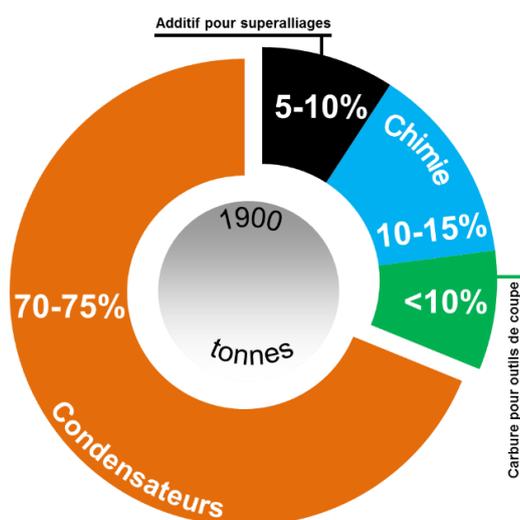
### III.2 Le Tantale

De caractères chimiques très proches, le tantale (Ta) et le niobium (Nb) se retrouvent naturellement dans les mêmes minerais, notamment dans les columbo-tantalites. Alors qu'il n'était autrefois qu'un produit secondaire de l'exploitation des mines d'étain, le tableau III.10 récapitule plusieurs autres principaux minerais économiques et spécifiques du Ta.

**Tableau III.10** : principaux minerais économique du Ta [81]

Minerais	Formule	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)
Tantalite	(Fe, Mn)(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	40-80	2-30
columbite	(Fe, Mn)(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1-40	30-75
Wodginite	(Ta, Nb, Sn, Mn, Fe,Ti, Mn) <sub>16</sub> O <sub>32</sub>	45-70	1-15
Microlite	(Ca, Na) <sub>2</sub> , (Ta, Nb) <sub>2</sub> (O,OH,F) <sub>7</sub>	50-79	1-10
Stueverite	(Fe,Mn,)(Ta,Nb,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5-26	7-17
Euxenite	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ta,Nb,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2-12	22-30
Samarskite	(Fe,Ca,U,Y,Ce) <sub>2</sub> (Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	15-30	40-55

Le Ta est principalement utilisé, sous la forme de poudres ou de fils, dans la fabrication de condensateurs pour l'électronique, en particulier pour l'électronique mobile (téléphones portables, ordinateurs portables, tablettes, etc..) mais il est également employé dans la production d'outils de coupe ou de tournage, de projectiles à usage militaire et de superalliages destinés à l'industrie aéronautique. La figure III.29 présente la part de quelques applications du Ta dans les 1900 tonnes de production mondiale en 2009 [82].



**Figure III.29** : Les applications principales du Ta dans le monde.[83]

Le niobium, bien que moins prisé que le tantale, représente néanmoins un métal essentiel pour certains secteurs industriels. Ainsi, il entre dans la fabrication d'aciers microalliés pour les pipelines et les plates-formes pétrolières, d'aciers inoxydables pour l'industrie automobile ainsi que dans la production d'alliages et superalliages destinés à l'industrie aéronautique, à l'industrie nucléaire, à la pétrochimie et à certains appareils médicaux comme les appareils de résonance magnétique nucléaire.

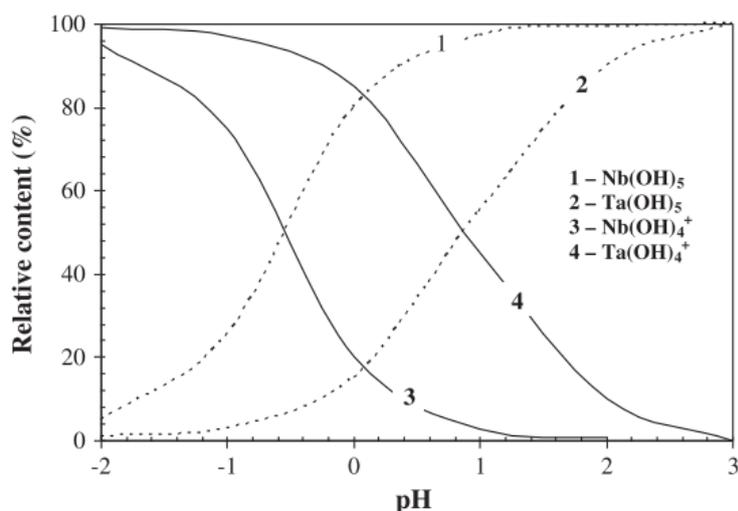
### **III.2.1 Procédés de séparation et de purification du Ta et du Nb : état de la technique antérieure**

Depuis 1957, l'extraction liquide-liquide a supplanté le procédé Marignac, un procédé de cristallisation moins efficace, discontinu et coûteux en temps pour la production du Ta et du Nb [81, 84, 85].

Tous les procédés commerciaux d'extraction liquide-liquide sont mis en œuvre en présence de fluor et le plus souvent en synergie avec un deuxième acide minéral tel que l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

Le Ta et le Nb peuvent avoir plusieurs degrés d'oxydation tels que : +5, +4, +3, +2, +1. Seulement le Ta<sup>+5</sup> et le Nb<sup>+5</sup> constituent les états les plus stables en solution aqueuses [81]. La réduction du Ta<sup>5+</sup> à un état d'oxydation inférieur n'intervient guère même en présence de puissants réducteurs comme l'Al, le Zn, le Cd. Plus réactif, le Nb<sup>5+</sup> est réductible au Nb<sup>3+</sup> en milieu acide où il forme des complexes anioniques tels que (NbCl<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> ou (Nb(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sup>3-</sup> en solution chlorhydrique (HCl) et sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) respectivement. Cependant le Nb<sup>3+</sup> réduit est instable et peut rapidement être oxydé en Nb<sup>5+</sup> en présence d'oxygène dans l'atmosphère [86].

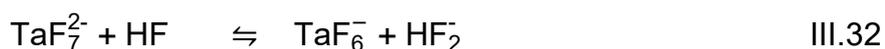
La figure III.30 montre l'évidence d'une instabilité du Ta<sup>+5</sup> et du Nb<sup>+5</sup> qui peuvent très facilement s'hydrolyser même dans les solutions très acides. Les précipités sont solubles dans les acides minéraux comme le HF, HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



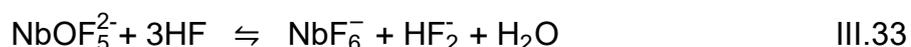
**Figure III.30** : distribution des espèces hydrolysées de Ta et de Nb en solutions acides [81, 86]

Dans les solutions très concentrées en HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le Ta<sup>+5</sup> et le Nb<sup>+5</sup> forment des complexes anioniques avec par exemple les ligands Cl<sup>-</sup> [86]. Dans les solutions chlorhydriques inférieures à 3 mol.L<sup>-1</sup>, le Nb<sup>+5</sup> est sujet à la formation d'un précipité colloïdal due à l'hydrolyse [81, 86].

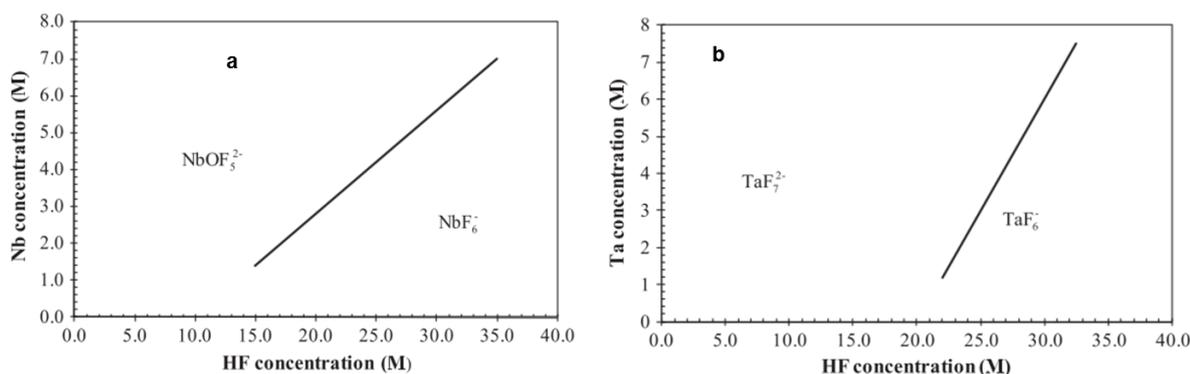
Par contre, en milieu fluorhydrique, le Ta<sup>+5</sup> et le Nb<sup>+5</sup> forment des complexes monomériques très stables. Ils forment chacun deux types de complexes à savoir : TaF<sub>7</sub><sup>2-</sup> ; TaF<sub>6</sub><sup>-</sup> et NbOF<sub>5</sub><sup>2-</sup> ; NbF<sub>6</sub><sup>-</sup>. L'équilibre entre les complexes est gouverné par la concentration du HF et des éléments (Ta ou Nb) et peut être décrit comme suit pour le Ta :



Et pour le Nb :



La figure III.31 indique les domaines de prédominance de ces complexes dans le système Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – HF – H<sub>2</sub>O.



**Figure III.31** : Domaines de prédominance : a) des espèces  $\text{NbOF}_5^{2-}$ ,  $\text{NbF}_6^-$  et b)  $\text{TaF}_7^{2-}$ ,  $\text{TaF}_6^-$  dans les systèmes  $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ . [87]

Ces complexes peuvent être considérés comme des acides de Lewis avec une augmentation de l'acidité du  $\text{TaF}_7^{2-}$  et  $\text{NbOF}_5^{2-}$  vers  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{NbF}_6^-$ . Les solutions d'acidité élevée sont favorables à la formation des espèces de faibles charges  $\text{TaF}_6^-$  et  $\text{NbF}_6^-$ . En raison de leur faible poids moléculaire, les complexes du  $\text{Nb}^{5+}$  sont de plus forts acides de Lewis et ont relativement besoin d'une acidité plus élevée de la solution pour atteindre leur forme la plus stable c'est dire le  $\text{NbF}_6^-$  [88, 89]. Cette différence particulière dans le comportement des complexes donne les moyens d'une séparation effective du Ta et du Nb très exploités en extraction liquide-liquide. En présence d'un second acide minéral, les ligands  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  sont souvent présents dans les complexes extraits, ce qui suggère la formation éventuelle de complexes mixtes de fluoro-bisulfate, fluoro-chlorure ou fluoro-nitrate [90]. Toutefois, les complexes fluoro-sulfate sont sujet à l'hydrolyse, ce qui donne des complexes purs de fluorure (de  $\text{Ta}^{5+}$  et de  $\text{Nb}^{5+}$ ) et de l'acide sulfurique [81]. Le mécanisme d'extraction du  $\text{Ta}^{5+}$  et du  $\text{Nb}^{5+}$  par solvant, a fait l'objet de nombreuses publications. Dans le système  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$  et à travers des études de spectroscopie infrarouge et de RMN du  $^{19}\text{F}$  Golubkov et col.[91] ont clairement indiqué que le  $\text{Ta}^{5+}$  et le  $\text{Nb}^{5+}$  sont extraits par le solvant sous la forme  $\text{HTaF}_6$  et  $\text{HNbF}_6$  respectivement. Lorsque la concentration de HF diminue de  $6 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ , Yang et col.[88] indique plutôt le  $\text{H}_2\text{TaF}_7$  comme l'espèce de  $\text{Ta}^{5+}$  extrait.

La figure III.32 présente un schéma de procédé pour la production du Ta et du Nb. Le minerai concentré et contenant au minimum 25% de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est dissous dans le binaire  $\text{HF}+\text{H}_2\text{SO}_4$  [84] [92]. Après élimination des résidus de dissolution par filtration, le Ta ( $\text{TaF}_7^{2-}; \text{TaF}_6^-$ ) et le Nb ( $\text{NbOF}_5^{2-}; \text{NbF}_6^-$ ) sont



éthylhexylacétamide[107], des amines [108-112] secondaires et tertiaires telles que la tri-*n*-octylamine [113], l'Alamine™ 336 et la tri-*n*-décylamine, des sels d'ammonium quaternaire [94] tels que les chlorures de tri-*n*-octylméthylammonium, de tri-*n*-octylpropylammonium et de cétylbenzylidiméthylammonium, l'iodure de tétrahexylammonium, l'hydroxyde de tri-*n*-octylméthylammonium, le sulfate de bis-tri-*n*-octylméthylammonium, le sulfate de bistetrahexylammonium et le nitrate de tri-*n*-octylméthylammonium, ainsi que des alcools à longue chaîne tels que le 1-octanol, le 2-octanol [89, 103] et l'alcool isoamylique [81, 106].

Or, parmi tous ces solvants, seuls la MIBK, le TBP, la cyclohexanone et le 2-octanol sont, à ce jour, utilisés industriellement. Cependant, malgré leur mise en œuvre dans des procédés rodés et efficaces de production du Ta et du Nb, certains problèmes inhérents à leur emploi sont constatés.

En effet, la MIBK, qui est, des quatre solvants précités, celui qui est le plus utilisé dans le monde, présente une solubilité dans l'eau relativement élevée (de l'ordre de 2% massique)[84], une forte volatilité et un point éclair (ou point d'inflammabilité) faible (14°C). Il en résulte que la MIBK pose des problèmes de sécurité puisque les extracteurs-mélangeurs et les pompes qui sont utilisés pour récupérer le Ta et le Nb à une échelle industrielle, sont susceptibles de produire des charges électrostatiques, voire des étincelles, qui peuvent, en présence de MIBK, conduire à des explosions.

Le TBP, qui est très utilisé en Russie et en Inde, présente l'avantage d'avoir une solubilité relativement faible dans l'eau (0,6% massique) et un point éclair élevé (193°C)[81]. Toutefois, il est instable en présence d'acide fluorhydrique et ses produits d'hydrolyse, tels que le phosphore(V), nuisent à la pureté du Ta et du Nb obtenus en fin de traitement [114].

La cyclohexanone présente, elle, une solubilité très élevée dans l'eau, de l'ordre de 16% massique, ce qui justifie son faible usage.

Quant au 2-octanol, s'il présente l'avantage d'avoir une très faible solubilité dans l'eau (< à 0,1% massique), d'être peu volatil et d'avoir un point éclair relativement élevé (71°C), rendant son utilisation moins risquée que celle de la MIBK, il présente le double inconvénient d'avoir une viscosité relativement forte (8 mPa.s), et d'avoir une plus

faible performance d'extraction du Ta et du Nb en termes de valeurs du  $k_D$  et du FS [81].

Par ailleurs plusieurs autres problématiques liées à l'extraction du Ta et du Nb sont étudiées notamment toutes celles liées à la solubilité du  $Ta^{5+}$  et du  $Nb^{5+}$  en milieu alcalin. Dans ce cadre, une étude récente est celle de Cote et col.[115] qui a mis en évidence le rôle majeur des ions hexaniobates  $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) dans la solubilité du  $Nb^{5+}$ .

### III.2.2 Recyclage du tantale : enjeux

Environ 72 à 80 % de la production mondiale de Ta provient des minerais, le reste étant notamment extrait des scories d'étain et du recyclage [83]. Ce dernier qui assure 20 à 25 % de la production mondiale, ne concerne que la refonte des déchets ou rebus de production tels que les copeaux de Ta ou sous forme de poudre et de fils issus des industries utilisatrices telle que celle de l'électronique. La catégorie des déchets d'équipements électriques et électroniques en fin de vie (DEEE) n'est pas recyclée à ce jour car la dispersion des téléphones et ordinateurs portables (et autres équipements) rend la collecte difficile et la faible quantité de Ta (quelques milligrammes par unité) complexifie cette source [116].

Dans la perspective de satisfaire des besoins en Ta en perpétuelle augmentation au niveau mondial et, parallèlement, de répondre à une nécessité de valoriser les déchets industriels et urbains pour des raisons à la fois de protection sanitaire et environnementales et de diminution des risques de pénurie, une approche adoptée en Europe est l'incitation au recyclage des métaux comme le Ta à partir des déchets dont les équipements électriques et électroniques en fin de vie notamment par l'engagement de la responsabilité des industries consommatrices (dans la continuité des directives 2002/96/CE et 2012/19/UE)<sup>3</sup> à la fois dans la mise en place d'une stratégie de collecte mais aussi dans le développement de procédés de recyclage robustes, efficaces et peu coûteux. Pour limiter les risques industriels, les procédés développés ne devraient pas être en rupture avec les procédés utilisés dans le

---

<sup>3</sup> Directive 2002/96/CE et 2012/19/UE du parlement européen et du conseil du 27 janvier 2003 et 04 juillet 2012 respectivement définissent le cadre du management des déchets DEEE et engagent la responsabilité des producteurs dans la démarche.

traitement des minerais. Dans ce cadre, il serait souhaitable de disposer d'un solvant qui, tout en ayant une aptitude remarquable à extraire le Ta et éventuellement le Nb soit exempt de tous les inconvénients que présentent les solvants utilisés à ce jour pour extraire ces deux éléments métalliques d'une phase aqueuse.

### III.2.3 Description et validation du procédé proposé

Dans le cadre de l'extraction par solvant du Ta et éventuellement du Nb, nous avons choisi la famille des méthylacétophénone (MAcPh ; figure III.33) précisément la 4-méthylacétophénone (4-MAcPh) qui présente une très faible solubilité dans l'eau (< 0,2% massique), un point éclair relativement élevé ( $85,1 \pm 8,8^\circ\text{C}$ ), une viscosité modérée (1,88 mPa.s) et variant peu en présence de cations métalliques.

Les méthylacétophénone sont des composés qui répondent à la formule générale ci-après :

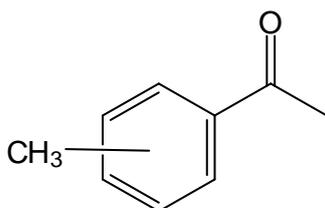


Figure III.33 : structure générale des méthylacétophénone

Ainsi, on distingue :

- La 2-méthylacétophénone (encore appelée 1-(2-méthylphényl)-éthanone) et dans laquelle le groupe méthyle porté par le groupe phényl est situé en ortho du groupe éthanone ;
- La 3-méthylacétophénone (encore appelée 1-(3-méthylphényl)-éthanone) et dans laquelle le groupe méthyle porté par le groupe phényle est situé en méta du groupe éthanone ; et
- La 4-méthylacétophénone (encore appelée 1-(4-méthylphényl)-éthanone) et dans laquelle le groupe méthyle porté par le groupe phényle est situé en para du groupe éthanone.

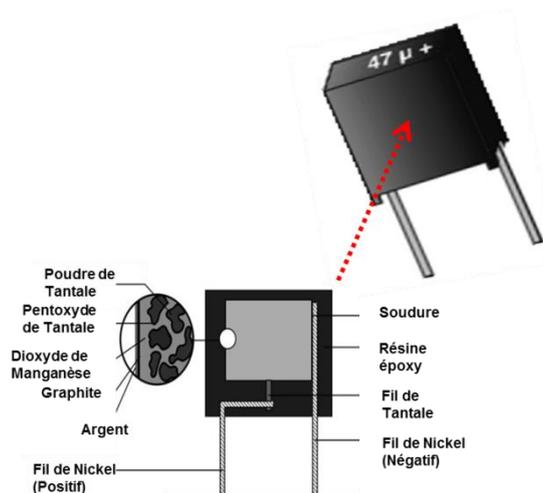
Contrairement aux solvants organophosphorés tels que le TBP, le HDEHP, les MAcPh sont uniquement formées de carbone (C), oxygène (O), hydrogène (H), (CHO) et génère des déchets secondaires qui sont facilement incinérés avec la quantité correcte d'air et les produits de combustion sont évacués directement dans l'atmosphère [45].

La 4-MAcPh qui a été utilisée dans le cadre de notre étude est un produit commercialisé sous le numéro de CAS : 122-00-9. La phase aqueuse comprend avantageusement un premier acide minéral fort, qui est l'acide fluorhydrique, et un deuxième acide minéral fort autre que l'acide fluorhydrique comme, par exemple, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique ou l'acide chlorhydrique. Parmi les acides minéraux forts susceptibles d'être présents dans la phase aqueuse conjointement avec l'acide fluorhydrique, préférence est donnée à l'acide sulfurique qui, outre d'être l'un des acides qui conduit aux valeurs du  $k_D$  du Ta et du Nb les plus élevées, présente le double avantage d'être l'acide minéral fort le moins cher du marché et de produire des effluents aqueux qui sont relativement faciles à traiter à une échelle industrielle car les ions sulfates présents dans ces effluents peuvent être éliminés en grande partie, conjointement avec les ions fluorures, par précipitation à la chaux. La concentration en acide fluorhydrique est, de préférence, inférieure à la concentration en acide sulfurique de sorte à réduire la quantité de fluorures produits par la mise en œuvre du procédé d'extraction. Ainsi, typiquement, la concentration en acide fluorhydrique de la phase aqueuse ne dépasse pas  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Une première étape de notre démarche concerne la comparaison de la 4-MAcPh à la MIBK par rapport à l'extraction sélective du Ta et du Nb dans le binaire  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -HF. La seconde partie de la procédure porte sur l'étude de la capacité de la 4-MAcPh à extraire sélectivement le Ta à partir d'un lixiviat synthétique de déchets de condensateurs spécifiquement un condensateur type FIRADEC<sup>4</sup> présenté sur la figure III.34 et composé de fer, nickel, argent, aluminium et de manganèse :

---

<sup>4</sup> FIRADEC est le seul producteur de condensateur en FRANCE et ces produits sont destinés aux industries aéronautique, spatiale, ferroviaire, médicale ainsi qu'aux secteurs de la défense, des télécommunications et des énergies renouvelables. Les condensateurs utilisés dans les applications plus courantes telles que les téléphones portables et les ordinateurs sont produits en Asie.



**Figure III.34** : condensateur tantale à électrolyte solide, boîtiers moulés, sorties radiales polarisés, spécial alimentations et convertisseurs [117].

Enfin, les propriétés hydrodynamiques telles que la densité la viscosité et la tension interfaciale (TIF) de la 4-MAcPh sont présentées et discutées par rapport à une éventuelle application dans les technologies classiques d'extraction liquide-liquide telle que les mélangeurs décanteurs (MD) et celles en développement comme la pertraction.

Dans une étude presque similaire, Kasikova et col.[118, 119] ont proposés un solvant constitué par le mélange volumique d'acétophénone (30-50%) et de triisooctylamine (20-40%) dans un diluant inerte pour l'isolation du Nb à partir de solutions concentrées d'acide chlorhydrique entre 9 et 10 mol.L<sup>-1</sup> contenant du Ta et du Ti comme impuretés. Pour les mêmes objectifs et toujours en milieu chlorhydrique concentré entre 8 et 10 mol.L<sup>-1</sup>, Gibalo et col.[120] ont proposé un mélange d'acétophénone et de benzaldehyde.

Cependant, ces méthodes ne permettent pas l'extraction du Ta mais plutôt du Nb, avec précisément 4,4 % de Ta extraits par l'acétophénone contre 92,4 % de Nb à partir d'une solution chlorhydrique contenant initialement 0,43 g.L<sup>-1</sup> de Ta et 4,1 g.L<sup>-1</sup> de Nb. Il est également fait mention d'un inconvénient lié à une différence de densité insuffisante entre l'acétophénone pure (1,028 g/cm<sup>3</sup>) et les solutions chlorhydriques concentrées en Nb, Ta et Ti pour une application dans les technologies actuelles type mélangeur-décanteur. Or, les technologies comme la pertraction certes en

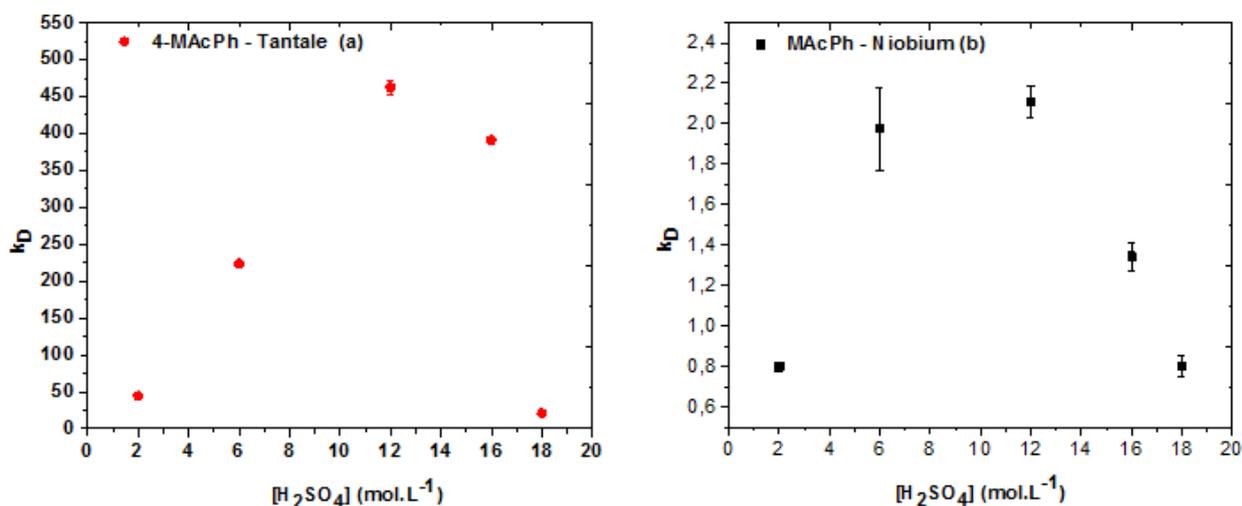
développement permettent l'application de solvants purs sans contrainte de différence de densité.

A notre connaissance aucune étude antérieure à la nôtre ne fait état de l'utilisation de la 4-MAcPh pour extraire le Ta et le Nb.

### III.2.3.1 Procédure expérimentale

#### III.2.3.1.1 Extraction groupée et séquentielle du Ta et du Nb par la 4-MAcPh pure

L'extraction du Ta<sup>5+</sup> et du Nb<sup>5+</sup> par la 4-MAcPh a été testée sur une solution aqueuse synthétique comprenant du Ta<sup>5+</sup> et du Nb<sup>5+</sup> à 1 g.L<sup>-1</sup> dissous dans un mélange de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont la concentration varie entre 2 et 18 mol.L<sup>-1</sup>. La phase organique est constituée uniquement par la 4-MAcPh (7,11 mol.L<sup>-1</sup>). Chaque équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases de A/O=1. La figure III.35 présente la variation du k<sub>D</sub> du Ta et du Nb en fonction de la concentration de la phase aqueuse en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure III.35** : Variation du k<sub>D</sub> du Ta (a) et du Nb (b) en fonction de la concentration de la phase aqueuse en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [Ta]<sub>aq</sub><sup>ini</sup> = 1,02 g.L<sup>-1</sup> ; [Nb]<sub>aq</sub><sup>ini</sup> = 1,08 g.L<sup>-1</sup> ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2-18 mol.L<sup>-1</sup> ; [HF] = 0,1 mol.L<sup>-1</sup> ; [4-MAcPh] = 7,11 mol.L<sup>-1</sup> ; O/A = 1 ; T = 22 °C ; temps d'extraction : 30 min.

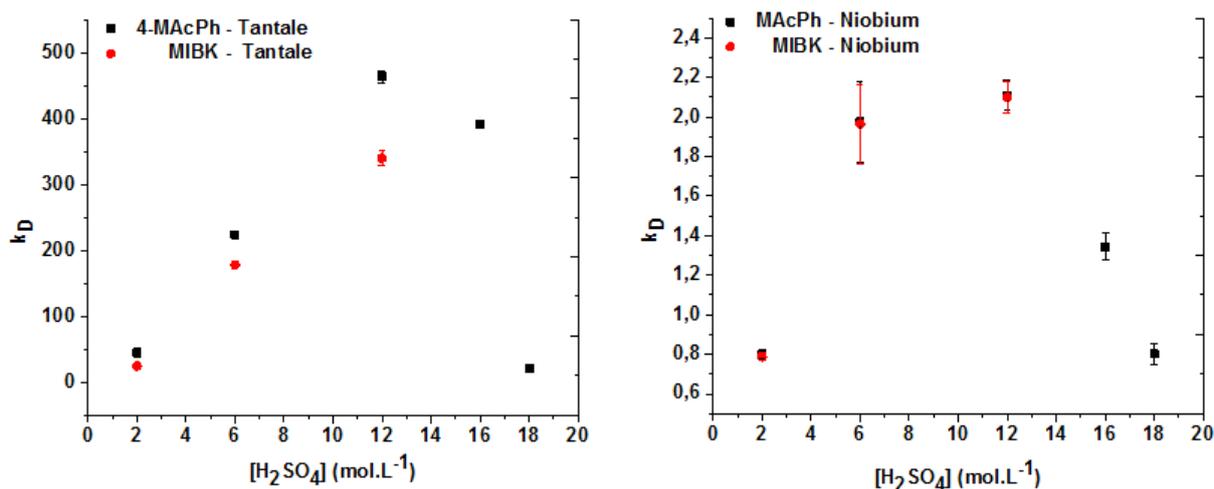
Ces résultats montrent une augmentation de l'extraction du Ta (a) et du Nb (b) entre 2 et 12 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, précisément la valeur du k<sub>D</sub> augmente de 45 à 465 pour le Ta et de 0,8 à 2 pour le Nb. Par contre entre 12 et 18 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la

valeur du  $k_D$  diminue jusqu'à 19 pour le Ta et 0,8 pour le Nb. Cette diminution pourrait être due à l'augmentation sensible de la perte par solubilité de la 4-MAcPh. Les mesures du carbone organique total (COT) dans la phase aqueuse à l'équilibre d'extraction ont conforté cette hypothèse en faisant état d'une augmentation de la perte par solubilité de la 4-MAcPh de 0,14 à 4 % massique à partir de 12 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La procédure de mesure du COT est détaillée en annexe A.3.

Par ailleurs ces résultats montrent deux voies possibles d'extraction du Ta et du Nb. L'une consiste à co-extraire le Ta et le Nb à partir d'une phase aqueuse d'acidité comprise entre 6 et 12 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis à séparer les deux à partir d'une phase aqueuse concentrée à moins de 2 mol.L<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'autre méthode repose sur une extraction séquentielle des deux éléments c'est-à-dire du Ta dans une première étape à faible acidité (2 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et du Nb dans une seconde étape à forte acidité (6 et 12 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Dans l'une ou l'autre méthode la phase aqueuse contient également 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF.

### **III.2.3.1.2 Extraction groupée et séquentielle du Ta et Nb : comparaison entre la MAcPh et la MIBK :**

L'extraction du Ta<sup>5+</sup> et du Nb<sup>5+</sup> par la 4-MAcPh et la MIBK a été testée sur une solution aqueuse synthétique comprenant du Ta<sup>5+</sup> et du Nb<sup>5+</sup> à 1 g.L<sup>-1</sup> dissous dans un mélange de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont la concentration varie entre 2 et 18 mol.L<sup>-1</sup>. La phase organique est constituée uniquement par la 4-MAcPh (7,11 mol.L<sup>-1</sup>) ou la MIBK (7,58 mol.L<sup>-1</sup>). Chaque équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases de A/O=1. La figure III.36 présente la comparaison entre la MAcPh et la MIBK par rapport à la variation du  $k_D$  du Ta et Nb en fonction de la concentration de la phase aqueuse en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



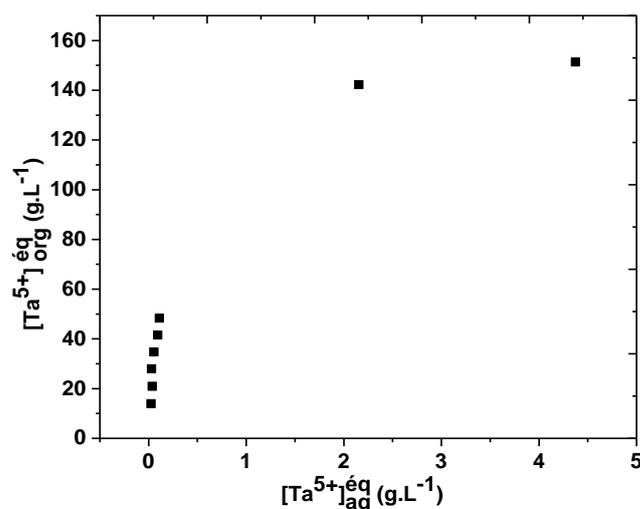
**Figure III.36:** Variation du  $k_D$  du Ta (a) et du Nb (b) en fonction de la concentration de la phase aqueuse en  $H_2SO_4$ .  $[Ta]_{aq}^{ini} = 1,02 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[Nb]_{aq}^{ini} = 1,08 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $H_2SO_4 = 2-18 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[HF] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[4\text{-MAcPh}] = 7,11 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[MIBK] = 7,58 \text{ mol.L}^{-1}$  ; O/A = 1 ; T = 22 °C ;  
Temps d'extraction : 30 min.

Ces résultats montrent une tendance similaire d'extraction du Ta et du Nb par la 4-MAcPh et la MIBK. Toutefois, si les valeurs du  $k_D$  du Nb restent quasi-similaires entre 2 et 12 mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$  pour les deux solvants, celles du Ta sont plus élevées pour la MAcPh précisément d'un facteur 1,3 à 12 mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ . De plus la MIBK se solubilise totalement après 12 mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$  contre seulement une perte de 0,14 à 4 % massique de la 4-MAcPh par solubilité entre 12 et 18 mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ .

En termes de stabilité et d'efficacité par rapport aux valeurs du  $k_D$  la 4-MAcPh paraît comme la mieux appropriée pour l'extraction du Ta et du Nb à partir d'une solution composée de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF et de 2 à 18 mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ .

### III.2.3.1.3 Capacité de charge de la MAcPh en Ta<sup>5+</sup>

La capacité de charge de la 4-MAcPh a été étudiée sur une solution aqueuse synthétique comprenant 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF, 12 mol.L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$  et 7 g.L<sup>-1</sup> de Ta<sup>5+</sup>. L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec une variation du rapport des phases A/O entre 1 et 60. La figure III.37 montre l'isotherme d'extraction du Ta<sup>5+</sup>.



**Figure III.37 :** Variation de la concentration du  $Ta^{5+}$  dans la 4-MAcPh ( $[Ta^{5+}]_{org}^{éq}$ ) en fonction de sa concentration en phase aqueuse ( $[Ta^{5+}]_{aq}^{éq}$ ) à l'équilibre.  $[Ta^{5+}]_{aq}^{ini} = 7 g.L^{-1}$ ;  $[HF] = 0,1 mol.L^{-1}$ ;  $[H_2SO_4] = 2,5 mol.L^{-1}$ ;  $[4-MAcPh] = 7,11 mol.L^{-1}$ ;  $O/A = 1 - 60$ ;  $T = 22 ^\circ C$ ; Temps d'extraction : 30 min.

Un début de saturation est visible à  $151 g.L^{-1}$  de  $Ta^{5+}$  dans la 4-MAcPh pour une valeur du  $k_D = 34,6$  sans une observation de 3<sup>ième</sup> phase.

#### III.2.3.1.4 Désextraction du Ta de la MAcPh chargée

Comme décrit dans la partie procédure expérimentale en annexe A, avant les essais de désextraction, la 4-MAcPh a été préalablement chargée en  $Ta^{5+}$  par une mise en contact avec une solution aqueuse comprenant  $1 g.L^{-1}$  de  $Ta^{5+}$ ;  $0,1 mol.L^{-1}$  de HF et  $12 mol.L^{-1}$  de  $H_2SO_4$  avec un rapport des phases  $A/O = 1$ . La valeur du  $k_D$  à cette étape d'extraction du  $Ta^{5+}$  est de 470.

Les résultats ont montré qu'une solution d'oxalate d'ammonium à  $0,2$  ou à  $0,3 mol.L^{-1}$  est appropriée pour désextraire le  $Ta^{5+}$  de la 4-MAcPh avec des valeurs de  $k_D$  très faibles.

#### III.2.3.1.5 Propriétés hydrodynamiques de la MAcPh

Les mesures de tension interfaciale, de masse volumique et de la viscosité ont été réalisées suivant le protocole décrit en annexes A.4 ; A.5 et A.6 respectivement.

L'estimation de la solubilité de la MAcPh a été réalisée selon la procédure détaillée en annexe A.3. Tableau III.10 présente les propriétés intrinsèques de la 4-MAcPh.

**Tableau III.10** : récapitulatifs des propriétés physique et chimique de la 4-MAcPh

Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	134.18
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	1,00 à 20°C
Point éclair (°C)	85,1±8 ,8
Viscosité (mPa.s)	1,88
Solubilité dans l'eau (%)	0,197±0,001

La 4-MAcPh présente l'avantage d'avoir une faible perte par solubilité (0,19 % massique) en phase aqueuse, notamment inférieure à celle des solvants les plus utilisés dans la production du Ta et du Nb tels que la MIBK (environ 2 %).

La forte masse volumique de la 4-MAcPh pure (1 g.cm<sup>-3</sup>) n'a pas causée de difficultés de décantation pendant les essais menés dans le cadre de notre étude bien qu'elle soit plus proche de celle des phases aqueuses classiques par rapport aux solvants mis en œuvre sans contrainte dans les mélangeurs-décanteurs tel que le TBP 30 % dans le dodécane (0,83 g.cm<sup>-3</sup>).

La 4-MAcPh pure (7,11 mol.L<sup>-1</sup>) donne une tension interfaciale (TIF) de 21,3±0,4 mN.m<sup>-1</sup> en équilibre avec une phase aqueuse composée de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF ; 12 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 9,4 g.L<sup>-1</sup> de Ta<sup>5+</sup>. A titre d'exemple, la TIF avec TBP 30 % dans le procédé PUREX varie entre 12-15 mN.m<sup>-1</sup> pour une trentaine de seconde de temps de séparation des phases (TSP)[77]. Avec ces 21,3 mN.m<sup>-1</sup> pour la 4-MAcPh pure et pour une même énergie d'agitation des phases, le TBP 30 % aura une plus forte tendance à créer des émulsions très fines conduisant à une coalescence lente.

La viscosité influence également le temps de séparation des phases (TSP). Une viscosité modérée améliore la cinétique d'extraction et le TSP [121]. La viscosité de la 4-MAcPh augmente de 1,88 mPa.s (sans Ta<sup>5+</sup>) à seulement 2,96 mPa.s (à 0,97 g.L<sup>-1</sup> de Ta<sup>5+</sup>) et 4,54 mPa.s (à 34,78 g.L<sup>-1</sup> Ta<sup>5+</sup>). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles publiées pour le TBP et le DHOA, précisément, la viscosité de 1,1 mol.L<sup>-1</sup> de DHOA varie de 2,6 mPa.s sans (U<sup>6+</sup>) à 3,5 mPa.s (à 30 g.L<sup>-1</sup>) et pour 1,1

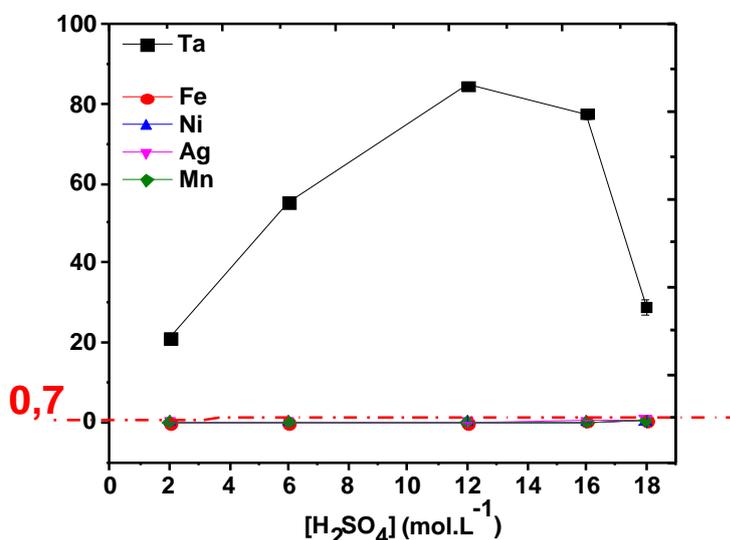
M de TBP, elle varie de 1,6 mPa.s sans U à 2,5 mPa.s (à 30 g.L<sup>-1</sup>). Cette variation engendre une augmentation du TSP entre 25 et 110 s.

### III.2.3.1.6 Séparation du Ta<sup>5+</sup> d'un lixiviat synthétique de déchet de condensateur comprenant du Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> comme impuretés

La capacité de la MAcPh à extraire sélectivement le Ta<sup>5+</sup> a été testée sur une solution aqueuse synthétique de HF et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui comprend du Ta<sup>5+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> pour s'approcher au mieux des conditions rencontrées lors de la dissolution des condensateurs au Ta.

- La solution aqueuse synthétique utilisée dans le cadre de ces tests comprend 0,1 g.L<sup>-1</sup> : de Ta<sup>5+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>. L'ensemble est dissous dans un mélange de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dont la concentration varie de 2 à 18 mol.L<sup>-1</sup>.
- La phase organique est constituée uniquement de MAcPh pure à 7,11 mol.L<sup>-1</sup>.

L'équilibre d'extraction est réalisé suivant la procédure expérimentale décrite en annexe A avec un rapport des phases A/O=1. La figure III.38 présente la valeur du K<sub>D</sub> de tous les éléments en fonction de la concentration de la phase aqueuse en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure III.38** : La sélectivité de la 4-MAcPh entre le Ta<sup>5+</sup> et les impuretés comme le Fe<sup>3+</sup> ; Ni<sup>2+</sup> ; Mn<sup>2+</sup>.

$$[\text{Ta}^{5+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,1 \text{ g.L}^{-1} ; [\text{HF}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{H}_2\text{SO}_4] = 12 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[4\text{-MAcPh}] = 7,11 ; \text{O/A} = 1 ; T = 22 \text{ }^\circ\text{C} ; \text{temps d'extraction} : 30 \text{ min.}$$

Ces résultats montrent une augmentation du  $k_D$  du  $Ta^{5+}$  de 21 à 85 entre 2 et 12 mol.L<sup>-1</sup>. La diminution de la valeur du  $k_D$  jusqu'à 29 entre 12 et 18 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> serait due à une perte de 0,14 à 4 % massique de la 4-MAcPh par solubilité. Par ailleurs, la valeur du  $k_D$  pour les impuretés (Fe<sup>3+</sup> ; Mn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>) reste inférieure à 0,7 entre 2 et 18 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

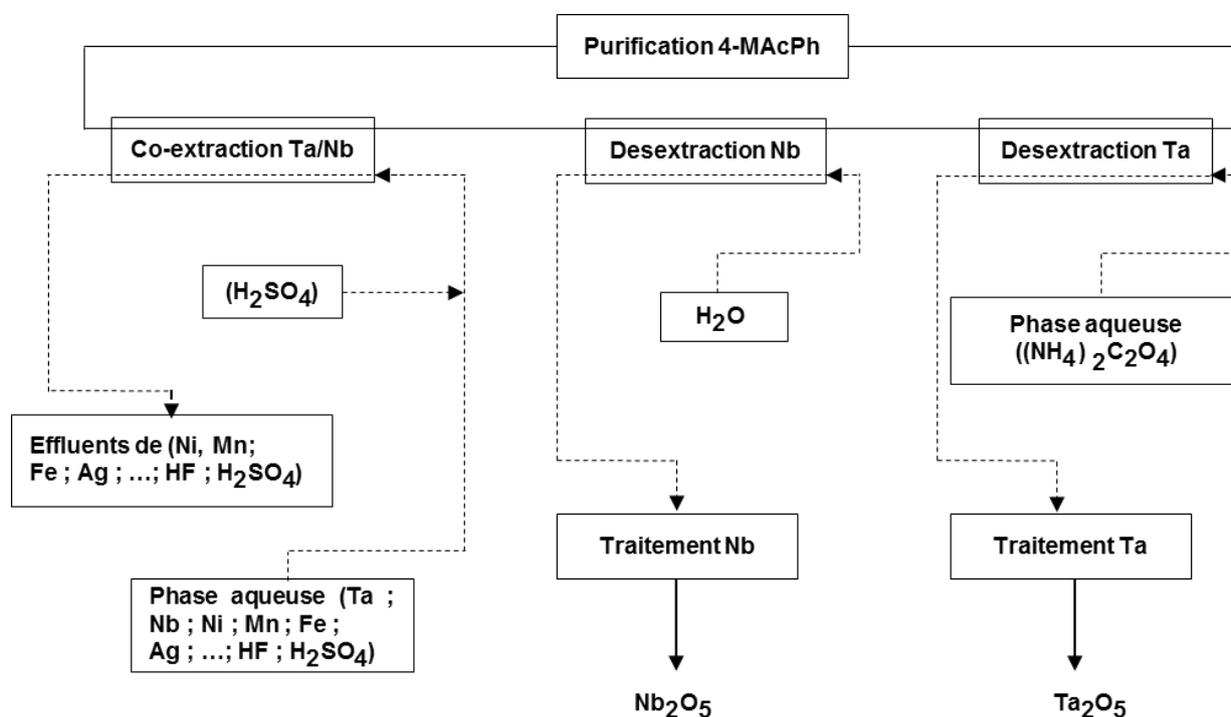
Avec une valeur du FS de 121 à 12 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la 4-MAcPh semble appropriée pour une extraction sélective du Ta à partir d'un lixiviat contenant le Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup> comme impuretés notamment un lixiviat de déchets de condensateurs types FIRADEC.

### III.2.3.2 Bilan :

Les précédents résultats rendent compte du potentiel des MAcPh et plus particulièrement de la 4-MAcPh pour l'extraction du Ta<sup>5+</sup> et du Nb<sup>5+</sup> autant à partir d'un lixiviat de minerai où les deux éléments sont habituellement associés que dans le cadre de leur recyclage à partir d'un lixiviat de déchets de condensateurs contenant comme impuretés du Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>. Par rapport au solvant le plus employé à l'échelle industrielle la MIBK, la 4-MAcPh présente l'avantage d'avoir une plus faible solubilité dans l'eau (<0,2% massique) et surtout un point éclair (85,1±8,8) largement au-dessus de la température ambiante ce qui élimine les investissements supplémentaires pour la sûreté de sa mise en œuvre. De plus la constitution élémentaire de la 4-MAcPh (CHO) simplifie la gestion des déchets secondaire par rapport aux molécules organophosphorées types HDEHP ; TBP ou celles constituées de soufre.

Parmi les acides minéraux forts étudiés dans la phase aqueuse conjointement avec l'acide fluorhydrique, préférence est donnée à l'acide sulfurique qui, outre le fait d'être l'un des acides qui conduit aux valeurs du  $k_D$  du Ta et du Nb les plus élevées, présente le double avantage d'être l'acide minéral fort le moins cher du marché et de produire des effluents aqueux qui sont relativement faciles à traiter à une échelle industrielle car les ions sulfates présents dans ces effluents peuvent être éliminés en grande partie, conjointement avec les ions fluorures, par précipitation à la chaux.

La figure III.39 ci-après présente une des voies d'extraction du Ta et du Nb par la 4-MAcPh à partir d'une phase aqueuse simulant à la fois un lixiviat de minerai mais aussi une solution de dissolution de déchets de condensateurs.



**Figure III.39** : Schéma de procédé de production du Ta<sup>5+</sup> et du Nb<sup>5+</sup> à partir des déchets de condensateurs et des minerais.

Une première étape de ce procédé concerne l'extraction groupée du Ta et du Nb à partir d'une phase aqueuse contenant entre 6 et 12 mol.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HF puis à séparer les deux par désorption du Nb à partir d'une phase aqueuse concentrée à moins de 2 mol.L<sup>-1</sup> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le Ta est désorbité par mise en contact de la 4-MAcPh chargée avec une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium. La 4-MAcPh exemptée de Ta réalimente le circuit primaire d'extraction groupée.

## Références

---

1. *Rare earth coordination chemistry fundamentals and applications*. Chun-Hui Huang, John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, **2010**.
2. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. V.R. Sastri, J.R. Perumareddi, V. Ramachandra Rao, G.V.S. Rayudu, J.-C. G. Bünzli, Elsevier, **2003**.
3. *Trivalent Lanthanide Interactions with a Terdentate Bis(dialkyltriazinyl)pyridine Ligand Studied by Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7, 2215–2226
4. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533-3543.
5. *Anion exchange of metal complexes –. VII. The lanthanides-nitrate system*. Y. Marcus, I. Abrahamer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 22, 141-150
6. *List of Periodic Table Elements Sorted by Abundance in Earth's crust [archive]*. Israel Science and Technology Homepage.
7. <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mine/tera/textera.htm>.
8. *Leaching process of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore*. J. Tian, R. CHI, J. YIN, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2010**, 20, 5, 892-896.
9. *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions*. F. Xie, T. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, *Minerals Engineering*, **2014**, 56, 10-28.
10. *Mineral Commodity Summaries 2011*. U.S. Geological Survey, January **2011**.
11. *China's rare earth industry Open-file report 2011-1042*. U.S. Department of the Interior / U.S. Geological Survey, **2011**.
12. *Method for the recovery of rare earth metal alloys*. J. Goldsmith, P. Kruesi, N. Masarky, US Patent office 3,729,397, **1973**.
13. *Investigation of Sorption and Separation of Lanthanides on the Ion Exchangers of Various Types (chapter 6)*. D. Kołodyńska, Z. Hubicki, INTECH, **2012**.
14. *Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates*. D.F. Peppard, G.W. Mason, J.L. Maier, W.J. Driscoll, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1957**, 4, 5–6, 334–343.
15. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. N. Krishnamurthy, C. K. Gupta, **2005**.
16. *Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants*. R. Bandaa, H. Jeonb, M. Lee, *Separation and Purification Technology*, **2012**, 98, 481-487.
17. *Separation and recovery of rare earth elements from spent nickel–metal-hydride batteries using synthetic adsorbent*. M.S. Gasser, M.I. Aly, *International Journal of Mineral Processing*, **2013**, 121, 31-38.
18. *Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302*. M. Tian, Q. Jia, W. Liao, *Journal of Rare Earths*, **2013**, 31, 6, 604-608.

19. *Solvent extraction of praseodymium(III) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63.* N.K. Batchu, H.S. Jeon, M.S. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 26, 286-290.
20. *Solvent Extraction Used in Industrial Separation of Rare Earths.* CG Brown, LG Sherrington, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1978**, 29, 193-209.
21. *Nonmonotonic ordering of lanthanides in tributyl phosphate-nitric acid extraction system.* D.F. Peppard, W.J. Driscoll, R.J. Sironen, S. McCarty, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **1957**, 4, 326-333.
22. *[Archives] Opérations unitaires - Génie de la réaction chimique, terres rares.* A. Levêque, J. Helgorsky. *Techniques de l'Ingénieur*, **2012**, j6020-j2353, 1-14.
23. *Distribution of Lanthanum and Neodymium in Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and Tributylphosphate in Proceedings of the 5th nuclear science and technology conference.* Kraikaew, N. Suparith, P. Pruantonsai, **1994**, 514.
24. *Studies on extraction and separation of La(III) with DEHPA and PC88A in petrofin.* S. Acharyaa, S. Mishra, *Hydrometallurgy*, **2015**, 156, 12–16.
25. *Separation of praseodymium and neodymium in high purity (99.9%) by counter-current exchange extraction and its mechanism in proceedings of International Solvent Extraction Conference'80 (ISEC'80), Liege, Belgium, 6–12 September.* K.H. Hsu, C.H. Huang, T.C. King, P.K. Li, *Society of Chemical Industry, London*, **1980**, 2, 80-82.
26. *Handbook of solvent extraction.* T. C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson. A Wiley-Interscience publication, **1982**.
27. *Process for separation of yttrium from the lanthanides.* B. Gaudernack, G. Hannestad, I. Hundere, *U.S. Patent Office 3821352 A*, **1973**.
28. *The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part I: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction.* J.S. Preston, P.M. Cole, W.M. Craig, A.M. Feather, *Hydrometallurgy*, **1996**, 41, 1–19.
29. *Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China.* X. Huang, H. Li, X. Xue, G. Zhang, *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, **2006**, 24, 2, 129–133.
30. *Rare earth industry in China.* B.Z. Zhang, K.Y. Lu, K.C. King, W.C. Wei, W.C. Wang *Hydrometallurgy*, **1982**, 9, 205–210.
31. *Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China.* X.Huang, H. Li, X. Xue, G. Zhang, *Journal of The Chinese Rare Earth Society*, **2006**, 24, 2, 129–133
32. *Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle : an overview.* V. Manchanda, *Separation and Purification Technology*, **2004**, 35, 2, 85-103.
33. *Synthesis and characterisation of diamide extractants for the extraction of neodymium.* Qinzhi Tian , M.A.H., *Hydrometallurgy*, **1994**. 36, 79-94.
34. *Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction 3 : A Review of Actinide and Lanthanide Extraction.* B.J. Mincher, G. Modolo, S.P. Mezyk, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **2009**, 27, 5-6, 579-606.
35. *The TRUEX process- a process for the extraction of the actinide and transuranic elements from nitric acid wastes utilizing modified PUREX solvent.* Horwitz, E.P.K., D.G., Diamond, H., Vandegrift, G.F., Schulz, W.W., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1985**, 75–109.

36. Review article: A review of the development and operational and characteristics of the TALSPEAK process. Nilsson, M.N., K.L., Solvent Extr. Ion Exch, **2007**, 665–701.
37. Chinese experience in the removal of actinides from highly active waste by and trialkylphosphine oxide extraction. Zhu, Y.J., R., Nucl. Technol., **1994**, 361–69.
38. *Characterization of lanthanide and actinide complexes in the DIAMEX-SANEX process in proceedings of the First ACSEPT International Workshop Lisbon, Portugal.* Julie Muller, L.B., Nicole Zorz and Jean-Pierre Simonin, 31 March – 2 April **2010**.
39. *Procédé DIAMEX : dégradation hydrolytique et radiolytique de l'extractant diamide DMDOHEMA.* Comes, L.B.B., Rapport scientifique - iaea.org.
40. *Les options techniques de traitement et de recyclage du Département radiochimie et procédés - CEA Marcoule.* Lacquement,
41. Amides as Phase Modifiers for N,N'-tetraalkyl Malonamide Extraction of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid Solutions. B. F. Smith, K.V.W., and R. R. Gibson, Sep. Sci. Technol., **1997**, 32, 1–4, 149.
42. *Development of the diamex process for treating phwr high-level liquid WASTE.* L. B. Kumbhare, D.R.P., G. R. Mahajan, S. Sriram, and V. K. Manchanda, Nuclear Technology **2002**, 139.
43. *The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO<sub>3</sub>-ndodecane system.* Sasaki, Y.S., Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S., Solvent Extr. Ion Exch, **2001**, 19, 91–103.
44. *Third phase formation of neodymium (III) and nitric acid in unsymmetrical N,N-di-2-ethylhexyl-N,N-dioctyldiglycolamide.* Jammu Ravi, T.P., K.A. Venkatesan, M.P. Antony, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, Separation and Purification Technology, **2012**, 85, 96–100
45. *Tolley's Industrial and Commercial Gas Installation Practice.* Saxon, F., Elsevier **2006**, 3.
46. *Synergistic Solvent Extraction of Neodymium(III) from Chloride Solutions using a Mixture of Triisooctylamine and bis(2,4,4-Trimethylpentyl) Monothiophosphinic Acid.* B. Nagaphani Kumara, B.R.R., M. Lakshmi Kantama, J. Rajesh Kumarc & Jin Young Leec, **2014**, 49, 1, 130-136.
47. *Synergistic extraction of rare earths with bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and trialkyl phosphine oxide.* M.L.P Reddy , J.R.B.B., Smitha Peter, Talanta, **1999**, 50, 1, 79–85.
48. *The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues.* X Wang, W Li, S Meng, D Li, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, **2006**, 81, 5, 761 - 766.
49. *Recent Advances in Extraction and Separation of Rare-Earth Metals Using Ionic Liquids.* Yuzo BABA, F.K., N. KAMIYA, M. Goto, Journal of Chemical Engineering of Japan, **2011**, 44, 10, 679-685.
50. *Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction.* Jonathan G. Huddleston, H.D.W., Richard P. Swatoski, Ann E. Visser and Robin D. Rogers, Chem. Commun., 1765-1766.
51. *Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique* Thèse l'Universite Claude Bernard - Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie, Procédés, Environnement. T. Gutel, **2007**
52. *Recycling of rare earths: a critical review.* Koen Binnemansa, Peter Tom Jones b, Bart Blanpain b, Tom Van Gervenc, Yongxiang Yang d, Allan Waltone, Matthias Buchert f, Journal of Cleaner Production, **2013**, 51, 1-22.

53. *Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies.* Alonso, E., Sherman, A.M., Wallington, T.J., Everson, M.P., Field, F.R., Roth, R., Kirchain, R.E., *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46, 3406-3414.
54. *The economics of rare-earths Recycling of electronic scrap at UMS Hoboken Smelter.* Falconnet, P., Felix, N., Vanriet, C., *J. Less-common Met.*, **1985**, 111, 9-15.
55. *Electrochemical recovery of rare earth elements from magnet scraps- a theoretical analysis* ERES **2014** : 1st European Rare Earth Resources Conference|Milos|04-07/09/2014. V. Prakash, Z.H.I.S., J. Sietsma, Y. Yang,
56. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths : Including Actinides.* Jean-Claude G. Bünzli, V.K.P., Elsevier, **2013**.
57. *Extraction Behavior and Separation of Lanthanides with a Diglycol Amic Acid Derivative and a Nitrogen-donor Ligand.* Kojiro Shimojo, H.N., Junji Noro, Fukiko Kubota, and Masahiro Goto, *Analytical Sciences* December **2007**, 23, 12, 1427-1430.
58. *The recycle of sintered magnet swarf.* In: Liddell, K.C., Bautista, R.G., Orth, R.J. (Eds.), *Symposium on Metals and Materials Waste Reduction, Recovery and Remediation, at the 1994 Materials Week Meeting Location: Rosemont, IL.* C.O. Bounds, The Minerals, Metals & Materials Society, 1994, Warrendale, Pennsylvania, pp. 173-186.
59. *Scrap Treatment Method for Rare Earth Transition Metal Alloys.* Lyman, J.W., Palmer, G.R., US Patent 5,129,945, **1992**.
60. *Resource recovery from NdFeB sintered magnet by hydrothermal treatment.* Itakura, T., Sasai, R., Itoh, H., *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408, 1382-1385.
61. *The Extraction by N, N-Dialkylamides.I. Hno3 and Other Inorganic Acids.* Condamines, N. and C. Musikas, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1988**, 6, 6, 1007-1034.
62. *Trivalent lanthanide interactions with a terdentate bis (dialkyltriazinyl) pyridine ligand studied by electrospray ionization mass spectrometry.* S. Colette , B. Amekraz , C. Madic, L. Berthon G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7, 2215–2226
63. *C. Musikas, Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 140, 197.
64. *Solvent extraction of lanthanides and yttrium from nitrate medium with CYANEX 925 in heptane.* W. Li, X. Wang,,*Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2007**, 82, 4, 376-381.
65. *Synthesis and characterisation of diamide extractantsfor the extraction of neodymium.* Qinzhi Tian a, M.A.H.b., *Hydrometallurgy*, **1994**, 36, 79-94.
66. *An equilibrium study of the chloride and nitrate systems of praseodymium and neodymium with tributyl phosphate and acid* Doctor of Philosophy Chemical Engineering Iowa State University Of Science and Technology. Gray, J.A., **1965**.
67. *NMR and IR Spectrometry Studies Of Monoamide Complexes With Plutonium(Iv) And Lanthanide(Iii) Nitrates.* C Berthon, C Chachaty, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1995**, 5, 781-812.
68. *Determination of Dissolved Metal Species by Electrospray Ionization Mass Spectrometry.* Ross, A. R. S., Ikononou, M. G.; Thompson, J. A. J.; Orians, K., *J. Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2225-2235.
69. *Agnes, G. R.; Horlick, G. Appl. Spectrosc.* 1992, 46, 401-406. *Moulin, C.; Amekraz, B.; Hubert, S.; Moulin, V. Anal. Chim. Acta* **2001**, 441, 269-279.
70. *Trivalent lanthanide interactions with a terdentate bis (dialkyltriazinyl) pyridine ligand studied by electrospray ionization mass spectrometry.* S. Colette , B. Amekraz , C. Madic, L. Berthon G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 7, 2215–2226

71. *Extraction of Am(III) AND Eu(III) nitrates by 2-6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines 1.* Zdenek Kolarik, U.M., Franz Gassner, Solvent extraction and ion exchange, **1999**, 17,5, 1155-1170.
72. *Aggregation in Solvent Extraction Systems Containing a Malonamide, a Dialkylphosphoric Acid and their Mixtures.* M. R. Antonio, R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, N. Zorz, C. Hill, G. Cote, Separation Science and Technology, **2008**, 43,9-10, 2572-2605.
73. *Complexation-Induced Supramolecular Assembly Drives Metal-Ion Extraction.* Ross J. Ellis, Y.M., Julie Muller, Laurence Berthon, Philippe Guilbaud, Nicole Zorz, Mark R. Antonio, Thomas Demars, and Thomas Zemb, Chem. Eur. J. **2014**, 20, 12796 – 12807.
74. *Investigating bidentate and tridentate carbamoylmethylphosphine oxide ligand interactions with rare-Earth elements using electrospray ionization quadrupole ion trap mass spectrometry.* Crowe, M.C., Inorg Chem, **2005**, 44,18, 6415-24.
75. *Complexes of lanthanide nitrates with tri-isopropylphosphine oxide.* Bowden, A., Polyhedron, **2014**, 68, 258-264.
76. *Complexation of Lanthanides with Nitrate at Variable Temperatures : Thermodynamics and Coordination Modes.* Linfeng Rao, G.T., Inorg. Chem, **2009**, 48, 3, 964–970.
77. *Comparison of Hydrometallurgical Parameters of N,N-Dialkylamides and of Tri-n-Butylphosphate.* P. N. Pathak , A.S.K., D. R. Prabhu & V. K. Manchanda, Solvent Extraction and Ion Exchange, **2009**, 27, 683–694.
78. *Kinetics and interfacial phenomena.* J. Szymanowski, 2000, 18, 4 729–751.
79. *Interfacial tension studies of N,N-dialkyl amides.* Vidyalakshmi, V.S., M.S.; Rajeswari, S.; Srinivasan, T.G.; Vasudeva Rao, P.R., Solv. Ext. and Ion Exch. **2003**, 21, 399–412.
80. *Studies on the interfacial surface tension of 30% TBP/n-dodecane in equilibrium with nitric acid and uranyl nitrate solutions in the Proceedings of Nuclear and Radiochemistry Symposium, Andhra University, Vishakhapatnam.* Srinivasan, T.G.D., R.; Vasudeva Rao, P.R. December 21–24, **1992**, Paper No.CA 59.
81. *Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum : A review.* Zhu, Z.C., Chu Yong, Hydrometallurgy, **2011**, 107,1-2,1-12.
82. *Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares réalisée pour le compte de l'ADEME (contrat n° 0902C0071) Par BIO Intelligence Service S.A.S. , Juillet* **2010**.
83. *Métallurgie et recyclage du niobium et du tantale.* C. Polak, Techniques de l'ingénieur, **2012**, m2365, 2-17.
84. *Processing of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Powders for electronic application, Electronic materials.* R. P. Singh, **2001**, 30, 12, 1584-1594.
85. *New approaches to niobium and tantalum extraction technology.* Nikolaev, A.I., Maiorov, V.G., **2007**, 415, 1, 167–169.
86. *Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum.* Gibalo, I.M., Ann Arbor Humphery Science Publishers, Ann Arbor, London. **1970**.
87. *Vibrational spectra of niobium and tantalum complexes in hydrofluoric acid.* D.V. Tsikaeva, S.D. Nikitina, A.I. Agulyansky, V.T. Kalinnikov, J. Gen. Chem. USSR, **1987**, 57, 5, 974-979
88. *Extraction kinetics of tantalum by MIBK from pulp using Lewis cell.* Yang, X., Hydrometallurgy, **2013**, 131-132, 34-39.

89. *Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol.* Agulyansky, A., L. Agulyansky, and V.F. Travkin, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **2004**, 43, 10, 1231-1237.
90. *Solvent extraction studies of tantalum fluoride complexes with N-enzoylphenylhydroxylamine, tri-n-octylphosphine oxide, and methyl isobutyl ketone using computer techniques.* Varga, L.P., Wakley, W.D., Nicolson, L.S., Madden, M.L., Patterson, J. *Analytical Chemistry*, **1965**, 37 8, 1003–1009.
91. Yu.M. Golubkov, V.F. Travkin, E.G. Il'in, E.V. Karamushko, V.V. Kovalev, *Zvetnay Metallurgiy*, **2001**, 10, 23–27.
92. *Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum.* Z. ZHU, C. Y. CHeng, *Hydrometallurgy*, **2011**, 107, 1-12.
93. *Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol.* A. Agulyansky, L. Travkin, *Chemical Engineering and Processing*, **2004**, 43, 1231-1237.
94. *Method of purifying tantalum.* Kenji Niwa; Ichiro Ichikawa, *US Patent 4,673,554*, **1987**.
95. *Separation of niobium and tantalum by extraction chromatography with bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid.* Yi Yu Vin, S.M.K., *Talanta*, **1991**, 38,9, 971–975.
96. *Solvent extraction of tantalum(V) from aqueous sulphate/fluoride solution using trioctyl phosphine oxide in MIBK.* O. Sanda, E.A.T., *Hydrometallurgy*, **2012**, 127–128, 168–171.
97. *Liquid/liquid extraction, separation recovery and transport of tantalum by crown-ether.* Agrawal, Y.K., *Talanta*, **2002**, 58, 875-882.
98. *Extraction-spectrophotometric determination of niobium with dibenzo-18-crown-6 and thiocyanate.* D.Blanco Gomis, S.A.J., A. Sanz-Medel, **1982**, 29, 9, 761–765.
99. *Niobium and Tantalum Separation Process. Extractive Metallurgy of Niobium.* Gupta, C.K., Suri, A.K., CRC, Press Inc, Boca Raton, Florida, **1994**.
100. *New approaches to niobium and tantalum extraction technology.* Nikolaev, A.I., Maiorov, V.G, *Doklady Chemistry*, **2007**, 415, 1, 167–169.
101. *Extraction and separation of tantalum and niobium by liquid-liquid extraction in the hydrofluoric acid-tributyl phosphate system.* Nishimura, S., Moriyama, J., Kushima, I, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **1963**, 4259–4262.
102. *Engineering Design Process.* J. R. Werning, K.B.H., J. T. Grace, B. F. Speece, and H. L. Gilbert, *Development Industrial and Engineering Chemistry*. 46: p. 644.
103. *Separation of Tantalum and Niobium by Solvent Extraction.* C. P. Stevenson, H.G.H., *Analytical Chemistry*, **1953**, 25, 10, 1517-1518.
104. *Processing of Tantalum and Niobium Ores in proceedings of a Workshop in Berlin. Germany..* Roethe, G., 1986.
105. *Mass, Process for purifying tantalum fluoride salts.* Robert E. Eberts, F., *US Patent 3,653,850*, **1972**.
106. *The amide type extractant A101 and its application to the separation of niobium and tantalum, and molybdenum and rhenium.* Z. Taili, Z.X., M. Rongjun, H. Zhuoshu, Q. Ming, Z. Zhonghua, *Hydrometallurgy*, **1982**, 8, 4, 379–388.
107. *Extraction of niobium and tantalum with bis-2-ethylhexyl acetamide.* Hiroshi OHMORI, J.S., Makoto SANO Sanji NISHIMURA, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1987**, 227-243.

108. *Solvent extraction separation of niobium and tantalum*. Bhattacharyya, S.N., Ganguly, B., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **1984**, 2, 4–5, 699–740.
109. *Solvent extraction of niobium and tantalum. III. Extraction mechanism in oxalic solutions with long chain tertiary amines*. Djordjevic, C., Gorican, H., Tan, S.L., *Journal of the less-common metals* **1966**, 2, 342–350.
110. *Separation of Niobium and Tantalum by Solvent Extraction with Tertiary Amines from Sulphuric Acid Solutions*. In: Jeffreys, G.V. (Ed.) in *proceedings of the International Solvent Extraction Conference 1974*, 3. Society of Chemical Industry, London **1974**. Lyon, France, Markland, S.A., 2185–2196.
111. *Production of High Purity Tantalum Oxide by Solvent Extraction*. In: Cox, M., Hidalgo, M., Valiente, M. (Eds.) in *proceedings of the International Solvent Extraction Conference 1999*, 1. Society of Chemical Industry, London, 2001. Barcelona, Spain, Feather, A., Clark, P., Boshoff, G, 789–794.
112. Liquid–liquid extraction of niobium and tantalum from aqueous sulphate/fluoride solutions by a tertiary amine. Hussaini, O.M.E., Rice, N.M, *Hydrometallurgy*, **2004** , 72, 3–4, 259–267.
113. *Process for removing antimony from hydrofluoric acid solutions which contain Ta/Nb*. US Patent 5,908,489, Walter Blutssus, K.R., Bohmke, P, **1999**.
114. *Extraction of Niobium and Tantalum and Other Elements from Fluoride Solutions*. Leningrad: Nauka,. A.G. Babkin, V.G.M., A.I. Nikolaev, *Inorganic, Organic, Physical and Analytical Chemistry* 1988, 224.
115. *Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions*. Gauthier J.-P. Deblonde, A.C., ,Sarah Bélaïr, Gérard Cote, *Hydrometallurgy*, **2015**, 156, 99–106.
116. UNEP, 2009.
117. [http://www.exxelia.com/wp-content/uploads/pdf/condensateurs/Tantalum\\_Exxelia-Firadec.pdf](http://www.exxelia.com/wp-content/uploads/pdf/condensateurs/Tantalum_Exxelia-Firadec.pdf).
118. *Methode of niobium extraction from hydrochloric solutions containing niobium tantalum and titanium*. RU Patent N° 2198844, N.I. Kasikova, A. G. Kasikov, L. G. Arutyunyan, V. V. Polyak, V. N Korovin, V. T. Kalinnikov, **2001**.
119. *Proceedings of 3<sup>rd</sup> BMC-2003-Ohrid, R. Macedonia* N.I. Kassikova ; A.G. Kassikova ; Yu. I. Balabanov ; V. B. Petrov ; V.T. Kalinnikov
120. *Extraction of niobium and tantalum from hydrochloric acid solutions by benzaldehyde and acetophenone*, *Moscow University Bulletin, Gibala I. M., J. S Albadri, Chemistry*, **1969**, 24, 2, 98-101.
121. Liquid-liquid extraction of germanium with oxine derivatives. Cote, G.B., D., *Hydrometallurgy* **1980**, 5, 149–160.

## **Chapitre IV**

---

# **Analyse de la Dispersion de Taylor : détermination de coefficient de diffusion**



Comme indiqué dans le chapitre II de ce manuscrit, le modèle des résistances en série est habituellement utilisé pour décrire les étapes du transfert des métaux dans un appareil de pertraction. Dans le cas d'une membrane hydrophobe ces étapes sont :

- La diffusion des complexes aqueux du métal de la phase aqueuse continue vers l'interface phase aqueuse - solvant ;
- La réaction de formation du complexe solvant - métal à l'interface phase aqueuse – solvant ;
- La diffusion du complexe solvant - métal au travers de la membrane ;
- Et enfin la diffusion du complexe solvant - métal du côté solvant des pores de la membrane vers la phase solvant continue.

La simulation numérique de ce modèle de transfert de matière, nécessite la connaissance du coefficient de diffusion des métaux dans les différents milieux comme donnée d'entrée notamment pour l'estimation des coefficients de transfert associés à chacune des étapes précédemment citées.

Les valeurs du coefficient de diffusion des métaux  $D$  ( $m^2.s^{-1}$ ) en phase aqueuse sont généralement connues mais dans des conditions idéales c'est-à-dire à dilution infinie. Il existe par ailleurs peu de données dans les solvants et le recours est souvent fait à des corrélations telles que Stokes-Einstein (1905)[1], Wilke-Chang (1955)[2], Tyn-Calus (1975)[3], Hayduk et Minhas (1982)[4]. Malheureusement, les corrélations sont souvent non adaptées aux solutés et solvants étudiés et nécessitent des données d'entrées souvent difficiles à estimer. Pour y remédier, certaines études utilisent les coefficients de diffusion en aqueux et solvant comme des paramètres d'ajustement dans les modèles de transfert de matière ce qui complexifie la modélisation.

Pour surmonter ces problèmes un des objectifs de notre étude a été la détermination expérimentale du coefficient de diffusion du métal le néodyme en l'occurrence dans des phases aqueuses concentrées et dans le solvant par la technique d'analyse de la dispersion de Taylor (TDA). Cette étude a été conduite en collaboration avec Joseph CHAMIEH et Hervé COTTET tous deux de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM).

## IV.1 Analyse de la Dispersion de Taylor : Aspect théorique

L'analyse de la dispersion de Taylor (TDA) est une méthode simple, absolue et rapide permettant la détermination du coefficient de diffusion et du rayon hydrodynamique d'un soluté donné. Son essor est venu de la possibilité d'utiliser les appareils d'électrophorèse muni de capillaires de très faible diamètre interne permettant un temps d'analyse et un volume d'échantillon très faibles [5]. Son principe est basé sur l'analyse du pic de dispersion d'une bande de soluté injectée dans un tube capillaire ouvert et en écoulement laminaire type Poiseuille [6] (Figure IV.a). Le profil d'élution est généralement obtenu par détection UV en ligne sur le tube capillaire. A l'injection dans le capillaire, le soluté est transporté au détecteur par convection et diffusion comme décrit par cette équation de continuité :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \underbrace{2u \left(1 - \frac{r^2}{R_c^2}\right)}_{\text{Flux convectif}} \frac{\partial C}{\partial x} - \overbrace{D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \left(r \frac{\partial C}{\partial r}\right) \right]}_{\text{Flux diffusif}} = Ch \quad \text{IV.1}$$

Avec x et r les coordonnées axiale et radiale du capillaire respectivement ; C la concentration du soluté, u la vitesse moyenne linéaire du fluide,  $R_c$  le rayon interne du capillaire, D le coefficient de diffusion du soluté. Il convient de mentionner que dans le cadre de cette étude, le capillaire est conditionné afin qu'il n'y est aucune réaction chimique avec le soluté. Le terme Ch relatif à d'éventuelles réaction est donc nul ( $Ch=0$ ).

En supposant la diffusion axiale négligeable, condition vérifiée par le nombre de Péclet, Taylor a obtenu deux solutions analytiques différentes de l'équation IV.1 dont chacune correspond à une méthode de détermination expérimentale du coefficient de diffusion du soluté.

### - Analyse de la dispersion de Taylor par injection de bande (figure IV.1a)

Dans ce cas, une bande de soluté est injectée par surpression dans une matrice contenue dans le capillaire. La dispersion de Taylor correspond au transport du soluté de l'injection au détecteur par convection et diffusion radiale. Pour un échantillon monodisperse en taille, le signal de détection en fonction du temps est une gaussienne

et est décrit par une des solutions analytiques de l'équation de continuité donnée par Taylor :

$$S(t) = \frac{S_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \text{IV.2}$$

Où  $t_0$  est le temps moyen d'élution ou temps de détection de l'échantillon,  $\sigma^2$  est la variance temporelle du profil d'élution et  $S_0$  est une constante qui dépend du facteur de réponse et de la quantité de l'échantillon injectée. La variance de la gaussienne et le temps moyen d'élution sont ajustés pour que les données expérimentales coïncident avec la courbe donnée par l'équation IV.2. Ceci permet de déterminer le coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) de l'échantillon par l'équation suivante :

$$D = \frac{R_c^2 t_0}{24\sigma^2} \quad \text{IV.3}$$

- **Pour augmenter la sensibilité de la détection, la TDA peut aussi être effectuée en mode frontal (figure IV.b)**

Dans ce cas, l'échantillon est injecté en continu dans le capillaire menant à la détection d'un front à la place d'un pic. Pour déterminer le coefficient de diffusion de l'échantillon, la variance et le temps moyen d'élution sont ajustés pour que les données expérimentales coïncident avec la fonction d'erreur de Gauss (erf) qui est l'autre solution analytique de l'équation de continuité (équation V.1) donnée par Taylor :

$$\frac{S(t)}{S_0(t)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{(t-t_0)}{\sigma\sqrt{2}}\right) \quad \text{IV.4}$$

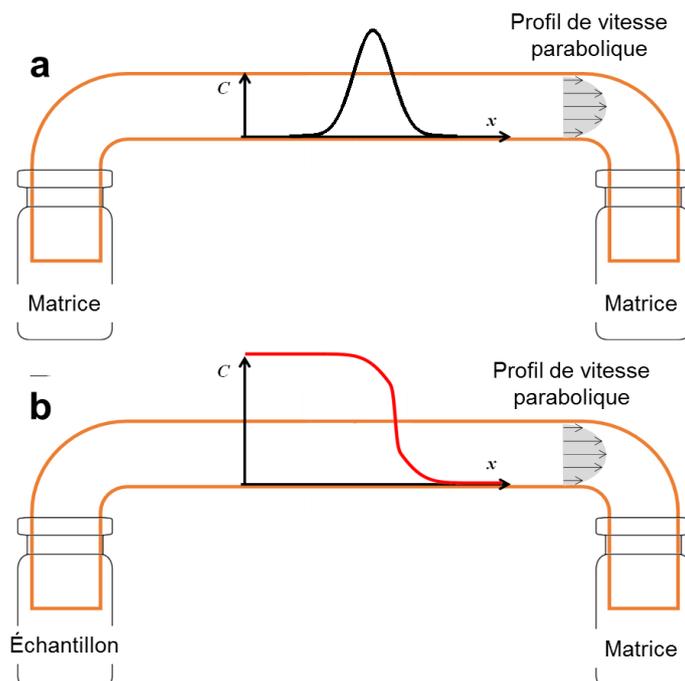
- **Condition de validité**

Les équations IV.2, IV.3, IV.4 sont validées par deux conditions :

La première est que le temps d'élution  $t_0$  doit être plus long que le temps de diffusion caractéristique du soluté dans la section du capillaire. Cette condition est satisfaite si  $\tau = D t_0 / R_c^2$  est supérieur ou égal à 1,25 pour avoir une erreur relative inférieure à 3% sur la détermination du coefficient de diffusion  $D$  [7].

La seconde condition est que la diffusion axiale doit être négligeable par rapport à la convection. Elle est satisfaite si le nombre de Péclet  $Pe = R_c u / D$  est supérieur à

40 pour avoir une erreur relative inférieure à 3% sur la détermination du coefficient de diffusion  $D$  [7] avec  $u$  la vitesse linéaire.



**Figure V.1** : Représentation schématique de l'analyse de la dispersion de Taylor en utilisant l'injection d'une bande (a) ou en mode frontal (b).

## IV.2 Analyse de la Dispersion de Taylor : Procédure expérimentale

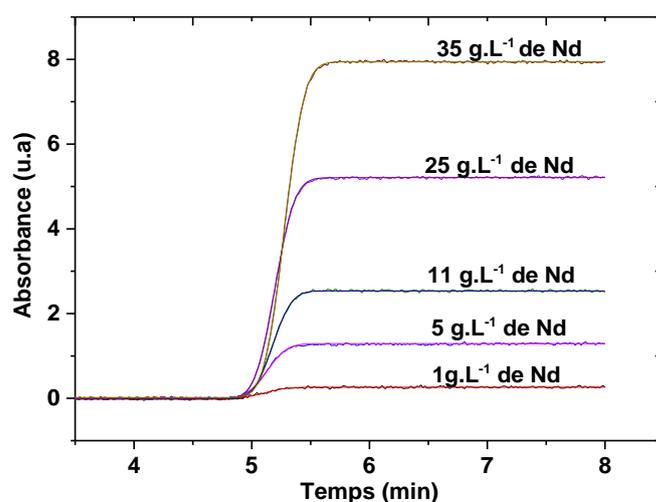
Les expériences TDA ont été réalisées sur l'instrument agilent 7100 CE Agilent (Waldbronn, Germany) équipé d'un détecteur à barrette de diode. Le capillaire en silice fondu utilisé est de 1 m de long, 100  $\mu\text{m}$  de diamètre interne. Le point de détection UV est à 91,5 cm avec un suivi du Nd à  $\lambda = 585 \text{ nm}$  (utilisation d'une lampe deutérium). Le parcours optique étant faible (100  $\mu\text{m}$ ) la détection du Nd est délicate. La température du capillaire a été fixée à 25°C. Le capillaire est rincé avec de l'eau entre les essais réalisés en phase aqueuse et avec l'éthanol pour les essais en phase organique. Les échantillons aqueux sont préparés par dissolution du Nd (à partir du sel  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans une matrice composée d'acide nitrique (à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) et de nitrate de sodium (à 2,5 mol.L<sup>-1</sup>). Les échantillons organiques sont chargés en Nd par une mise en contact avec une phase aqueuse nitrique (à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) contenant du Nd. Le contact est effectué par une agitation rotative pendant 30 minutes (suffisant pour atteindre l'équilibre) à température ambiante (22±3 °C). Après décantation par centrifugation (3000 rpm pendant 5 minutes), les phases sont séparées et les solvants chargés sont récupérés pour les analyses TDA dans lesquelles, les solvants purs c'est-

à-dire sans Nd constituent la matrice. Les solvants étudiés sont le DBAc (N,N-dibutylacetamide) et le HDEHP (acide di(2-éthylhexyl) phosphorique). Les analyses TDA ont été réalisées en mode frontal afin d'améliorer la sensibilité de la détection, c'est à dire que l'échantillon est injecté continuellement pendant toute la durée de l'analyse. Pour les phases aqueuses, la pression utilisée pour mobiliser les échantillons dans le capillaire est de 100 mbar. Par contre, la pression utilisée pour les solvants est de 1 bar car la viscosité est relativement plus élevée (>3 mPa.s). Les nouveaux capillaires ont d'abord été conditionnés avec du NaOH (à mol.L<sup>-1</sup>) pendant 20 min, avec l'eau pendant 10 minutes et enfin rincés avec la matrice pendant 10 min. Avant l'injection de l'échantillon, le capillaire est préalablement rempli avec la matrice. Les fronts obtenus ont été traités par une fonction d'erreur de Gauss (équation V.4) qui a permis de déterminer la variance et le temps d'éluion nécessaires pour le calcul de la valeur du coefficient de diffusion suivant la procédure précédemment décrite.

### IV.3 Analyse de la Dispersion de Taylor : Résultats et discussions

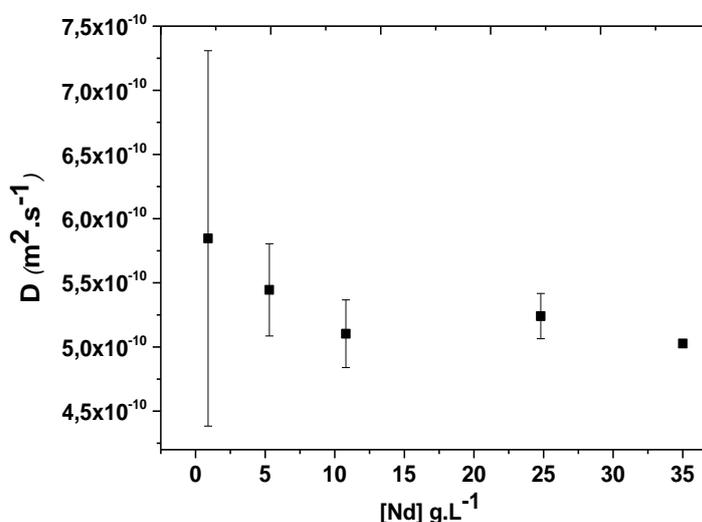
#### - Coefficient de diffusion du Nd en phase aqueuse nitrique

La figure IV.2 montre les fronts de dispersion du Nd dans une matrice d'acide nitrique avec environ 5,25 minutes de temps d'éluion.



**Figure IV.2 :** fronts de dispersion du Nd en phase aqueuse nitrique. Matrice : 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> + 2,5 mol.L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>

La figure IV.3 présente les valeurs du coefficient de diffusion calculées en fonction de la concentration.

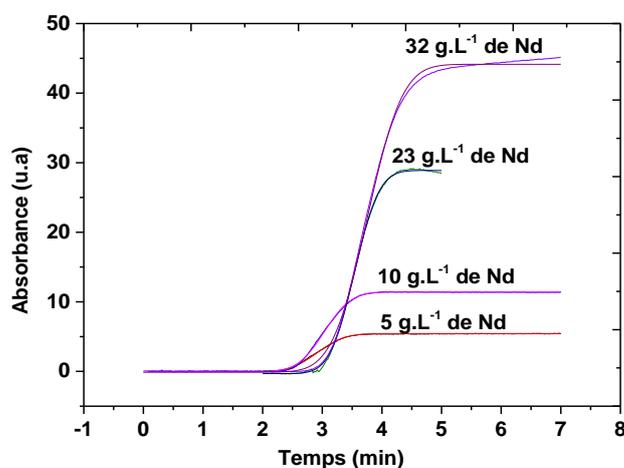


**Figure IV.3 :** Coefficients de diffusion du Nd en phase aqueuse nitrique. Matrice : 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> + 2,5 mol.L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>

Le coefficient de diffusion du Nd diminue légèrement de  $5,8.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  à  $5,0.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  entre 1 et 35 g.L<sup>-1</sup> de Nd en phase aqueuse

**- Coefficient de diffusion du Nd dans le DBAc pur à 4,79 mol.L<sup>-1</sup>**

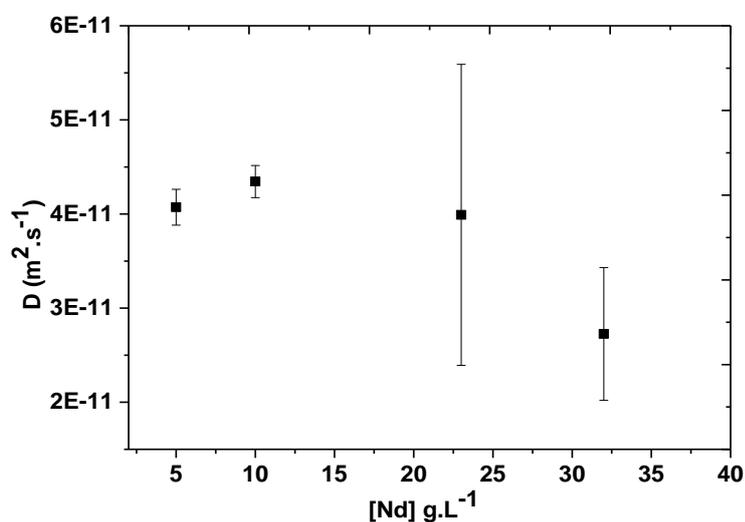
La figure IV.4 présente les fronts de dispersion du Nd dans une matrice constituée par le DBAc pur avec environ 3,5 minutes de temps d'éluion  $t_0$



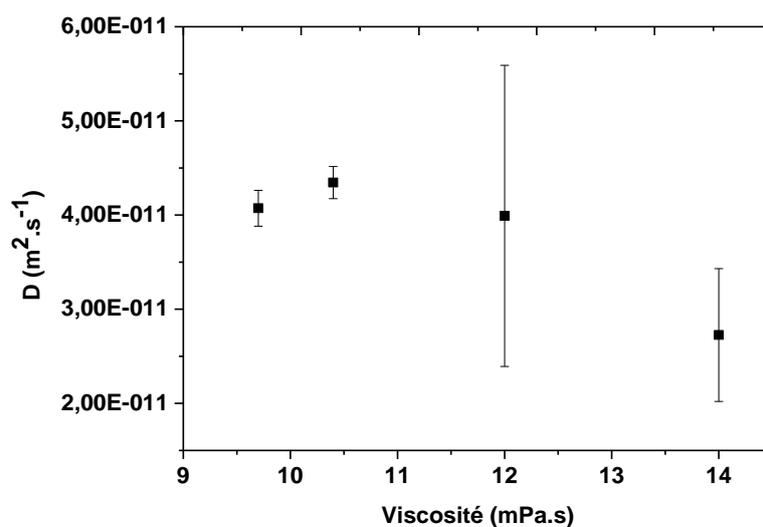
**Figure IV.4 :** fronts de dispersion du Nd dans le DBAc. Matrice : DBAc pur à 4,79 m.ol.L<sup>-1</sup>.

Les échantillons constitués par  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de Nd dans le DBAc, n'ont pas pu donner lieu à un front d'éluion intense pour permettre le calcul du coefficient de diffusion. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet conjugué de la faible quantité de Nd ( $\leq 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) et de la faible intensité de la lumière émise par une lampe deutérium dans le visible (580 nm). Les résultats concernant ces essais ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit.

Figure IV.5 et 6 montrent une même tendance de diminution du coefficient de diffusion du Nd avec la charge et la viscosité du DBAc. Il diminue de  $4,07 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  entre 5 et  $32 \text{ g.L}^{-1}$  et entre 9 et  $14 \text{ mPa.s}$ .



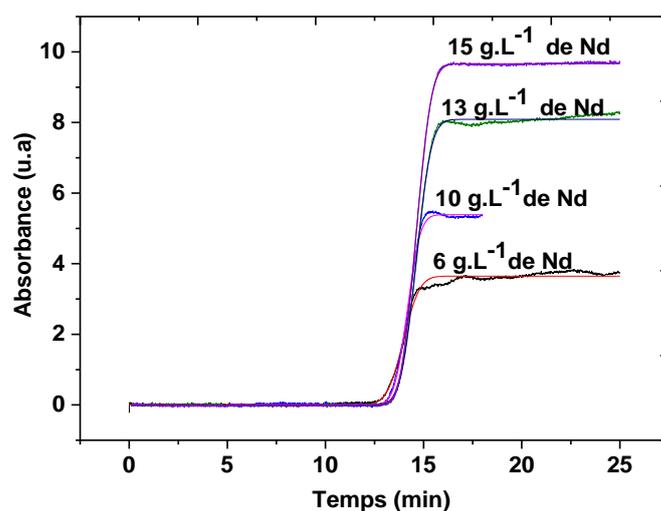
**Figure IV.5 :** Coefficients de diffusion du Nd en fonction de sa concentration dans le DBAc. Matrice : DBAc pur à  $4,79 \text{ mol.L}^{-1}$



**Figure IV.6 :** Coefficients de diffusion en fonction de la viscosité de la matrice constitué par le DBAc pur à 4,79 mol.L<sup>-1</sup>

- **Coefficient de diffusion du Nd dans le HDEHP dilué à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodécane**

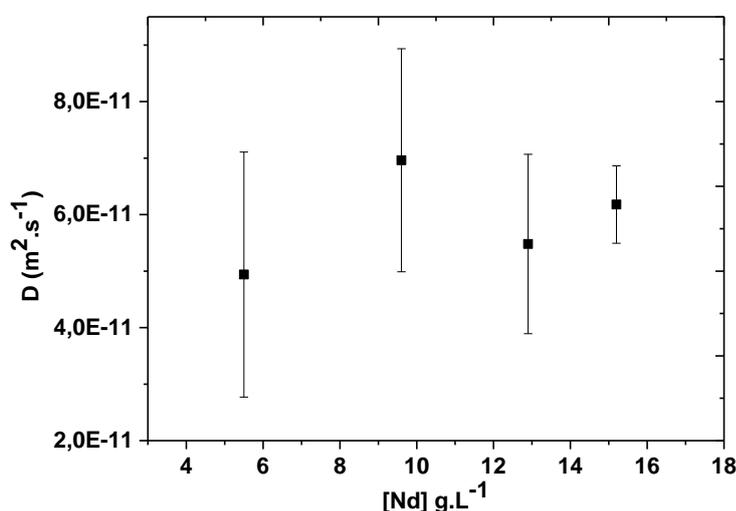
La figure IV.7 présente les fronts de dispersion du Nd dans une matrice constituée par le HDEHP à 1 mol.L<sup>-1</sup> :



**Figure IV.7 :** fronts de dispersion du Nd dans le HDEHP. Matrice : HDEHP à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodécane

Comme pour le système DBAc-Nd, les échantillons constitués par 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd dans le HDEHP, n'ont pas pu donner lieu à un front d'éluion intense pour permettre le calcul du coefficient de diffusion. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet conjugué de la faible quantité de Nd ( $\leq 1$  g.L<sup>-1</sup>) et de la faible intensité de la lumière émise par une lampe deutérium dans le visible (580 nm). Les résultats concernant ces essais ne sont donc pas présentés dans ce manuscrit.

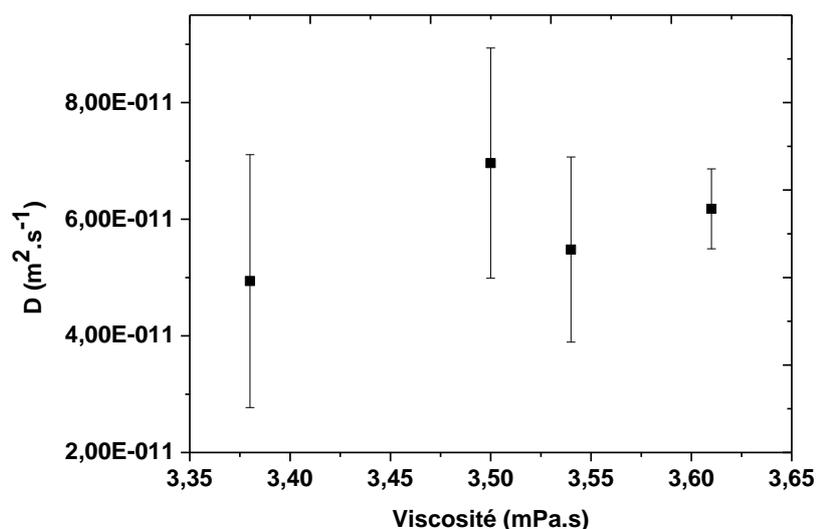
La figure IV.8 présente les valeurs du coefficient de diffusion calculées en fonction de la concentration.



**Figure IV.8** : Coefficients de diffusion du Nd en fonction de sa concentration dans le HDEHP.

Matrice : HDEHP à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodecane.

Contrairement au système DBAc-Nd, ces résultats montrent une quasi indépendance du coefficient de diffusion du Nd de la charge du HDEHP. Il varie de  $4,9 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à  $6 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> entre 6 et 15 g.L<sup>-1</sup> de Nd dans le HDEHP. Ceci pourrait s'expliquer par une variation très faible de la viscosité du HDEHP (figure IV.9) avec sa charge en Nd contrairement au système DBAc où la viscosité augmente significativement (cf. figure V.6).



**Figure IV.9 :** Coefficients de diffusion du Nd en fonction de la viscosité de la matrice constituée par le HDEHP à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodecane.

#### IV.4 Bilan

L'analyse de la dispersion de Taylor a permis la détermination expérimentale du coefficient de diffusion du Nd en phase aqueuse nitrique et dans les solvants (DBAc et HDEHP). Les conditions expérimentales menant à ces résultats satisfont aux conditions de validité des équations de Taylor IV.3 et IV.4 avec des valeurs du nombre de Péclet ( $Pe$ ) supérieures à 40 et des valeurs du temps de résidence de l'échantillon dans le capillaire supérieur à 1,25. Par ailleurs l'absence d'un front d'éluion intense lorsque les solvants sont faiblement chargés en Nd ( $\leq 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) pourrait s'expliquer par l'effet conjugué de la faible quantité de Nd et de la faible intensité de la lumière émise par une lampe deutérium dans le visible (580 nm).

Les valeurs du coefficient de diffusion mesurées ont servi de données d'entrée dans la simulation numérique du transfert du Nd vers le DBAc et le HDEHP dans un appareil de pertraction. Cette étude est présentée dans le chapitre V de ce manuscrit.

## Références

---

1. *Characterization of chemical kinetics in membrane-based liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) from aqueous solutions.* H. Valdès, J.R., J. Sanchez, S. Bocquet, G.M. Rios & F. Valenzuela, , Chemical Engineering Journal. **2009**, 151, 333-341.
2. *Recovery of sulfur aroma compounds using membrane-based solvent extraction.* F.X. Pierre, I.S.M.M, Journal of Membrane Science, **2001**, 187, 239-253
3. *Mass transfer correlations in membrane extraction : Analysis of Wilson-plot methodology,* R.M.C. Viegas, M. Rodriguez, S. Luque, J.R. Alvarez, I.M. Coelho & J.P.S.G. Crespo, Journal of Membrane Science, **1998**. 145, : p. 129-142.
4. *Experimental and theoretical mass transfer transient analysis of copper extraction using hollow fiber membrane contactors,* M. Younas, S.D.B.J.S., Journal of Membrane Science, **2011**. 382: p. 70-81.
5. *Use of Taylor–Aris dispersion for measurement of a solute diffusion coefficient in thin capillaries.* M.S. Bello, R. Rezzonico, P.G. Righetti, Science ,**1994**, 266, 773.
6. *Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube.* Proc. R. Taylor,G., Soc. London, Ser. A, **1953**, 219, 186-203.
7. *On the optimization of operating conditions for Taylor dispersion analysis of mixtures.* Cottet,H., Biron,J.P., Martin,M., Analyst, **2014**, 139, 3552-3562.

## Chapitre V

---

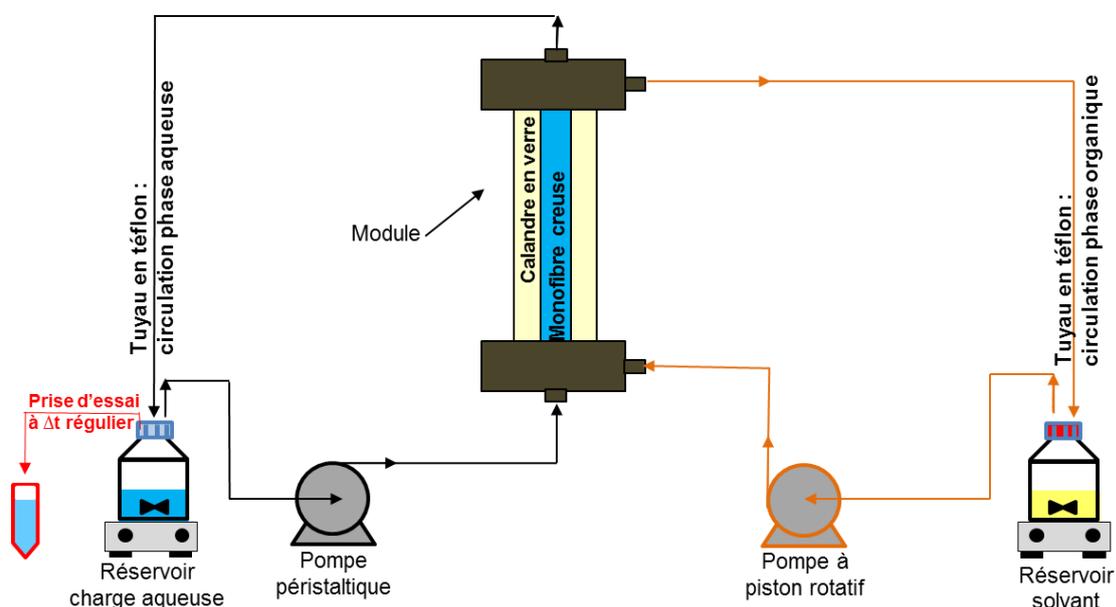
# Pertraction sans émulsion en fibre creuse



## V.1 Dispositif expérimental et procédure de conduite des essais

### V.1.1 Description du dispositif expérimental

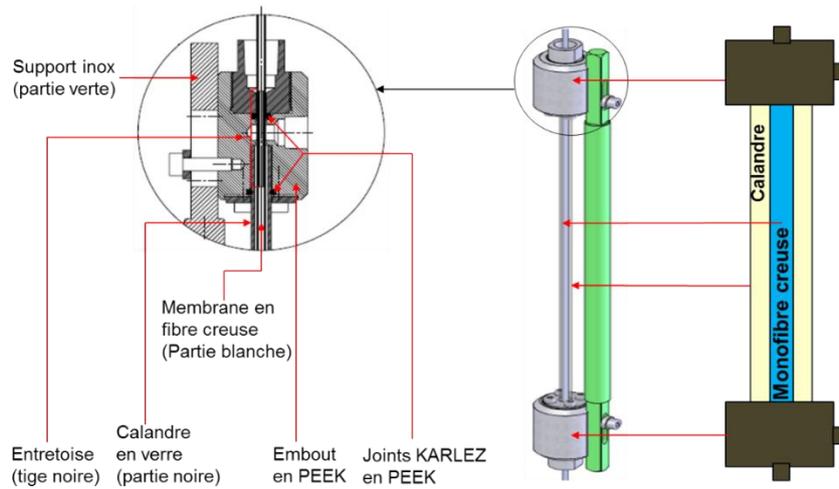
La figure V.1 présente le dispositif expérimental de pertraction utilisé dans le cadre de cette étude. Il s'agence autour d'un module constitué par une monofibre poreuse évidée en sa partie centrale et enveloppée par une calandre. Le dispositif comprend également deux réservoirs en verre, deux agitateurs magnétiques et deux pompes. Les phases aqueuse et solvant circulent dans des tuyaux en téflon de 0,3 mm de diamètre interne.



**Figure V.1 :** Schéma représentatif du dispositif expérimental de pertraction en mode circuit fermé et co-courant.

#### V.1.1.1 Module

Le module expérimental (figure V.2) est une conception du Laboratoire de Génie Chimique et d'Instrumentation (LGCI) du CEA de Marcoule. Il comprend deux compartiments dont l'un est formé par une membrane monofibre en polypropylène et l'autre par une calandre. Cette dernière est en verre afin d'apercevoir une éventuelle coloration du solvant par réaction chimique ou une possible déstabilisation de l'interface par la dispersion d'une phase dans l'autre pendant les essais.



**Figure V.2 :** Schéma descriptif du module monofibre de pertraction utilisé.

Deux entretoises en PEEK (Polyétheréthercétone) sont insérées dans les deux extrémités de la fibre creuse organique (souple) afin de les rigidifier et donc éviter leur écrasement au vissage.

Deux embouts (têtes du module) en PEEK permettent d'assurer l'étanchéité dans le module et donc la circulation de la phase aqueuse et du solvant séparément. Pour ce faire chaque embout en PEEK contient deux joints KALREZ dont l'un est placé autour de la fibre (partie contenant l'entretoise) pour empêcher la phase aqueuse de passer dans la calandre et l'autre est mis autour de la calandre vers la partie inférieure de l'embout afin d'éviter le passage du solvant à l'extérieur du module.

La monofibre creuse utilisée dans le module est issue du faisceau de fibres contenu dans le module MICRODYN® (référence : MD 020 CP 2N) fournie en France par Alting (figure V.3). Le montage du module présenté sur la figure V.2 consiste dans un premier temps à extraire une fibre de l'ensemble contenu dans le module MICRODYN® (figure V.3). La fibre est ensuite insérée dans une calandre en verre suivant le montage sur la figure V.2.

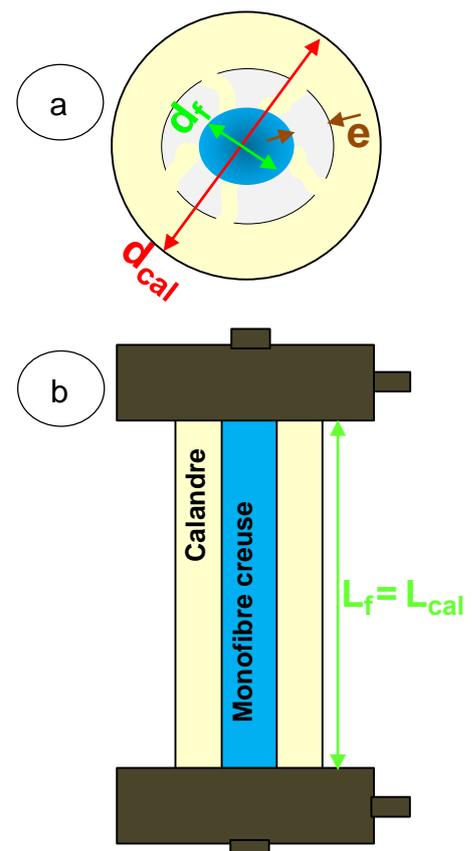


**Figure V.3** : Image du module MICRODYN® (référence : MD 020 CP 2N) fournie en France par Alting.

Le tableau V.1 récapitule les propriétés géométriques de la fibre creuse et de la calandre utilisées.

**Tableau V.1** : caractéristiques du module de perraction

Propriété	Valeur	Unité
<b>Fibre creuse en polypropylène</b>		
Longueur utile ( $L_f$ )	25	cm
Diamètre interne ( $d_f$ )	1,8	mm
Epaisseur ( $e$ )	400	$\mu\text{m}$
Diamètre des pores	200	nm
Porosité ( $\epsilon$ )	75-80	%
Tortuosité ( $\tau$ )	2	-
Nombre de fibre	1	-
Surface spécifique	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$\text{m}^2$
Volume	0,6	mL
<b>Calandre annulaire en verre</b>		
Longueur ( $L_{cal}$ )	25	cm
Diamètre interne ( $d_{cal}$ )	4	mm
Volume annulaire	1,82	mL
<b>Aire interfaciale développée (<math>\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}</math>)</b>		
363		



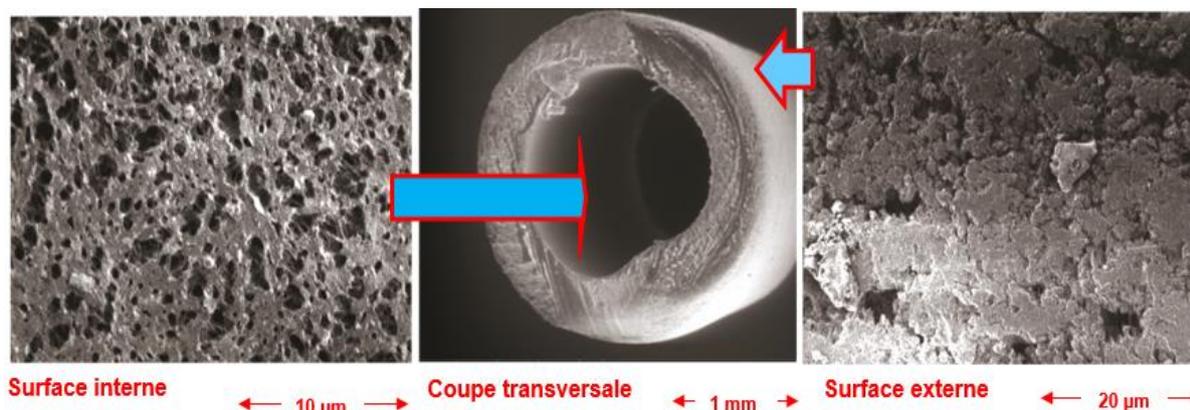
**Figure V.4** : Schema illustrant les paramètres géométriques du module : a- module entier et b- coupe transversale du module.

Les caractéristiques géométriques de la fibre sont données par le fabricant.

### V.1.1.2 Observation de la fibre creuse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La technique utilisée dans le cadre de cette étude est la Microscopie Electronique à Balayage Environnemental MEBE. Son principe est le même que celui du MEB. Il est basé sur l'émission d'un faisceau d'électrons sous vide partiel qui ballaie la surface de l'échantillon et les interactions électrons-matière (échantillon) génèrent des électrons secondaires dont l'analyse donne des informations qualitatives sur la morphologie de la surface de l'échantillon. La présence d'un vide partiel permet l'analyse d'échantillon peu conducteur sans la nécessité d'une préparation par métallisation.

La figure V.5 montre l'image MEB des surfaces interne et externe ainsi que celle d'une coupe transversale de la fibre creuse. Les analyses ont été effectuées à l'Institut de Chimie Separative de Marcoule (ICSM) par Yohann RAVAUX sur l'appareil FEI Quanta 200 ESEM FEG. Les échantillons sont préparés par fracturation de la fibre après l'avoir trempée dans l'azote liquide.



**Figure V. 5** : Image MEB des surfaces interne (5000X ; pression =  $2,97 \times 10^{-3}$  Pa), externe (2500X ; pression =  $2,50 \times 10^{-3}$  Pa) et de la coupe transversale (50X ; pression = 50 Pa) de la fibre creuse.

L'image MEB de la coupe transversale de la fibre confirme les 1,8 mm de diamètre interne indiqué par le fabricant.

L'image de la surface interne de la fibre creuse confirme qualitativement la grande porosité volumique [75-80] % ainsi que la macroporosité (200 nm) annoncées par le fabricant. Toutefois, la surface externe paraît relativement plus dense. Cette inhomogénéité nette de la porosité à la surface peut entraîner une résistance supplémentaire au transfert de matière. Elle pourrait précisément impacter un transfert

de matière contrôlé par une cinétique de réaction entre le solvant et le métal à l'interface solvant-phase aqueuse. Dans ce cas, l'équation 1 (chapitre 2) décrivant la résistance globale au transfert d'un métal de la phase aqueuse vers un solvant (à travers les pores d'une membrane hydrophobe remplis par le solvant) devient :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{\varepsilon_s k_v} + \frac{1}{k_m k_D} + \frac{1}{k_s k_D} \quad \text{V.1}$$

↑ Résistance dans le film coté aqueux  
↓ Résistance liée à la vitesse de la réaction à l'interface  
↓ Résistance dans les pores de la membrane  
↑ Résistance dans le film coté solvant

Avec  $K_a$  le coefficient global de transfert du métal ( $m.s^{-1}$ ) ;  $k_D$  est le coefficient de distribution du métal à l'interface ;  $k_a$ ,  $k_v$ ,  $k_m$  et  $k_s$  sont les coefficients locaux de transfert de matière ( $m.s^{-1}$ ) respectivement dans le film côté aqueux, à l'interface lié à la vitesse de la réaction solvant-métal, dans les pores de la membrane remplis de solvant et dans le film côté solvant.

La porosité volumique  $\varepsilon$  (tableau V.1) est pris en compte dans l'expression du coefficient de transfert dans les pores de la membrane  $k_m$  :

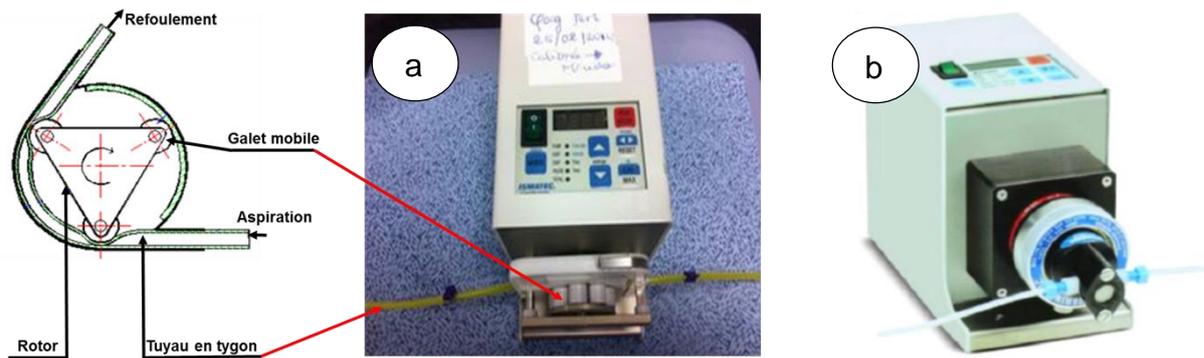
$$k_m = \frac{\varepsilon \cdot D_s}{e \cdot \tau} \quad \text{V.2}$$

Avec  $D_s$  le coefficient de diffusion du métal dans le solvant ;  $e$  et  $\tau$  sont l'épaisseur et la tortuosité de la membrane respectivement.

La porosité à la surface  $\varepsilon_s$  intervient dans la résistance liée à la vitesse de la réaction solvant-métal à l'interface (équation 1). Cependant pour un transfert de matière contrôlé uniquement par la diffusion dans les films et dans les pores de la membrane, la porosité à la surface n'a pas trop d'influence sur le transfert.

### V.1.1.3 Les pompes

Une pompe péristaltique de type ISMATEC est utilisée dans le cadre de cette étude. Il permet de faire circuler la phase aqueuse (figure V.5.a).



**Figure V. 5** : Image des pompes : a- péristaltique et b- à piston rotatif.

Le fluide contenu dans un tuyau souple en tygon de 2,79 mm de diamètre interne est aspiré puis refoulé par un écrasement régulier créé par la mise en mouvement de 9 galets par un rotor.

Une pompe à piston rotatif de type ISMATEC (tête de référence RH00) a été utilisée pour faire circuler le solvant (figure V.5-b). Le fluide contenu dans un tuyau en téflon de 1,6 mm de diamètre interne est aspiré puis refoulé par un piston coulissant de manière étanche dans un cylindre.

### **V.1.2 Procédure expérimentale et de traitement des résultats**

Le dispositif précédemment décrit permet une circulation indépendante de la phase aqueuse et du solvant dans les compartiments fibre creuse et calandre ainsi que leur mise en contact à travers les pores de la membrane. Il peut fonctionner en circuit fermé (le fluide retourne dans le réservoir de départ après son passage dans le module) ou ouvert (un seul passage du fluide dans le module).

Dans le cadre de cette étude, tous les essais ont été menés en circuit fermé selon le protocole décrit comme suit :

#### **(1) Nettoyage de la fibre creuse en polypropylène**

Il a été nécessaire de préalablement laver la membrane d'éventuels composés issus du procédé de fabrication qui obstruent les pores et donc empêchent le transfert de matière. Pour cela, une solution aqueuse d'isopropanol 50% volumique est mise en circulation dans les deux compartiments calandre et fibre creuse pendant 24h. Au cours du nettoyage, la pression du côté de la phase aqueuse est portée à une valeur élevée pour désobstruer les pores.

A terme, les deux compartiments sont purgés à l'eau pour enlever l'isopropanol des pores.

## **(2) Etalonnage des pompes**

L'étalonnage des deux pompes est réalisé avec les phases (aqueuse et solvant) mis en œuvre.

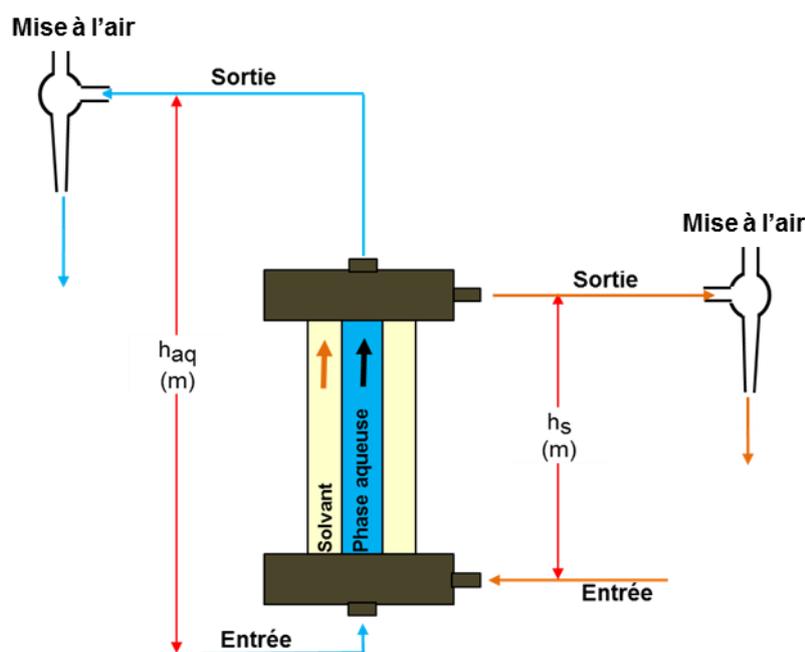
## **(3) Mise en œuvre des phases**

La mise en œuvre des phases à contre-courant n'est pas forcément nécessaire pour des essais en circuit fermé où un seul étage d'équilibre peut être atteint. Outre cela, en contre-courant, l'inversion des pertes de charges peut rendre complexe la stabilisation de l'interface solvant-phase aqueuse.

A cet égard, les essais effectués dans le cadre de cette étude, ont été menés à température ambiante ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ) en circuit fermé et à co-courant avec la circulation de la phase aqueuse dans la fibre creuse et du solvant dans la calandre.

Une fois les pompes paramétrées, les réservoirs prêts, et la membrane nettoyée, les deux phases sont envoyées dans une première étape par le bas du module dans la totalité de leur circuit respectif et recueillies aux sorties dans des éprouvettes. Le solvant (phase mouillante) remplit les pores de la membrane et se disperse dans la phase aqueuse permettant de chasser l'air éventuellement emprisonné dans les pores. Ainsi, la phase aqueuse recueillie dans une éprouvette à la sortie est visuellement trouble (mélange solvant et phase aqueuse).

Dans une seconde étape, une pression relativement plus importante est appliquée du côté de la phase aqueuse (phase non mouillante) afin de stabiliser l'interface solvant-phase aqueuse à l'embouchure des pores. Les pressions ( $P_{\text{aq}}$  et  $P_{\text{S}}$ ) pour la stabilisation de l'interface solvant-phase aqueuse, sont appliquées par le réglage de la hauteur des deux sorties (aqueuse et solvant) du circuit (figure V.6).



**Figure V.6 :** Schéma du principe de l'hydrostatique pour la stabilisation de l'interface solvant – phase aqueuse.

La pression dans chaque compartiment du module est exprimée par :

$$P_i = \rho_i \cdot g \cdot h_i \text{ (en Pa ou en bar) avec } i = \text{aq ou s} \quad \text{V.3}$$

Où  $g$  est l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ) ;  $h$  est la hauteur de réglage aux sorties du circuit (m) et  $\rho_i$  la masse volumique du solvant ou de la phase aqueuse ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

La différence de pression s'exprime alors par :

$$\Delta P = (P_{\text{aq}} - P_{\text{s}}) = g \cdot (\rho_{\text{aq}} \cdot h_{\text{aq}} - \rho_{\text{s}} \cdot h_{\text{s}}) \text{ en bar} \quad \text{V.4}$$

Avec  $P_{\text{aq}} > P_{\text{s}}$  ce qui signifie que la membrane est bien hydrophobe et imprégnée par le solvant.

La stabilisation des phases à l'embouchure des pores est contrôlée visuellement par la transparence du solvant à travers la calandre en verre et la transparence des deux phases dans les éprouvettes à la sortie.

Une fois l'interface stabilisée, le circuit est fermé par l'introduction des deux sorties dans les réservoirs dédiés.

Des prises d'essai ( $P_e$ ) de  $100 \mu\text{L}$  ou  $200 \mu\text{L}$  de phase aqueuse sont prélevés au fil du procédé dans un intervalle de temps régulier. Les échantillons aqueux sont ensuite

analysés par ICP-AES sur l'appareil de marque SPECTRO ARCOS (annexe B) pour la détermination de la concentration du métal. La concentration du métal dans le solvant est évaluée par un bilan de matière décrit comme suit :

$$A \cdot X_e - V_{Pe} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} X_i = [A - (n-1) \cdot V_{Pe}] \cdot X_n + OY_n \quad \text{V.5}$$

Où A et O sont les volumes de la phase aqueuse et du solvant respectivement (mL). La variation de A et O (liée au transfert d'acide et d'eau dans le solvant ou à la solubilité du solvant dans la phase aqueuse) durant le procédé d'extraction est considérée comme négligeable.  $V_{Pe}$  est le volume des prises d'essai.

$X_e$  (ou  $[M]_{aq}^{ini}$ ) et  $Y_e$  (ou  $[M]_s^{ini}$ ) sont respectivement les concentrations initiales du métal dans la phase aqueuse et dans le solvant ( $g \cdot L^{-1}$ ). Le solvant ne contient pas de métal initialement alors  $Y_e = [M]_s^{ini} = 0 \text{ g} \cdot L^{-1}$ . Il n'apparaît donc pas dans le bilan de matière.

La concentration du métal dans le solvant ( $Y_n$  ou  $[M]_s$ ) est exprimée par :

$$Y_n = \frac{A}{O} \cdot X_e - \frac{V_{Pe}}{O} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} X_i - \frac{[A - (n-1) \cdot V_{Pe}]}{O} \cdot X_n \quad \text{V.6}$$

A l'équilibre, un coefficient de distribution peut être exprimé par le rapport de la concentration du métal dans le solvant ( $Y_{\text{éq}}$  ou  $[Nd]_s^{\text{éq}}$ ) par sa concentration dans la phase aqueuse ( $X_{\text{éq}}$  ou  $[Nd]_{aq}^{\text{éq}}$ ) :

$$k_D = \frac{Y_{\text{éq}}}{X_{\text{éq}}} \quad \text{V.7}$$

Au moindre entrainement d'une phase dans l'autre pendant le procédé de pertraction, l'essai est arrêté et repris après la vidange et le nettoyage du dispositif.

*Par ailleurs le bilan de matière décrit par l'équation V.5, permet de calculer la concentration du Nd dans le réservoir du solvant mais fait abstraction de tout phénomène d'accumulation de matière dans les pores de la membrane ce qui est contestable.*

A partir des débits de mise en œuvre des phases aqueuse et solvant, et de leurs propriétés hydrodynamiques intrinsèques, différents nombres adimensionnels et autres variables du procédé peuvent être exprimés et permettent de définir l'hydrodynamique dans le module.

- **La vitesse moyenne d'un fluide  $u$  ( $m.s^{-1}$ )** est calculée par le rapport entre le débit  $Q$  ( $m^3.s^{-1}$ ) et la section  $S$  de la conduite ( $m^2$ ).

$$u = \frac{Q}{S} \quad V.8$$

- **Le nombre de Reynolds (Re)** est un nombre adimensionnel qui permet de distinguer les régimes d'écoulement laminaire ( $Re < 2000$ ), intermédiaire ( $2000 < Re < 3000$ ) et turbulent ( $Re > 3000$ ) d'un fluide. Il s'exprime par :

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d}{\eta} \quad V.9$$

Avec  $\rho$  la masse volumique du fluide ( $kg.m^{-3}$ ) ;  $u$  la vitesse moyenne du fluide ( $m.s^{-1}$ ) ;  $d$  le diamètre de la conduite (m) et  $\eta$  la viscosité dynamique du fluide Pa.s.

Les débits de mise en œuvre des phases dans le cadre de cette étude donne lieu à un régime d'écoulement laminaire dans la fibre et dans la calandre avec des valeurs du nombre de Reynolds très faibles (de l'ordre de 7).

- **Pour un fluide en écoulement laminaire** dans une conduite cylindrique, **la perte de charge** associée au Re peut être exprimée par :

$$h = \lambda \cdot \frac{u^2}{2 \cdot g} \cdot \frac{L}{d} \quad V10$$

Où  $h$  correspond à une hauteur (m) de pression ;  $u$  est la vitesse moyenne du fluide ( $m.s^{-1}$ ) ;  $L$  est la longueur de la conduite (m) ;  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ ) et  $d$  le diamètre de la conduite (m).

$\lambda$  est le coefficient de perte de charge. Il est exprimé par :

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad V11$$

**La hauteur  $h$  de perte de charge est exprimée en Pascal par :**

$$J = \rho.g.h \quad V12$$

**Avec  $J$**  la perte de charge (Pa)  $\rho$  la masse volumique du fluide ( $kg.m^3$ ) ;  $g$  l'accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ ) et  $h$  la hauteur précédemment exprimée (m).

**Le nombre de Péclet ( $Pe$ )** est un nombre adimensionnel qui s'exprime par le rapport du transport d'un métal par convection sur son transport par diffusion dans une conduite :

$$Pe = \frac{L.u}{D} \quad V13$$

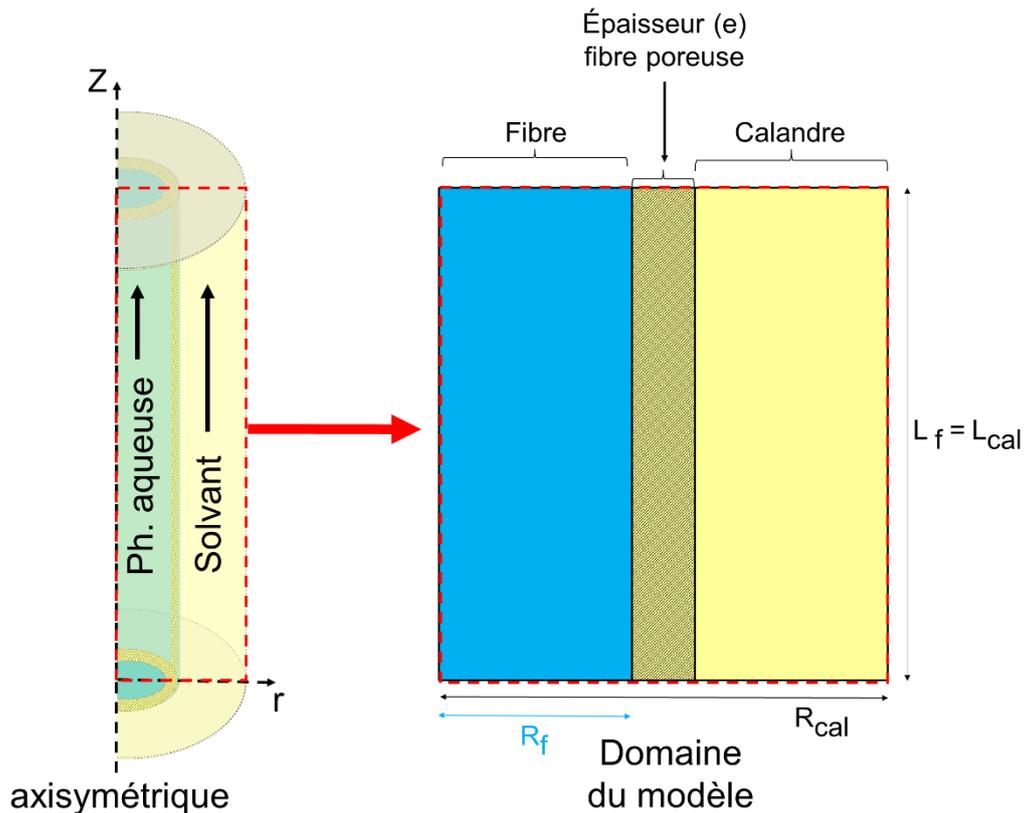
Où  $L$  est la longueur de la conduite (m),  $u$  est la vitesse moyenne du fluide ( $m.s^{-1}$ ) et  $D$  est le coefficient de diffusion du soluté ( $m^2.s^{-1}$ ).

Dans notre cas, la convection s'effectue le long de la calandre et de la fibre.

## V.2 Modélisation du transfert de matière

### V.2.1 Généralités

La figure V.7 présente la structure du modèle qui concerne un module à monofibre creuse mettant en œuvre la phase aqueuse et le solvant à co-courant [1].



**Figure V.7 :** Représentation schématique du domaine du modèle axisymétrique.  $R_f$  et  $R_{cal}$  sont les rayons internes de la fibre et de la calandre respectivement ;  $L_f$  et  $L_{cal}$  sont les longueurs utiles de la fibre et de la calandre respectivement.

La phase aqueuse contenant le métal circule dans la fibre creuse et le solvant circule dans la calandre. Le solvant remplit les pores de la membrane hydrophobe pour former une interface stable avec la phase aqueuse à l'embouchure des pores. Dès lors, le complexe solvant – métal se forme de façon réversible. Ce complexe diffuse alors à travers les pores de la membrane vers la phase solvant continue dans la calandre.

Le modèle fait les hypothèses suivantes :

- Conditions d'équilibre et isothermales ;
- Fluides newtonien, visqueux et incompressible ;
- Flux laminaires des deux phases dans le module avec un profil de vitesse parabolique ;
- Interface cylindrique ;
- Réaction de formation du complexe solvant-métal à l'interface solvant-phase aqueuse.

L'équation de continuité permet de décrire le transport du métal de la phase aqueuse vers le solvant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \left[ \underbrace{(\nabla C u)}_{\text{Transport par convection}} + \underbrace{(\nabla J)}_{\text{Transport par diffusion}} \right] + Ch \quad \text{V.14}$$

C est la concentration du métal ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ; D est le coefficient de diffusion du métal ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ; Ch décrit une éventuelle réaction chimique ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ). Il convient de souligner que la seule réaction chimique pris en compte par ce modèle est celle qui intervient à l'interface pour la formation du complexe solvant-métal. Par conséquent, le terme Ch est nul dans notre cas.

**Pour obtenir la partie convective du flux dans l'hypothèse d'un régime laminaire, une distribution analytique de la vitesse u ( $\text{m.s}^{-1}$ ) a été introduite dans le modèle.** L'équation de Hagen Poiseuille décrivant un écoulement laminaire dans une conduite a été utilisée pour la fibre creuse (conduite cylindrique) et pour la calandre (conduite annulaire) [2].

**L'équation générale de Hagen-Poiseuille est donnée par :**

$$u = \frac{1}{4\eta} \left( \frac{dp}{dz} \right) r^2 + C_1 \ln r + C_2 \quad \text{V15}$$

$C_1$  et  $C_2$  étant des constantes.

**La solution analytique pour une conduite cylindrique (fibre creuse)**

**Condition de symétrie** en  $r = 0$  conduit à  $C_1 = 0$

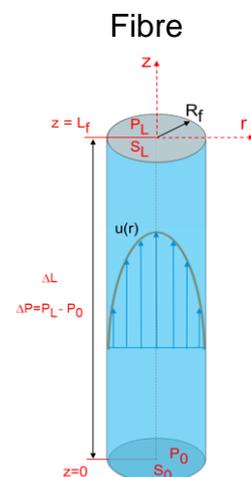
**Condition de non-glissement** conduit à  $C_2 = \frac{1}{4\eta} \left( -\frac{dp}{dz} \right) R_f^2$

D'où :

$$u_z = \left( \frac{P_0 - P_L}{4\eta L_f} \right) \cdot (R_f^2 - r^2)$$

Avec  $u_z$  la composante axiale de la vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $R_f$  le rayon

interne de la fibre (m) ; r la coordonnée radiale de la vitesse (m) ;



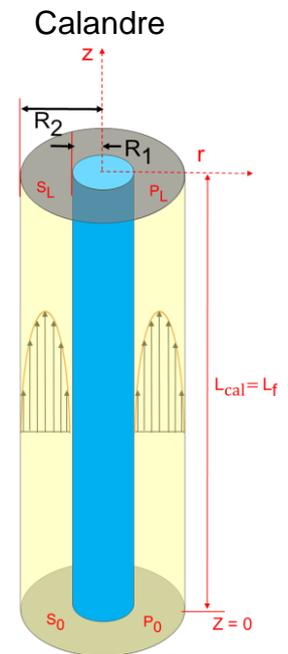
$\eta$  la viscosité dynamique de la phase aqueuse (Pa.s) ;  $L_f$  la longueur utile de la fibre (m) ;  $(P_0 - P_L)$  représente la perte de charge (Pa) sur la longueur de la fibre.

**La solution pour une conduite annulaire (calandre) est :**

$$u_z = \left( \frac{P_0 - P_L}{4\eta L_{\text{cal}}} \right) \left[ (R_2^2 - r^2) + (R_2^2 - R_1^2) \frac{\ln(r/R_2)}{\ln(R_2/R_1)} \right]$$

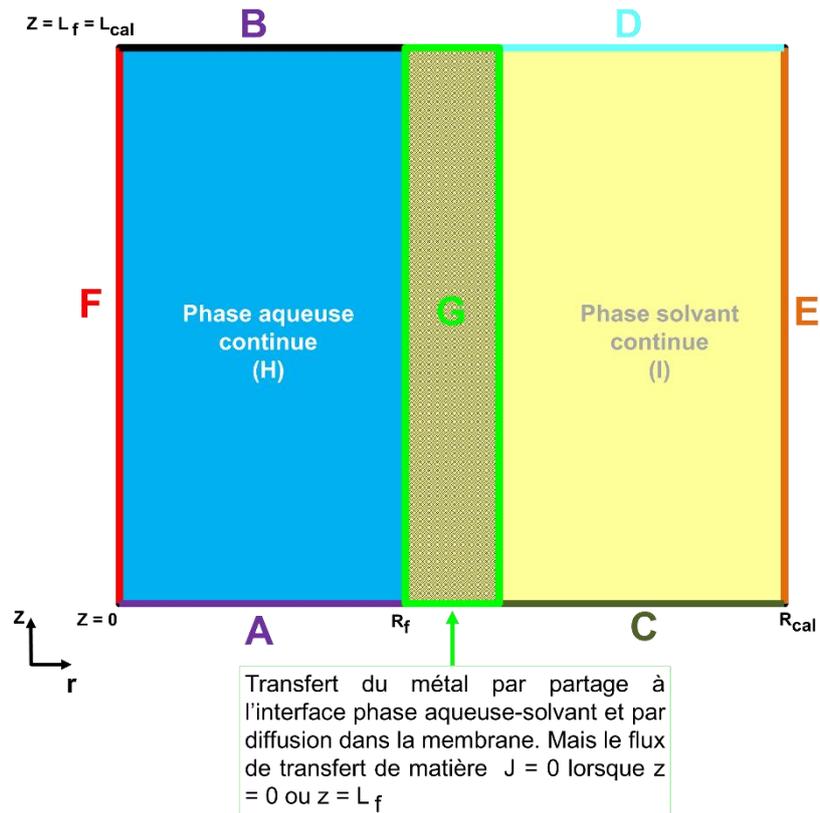
**Condition de non-glissement** conduit à :  $u(r = R_f) = u(r = R_{\text{cal}}) = 0$

Avec  $R_1$  et  $R_2$  les coordonnées radiales dans le rayon externe de la fibre et la calandre respectivement ;  $\eta$  la viscosité dynamique du solvant (Pa.s) ;  $L_{\text{cal}}$  la longueur utile de la calandre (m) et la perte de charge sur cette longueur est donnée par  $(P_0 - P_L)$  (Pa).



### V.2.2 Conditions aux interfaces et limites

La figure V.8 montre une description schématique des conditions aux limites pour l'équation de continuité :



**Figure V.8 :** Schéma descriptif des conditions aux interfaces et limites pour l'équation de continuité.

$R_f$  et  $R_{cal}$  sont les rayons internes de la fibre et de la calandre respectivement ;  $L_f$  et  $L_{cal}$  sont les longueurs utiles de la fibre et de la calandre respectivement.

Le métal est transporté par diffusion et convection dans les phases aqueuse et solvant continues. Toutefois, les valeurs typiques de vitesses de mise en œuvre de ces phases dans le cadre des essais réalisés dans cette étude, entraînent un transport convectif plus prononcé que le transport par diffusion suivant l'axe  $z$ . Cette condition est validée par le nombre de Péclet.

L'équation décrivant le transport du métal dans la fibre et dans la calandre est alors donnée par cette expression réduite de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\nabla C u) = 0 \quad \text{Dans H et I} \quad V16$$

Le transfert du métal à l'interface phase aqueuse-solvant est régi par le coefficient de partage  $k_D$  :

$$k_D = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad \text{partie G à l'interface phase aqueuse-solvant} \quad V.17$$

Avec  $C_s$  et  $C_{aq}$  les concentrations du métal dans le solvant et dans la phase aqueuse respectivement.

Dans les pores de la membrane, le métal est transporté uniquement par diffusion. L'équation décrivant ce transport est donnée par cette expression réduite de l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\nabla J) = 0 \quad \text{Dans G} \quad \text{V.18}$$

$$\text{Avec } J = -k_m \Delta C$$

$k_m$  est le coefficient de transfert de matière dans les pores de la membrane. Elle est définie par :

$$k_m = \frac{D_m \cdot \varepsilon}{\tau \cdot e}$$

Avec  $e$ ,  $\varepsilon$ ,  $\tau$  l'épaisseur, la porosité volumique et la tortuosité de la membrane respectivement et  $D_m$  est le coefficient de diffusion libre du métal dans le solvant contenu dans les pores de la membrane.

$$\text{Avec } J = 0 \text{ si } z = 0 \text{ ou si } z = L_f$$

A l'entrée du domaine du modèle et dans une configuration à co-courant avec une alimentation des phases par le bas du module, la concentration du métal est définie par :

$$C_{aq} = C_0 \quad \text{en A} \quad \text{V.19}$$

$$C_s = 0 \quad \text{en C} \quad \text{V.20}$$

A la sortie du domaine du modèle, le transport du métal est dominé par la contribution convective du flux par rapport à la contribution diffusive :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\nabla C u) = 0 \quad \text{en B et D} \quad \text{V.21}$$

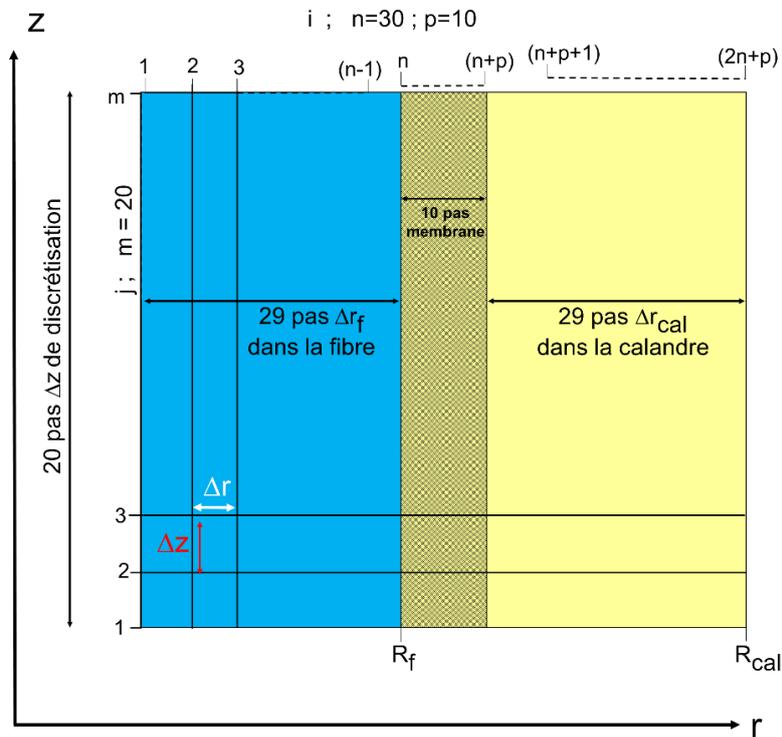
Il n'existe pas de transport sur les limites de symétrie c'est-à-dire à  $r = R_{cal}$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad \text{en F et E}$$

V.22

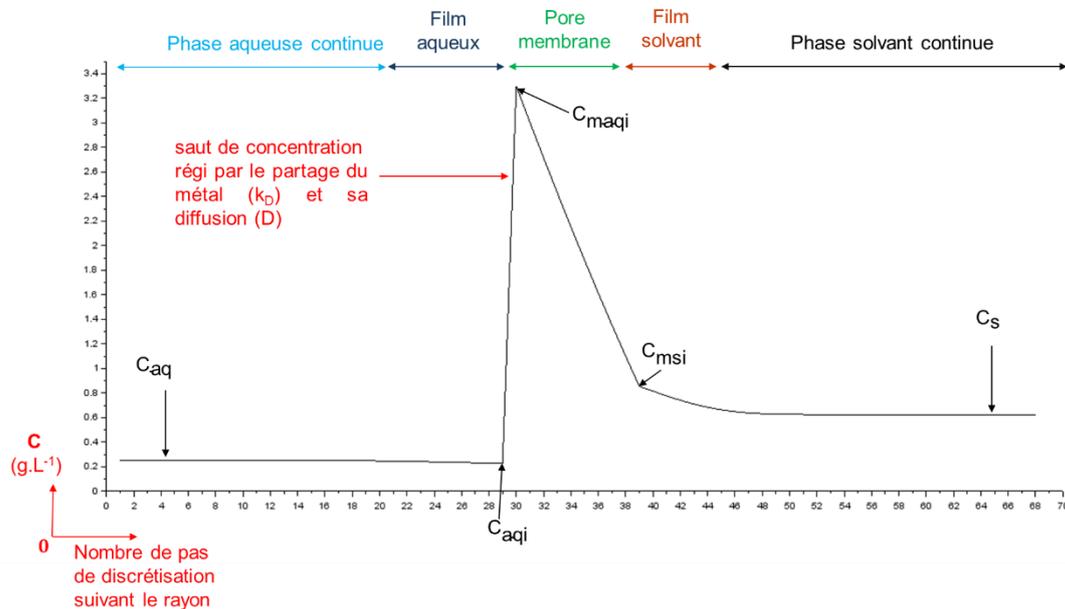
### V.2.3 Résolution de l'équation de continuité

L'équation de continuité est résolue dans tous les domaines du modèle (fibre-pores membrane-calandre) avec les conditions aux interfaces et aux limites ainsi que les solutions analytiques de l'équation de Hagen Poiseuille par Scilab 5.1.1. La programmation du modèle sur Scilab a été effectuée par Jean DUHAMET du CEA Marcoule. La figure V.9 décrit le maillage utilisé. Il contient au total 1360 éléments rectangulaires créés par les facteurs d'échelle  $m = 20$  suivant la longueur du module ( $z$ ) ;  $n = 30$  suivant le rayon ( $r$ ) dans la fibre et dans la calandre et enfin  $p = 10$  sur l'épaisseur de la membrane.



**Figure V.9 :** Représentation non exhaustive des éléments du maillage utilisé pour la simulation numérique par Scilab 5.1.1. Exactement 1360 éléments rectangulaires ont pu être créés dans le domaine du modèle. Les domaines de la gauche vers la droite sont fibre-épaisseur membrane-calandre.  $R_f$  et  $R_{cal}$  sont les rayons internes de la fibre et de la calandre respectivement

La résolution du modèle permet d'avoir la concentration du métal dans tous les compartiments du module. La figure V.10 présente un profil type de concentration du métal généré par le modèle à une côte dz du maillage.



**Figure V.10** : illustration du profil de concentration du néodyme à une côte  $\Delta z$  du domaine du modèle.

A partir de ce profil (Figure V.10), le modèle calcule les coefficients de transfert de matière dans le film côté phase aqueuse  $k_a$  ( $m.s^{-1}$ ) et dans le film côté solvant  $k_s$  ( $m.s^{-1}$ ) par une description classique du transfert d'un métal par le modèle des résistances en série basé sur la théorie des deux films.

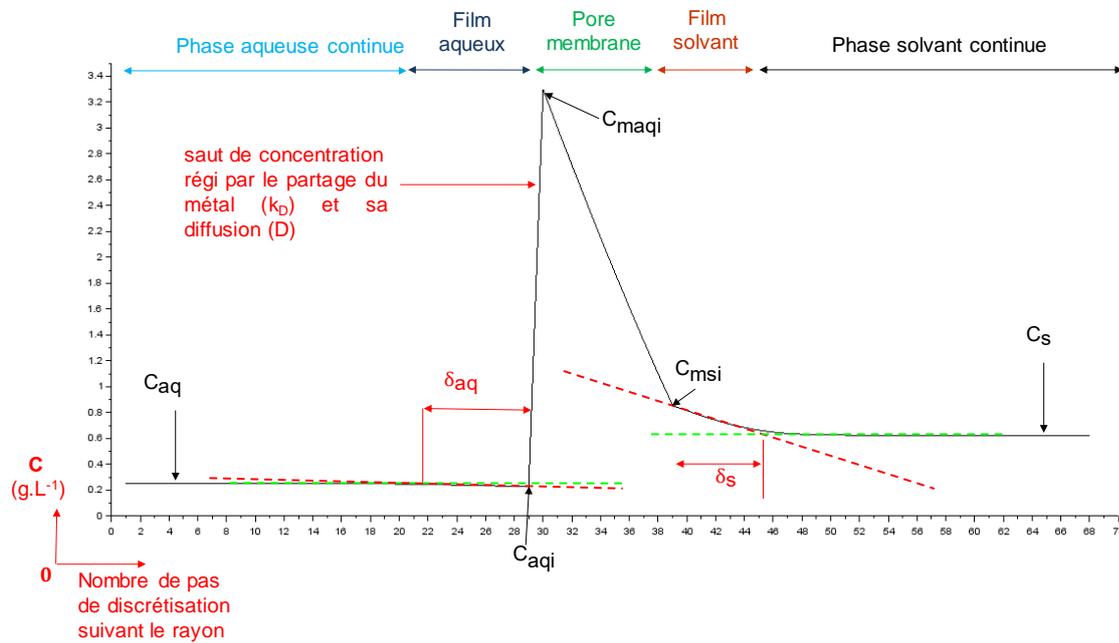
Pour rappel, le coefficient de transfert d'un métal dans un film de diffusion s'exprime par le rapport entre le coefficient de diffusion du métal dans le film  $D$  ( $m^2.s^{-1}$ ) et l'épaisseur du film  $\delta$  (m) :

$$k_a = \frac{D_{aq}}{\delta_{aq}} \text{ dans le film côté aqueux} \quad V.23$$

$$k_s = \frac{D_s}{\delta_s} \text{ dans le film côté solvant} \quad V.24$$

Avec  $D_{aq}$  et  $D_s$  les coefficients de diffusion du métal dans la phase aqueuse et dans le solvant respectivement

La figure V.11 illustre l'estimation de l'épaisseur des films de diffusion ( $\delta_{aq}$  et  $\delta_s$ ) sur le profil de concentration du Nd à une côte dz du modèle.



**Figure V.11 :** Illustration de la méthode d'estimation de l'épaisseur des films ( $\delta_{aq}$  et  $\delta_s$ ) à partir du profil de concentration du néodyme sur un élément  $\Delta z$  du domaine du modèle. Données entrée dans le modèle :  $k_D=16,1$  ;  $D_{aq}= 5,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $D_s= 4,07 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  etc ... Données calculées par le modèle :  $\delta_{aq}= 0,3 \text{ mm}$  ;  $\delta_s= 0,2 \text{ mm}$  ;  $k_a= 2,2 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $k_s= 2,06 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  etc...

Cette estimation des coefficients locaux de transfert de matière par le modèle, permet d'estimer la résistance globale au transfert d'un métal de la phase aqueuse vers le solvant au travers des pores d'une membrane par l'équation V.24 dans le cadre d'une description habituelle du transfert par le modèle des résistances en série :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{\varepsilon_s k_v} + \frac{1}{k_m k_D} + \frac{1}{k_s k_D} \quad \text{V.25}$$

Résistance dans le film coté aqueux
Résistance dans le film coté solvant

Résistance liée à la vitesse de la réaction à l'interface
Résistance dans les pores de la membrane

$K_a \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$  est le coefficient global de transfert du métal de la phase aqueuse vers le solvant. L'inverse du coefficient  $K_a$  constitue la résistance globale au transfert du

métal. Elle englobe, la résistance dans les films (côté aqueux, côté solvant), la résistance dans les pores de la membrane et la résistance liée à la réaction chimique à l'interface entre le métal et le solvant.  $k_D$  est le coefficient de partage du métal à l'interface,  $\epsilon_s$  est la porosité de la membrane à la surface et  $\epsilon$  est la porosité volumique de la membrane

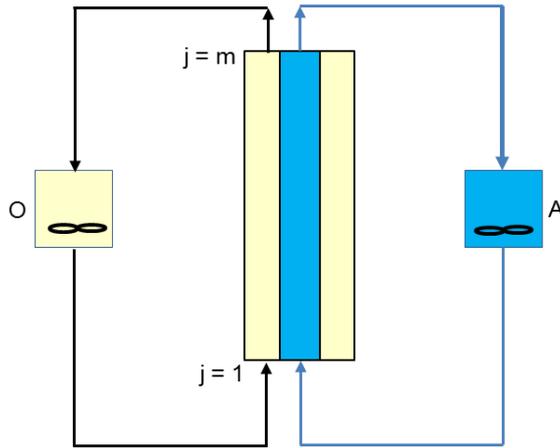
Cependant pour une réaction interfaciale instantanée, le coefficient cinétique à l'interface  $k_v$  ( $m.s^{-1}$ ) peut être considéré comme assez élevé pour que la résistance associée soit négligeable. Ainsi l'équation V.25 devient :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_a} + \frac{1}{k_m k_D} + \frac{1}{k_s k_D} \quad \text{V.26}$$

#### V.2.4 Utilisation du modèle

Ce modèle de transfert de matière a été spécifiquement utilisé dans le cadre de cette étude pour décrire le transfert du Nd au travers d'une membrane par une approche diffusionnelle c'est-à-dire en considérant la diffusion du Nd dans les films et les pores de la membrane plus limitante par rapport à la vitesse de formation et dissociation du complexe solvant -Nd à l'interface.

La figure V.12 présente un exemple d'utilisation de ce modèle dans le cadre d'un essai de pertraction du Nd à co-courant en mode recyclage des phases (aqueuse et solvant) dans leur réservoir parfaitement agité.



**Figure V.12 :** Schéma d'un essai de pertraction à co-courant en mode recyclage des phases. A = volume de la phase aqueuse dans le réservoir ; O = volume du solvant dans le réservoir. j varie de 1 à 20 pas de discrétisation suivant la longueur du module dans ce modèle.

Le modèle permet d'évaluer la concentration du Nd dans chaque réservoir (côté phase aqueuse et côté calandre) en fonction du temps par les équations suivantes :

Dans le réservoir côté phase aqueuse :

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} 2\pi \cdot r_i \cdot \Delta r_f \cdot u_i \cdot C(i, m)}_{\text{Flux de matière sortant de la fibre à l'instant t}} = A \cdot \frac{dC_{aqr}}{dt} - \underbrace{Q_{aq} C_{aqr}}_{\text{Flux de matière envoyé dans la fibre}}$$

Concentration du métal à t (s) dans le réservoir de la phase aqueuse

V.27

Avec u la vitesse de la phase aqueuse (m.s<sup>-1</sup>) ; Q<sub>aq</sub> le débit de la phase aqueuse (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) et A le volume de la phase aqueuse dans le réservoir.

Dans le réservoir côté solvant :

$$\underbrace{\sum_{i=n+p+1}^{2n+p-2} 2\pi \cdot r_i \cdot \Delta r_{cal} \cdot u_i \cdot C(i, m)}_{\text{Flux de matière sortant de la calandre à l'instant t}} = O \cdot \frac{dC_{sr}}{dt} - \underbrace{Q_s C_{sr}}_{\text{Flux de matière envoyé dans la calandre}}$$

Concentration de métal à t (s) dans le réservoir du solvant

V.28

Avec  $u$  la vitesse du solvant ( $m.s^{-1}$ ) ;  $Q_s$  le débit du solvant ( $m^3.s^{-1}$ ) et  $O$  le volume du solvant dans le réservoir.

Cependant la mise en œuvre du modèle pour cet essai nécessite les paramètres géométriques du module utilisé ainsi que les paramètres opératoires de l'essai pour la résolution des équations qui gouvernent le transfert du métal  $M$ . Le tableau V.2 récapitule les paramètres d'entrée du modèle.

**Tableau V.2** : Récapitulatif des paramètres d'entrée du modèle

Paramètre (symbole)	Unité
<b>Géométrie du module</b>	
Rayon interne de la fibre ( $R_f$ )	m
Rayon interne de la fibre ( $R_{cal}$ )	m
Epaisseur de la fibre ( $e$ )	m
Longueur de la fibre ( $L_f$ )	m
Porosité de la fibre ( $\varepsilon$ )	-
Tortuosité de la fibre ( $\tau$ )	-
<b>Paramètre opératoire</b>	
Volume de la phase aqueuse dans le réservoir ( $A$ )	$m^3$
Volume du solvant dans le réservoir ( $O$ )	$m^3$
Débit de la phase aqueuse ( $Q_{aq}$ )	$m^3.s^{-1}$
Débit du solvant ( $Q_s$ )	$m^3.s^{-1}$
Coefficient de partage du Nd	-
Concentration initiale du Nd dans la phase aqueuse ( $X_0$ )	$kg.m^{-3}$
Coefficient de diffusion du Nd dans la phase aqueuse ( $D_{aq}$ )	$m^2.s^{-1}$
Coefficient de diffusion du Nd dans le solvant ( $D_s$ )	$m^2.s^{-1}$
<b>Coefficient de diffusion du Nd dans les pores (<math>D_m</math>)</b>	<b><math>m^2.s^{-1}</math></b>

Toutefois, pour prendre en compte correctement l'accumulation de matière dans le solvant contenu dans les pores de la membrane pendant les premiers instants du procédé (figure V.13), le coefficient de diffusion du Nd dans le solvant remplissant les pores de la membrane ( $D_m$ ) est le seul paramètre d'ajustement utilisé dans la simulation du transfert de matière. Deux phénomènes peuvent justifier cette stratégie d'ajustement et expliquer la diminution ou l'augmentation du coefficient de diffusion du Nd dans les pores de la membrane ( $D_m$ ) :

- L'accumulation du Nd dans les pores de la membrane due à un fort coefficient de partage  $k_D$  à l'interface peut entraîner une augmentation de la viscosité du solvant et donc une diminution de la diffusion du Nd. Pour rappel, le coefficient de diffusion d'un soluté est inversement proportionnel à la viscosité de la phase le contenant dans la corrélation de Stock-Einstein exprimée par :

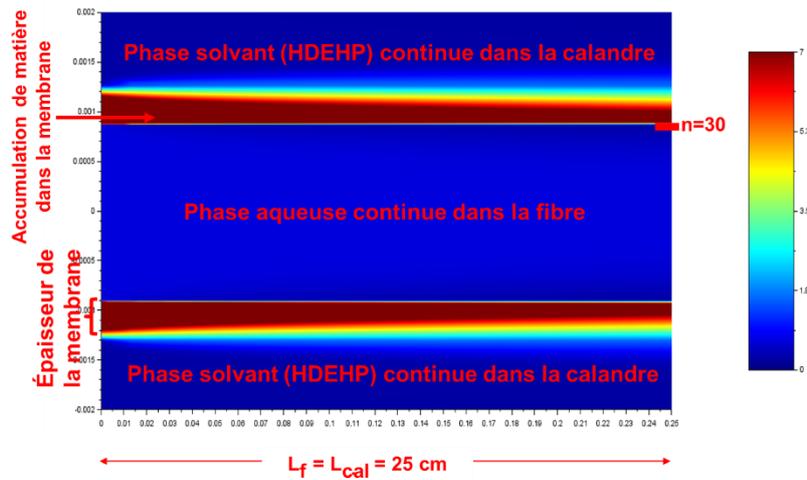
$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot R_h} \quad \text{V.29}$$

Avec  $\eta$  la viscosité de la phase contenant le soluté (Pa.s) ;  $R_h$  le rayon hydrodynamique du complexe du métal (m) ; T la température ambiante (°C) et  $k_B$  la constante de Boltzmann égale à  $1,28 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ .

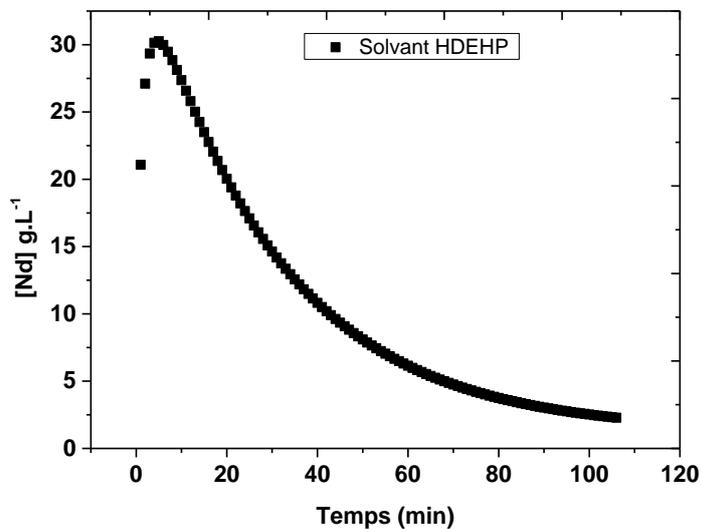
Dans ce cas, le flux de diffusion dans la membrane est limité par un défaut de diffusion due à la viscosité du solvant malgré la présence d'un gradient élevé.

- Le flux de diffusion dans la membrane peut également être limité par un défaut de gradient lié à un coefficient de partage du Nd insuffisant à l'interface solvant-phase aqueuse.

L'accumulation de matière dans les pores de la membrane est également illustrée par la figure V.14 qui montre l'évolution de la concentration du Nd dans le temps avec une concentration maximale d'environ  $30 \text{ g.L}^{-1}$  à un point de l'épaisseur de la membrane correspondant au pas de discrétisation  $n = 30$  (figure V.14) du maillage.



**Figure V.13** : Illustration de l'accumulation du Nd dans le HDEHP dans les pores de la membrane en polypropylène d'épaisseur  $e = 400 \mu\text{m}$ . Conditions :  $[\text{HDEHP}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans du dodecane ;  $[\text{Nd}]_{\text{ini}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $k_D = 47,5$  ;  $n$  est le nombre de pas de discrétisation dans la calandre et le long de la fibre .



**Figure V.14** : Accumulation d'environ  $30 \text{ g.L}^{-1}$  de Nd dans le HDEHP dans les pores de la membrane en polypropylène d'épaisseur  $e = 400 \mu\text{m}$  à  $t = 10$  minutes au nombre  $n=30$  pas de discrétisation. Conditions :  $[\text{HDEHP}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans du dodecane ;  $[\text{Nd}]_{\text{ini}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $k_D = 47,5$  ;  $Q_a = Q_s = 40 \text{ mL.h}^{-1}$ .

Dès l'obtention d'un bon accord entre le modèle et les données expérimentales, le modèle calcule les coefficients de transfert de matière dans les films aqueux  $k_a$  et

solvant  $k_s$ . Le coefficient de transfert de matière dans les pores de la membrane  $k_m$  est estimé par la relation suivante :

$$k_m = \frac{D_m \cdot \varepsilon}{\tau \cdot e} \quad \text{V.30}$$

$D_m$  est la valeur du coefficient de diffusion du Nd dans le solvant contenu dans les pores de la membrane et qui a permis d'ajuster le profil de concentration expérimental avec le profil théorique ;  $\varepsilon$ ,  $\tau$  et  $e$  sont la porosité, la tortuosité et l'épaisseur de la membrane respectivement.

Les essais de pertraction qui vont suivre sur les systèmes DBAc-Nd et HDEHP-Nd ont permis d'étudier l'influence de la viscosité et du gradient sur le transfert du Nd.

### **V.3 Pertraction du Nd par le N, N-Dibutylacétamide (DBAc)**

#### **V.3.1 Partie expérimentale**

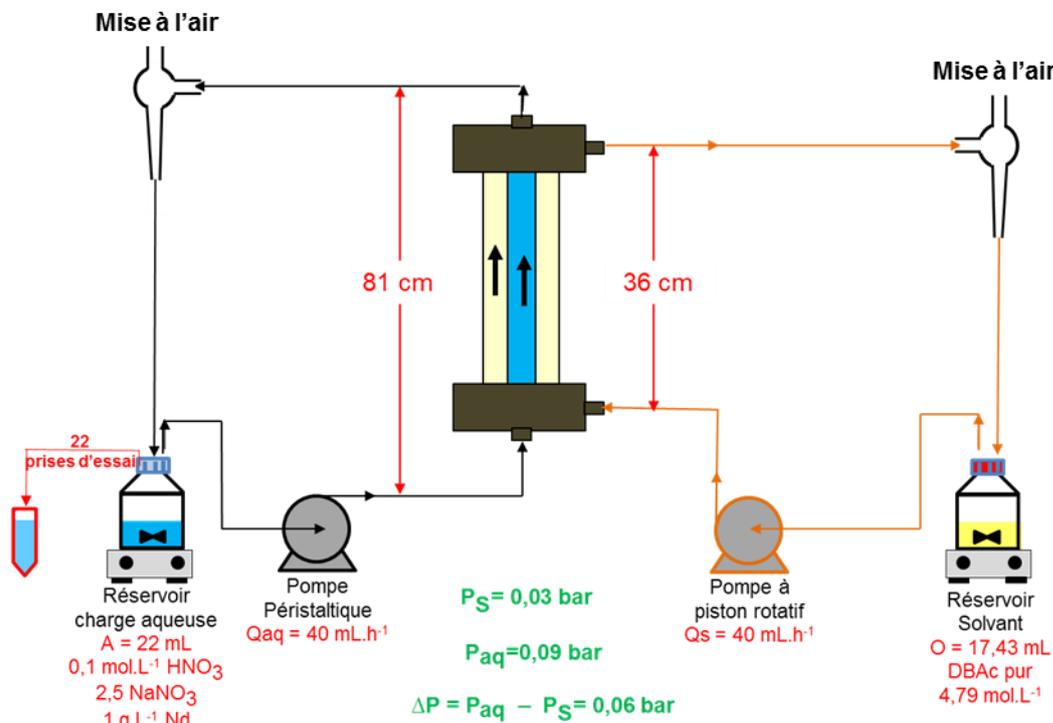
##### **V.3.1.1 Procédure expérimentale**

Cette partie présente un essai de pertraction du Nd par le DBAc mettant en œuvre une phase aqueuse constituée par 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd dissous à partir du sel  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{HNO}_3$  et 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{NaNO}_3$ . Le solvant est constitué par le DBAc pur soit 4,79 mol.L<sup>-1</sup>.

L'essai s'est déroulé en 4 jours sur le dispositif expérimental décrit sur la figure V.1. Le tableau V.1 récapitule les caractéristiques géométriques du module (à monofibre macroporeuse en polypropylène) utilisé.

La procédure expérimentale est celle décrite dans la partie V.2. La figure V.15 présente le dispositif expérimental avec les paramètres opératoires de l'essai. Les phases circulent à 40 mL.h<sup>-1</sup> à co-courant et en circuit fermé avec le DBAc dans la calandre et la phase aqueuse nitrique contenant initialement du Nd dans la fibre. Le DBAc remplit les pores de la membrane et l'interface est stabilisée par réglage de la hauteur des sorties pour une différence de pression  $\Delta P = P_{\text{aq}} - P_{\text{S}} = 0,06$  bar. Vingt-deux prises d'essai ont été effectuées au fil du procédé du côté de la phase aqueuse. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES pour déterminer la concentration du Nd dans la phase aqueuse. Le bilan de matière décrit par l'équation V.5 a permis

d'évaluer la concentration du Nd dans le solvant. La figure V.16 présente la variation de la concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le solvant en fonction du temps.



**Figure V.15** : Schéma du dispositif expérimental pour la pertraction du Nd par le DBAc.  $Q_{aq} = Q_s = 40 \text{ mL.h}^{-1}$  ;  $A = 22 \text{ mL}$ ,  $O = 17,4 \text{ mL}$  ;  $T = 22 \pm 3^\circ\text{C}$  ; temps d'essai = 4 jours.

Le volume de la phase aqueuse dans la fibre et du DBAc dans la calandre sont de 0,6 mL et 1,82 mL respectivement. Les  $40 \text{ mL.h}^{-1}$  de débit entraînent un écoulement laminaire dans les deux compartiments du module avec un nombre de Reynolds de 7,4 dans la fibre et un temps de résidence de la phase aqueuse dans le réservoir de 33 minutes (0,9 minutes dans la fibre). Le nombre de Reynolds dans la calandre est de 0,2 et le temps de résidence du DBAc dans le réservoir est de 26 minutes (2,7 minutes dans la calandre). Les pertes de charge associées à ces valeurs du nombre de Reynolds sont estimées à  $13,1 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$  dans la fibre et  $16,7 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$  dans la calandre. Elles sont négligeables par rapport à la pression (figure V.15) dans les deux compartiments du module ( $>0,02 \text{ bar}$ ). Le tableau V.3 récapitule les paramètres hydrodynamiques de l'essai.

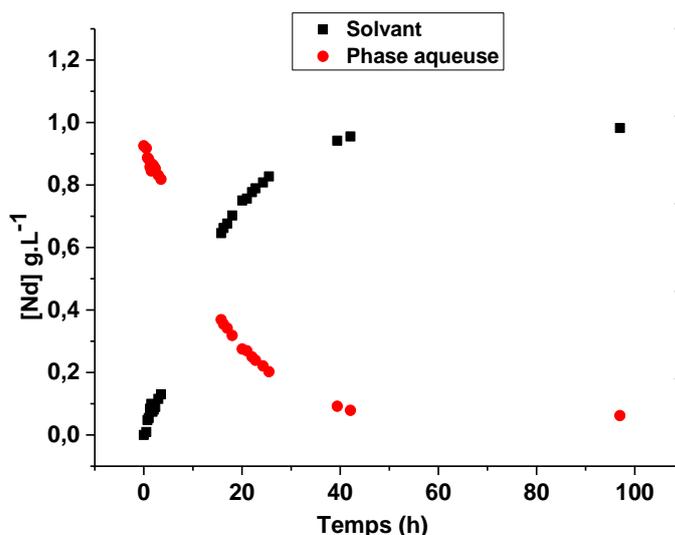
**Tableau V.3** : récapitulatif des paramètres hydrodynamiques de l'essai de pertraction du Nd par le DBAc.  $Q_{aq} = Q_s = 40 \text{ mL.h}^{-1}$  ;  $A = 22 \text{ mL}$ ,  $O = 17,43 \text{ mL}$  ; géométrie du module (tableau V.1)

Phase aqueuse			DBAc (Solvent)		
Temps de résidence réservoir (min)	Nombre de Péclet	Nombre de Reynolds	Temps de résidence réservoir (min)	Nombre de Péclet	Nombre de Reynolds
33	1870000	7,4	26	6810000	0,2

Le transport est purement diffusif dans les pores de la membrane et les valeurs du nombre de Péclet indiquées dans le tableau V.3 montrent un transport axial convectif dans la calandre ( $Pe = 6810000$ ) et la fibre ( $Pe = 1870000$ ).

### V.3.1.1.1 Résultats et discussions

La figure V.16 présente la variation de la concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le DBAc en fonction du temps.



**Figure V.16** : Concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le DBAc (solvant) en fonction du temps.  $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0,9 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}] = 4,8 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $Q_{aq} = Q_s = 40 \text{ mL.h}^{-1}$  ;  $A = 22 \text{ mL}$ ,  $O = 17,4 \text{ mL}$  ;  $T = 22 \pm 3^\circ\text{C}$  ; temps d'essai = 4 jours.

Le DBAc se charge progressivement en Nd au fil du procédé pour un équilibre atteint à partir de 97 h d'essai correspondant à un coefficient de partage de 16. Ceci montre la possibilité d'un transfert de Nd à partir d'une charge aqueuse nitrique au travers des pores d'une membrane macroporeuse remplis par le DBAc pur.

Cependant ce transfert de Nd présente une cinétique relativement lente où il faut attendre 4 jours pour atteindre l'équilibre.

Pour étudier la cinétique de transfert du Nd, le modèle de transfert de matière décrit dans ce chapitre partie V.2 a été utilisé pour estimer le coefficient de transfert du Nd dans le film côté aqueux ( $k_a$ ) dans la membrane ( $k_m$ ) et dans le film côté solvant ( $k_s$ ).

### V.3.2 Simulation numérique du transfert du Nd dans le DBAc

Cette partie présente l'étude de la cinétique de transfert du Nd à partir d'une phase aqueuse nitrique vers le DBAc à travers les pores d'une membrane en polypropylène (hydrophobe). Pour ce faire, une approche de transfert par diffusion a été utilisée pour décrire le transfert des complexes de Nd. Le flux de transfert dépend uniquement des résistances dans les films de diffusion (aqueux et solvant) et dans la membrane remplie de DBAc. La réaction de complexation du Nd par le DBAc est supposée instantanée et toujours à l'équilibre. Comme montré dans le chapitre III (partie III.1.5.1.7) par la spectrométrie de masse à source d'ionisation électrospray (ESI-MS) et la technique d'analyse par la méthode des pentes, l'extraction du Nd par le DBAc en milieu nitrique d'acidité modérée ( $\leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en présence de nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) s'opère par la solvation des nitrates neutres Nd ( $\text{NO}_3^-$ )<sub>3</sub> par 3 unités de DBAc :



Avec  $\overline{\text{DBAc}}_{\text{libre}}$  la concentration en DBAc non lié dans le solvant

La constante apparente d'équilibre associée à cette réaction est exprimée par :

$$K_{\text{ex}}^{\text{app}} = \frac{\overline{\text{Nd}(\text{NO}_3^-)_3(\text{DBAc})_3}}{[\text{Nd}^{3+}] \cdot [\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\overline{\text{DBAc}}]_{\text{libre}}^3} = \frac{k_D \cdot (1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2)}{[\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\overline{\text{DBAc}}]_{\text{libre}}^3} \quad \text{V.32}$$

Avec  $k_D$  le coefficient de distribution du Nd exprimé par :

$$k_D = \frac{\overline{\text{Nd}(\text{NO}_3^-)_3(\text{DBAc})_3}}{[\text{Nd}^{3+}] \cdot (1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2)} = K_{\text{ex}}^{\text{app}} \cdot \frac{[\text{NO}_3^-]^3 \cdot [\overline{\text{DBAc}}]_{\text{libre}}^3}{(1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-] + \beta_2 [\text{NO}_3^-]^2)} \quad \text{V.33}$$

Les concentrations du Nd à l'interface phase aqueuse-solvant sont définies par les paramètres d'équilibre tels que le coefficient de partage  $k_D$  et la constante d'équilibre  $K_{\text{ex}}$ . Compte tenu des faibles concentrations de Nd ( $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'acide

(0,1 mol.L<sup>-1</sup>) utilisées dans cette étude, on est très loin de la saturation du DBAc pur (4,79 mol.L<sup>-1</sup>), l'hypothèse d'un coefficient de partage constant utilisé dans le modèle est alors valable.

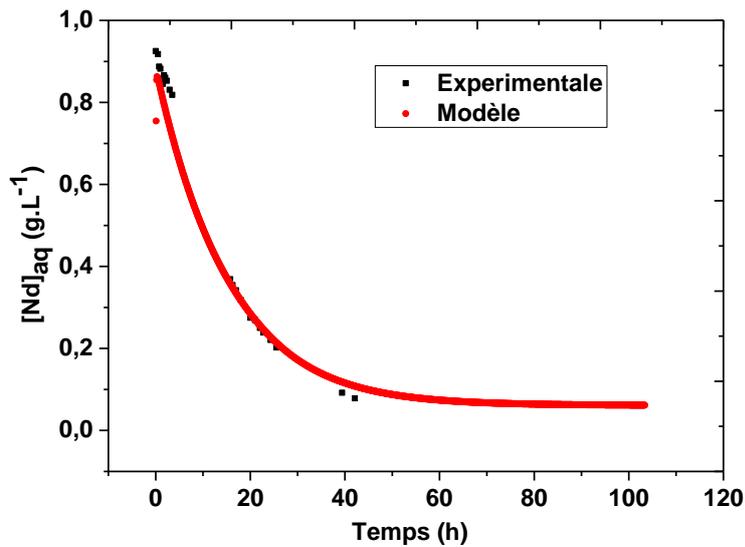
Le modèle de transfert de matière utilisé est celui présenté dans ce chapitre partie V.2 dont la résolution numérique des équations a été effectuée par scilab 5.5.1 dans les conditions d'un écoulement laminaire dans la fibre et dans la calandre. Les autres conditions aux limites et interfaces y sont également présentées.

Pour calculer la concentration du Nd dans les réservoirs (solvant, phase aqueuse), la mise en œuvre du modèle a nécessité des données d'entrée telles que les paramètres géométriques du module et les paramètres du procédé dont le coefficient de diffusion des complexes de Nd dans les phases aqueuse et solvant. Le coefficient de diffusion du Nd dans les films côté aqueux et côté solvant sont ceux déterminés expérimentalement par l'analyse de la dispersion de Taylor présentée dans le chapitre IV. Cependant comme expliqué dans ce chapitre partie V.2, le coefficient de diffusion du Nd dans le solvant contenu dans les pores de la membrane ( $D_m$ ) est utilisé comme le seul paramètre d'ajustement dans la simulation du transfert de matière. Le tableau V.4 présente les données d'entrée dans le modèle pour la simulation de l'extraction du Nd par le DBAc.

**Tableau V.4** : Données d'entrées dans le modèle pour la simulation de l'extraction du Nd par le DBAc.  
Conditions : phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> + 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> ; Solvant = 4,79 mol.L<sup>-1</sup> de DBAc.

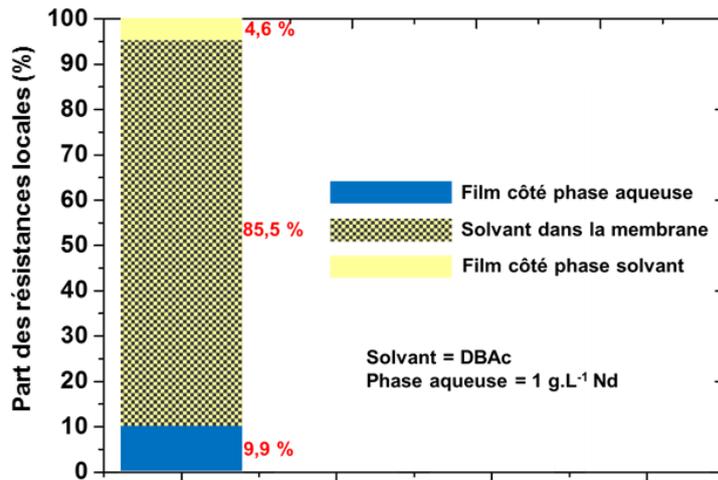
Paramètre (symbole)	Valeur	Unité
<b>Géométrie du module</b>		
Rayon interne de la fibre ( $R_f$ )	0,9	m
Rayon interne de la fibre ( $R_{cal}$ )	2	m
Epaisseur de la fibre ( $e$ )	400	$\mu\text{m}$
Longueur de la fibre ( $L_f$ )	25	cm
Porosité de la fibre ( $\epsilon$ )	0,75	-
Tortuosité de la fibre ( $\tau$ )	2	-
<b>Paramètre opératoire</b>		
Volume de la phase aqueuse dans le réservoir (A)	21,4	mL
Volume du solvant dans le réservoir (O)	15,6	mL
Débit de la phase aqueuse ( $Q_{aq}$ )	40	mL.h <sup>-1</sup>
Débit du solvant ( $Q_s$ )	40	mL.h <sup>-1</sup>
Coefficient de partage du Nd	16,1	-
Concentration initiale du Nd dans la phase aqueuse ( $X_0$ )	1	g.L <sup>-1</sup>
Coefficient de diffusion du Nd dans la phase aqueuse ( $D_{aq}$ )	$5,8 \cdot 10^{-10}$	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Coefficient de diffusion du Nd dans le solvant ( $D_s$ )	$3,7 \cdot 10^{-11}$	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Coefficient de diffusion du Nd dans les pores (<math>D_m</math>)</b>	$1,6 \cdot 10^{-11}$	<b>m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></b>

La figure V.17 montre l'appauvrissement du réservoir de la phase aqueuse en Nd au fil du procédé de pertraction. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points noirs et les données issues de la simulation numérique par des points rouges. Les résultats de la simulation sont en bon accord avec les données expérimentales pour une valeur du coefficient de diffusion du Nd dans la membrane ( $D_m$ ) de  $1,64 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.



**Figure V.17 :** Concentration de la phase aqueuse en Nd en fonction du temps. Phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> + 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> ; Solvant = 4,79 mol.L<sup>-1</sup> de DBAc ; Q<sub>aq</sub> = Q<sub>s</sub> = 40 mL.h<sup>-1</sup> ; A = 22 mL, O = 17,43 mL

Le coefficient de transfert du Nd dans le film côté phase aqueuse dans le film côté phase solvant et dans les pores de la membrane sont estimés à  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  ;  $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$  et  $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs ont permis d'évaluer la résistance au transfert du Nd dans le film côté phase aqueuse à  $4,6 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$ , dans le film côté phase solvant à  $2,1 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$  dans les pores de la membrane à  $4,0 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$  et d'en déduire une résistance globale au transfert de  $4,70 \cdot 10^6 \text{ s.m}^{-1}$ . La figure V.18 présente la part de chaque résistance locale dans la résistance globale au transfert du Nd.



**Figure V.18** : Représentation de la part des résistances locales dans les 100 % de la résistance globale au transfert du Nd. Phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> + 2,5 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub> ; Solvant = 4,79 mol.L<sup>-1</sup> de DBAc ; Q<sub>aq</sub> = Q<sub>s</sub> = 40 mL.h<sup>-1</sup> ; A = 22 mL, O = 17,43 mL

La résistance au transfert du Nd dans le DBAc contenu dans les pores de la membrane (85,5 %) est plus importante que la résistance dans les films côté aqueux (9,9 %) et côté solvant (4,6 %). Ceci montre un mécanisme de transfert du Nd contrôlé par sa diffusion dans le DBAc contenu dans les pores de la membrane. Le défaut de diffusion du Nd pourrait s'expliquer par une augmentation de la viscosité du DBAc avec la concentration en Nd. Les résultats de l'analyse de la dispersion de Taylor présentés dans le chapitre IV ont en effet montré une diminution du coefficient de diffusion du Nd de  $4,1 \pm 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $2,7 \pm 0,7 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  lorsque la charge du DBAc en Nd varie de 5 g.L<sup>-1</sup> (pour une viscosité de 9 mPa.s) à 32 g.L<sup>-1</sup> (pour une viscosité de 14 mPa.s).

La limitation du flux de transfert dans la membrane peut aussi s'expliquer par un coefficient de partage à l'interface de 16 insuffisant pour créer le gradient de concentration nécessaire à la création d'un flux de diffusion plus important.

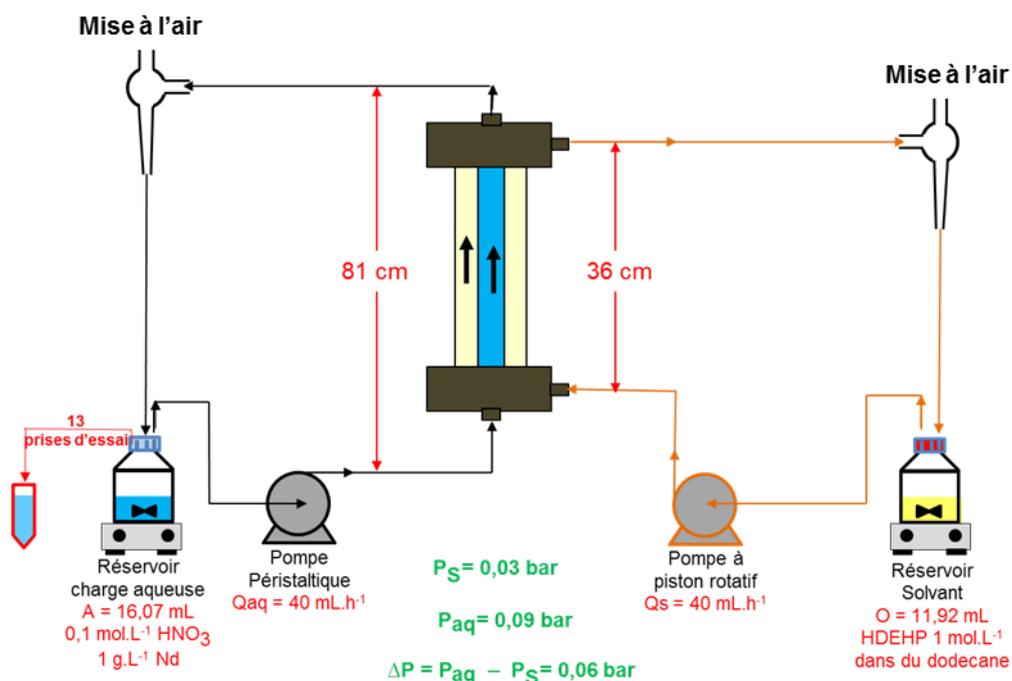
## V.4 Pertraction du Nd par le HDEHP avec 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd dans la phase aqueuse

### V.4.1 Partie expérimentale

#### V.4.1.1 Procédure expérimentale

Cet essai concerne la pertraction du Nd par le HDEHP mettant en œuvre une phase aqueuse constituée par 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd dissous à partir du sel Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O et 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. Le solvant est constitué par le HDEHP dilué à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodécane.

L'essai s'est déroulé en 30 h suivant le même protocole que le système DBAc-Nd. Le dispositif expérimental et les paramètres opératoires sont présentés sur la figure V.19. Les phases circulent à 40 mL.h<sup>-1</sup> à co-courant et en circuit fermé avec le HDEHP dans la calandre et la phase aqueuse nitrique contenant initialement du Nd dans la fibre. Le HDEHP remplit les pores de la membrane et l'interface est stabilisée par réglage de la hauteur des sorties pour une différence de pression transmembranaire  $\Delta P = P_{\text{aq}} - P_{\text{S}} = 0,06$  bar. Treize prises d'essai ont été effectuées au fil du procédé du côté de la phase aqueuse. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES pour déterminer la concentration du Nd dans la phase aqueuse. Le bilan de matière décrit par l'équation V.5 a permis d'évaluer la concentration du Nd dans le solvant. La figure V.20 présente la variation de la concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le solvant en fonction du temps



**Figure V.19** : Schéma du dispositif expérimental de la pertraction du Nd par le HDEHP.  $Q_{aq} = Q_s = 40 \text{ mL.h}^{-1}$  ;  $A = 16,07 \text{ mL}$ ,  $O = 11,92 \text{ mL}$  ;  $T = 22 \pm 3^\circ\text{C}$  ; temps d'essai = 30 h.

Les  $40 \text{ mL.h}^{-1}$  de débit entraînent un écoulement laminaire dans les deux compartiments du module avec un nombre de Reynolds de 7,4 dans la fibre et un temps de séjour de la phase aqueuse dans le réservoir de 24 minutes (0,9 minutes dans la fibre). Le nombre de Reynolds dans la calandre est de 0,6 et le temps de séjour du HDEHP dans le réservoir est d'environ 18 minutes (2,7 minutes dans la calandre). Les pertes de charge associées à ces valeurs du nombre de Reynolds sont estimées à  $13,1 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$  dans la fibre et  $6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$  dans la calandre. Elles sont négligeables par rapport à la pression (figure V.19) dans les deux compartiments du module ( $>0,02 \text{ bar}$ ). Le tableau V.5 récapitule les paramètres hydrodynamiques de l'essai.

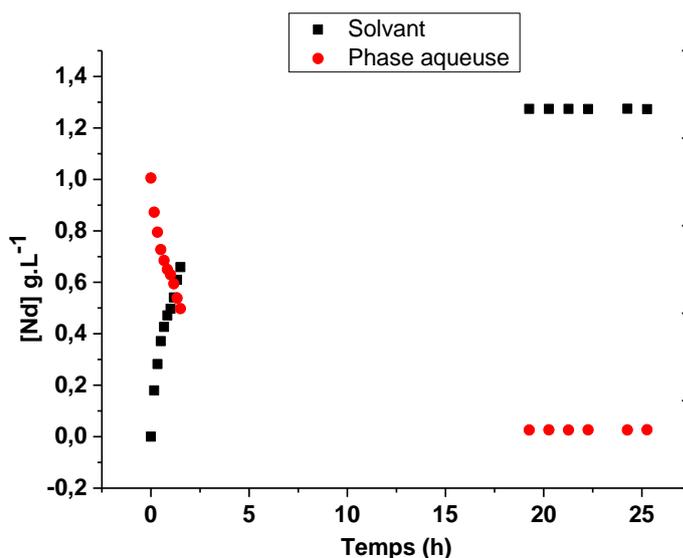
**Tableau V.5** : Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques de l'essai de pertraction du Nd par le DBAc.  $Q_{aq} = Q_s = 40 \text{ mL.h}^{-1}$  ;  $A = 16,07 \text{ mL}$ ,  $O = 11,92 \text{ mL}$  ; géométrie du module (tableau V.1)

Phase aqueuse			HDEHP (Solvant)		
Temps de séjour réservoir (min)	Nombre de Péclet	Nombre de Reynolds	Temps de séjour réservoir (min)	Nombre de Péclet	Nombre de Reynolds
24	1870000	7,3	18	5610000	0,6

Les valeurs du nombre de Péclet indiquées dans le tableau V.5 montrent un transport axial convectif dans la calandre ( $Pe = 5610000$ ) et la fibre ( $Pe = 1870000$ ).

#### V.4.1.2 Résultats et discussions

La figure V.20 présente la variation de la concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le DBAc en fonction du temps.



**Figure V.20** : Concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le HDEHP en fonction du temps.  $[Nd]_{aq}^{ini} = 1$  g.L<sup>-1</sup> ;  $[HNO_3] = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $[HDEHP] = 1$  mol.L<sup>-1</sup> ;  $Q_{aq} = Q_s = 40$  mL.h<sup>-1</sup> ;  $A = 16,07$  mL,  $O = 11,92$  mL ;  $T = 22 \pm 3^\circ C$  ; temps d'essai = 30 h.

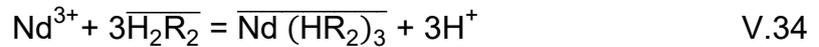
Le HDEHP se charge progressivement en Nd pour un équilibre atteint à partir de 19 h d'essai correspondant à un coefficient de partage de 47,5.

Pour étudier la cinétique de transfert du Nd dans le HDEHP, le modèle de transfert de matière décrit dans ce chapitre partie V.2 a été utilisé pour estimer le coefficient de transfert du Nd dans le film côté aqueux ( $k_a$ ) dans la membrane ( $k_m$ ) et dans le film côté solvant ( $k_s$ ).

#### V.4.2 Simulation numérique du transfert du Nd dans le HDEHP

Comme pour le système DBAc-Nd, une approche de transfert par diffusion a été utilisée pour décrire le transfert du Nd d'une phase aqueuse nitrique vers le HDEHP. Le flux de transfert dépend uniquement des résistances dans les films de diffusion (aqueux et solvant) et dans la membrane dont les pores sont remplis par le

HDEHP. Habituellement, dans des diluants à base d'hydrocarbures paraffinés comme le dodécane, le HDEHP extrait les lanthanides (Nd) sous forme dimérique ( $R_2H_2$  ou  $HDEHP)_2$ ) où un seul groupement acide du dimère se dissocie en  $R_2H$  et participe à la réaction suivant ce mécanisme :



L'extraction s'effectue donc par la réaction de trois unités dimériques avec un  $Nd^{3+}$  pour former un complexe soluble dans le diluant.

La constante d'équilibre associée à cette réaction est exprimée par :

$$K_{ex} = \frac{\overline{Nd(HR_2)_3} \cdot [H^+]^3}{[Nd^{3+}] \cdot [H_2R_2]_{libre}^3} \quad V.35$$

Avec  $k_D$  le coefficient de distribution du Nd exprimé par :

$$k_D = \frac{\overline{Nd(HR_2)_3}}{[Nd^{3+}]} = K_{ex}^{app} \cdot \frac{[H_2R_2]_{libre}^3}{[H^+]^3} \quad V.36$$

Les concentrations du Nd à l'interface phase aqueuse-solvant sont définies par le coefficient de partage  $k_D$  et la constante d'équilibre  $K_{ex}$ . Compte tenu des faibles concentrations de Nd ( $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et d'acide ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) utilisées dans cette étude, on est très loin de la saturation du HDEHP ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'hypothèse d'un coefficient de partage constant utilisé dans le modèle est donc valable.

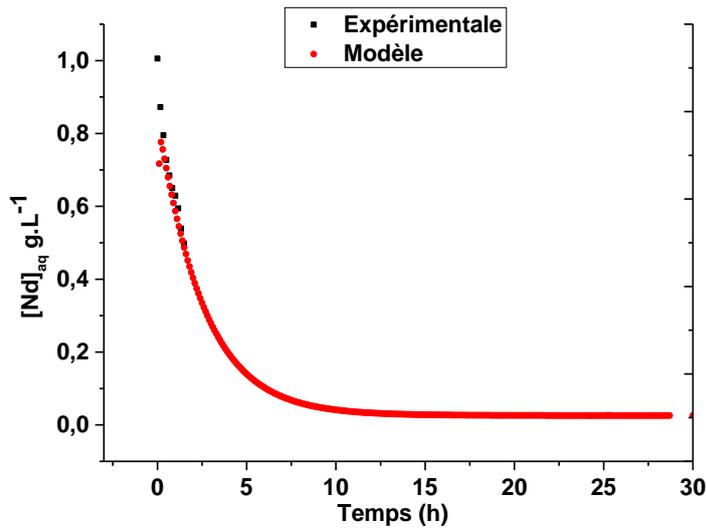
La simulation numérique du transfert du Nd a été réalisé sur scilab 5.5.1 dans les conditions aux limites et interfaces présentées dans ce chapitre partie V.2.

Le tableau V.6 récapitule les données utilisées par le modèle pour le calcul de la concentration du Nd dans le réservoir de la phase aqueuse.

**Tableau V.6** : Données d'entrées dans le modèle pour la simulation de l'extraction du Nd par le HDEHP. Conditions : Phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ; Solvant = 1 mol.L<sup>-1</sup> de HDEHP dans du dodécane ; T = 22± 3°C ; temps d'essai = 30 h.

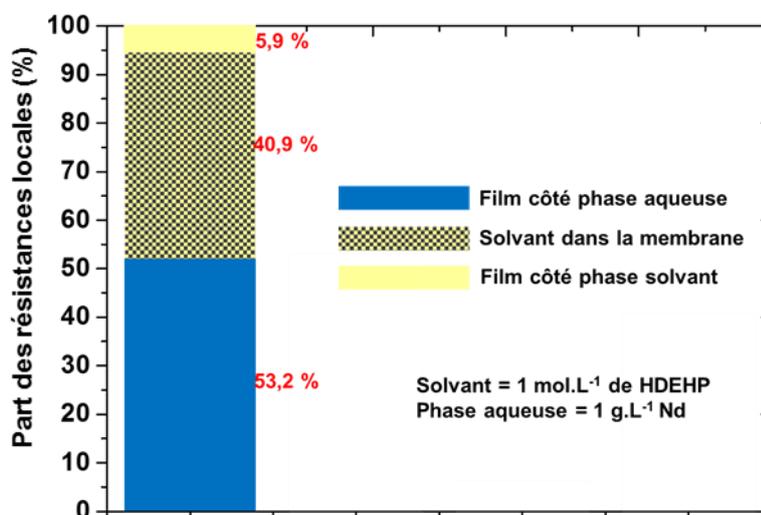
Paramètre (symbole)	Valeur	Unité
<b>Géométrie du module</b>		
Rayon interne de la fibre (R <sub>f</sub> )	0,9	m
Rayon interne de la fibre (R <sub>cal</sub> )	2	m
Epaisseur de la fibre ε	400	μm
Longueur de la fibre (L <sub>f</sub> )	25	cm
Porosité de la fibre (ε)	0,75	-
Tortuosité de la fibre (τ)	2	-
<b>Paramètre opératoire</b>		
Volume de la phase aqueuse dans le réservoir (A)	15,57	mL
Volume du solvant dans le réservoir (O)	10,12	mL
Débit de la phase aqueuse (Q <sub>aq</sub> )	40	mL.h <sup>-1</sup>
Débit du solvant (Q <sub>s</sub> )	40	mL.h <sup>-1</sup>
Coefficient de partage du Nd	47,5	-
Concentration initiale du Nd dans la phase aqueuse (X <sub>0</sub> )	1	g.L <sup>-1</sup>
Coefficient de diffusion du Nd dans la phase aqueuse (D <sub>aq</sub> )	5,8.10 <sup>-10</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Coefficient de diffusion du Nd dans le solvant (D <sub>s</sub> )	5,8.10 <sup>-11</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Coefficient de diffusion du Nd dans les pores (D<sub>m</sub>)</b>	5,8.10 <sup>-11</sup>	<b>m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></b>

La figure V.21 montre l'appauvrissement du réservoir de la phase aqueuse en Nd au fil du procédé de pertraction. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points noirs et les données issues de la simulation numérique par des points rouges. Les résultats de la simulation sont en bon accord avec les données expérimentales pour une valeur de coefficient de diffusion du Nd dans la membrane (D<sub>m</sub>) de 5,8.10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.



**Figure V.21** : Concentration du réservoir de la phase aqueuse en Nd en fonction du temps. phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ; Solvant = 1 mol.L<sup>-1</sup> de HDEHP + dodécane ; Q<sub>aq</sub> = Q<sub>s</sub> = 40 mL.h<sup>-1</sup> ; A = 16,07 mL, O = 11,92 mL

Le coefficient de transfert du Nd dans le film côté phase aqueuse dans le film côté phase solvant et dans les pores de la membrane sont estimés à  $2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  ;  $3,8 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$  et  $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs ont permis d'évaluer la résistance au transfert du Nd dans le film côté phase aqueuse à  $5 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$ , dans le film côté phase solvant à  $5,6 \cdot 10^4 \text{ s.m}^{-1}$  dans les pores de la membrane à  $3,9 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$  et d'en déduire une résistance globale au transfert de  $9,5 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$ . La figure V.22 présente la part de chaque résistance locale dans la résistance globale au transfert du Nd.



**Figure V.22** : Représentation de la part des résistances locales dans les 100 % de la résistance globale au transfert du Nd. phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ; Solvant = 1 mol.L<sup>-1</sup> de HDEHP + dodécane ; Q<sub>aq</sub> = Q<sub>s</sub> = 40 mL.h<sup>-1</sup> ; A = 16,07 mL, O = 11,92 mL

La résistance au transfert du Nd dans le film côté aqueux (53,2 %) est plus importante que la résistance dans le HDEHP contenu dans les pores de la membrane (40,9 %) et la résistance dans le film côté solvant (5,9 %). Ceci montre un mécanisme de transfert du Nd contrôlé par sa diffusion dans le film côté phase aqueuse. La limitation du flux de diffusion dans le film côté aqueux, pourrait s'expliquer par un défaut de gradient de concentration dû à l'appauvrissement de la phase aqueuse par la présence d'un partage important du Nd à l'interface ( $k_D = 47,5$ ).

## V.5 Pertraction du Nd par le HDEHP avec 5 g.L<sup>-1</sup> de Nd dans la phase aqueuse

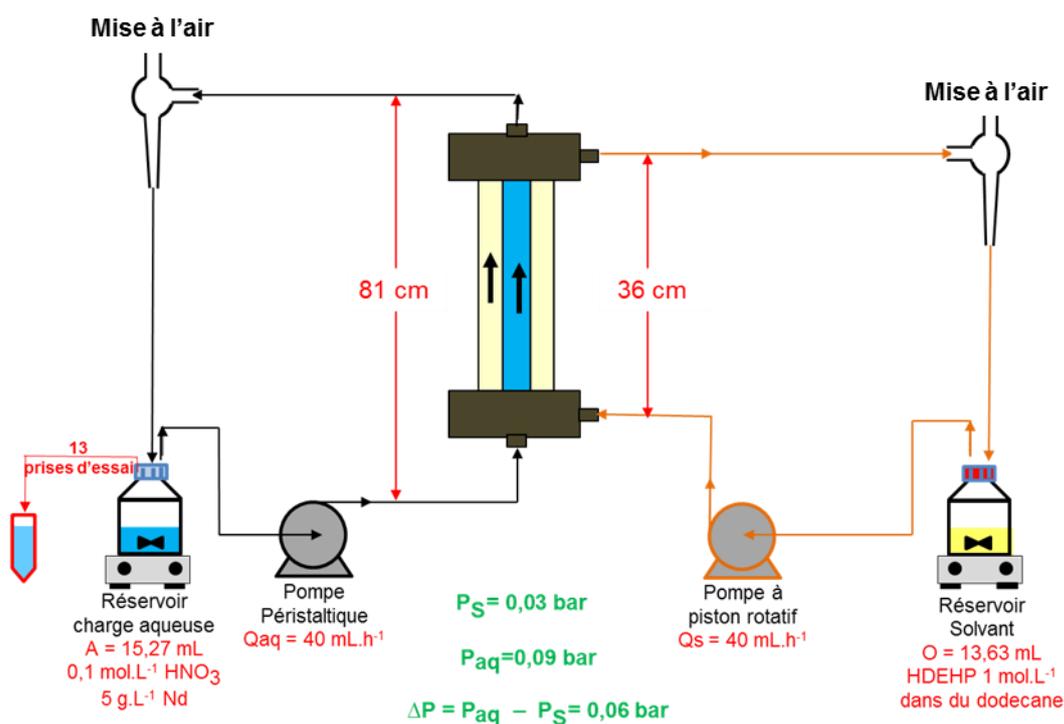
### V.5.1 Partie expérimentale

#### V.5.1.1 Procédure expérimentale

La pertraction du Nd par le HDEHP a été mise en œuvre en utilisant une phase aqueuse constituée par 5 g.L<sup>-1</sup> de Nd dissous à partir du sel Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O et 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. Le solvant utilisé est constitué par le HDEHP dilué à 1 mol.L<sup>-1</sup> dans du dodécane.

L'essai a duré environ deux jours et a été conduit suivant le même protocole que les deux précédents systèmes. Le dispositif expérimental et les paramètres opératoires sont présentés sur la figure V.23.

Les phases circulent à  $40 \text{ mL.h}^{-1}$  à co-courant et en circuit fermé avec le HDEHP dans la calandre et la phase aqueuse nitrique contenant initialement du Nd dans la fibre. Le HDEHP remplit les pores de la membrane et l'interface est stabilisée par réglage de la hauteur des sorties pour une différence de pression transmembranaire  $\Delta P = P_{\text{aq}} - P_{\text{S}} = 0,06 \text{ bar}$ . Quinze prises d'essai ont été effectuées au fil du procédé du côté de la phase aqueuse. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES pour déterminer la concentration du Nd dans la phase aqueuse. Le bilan de matière décrit par l'équation V.5 a permis d'évaluer la concentration du Nd dans le solvant. La figure V.24 présente la variation de la concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le solvant en fonction du temps



**Figure V.23 :** Schéma du dispositif expérimental pour la pertraction du Nd par le HDEHP.  $Q_{\text{aq}} = Q_{\text{s}} = 40 \text{ mL.h}^{-1}$  ;  $A = 15,27 \text{ mL}$ ,  $O = 13,63 \text{ mL}$  ;  $T = 22 \pm 3^\circ\text{C}$  ; temps d'essai = 45 h.

Les  $40 \text{ mL.h}^{-1}$  de débit entraînent un écoulement laminaire dans les deux compartiments du module avec un nombre de Reynolds de 7,4 dans la fibre et un temps de séjour de la phase aqueuse dans le réservoir de 23 minutes (0,9 minutes

dans la fibre). Le nombre de Reynolds dans la calandre est de 0,6 et le temps de séjour du HDEHP dans le réservoir est d'environ 20 minutes (2,7 minutes dans la calandre). Les pertes de charge associées à ces valeurs du nombre de Reynolds sont estimées à  $13,1 \cdot 10^{-5}$  bar dans la fibre et  $6,2 \cdot 10^{-5}$  bar dans la calandre. Elles sont négligeables par rapport à la pression (figure V.23) dans les deux compartiments du module ( $>0,02$  bar). Le tableau V.7 récapitule les paramètres hydrodynamiques de l'essai.

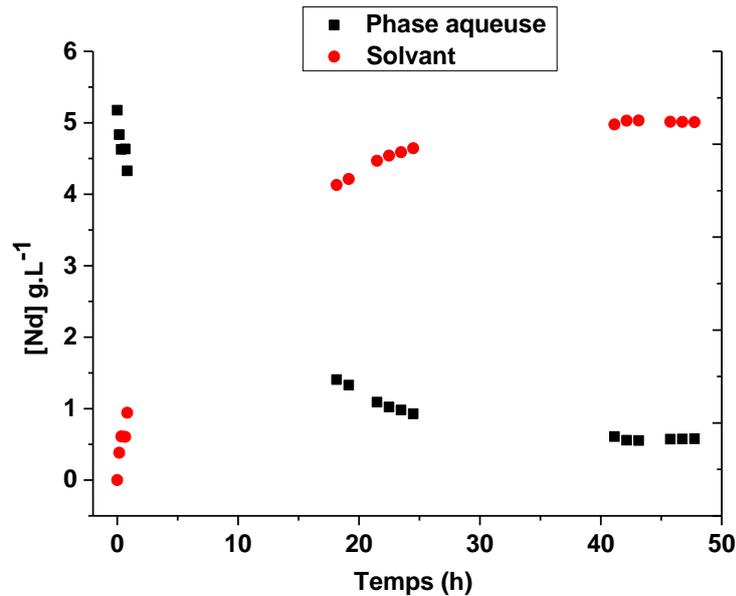
**Tableau V.7** : Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques de l'essai de pertraction du Nd par le DBAc.  $Q_{aq} = Q_s = 40 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$  ;  $A = 15,27 \text{ mL}$ ,  $O = 13,63 \text{ mL}$  ; géométrie du module (tableau V.1)

Phase aqueuse			HDEHP (Solvant)		
Temps de séjour réservoir (min)	Nombre de Péclet	Nombre de Reynolds	Temps de séjour réservoir (min)	Nombre de Péclet	Nombre de Reynolds
23	2010000	7,4	20	5610000	0,6

Les valeurs du nombre de Péclet indiquées dans le tableau V.7 montrent un transport axial convectif dans la calandre ( $Pe = 5610000$ ) et la fibre ( $Pe = 2010000$ ).

#### V.5.1.1.1 Résultats et discussions

La figure V.24 présente la variation de la concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le DBAc en fonction du temps.



**Figure V.24 :** Concentration du Nd dans la phase aqueuse et dans le HDEHP en fonction du temps.  $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 5 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $[\text{HDEHP}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $Q_{\text{aq}} = Q_{\text{s}} = 40 \text{ mL.h}^{-1}$ ;  $A = 15,27 \text{ mL}$ ,  $O = 13,63 \text{ mL}$ ;  $T = 22 \pm 3^\circ\text{C}$ ; temps d'essai = 45 h.

Ces résultats montrent une charge progressive du HDEHP en Nd pour un équilibre atteint à partir de 43 h d'essai correspondant à un coefficient de partage de 8,7.

Pour étudier la cinétique de transfert du Nd, le modèle de transfert de matière décrit dans ce chapitre partie V.2 a été utilisé pour estimer le coefficient de transfert du Nd dans le film côté aqueux ( $k_a$ ) dans la membrane ( $k_m$ ) et dans le film côté solvant ( $k_s$ ).

### V.5.2 Simulation du transfert de matière

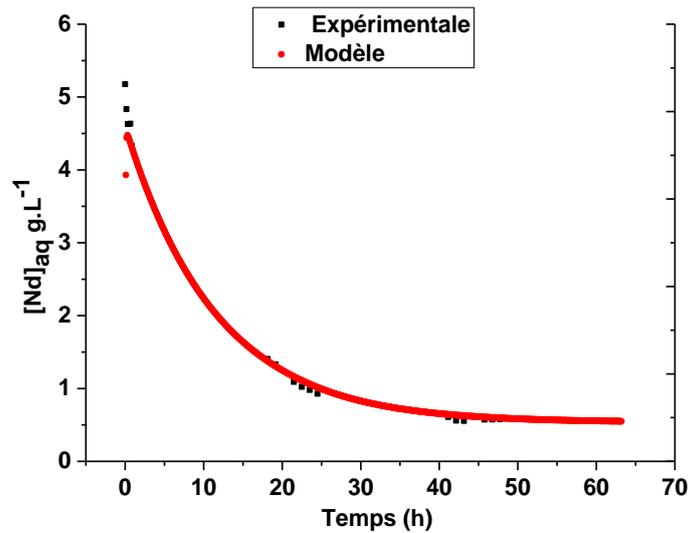
Une approche de transfert du Nd par diffusion a été utilisée pour cette étude comme pour les systèmes précédents. Le mécanisme d'extraction du Nd par le HDEHP s'opère par échange cationique suivant le mécanisme décrit par l'équation V.34 pour.

Le tableau V.8 récapitule les données utilisées par le modèle pour le calcul de la concentration du Nd dans le réservoir de la phase aqueuse.

**Tableau V.8** : Données d'entrées dans le modèle pour la simulation de l'extraction du Nd par le HDEHP. Conditions : Phase aqueuse = 5 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ; Solvant = 1 mol.L<sup>-1</sup> de HDEHP dans du dodécane ; T = 22± 3°C ; temps d'essai = 45 h.

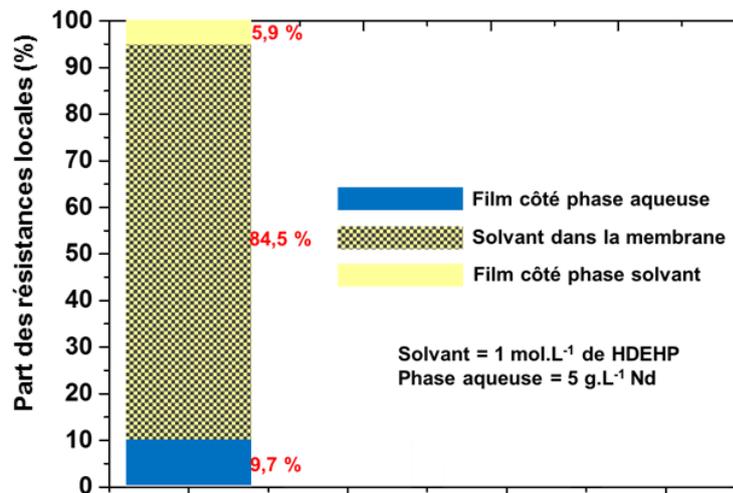
Paramètre (symbole)	Valeur	Unité
<b>Géométrie du module</b>		
Rayon interne de la fibre (R <sub>f</sub> )	0,9	m
Rayon interne de la fibre (R <sub>cal</sub> )	2	m
Epaisseur de la fibre (e)	400	µm
Longueur de la fibre (L <sub>f</sub> )	25	cm
Porosité de la fibre (ε)	0,75	-
Tortuosité de la fibre (τ)	2	-
<b>Paramètre opératoire</b>		
Volume de la phase aqueuse dans le réservoir (A)	15,57	mL
Volume du solvant dans le réservoir (O)	10,12	mL
Débit de la phase aqueuse (Q <sub>aq</sub> )	40	mL.h <sup>-1</sup>
Débit du solvant (Q <sub>s</sub> )	40	mL.h <sup>-1</sup>
Coefficient de partage du Nd	8,7	-
Concentration initiale du Nd dans la phase aqueuse (X <sub>0</sub> )	1	g.L <sup>-1</sup>
Coefficient de diffusion du Nd dans la phase aqueuse (D <sub>aq</sub> )	5,8.10 <sup>-10</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
Coefficient de diffusion du Nd dans le solvant (D <sub>s</sub> )	5,8.10 <sup>-11</sup>	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Coefficient de diffusion du Nd dans les pores (D<sub>m</sub>)</b>	5,8.10 <sup>-11</sup>	<b>m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup></b>

La figure V.25 montre l'appauvrissement du réservoir de la phase aqueuse en Nd au fil du procédé de pertraction. Les résultats expérimentaux sont représentés par des points noirs et les données issues de la simulation numérique par des points rouges. Les résultats de la simulation sont en bon accord avec les données expérimentales pour une valeur de coefficient de diffusion du Nd dans la membrane (D<sub>m</sub>) de 2,9.10<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>.



**Figure V.25 :** Concentration du réservoir de la phase aqueuse en Nd en fonction du temps. phase aqueuse = 1 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ; Solvant = 1 mol.L<sup>-1</sup> de HDEHP + dodécane ; Q<sub>aq</sub> = Q<sub>s</sub> = 40 mL.h<sup>-1</sup> ; A = 15,27 mL, O = 13,63 mL

Le coefficient de transfert du Nd dans le film côté phase aqueuse dans le film côté phase solvant et dans les pores de la membrane sont estimés à  $2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  ;  $4 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$  et  $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  respectivement. Ces valeurs ont permis d'évaluer la résistance au transfert du Nd dans le film côté phase aqueuse à  $4,9 \cdot 10^5 \text{ s.m}^{-1}$ , dans le film côté phase solvant à  $2,9 \cdot 10^4 \text{ s.m}^{-1}$  dans les pores de la membrane à  $4,2 \cdot 10^6 \text{ s.m}^{-1}$  et d'en déduire une résistance globale au transfert de  $5 \cdot 10^6 \text{ s.m}^{-1}$ . La figure V.26 présente la part de chaque résistance locale dans la résistance globale au transfert du Nd.



**Figure V.26** : Représentation de la part des résistances locales dans les 100 % de la résistance globale au transfert du Nd. phase aqueuse = 5 g.L<sup>-1</sup> de Nd + 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> ; Solvant = 1 mol.L<sup>-1</sup> de HDEHP + dodecane ; Q<sub>aq</sub> = Q<sub>s</sub> = 40 mL.h<sup>-1</sup> ; A = 15,27 mL, O = 13,63 mL

La résistance au transfert du Nd dans le HDEHP contenu dans les pores de la membrane (84,5 %) est plus importante que la résistance dans les films côté aqueux (9,7 %) et côté solvant (5,9 %). Ceci montre un mécanisme de transfert du Nd contrôlé par sa diffusion dans le HDEHP contenu dans les pores de la membrane. Cette limitation du flux de transfert dans la membrane peut s'expliquer par un défaut de gradient de concentration suffisant lié au faible coefficient de partage à l'interface 8,7.

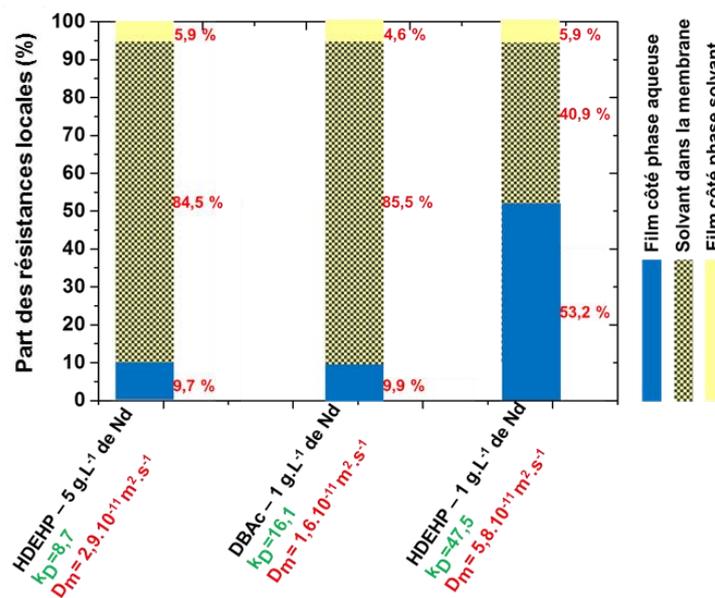
## V.6 Bilan

Les essais de pertraction précédemment décrits, ont permis d'étudier par une approche de transfert de matière par diffusion l'influence des coefficients de partage et de diffusion du Nd sur sa cinétique de transfert. Une première étape de cette étude a été le montage d'un dispositif expérimental autour d'un module à monofibre creuse en polypropylène et hydrophobe. Ce montage a permis la mise en œuvre des essais à co-courant avec un temps de séjour d'environ 27 minutes dans le réservoir aqueux et 21 minutes dans le réservoir solvant. Les valeurs du nombre de Péclet (>1070000) et celles du nombre de Reynolds (0,2 < Re < 7,4) montrent que l'usage du modèle de transfert de matière qui fait l'hypothèse d'un écoulement laminaire et convectif dans les deux compartiments du module est adapté. Le modèle décrit bien le transfert du

Nd dans les trois essais avec le coefficient de diffusion dans la membrane remplie de solvant  $D_m$  comme paramètre d'ajustement. Les coefficients de transfert du Nd dans le film côté aqueux  $k_a$  ( $m.s^{-1}$ ) et dans le film côté solvant  $k_s$  ( $m.s^{-1}$ ) sont calculés a posteriori à partir de l'épaisseur des films ( $\delta_{aq}$ ;  $\delta_s$ ) estimée par le modèle à partir du profil de concentration du Nd. Le coefficient de transfert du Nd dans la membrane  $k_m$  ( $m.s^{-1}$ ) est estimé à partir du coefficient de diffusion  $D_m$ , de l'épaisseur ( $e$ ), de la porosité ( $\epsilon$ ), de la tortuosité ( $\tau$ ) de la membrane par cette expression :

$$k_m = \frac{\epsilon D_m}{\tau e} \quad V.37$$

Ces coefficients de transfert permettent d'évaluer les résistances associées et d'en déduire la résistance globale au transfert du Nd. La figure V.27 montre pour chaque essai, la part des résistances locales dans la résistance globale au transfert du Nd



**Figure V.27** : Représentation de la part de résistances locales dans les 100 % de la résistance globale au transfert du Nd pour les trois essais.

Ces résultats montrent un mécanisme de transfert du Nd contrôlé par sa diffusion dans les pores de la membrane lorsque le coefficient de partage à l'interface est compris entre 8,7 et 16,1. Cependant, la résistance au transfert du Nd dans la

membrane est réduite de moitié lorsque son coefficient de partage à l'interface augmente jusqu'à 47,5. Ceci indique une augmentation du gradient dans la membrane avec le coefficient de partage à l'interface. La hausse du gradient augmente le flux de diffusion dans la membrane suivant cette équation de la première loi de Fick :

$$J = -\frac{\varepsilon D_m}{\tau e} \Delta C \quad \text{V.38}$$

Avec J le flux de transfert dans la membrane ; e ;  $\varepsilon$  et  $\tau$  sont l'épaisseur la porosité et la tortuosité de la membrane respectivement.

Pour le système HDEHP, ce raisonnement reste autant valable que sur une géométrie de la membrane constante et un coefficient de diffusion  $D_m$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) constant (voir résultats Taylor chapitre IV) aucun autre paramètre ne justifie la diminution de la résistance entre les deux essais où le coefficient de partage à l'interface augmente de 8,7 à 47,5.

Cependant l'idée d'un gradient insuffisant dans la membrane remplie de DBAc à un coefficient de partage de 16 n'explique pas cette forte résistance si on conserve la valeur du coefficient de diffusion du Nd dans le solvant à celui correspondant à  $1\text{g.L}^{-1}$  de Nd. Elle pourrait aussi être due à une diminution du flux de transfert par défaut de diffusion (première loi de Fick) lié à une augmentation de la viscosité du DBAc dans la membrane. Cette hypothèse est confortée par les résultats de la détermination expérimentale du coefficient de diffusion du Nd par l'analyse de la dispersion de Taylor (TDA) où une diminution de la diffusion avec la viscosité a été constatée. La marge de variation du coefficient de diffusion déterminée par la TDA a d'ailleurs guider la recherche d'un bon accord entre la simulation numérique et les données expérimentales.

## Références

---

1. *Mass Transfer Simulation of Gold Extraction in Membrane Extractors*. M. Ghadiri, S. Shirazian, S.N. Ashrafizadeh, *Chem. Eng. Technol.*, 2012, 35, 12, 2177–2182.
2. *Cours dynamique des fluides réels*. Rhida, Université de Caen, 2009.

# Conclusion générale

---

## Perspectives



L'objectif de cette thèse était l'identification de solvants commerciaux ou synthétiques spécifiques des terres rares et du tantale avec une forte capacité de charge ( $>100 \text{ g.L}^{-1}$ ) mais dont les propriétés hydrodynamiques (viscosité, densité et tension interfaciale) permettent leur emploi à l'état pur sans recours d'un diluant et d'un modificateur.

La première étape de cette thèse a consisté en un screening de solvants sur la base de 3 critères principaux tels que l'affinité pour les métaux d'intérêt, la viscosité, la solubilité en phase aqueuse et pour la sûreté du procédé le point éclair a également été pris en compte. Par cette démarche, le N, N Dibutylacetamide (DBAc) a été retenu comme solvant spécifique des terres rares. Avec une capacité de charge supérieure  $126 \text{ g.l}^{-1}$ , une application du DBAc s'oriente vers le recyclage des terres rares à partir d'un lixiviat de déchet d'aimant NdFeB, précisément dans la récupération sélective du Nd, du Pr, du Dy à partir d'un lixiviat nitrique contenant le fer, le bore, le cobalt et le nickel comme impuretés. Par une démarche similaire, nous avons montré la capacité de la Méthylacétophénone (4-MAcPh) pure à extraire sélectivement le tantale à partir d'un lixiviat synthétique de déchets de condensateurs en milieu binaire sulfurique-fluorhydrique avec une capacité de charge supérieure à  $150 \text{ g.L}^{-1}$ .

La maîtrise du transfert de matière au travers d'une membrane poreuse nécessite de connaître le coefficient de diffusion du soluté dans les deux phases. Une seconde étape de la thèse a donc été l'identification d'une méthode permettant la détermination expérimentale du coefficient de diffusion du néodyme en phase aqueuse et dans le DBAc. Dans ce cadre, l'Analyse de la Dispersion de Taylor, une technique absolue et utilisant peu de volume d'échantillon, a été choisie et les conditions menant à des valeurs de coefficient de diffusion en phase aqueuse et organique ont pu être définies pendant cette thèse.

Enfin une étude de la cinétique de transfert du néodyme dans un dispositif de pertraction à membrane fibre creuse poreuse et hydrophobe a été menée en utilisant outre le DBAc un deuxième solvant à savoir le HDEHP Afin d'étudier l'influence du coefficient de partage du néodyme à l'interface sur la résistance au transfert de matière dans la membrane. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt de la mise en œuvre d'un solvant dont le coefficient de partage pour le ou les métaux d'intérêt est élevé afin de limiter la résistance au transfert dans la membrane par l'obtention d'un fort gradient de concentration. Cependant, Ceci ne reste valable que si dans le même temps la

viscosité du solvant dans la membrane n'augmente pas trop à ce qui pourrait conduire à une forte diminution du coefficient de diffusion du ou des métaux d'intérêt.

Pour évaluer plus précisément cet aspect, une modélisation plus fine serait à mettre en œuvre intégrant l'évolution des coefficients de diffusion avec la concentration des espèces mise en jeu.

Par ailleurs ces travaux orientent les perspectives vers la mise en œuvre d'autres solvants purs en pertraction mais présentant pour le même ordre de grandeur de viscosité que le DBAc, un coefficient de partage plus élevé pour conforter les résultats. Il serait par exemple opportun d'étudier le système Méthylacétophénone-tantale dans ce cadre-là.

# Annexes

## A. Procédure expérimentale de validation des solvants

Pour caractériser les propriétés extractante et sélective du N, N-Dibutylacétamide (DBAc) pour les TRs et de la Méthylacétophénone (MAcPh) pour le Ta, les tests ont été effectués en mode batch. Ils ont consisté à mettre en contact un certain volume de solvant (O) avec une solution aqueuse (A) dans un tube d'essai à fond conique en polypropylène de 50 mL. La solution aqueuse est préparée par dissolution de sels nitrates métalliques dans un acide minérale ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF) en présence éventuellement de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ). Le mélange des deux phases est soumis à une agitation rotative pendant 30 minutes (suffisant pour atteindre l'équilibre) à température ambiante ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Après décantation par centrifugation (3000 rpm pendant 5 minutes), les phases sont séparées. L'analyse de la phase aqueuse avant et après contact par ICP-AES (Spectrométrie par torche à plasma) permet d'avoir la concentration du métal d'intérêt (M). Sa concentration dans le solvant à l'équilibre est quantifiée par ce bilan de matière :

$$A \cdot [M]_{\text{aq}}^{\text{ini}} + O \cdot [M]_{\text{org}}^{\text{ini}} = A \cdot [M]_{\text{aq}}^{\text{éq}} + O \cdot [M]_{\text{org}}^{\text{éq}}$$

Où A et O sont les volumes respectifs de la phase aqueuse et du solvant en mL. La variation de A et O (liée au transfert d'acide et d'eau dans le solvant ou à la solubilité du solvant dans la phase aqueuse) durant le procédé d'extraction est considérée comme négligeable.

$[M]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$  et  $[M]_{\text{org}}^{\text{ini}}$  sont respectivement les concentrations initiales de M dans la phase aqueuse et dans le solvant en  $\text{g.L}^{-1}$ .  $[M]_{\text{aq}}^{\text{éq}}$  et  $[M]_{\text{org}}^{\text{éq}}$  sont respectivement les concentrations de M dans la phase aqueuse et dans le solvant à l'équilibre en  $\text{g.L}^{-1}$ .

La concentration de M dans le solvant à l'équilibre est exprimée par :

$$[M]_{\text{org}}^{\text{éq}} = [M]_{\text{org}}^{\text{ini}} + \frac{A}{O} \cdot ([M]_{\text{aq}}^{\text{ini}} - [M]_{\text{aq}}^{\text{éq}})$$

Tous les tests ont été menés avec des solvants purs ne contenant pas de M initialement c'est-à-dire que  $[M^+]_{\text{org}}^{\text{ini}} = 0$ . Alors La concentration de M dans le solvant à l'équilibre devient :

$$[M]_{\text{org}}^{\text{éq}} = \frac{A}{O} \cdot ([M]_{\text{aq}}^{\text{ini}} - [M]_{\text{aq}}^{\text{éq}})$$

$[M]_{\text{aq}}^{\text{ini}}$  et  $[M]_{\text{aq}}^{\text{éq}}$  sont déterminées par ICP-AES sur l'appareil de marque SPECTRO ARCOS dont le principe est détaillé plus loin en annexe B. Les mesures par ICP-AES requièrent un étalonnage préalable de l'appareil entre 0 et 15 ppm après quoi les échantillons préparés par une dilution adéquate sont analysés.

Les propriétés extractante et sélective du solvant sont mises en évidence par la détermination du :

- Coefficient de distribution ou de partage ( $k_D$ ) qui représente le rapport entre la quantité de M considérée dans le solvant ( $[M]_{\text{org}}^{\text{éq}}$  en g.L<sup>-1</sup>) à l'équilibre et la quantité de M restante en solution aqueuse à l'équilibre d'extraction ( $[M]_{\text{aq}}^{\text{éq}}$  en g.L<sup>-1</sup>) :

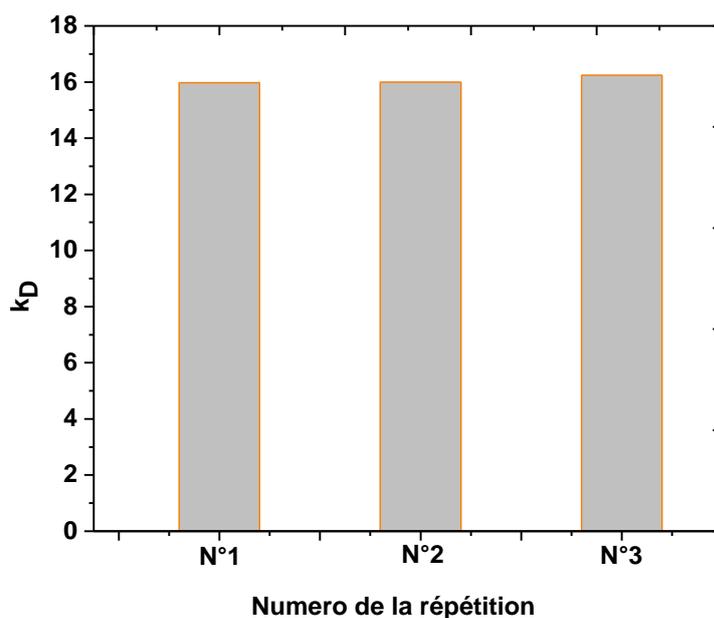
$$k_D = \frac{[M]_{\text{org}}^{\text{éq}}}{[M]_{\text{aq}}^{\text{éq}}}$$

- En présence d'un autre élément (M'), le facteur de séparation (FS) permet d'estimer la sélectivité du solvant vis-à-vis de l'élément d'intérêt (M) :

$$FS = \frac{k_D(M)}{k_D(M')}$$

## 1. Précision de la mesure

La figure A présente les résultats d'une expérience de détermination de la précision sur la procédure utilisée pour l'extraction des TRs et du Ta par le DBAc et la MAcPh respectivement. L'exemple de la figure A concerne spécifiquement l'extraction du Nd par le DBAc. L'expérience a consisté à répéter 3 fois la mesure de la concentration du Nd dans la phase aqueuse avant et après contact par ICP-AES. Chaque répétition inclut l'étape de préparation des échantillons par dilution. La précision n'inclut pas la variation de volume du DBAc liée à sa solubilité dans la phase aqueuse pendant le contact. Avec l'absence de l'étape de pré-équilibre dans notre procédure, la précision n'inclut pas non plus la variation de volume liée au transfert d'acide et d'eau dans le DBAc.



**Figure A :** Détermination de la précision de la procédure de mesure du  $k_D$  par 3 répétitions.

Conditions expérimentales :  $[\text{HNO}_3] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Nd}]_{\text{aq}}^{\text{ini}} = 0.87 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $[\text{NaNO}_3] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{DBAc}] = 4,79 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $A/O = 1$  ; temps d'extraction = 30 min.

Ces résultats indiquent un  $k_D$  (moyen) = 16,1 avec un coefficient de variation (ou déviation standard) de 0,9 %. La littérature fait habituellement état d'une déviation standard de 5% sur la procédure de détermination du  $k_D$ . Cette valeur plus élevée de déviation standard pourrait venir de la prise en compte de l'erreur liée à la variation du volume des phases liées au transfert d'acide et d'eau dans le solvant ou à la solubilité du solvant dans la phase aqueuse.

## 2. Désextraction

Les tests de désextraction sont réalisés en utilisant :

- Le solvant pur qui a été préalablement chargé en métal d'intérêt M ; et
- La solution aqueuse de désextraction (eau, acide nitrique ou oxalate d'ammonium).

Un volume égal de solvant chargé et de phase aqueuse de désextraction sont mis en contact ( $A/O = 1$ ) à température ambiante ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ) sous agitation au vortex pendant 1 minute. Les phases sont par la suite séparées par décantation (3000 rpm pendant 5 minutes) et la concentration en M est mesurée par ICP-AES.

### 3. Estimation de la solubilité du solvant

Les mesures en carbone organique totale (COT) ont été réalisées avec un TOC-VCSH Analyser de chez Shimadzu. Son utilisation requiert un étalonnage qui est effectué avec du phtalate de potassium entre 0 et 50 mg.L<sup>-1</sup>. La procédure est basée sur un contact préalable entre une phase aqueuse et le solvant par agitation rotative dans un tube d'essai de 50 mL avec un rapport des phases A/O=1 à température ambiante (22± 3°C). Après décantation par centrifugation (3000 rpm pendant 5 minutes), les phases sont séparées et la mesure du COT contenue dans la phase aqueuse permet d'avoir la perte par solubilité du solvant en mg.L<sup>-1</sup> qui peut être convertie en pourcentage massique S (%) par le rapport entre le COT (mg.L<sup>-1</sup>) et la concentration totale du solvant (mg.L<sup>-1</sup>) :

$$S (\%) = \frac{\text{COT}}{[\text{DBAc}]} \times 100$$

### 4. Mesure de la tension interfaciale

Les mesures de la tension interfaciale sont réalisées suivant la méthode de la goutte pendante sur le tensiomètre DSA30 de KRUSS. 8 mL du solvant sont préalablement chargés en métal d'intérêt M pendant 30 minutes à température ambiante puis centrifugés, séparés et utilisés dans les mesures. Une seringue de 1 mL permet d'expulser au travers d'un capillaire droit de 1,494 mm de diamètre une goutte d'une phase aqueuse d'environ 20 µL dans le solvant (chargé) continue de 8 mL. Le logiciel d'exploitation Drop Shape Analysis DSA1 v1.91 calcule la tension interfaciale IFT (mN.m<sup>-1</sup>) par la relation suivante :

$$\text{IFT (mN.m}^{-1}\text{)} = \frac{(\rho_{\text{aq}} - \rho_{\text{org}}) g d_e^2}{H}$$

Où  $\rho_{\text{aq}}$  et  $\rho_{\text{org}}$  sont les masses volumiques de la phase aqueuse et du solvant (chargé) mesurées par le densimètre Anton Paar en g.cm<sup>-3</sup>;  $d_e$  est le diamètre équatorial et H un facteur de forme évalué empiriquement.

### 5. Mesure de la masse volumique

Les mesures de la masse volumique ont été effectuées sur un densimètre de marque Anton paar par injection des échantillons via une seringue de 1 mL dans un tube en

verre borosilicate en oscillation. La fréquence d'oscillation résultante mesurée est proportionnelle à la masse volumique (en  $\text{g.cm}^{-3}$ ) de l'échantillon injecté.

## 6. Mesure de viscosité

Le viscosimètre de marque Arton Paar est utilisé pour la mesure de la viscosité dynamique (mPa.s). Son principe est basé sur la mesure du temps que met une bille en acier ou en or plaqué pour traverser un tube capillaire en verre remplie par l'échantillon liquide transparent. L'ordre de grandeur de la viscosité de l'échantillon définit le diamètre du capillaire et de la bille à utiliser pour les mesures.

## B. Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES)

L'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) est une méthode de dosage des métaux en solution. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un spectromètre ICP SPECTRO ARCOS (figure B).



**Figure B** : Spectromètre ICP SPECTRO ARCOS.

Son principe est basé sur l'ionisation d'un échantillon en l'injectant sous forme d'un fin aérosol dans un plasma d'argon à très haute température de  $3000^{\circ}\text{C}$  à  $5000^{\circ}\text{C}$ . Le retour à un état stable des atomes ionisés s'effectue par émission d'un photon dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. L'intensité de ce photon détecté est comparée à celle émise par le même élément dans un étalon analysé dans les mêmes conditions. Dans le cadre de notre étude, l'étalonnage a été effectué entre 0 et 15 ppm en cation. Et les échantillons sont préparés par dilution dans une matrice d'acide nitrique à 2% volumique entre 0 et 15 ppm.

### **C. Spectrométrie de Masse à Ionisation Electrospray (E SI-MS)**

La spectrométrie de masse à source d'ionisation électrospray (ESI-MS) est une technique d'analyse qui détermine la stœchiométrie des complexes métal-ligand en solution à l'équilibre thermodynamique. L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est un spectromètre de masse ESI MS Q TOF II Bruker constitué par :

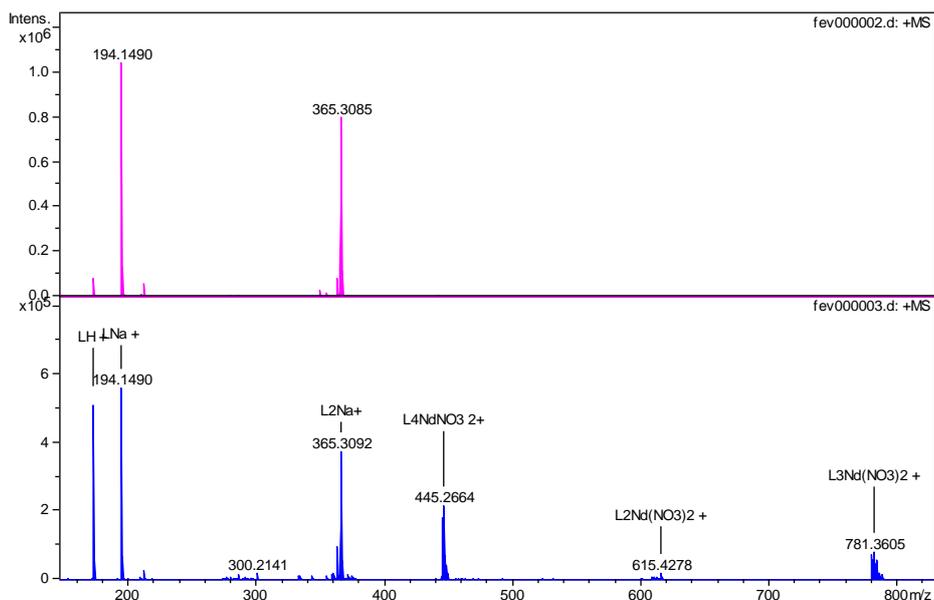
- Une source d'ionisation électrospray ;
- Un analyseur qui effectue la séparation des ions suivant leur rapport  $m/z$  ;
- Et un détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

Son principe est basé sur un transfert de complexes préexistants dans une solution en phase gazeuse par ionisation (mode positive ou négative) suivi d'une identification de toutes les espèces en utilisant le rapport masse/charge ( $m/z$ ). L'augmentation de la tension de cône permet de cerner qualitativement les espèces stables en phase gazeuse. La spectrométrie en tandem ( $MS^2$ ) permet également d'étudier les espèces par fragmentation dont l'amplitude donne des indications sur leur stabilité.

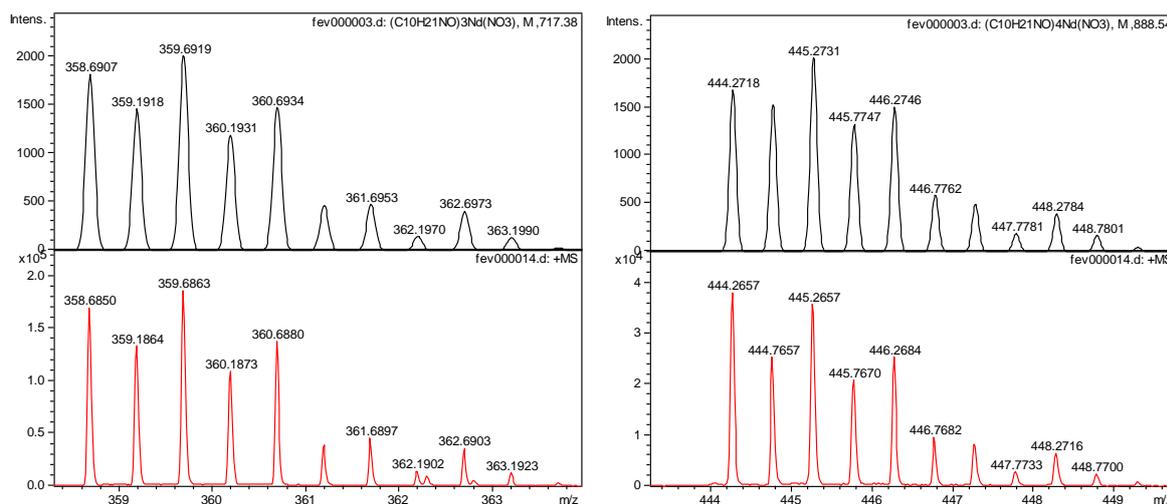
Pour déterminer la stœchiométrie des complexes de Nd dans le DBAc dans le cadre de notre étude, les analyses ont été effectuées en mode d'ionisation positive sur l'appareil ESI MS Q TOF II Bruker au DRCP (Marcoule) par Nicole ZORZ et Laurence BERTHON. L'échantillon de DBAc est chargé en Nd par une mise en contact avec une phase aqueuse nitrique ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) contenant  $25 \text{ g.L}^{-1}$  de Nd et  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . A l'équilibre thermodynamique, le DBAc contenant  $23 \text{ g.L}^{-1}$  de Nd est récupéré, dilué 10000 fois dans le méthanol puis analysé.

#### **Résultats :**

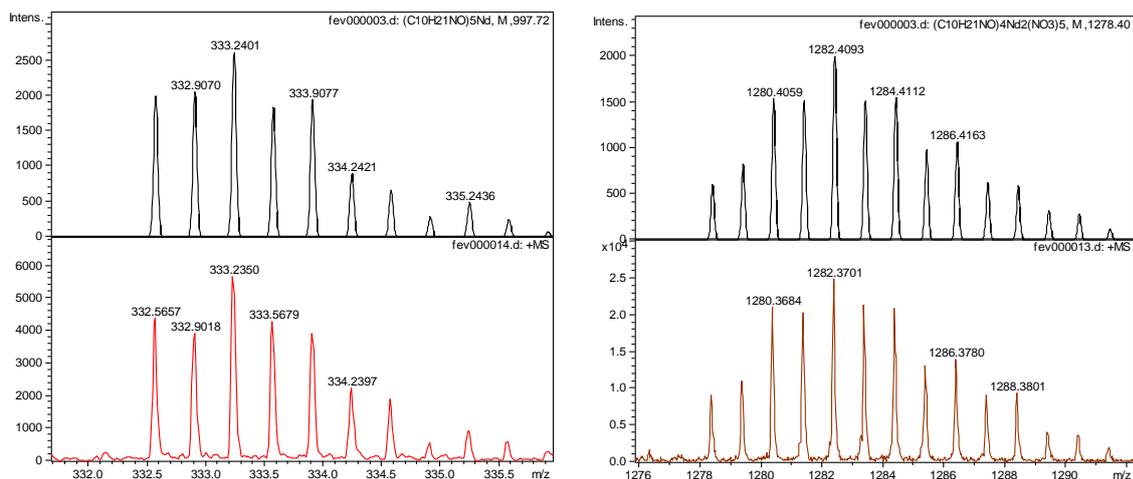
#### **Comparaison des spectres avant et après l'extraction du Nd par le DBAc (L)**



On voit nettement différents ions contenant du Nd que l'on peut identifier par des simulations (quelques exemples ci-dessous).



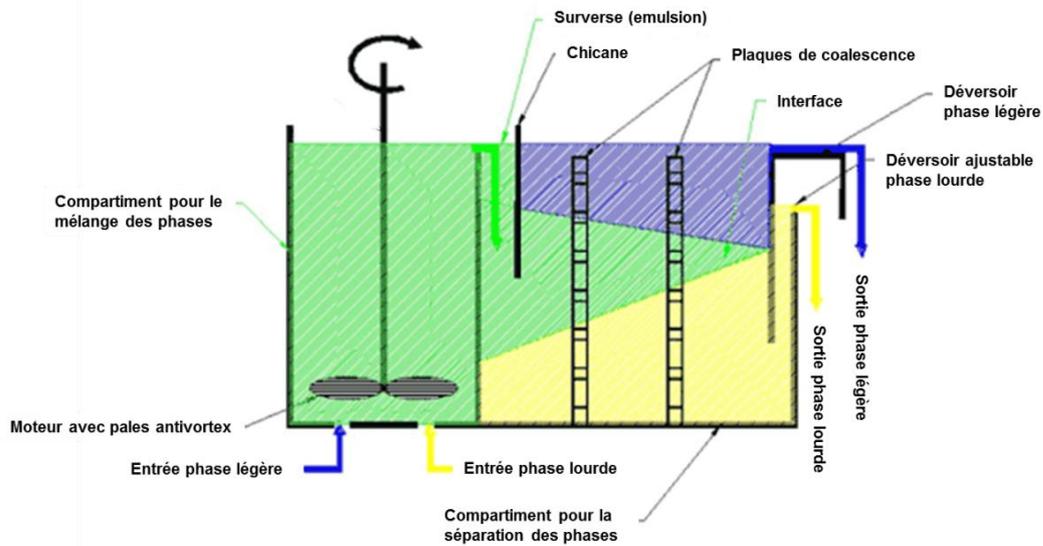
D'autres complexes sont présents mais avec des intensités plus faibles qu'on peut identifier par des simulations : Par exemple l'ion trichargé (DBAc)<sub>5</sub>Nd<sup>3+</sup> à m/z=333 ou l'ion bimétallique DBAc<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup> à m/z=1282.



## D. Mélangeurs – Décanteurs

Un mélangeur-décanteur (MD) est une technologie d'extraction liquide-liquide à étage individualisé, et chaque étage est constitué par un compartiment dédié au mélange intime des phases nécessaires au transfert de matière et un compartiment où a lieu la séparation physique des phases. Les phases sont mises en œuvre en FAC (phase aqueuse continue) ou en FOC (phase organique continue). Les technologies de mélangeur-décanteur diffèrent les unes des autres suivant les dispositifs employés pour le mélange et la séparation des phases. La configuration la plus utilisée notamment dans le nucléaire, est le mélange des phases par simple agitation mécanique dans un réservoir et leur séparation par gravité dans un décanteur gravitaire. Ce dernier est souvent équipé de systèmes coalesceurs. Ils accélèrent la coalescence dans le décanteur par l'action d'un champ électrique si les deux phases présentent une différence suffisante de conductivité à défaut de quoi des plaques perforées (horizontales ou verticales) ou des garnissages sont utilisés. Toutefois, certains procédés hydrométallurgiques utilisent des mélangeurs statiques et des décanteurs centrifuges.

La figure D montre un étage de mélangeur-décanteur de laboratoire à agitation mécanique et séparation gravitaire et muni de coalesceurs à plaques perforées verticales :



**Figure D** : Schéma repris d'un mélangeur-décanteur de laboratoire de chez rousselet robotel.

Dans la plupart des procédés hydrométallurgiques, les mélangeurs-décanteurs sont montés en série dans une batterie et un réseau de liaison permet le transfert à contre-courant des phases coalescées.

C'est une technologie connue pour sa simplicité, sa facilité relative de mise en œuvre et de maintenance, et sa stabilité de fonctionnement dans une vaste gamme de débits. Elle permet également une bonne visibilité des opérations internes et l'efficacité à chaque étage peut être supérieure à 90%. Cependant la géométrie défavorable de cette technologie engendre un encombrement important ce qui entraîne également le stockage d'un volume de solvant important.

Des équipements d'extraction liquide-liquide types colonne pulsée ou extracteur centrifuge sont également utilisés et permettent de générer à contrario des mélangeurs-décanteurs l'équivalent de plusieurs étages dans un seul appareil par une mise en œuvre continu à contre-courant.