50376 1991

N° d'ordre : 756

286



65685 50376

50376 1991 28*6*

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : SPECTROCHIMIE

par

Maria LE MELINER - MENDES DA SILVA Ingénieur

CARACTERISATION ET VALORISATION D'UN MINERAI DE XENOTIME [(Y, TR) PO4] PAR VOIE HYDROMETALLURGIQUE

Soutenue le 12 Juillet 1991 devant la Commission d'Examen

J.C. BOIVIN

8. COTE

P. DECOCK

J.C. SAMAMA

M.F. DEBREUILLE-GRESSE

6. NOWOGROCKI

Président

Rapporteur

Rapporteur

Evenine

Examinateur Examinateur

Examinateur

à un enfant appelé BRASIL

"Ama com fé e orgulho a terra em que nascestes ..."

A la mémoire de Monsieur le Professeur WOZNIAK

En témoignage de gratitude

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Hydrométallurgie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur WOZNIAK.

Je lui suis très reconnaissante de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Je suis très heureuse de pouvoir témoigner ici de la grande estime que je lui portait.

J'adresse mes remerciements à Monsieur J.C. BOIVIN, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour la sympathie qu'il m'a toujours témoignée et qui me fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de présider ce jury.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur G. NOWOGROCKI, Professeur à l'Université de Picardie, d'avoir assuré la direction de ce travail, pour sa grande disponibilité et les conseils fructueux dont il m'a toujours fait bénéficier.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur G. COTE, Chargé de Recherches au CNRS, pour sa précieuse participation à la réalisation de cette recherche, pour avoir examiné ce travail et accepté de participer à ce jury.

A Monsieur P. DECOCK, Maître de Conférences à l'USTL, j'adresse mes remerciements pour avoir examiné ce travail et accepté de participer à ce jury.

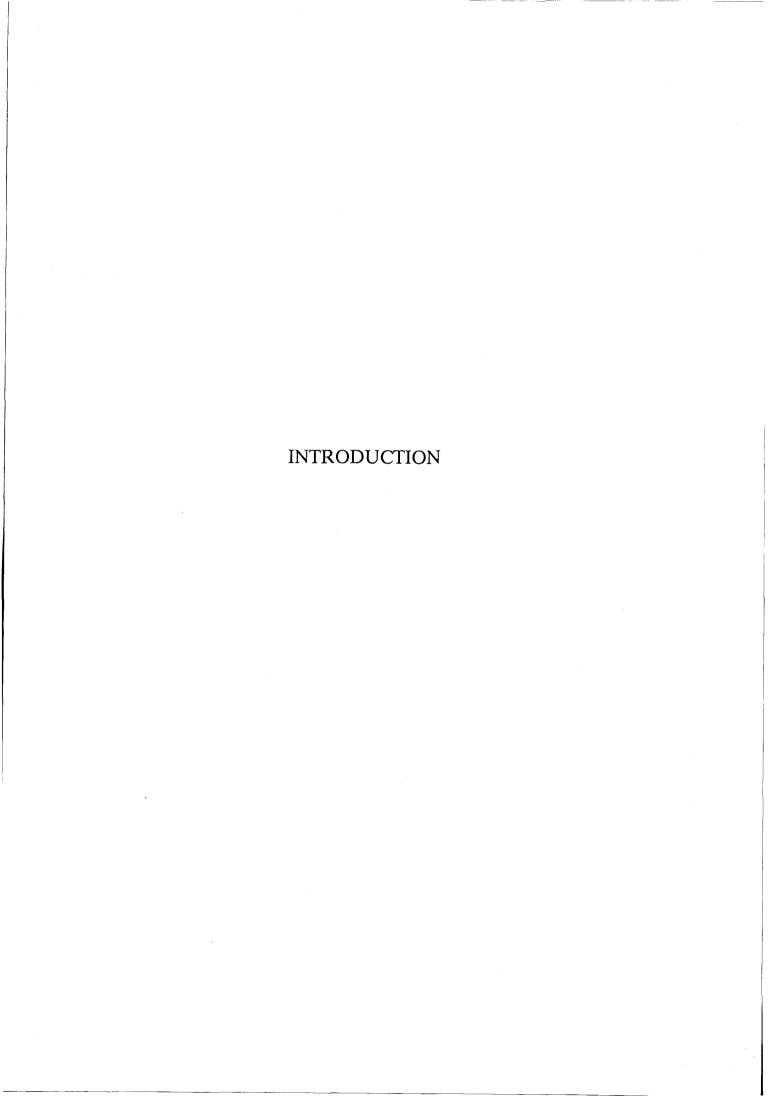
Mes remerciements vont aussi à Monsieur J.C. SAMAMA, Professeur à l'INPI de Nancy, d'avoir bien voulu témoigner de l'intérêt pour ce travail en acceptant de faire partie de ce jury.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame M.F. DEBREUILLE-GRESSE, Docteur-Ingénieur (S.G.N.), en m'accueillant pour participer aux travaux de recherche du laboratoire. Je suis heureuse de pouvoir témoigner ici du plaisir que j'ai eu à travailler avec elle.

Je remercie très sincèrement Monsieur F. ABRAHAM, Professeur à l'USTL, qui a effectué les tests de détermination structurale du minerai.

Je remercie tout particulièrement Monsieur G. POUILLARD, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour sa précieuse participation à la réalisation pratique de ce mémoire et à Mademoiselle Flavie CARLIER pour la frappe du manuscrit.

Je n'oublierai pas non plus tout le personnel technicien, en particulier Monsieur R. SAGE, pour sa grande disponibilité et sa participation. Que tous les membres de l'E.N.S.C.L. sachent que j'ai été très heureuse de travailler à leur côté.



L'effondrement du cartel de l'étain, qui s'est produit à l'automne 1985, a eu pour conséquence une baisse des prix et de la production de ce métal. C'est ainsi que de nombreux secteurs miniers associés à l'étain ont du cesser leurs activités ou réduire leur production

Cette baisse de capacité de production a entraîné une nouvelle stratégie des producteurs d'étain qui est la valorisation des sous-produits de la cassitérite (SnO₂), c'est à dire de la columbo-tantalite [(Fe,Mn)(Ta,Nb)O₆], du zircon (ZrSiO₄) et du xénotime [(Y,TR)PO₄], entre autres

C'est dans le cadre de ce plan de diversification que la Paranapanema S.A.(Brésil) a initié un projet de recherche et de développement industriel pour valoriser:

- le niobium et le tantale à partir de la columbo-tantalite
- le zirconium et l'hafnium à partir du zircon
- les terres rares à partir du xénotime.

C'est ce dernier domaine d'étude qui fait l'objet du présent mémoire

Il nous est paru nécessaire d'étudier tout d'abord des échantillons de concentrés de minerai (minéraux lourds) provenant de gisements d'étain situés en Amazonie, au Brésil (mine PITINGA Paranapanema S.A.)

Dans un premier chapitre, nous décrivons les caractéristiques minéralogiques des préconcentrés et concentrés de zircon, columbo-tantalite et xénotime, puis leurs caractéristiques physico-chimiques permettant de définir les paramètres de la concentration industrielle (classification granulométrique, concentration magnétique et électrostatique).

Sur la base des résultats de mesures de laboratoire, lorsque des échantillons de concentrés de haute teneur de chaque minéral ont pu être obtenus, nous nous sommes intéressés à leurs caractéristiques superficielles (phénomènes électrochimiques, etc) afin de tenter d'expliquer leur comportement vis à vis du procédé de flottation.

L'ensemble de ces résultats a permis d'obtenir un concentré de xénotime de haute pureté. Sur cet échantillon, nous avons pu vérifier la structure cristalline et entrepris la mise au point d'un procédé d'analyse pour déterminer la formule chimique de ce xénotime. Ces résultats sont commentés dans le second chapitre.

Dans le dernier chapitre, nous présentons les premiers résultats obtenus sur la valorisation des terres rares à partir d'un concentré de xénotime par voie hydrométal-lurgique. La première étape est l'étude et l'évaluation du procédé de lixiviation du concentré en milieu sulfurique. La séparation des terres rares a fait l'objet d'une étude bibliographique approfondie, une attention particulière étant portée aux applications industrielles de la séparation de ces éléments par extraction liquide-liquide.

Enfin, l'ensemble de ce travail a permis d'élaborer et de proposer un schéma possible pour la valorisation des terres rares à partir du concentré de xénotime.

Le plan de l'exposé sera donc le suivant:

I Caractérisation minéralogique et valorisation physico-chimique du minerai de PITINGA.

I.1: Introduction

I.2: Situation géologique et géographique de PITINGA

1.3 : Nature des minerais - Réserve estimée

I.4: Production et consommation - Echelle Mondiale

I.5: Valorisation des minerais

I.6 : Caractérisation physico-chimique des concentrés

6.1. Méthodes Expérimentales

6.2. Résultats

6.3. Conclusion

I.7: Etude de la flottation des minéraux de PITINGA

7.1.Introduction

7.2 Méthodes expérimentales

7.3 Résultats et conclusions

I.8 Bibliographie

II Le xénotime

- II.1 Introduction. Etude structurale
- II.2 Analyse par ICP du concentré
 - 2.1 Introduction
 - 2.2 Méthodes expérimentales
 - A Solutions étalons
 - B Appareillage et technique opératoire
 - C Méthode d'attaque du minerai
 - D Résultats et discussion
 - D.1 Etude des interférences spectrales
 - D.2 Détermination des éléments constituants du concentré

de xénotime PITINGA

- II.3 Conclusions
- II.4 Bibliographie
- III Traitement hydrométallurgique des terres rares
 - III.1 Les Terres Rares
 - III.2 Hydrométallurgie des terres rares.
 - 2.1 Lixiviation
 - 2.2 Technique Opératoire et Méthodes Expérimentales
 - 2.3 Résultats et Discussion
 - 2.4 Conclusion
 - III.3 Extraction des Terres Rares
 - 3.1 Généralités
 - 3.2 L'Extraction liquide-liquide
 - 3.2.1 Principe
 - 3.2.2 Les différents mécanismes d'extraction
 - 3.2.3 Procédés industriels de séparation
 - 3.3. Conclusion
 - III.4 Bibliographie

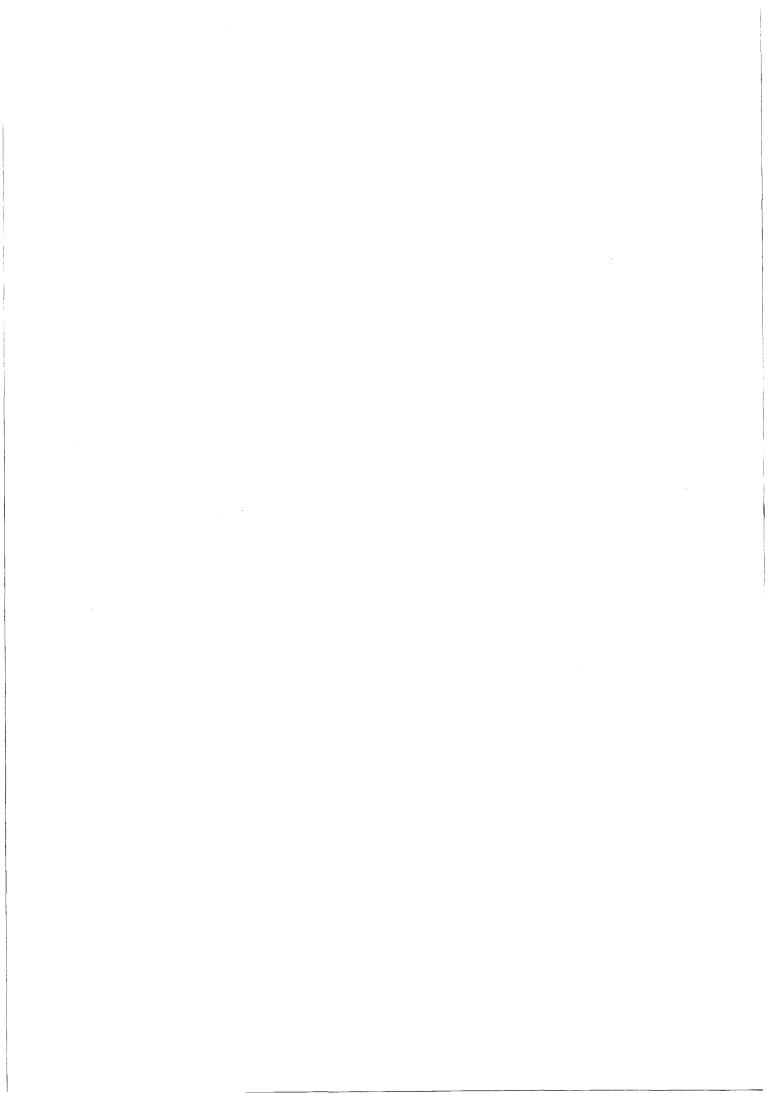


CHAPITRE I

CARACTERISATION MINERALOGIQUE

ET VALORISATION PHYSICO-CHIMIQUE

DU MINERAI DE PITINGA



ERRATA

Chapitre 1:

Caractérisation Minéralogique et Valorisation physico-chimique du minerai de PITINGA

Page 9 - 6eme Paragraphe

Actuellement, la mine comprend environ 21 unités de production qui exploitent de 800.000 à 1.600.000 tonnes par an $(2.5 \text{ à } 1.2\text{kg Sn/m}^3)$.

Page 45 - 4^{eme} Paragraphe

Thorite/ thorianite

Page 59 - 4eme Paragraphe

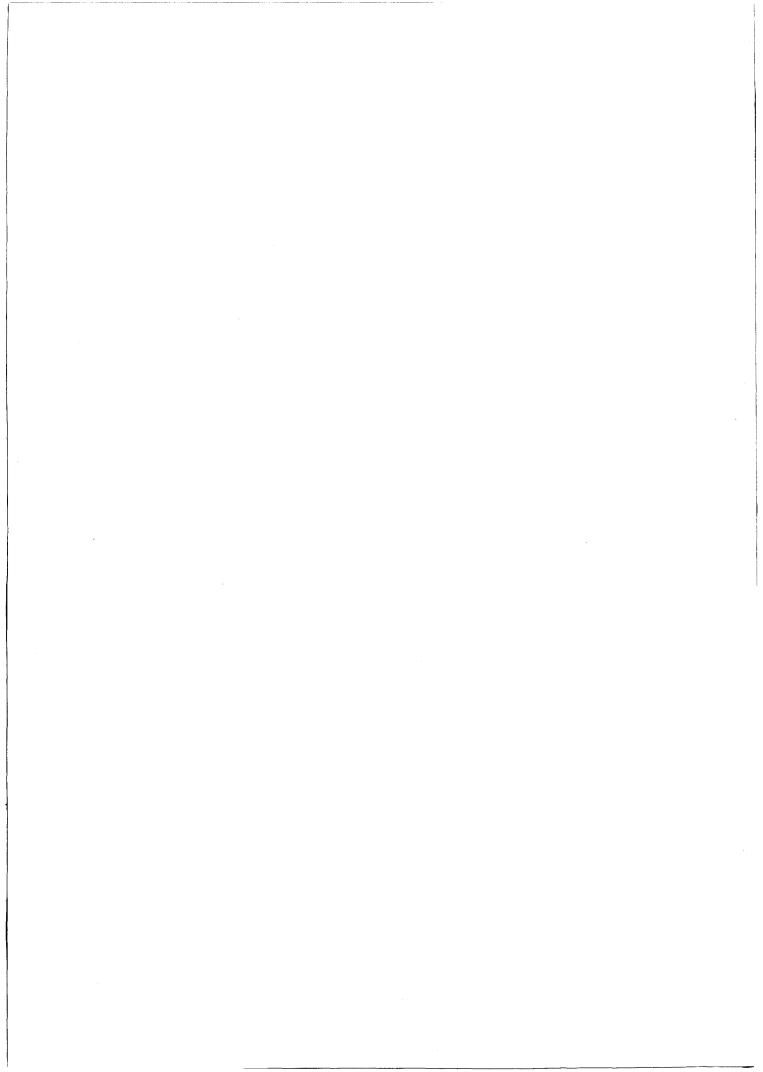
Dans la flottation à l'échelle du laboratoire (cellule de flottation de <u>51</u>)

Page 63 - Relation

 $V=(\mu m.s^{-1})$ vitesse moyenne d'une particule dans l'état stationnaire (équilibre).

Pages 87 et 88 - Légende des figures I.37. A, B, C et D

Voir figures en annexe



I.1 INTRODUCTION

La mine de PITINGA, exploitée par la société TABOCA MINERACAO S.A., subsidiaire du groupe PARANAPANEMA, est localisée dans l'Etat de Amazonas, à environ 300 km au NNE de sa capitale, Manaus. C'est la plus grande mine de la compagnie. La production d'étain, initiée en 1982, représente actuellement environ les trois quarts de la production totale du Brésil (26500 tonnes en 1988 [1]) avec le coût de production le plus faible du monde.

Les géologues de la société sont à l'origine de sa découverte, au début des années quatre-vingts. La région a été prospectée à la battée tout au long des rivières qui la drainent: les concentrés de "lourds" contenaient de la cassitérite.

La superficie de la mine de PITINGA est de l'ordre de 250 Km², et la réserve estimée à 18,7.10⁶ m³ d'alluvions qui contiennent une haute teneur d'étain (1,2Kg/m³).

Environ 3.500 personnes travaillent sur les alluvions, tout au long de petites rivières (Igarapes Madeira, Queixada, Jabuti...).

Différentes méthodes d'exploitation sont utilisées :

- abattage hydraulique avec petites usines de concentration mobile ;
- pelle mécanique (plate-forme flottante et fixe) avec usine de concentration (flottante);
 - drague IHC.

Actuellement, la mine comprend environ 21 unités de production qui exploitent de 300.000 à 500.000 tonnes d'alluvions par an.

Au début de l'année 1984 a été découvert un gisement primaire de cassitérite.

Les géologues de la Paranapanema ont suggéré que la minéralisation accompagne un épisode d'altération du granite : "gnéisenisation provoquée par des fluides hydrothermaux de haute température". Cette réserve, nommée "SERRA DO MADEIRA", est constituée d'environ vingt mètres d'épaisseur d'altération (éluvion) du granite albitisé.

La minéralogie de cette réserve est très différente de celle de l'alluvion. En Août 1989, fut initiée l'exploration de cette réserve par carrière. Sa valorisation utilise les séparations gravimétrique, magnétique et électrostatique.

En effet, au cours de la valorisation de la cassitérite, des minéraux lourds de type zircon, xénotime, ilménite, niobotantaliféres, topaze et d'autres sont soit récupérés soit co-produits.

I.2. SITUATION GEOLOGIQUE ET GEOGRAPHIQUE

PITINGA est localisée dans le craton Amazonien, dans les unités du Protérozoïque Moyen, comme le montre la figure I.1.

Le craton Amazonien est constitué par la région Amazonique et une portion des états de Mato Grosso do Sul, ainsi que par une large région du Venezuela, de Guyane, du Suriname et de la Guyane Française. [1]

L'évolution du craton Amazonien du cycle transamazonien est décrite suivant deux interprétations. La première a trait à l'évolution des diverses phases de la réactivation des plate-formes, qui a eu lieu pendant le Protérozoïque Moyen et le début du Protérozoïque Supérieur, après la fin du cycle Transamazonien [1].

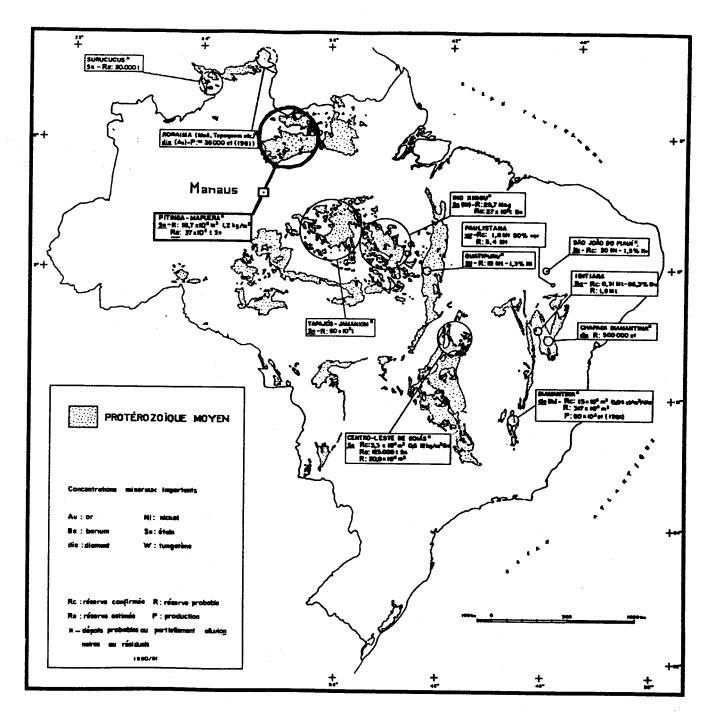


Figure 1.1. Localisation géographique et distribution des unités du protérozoïque Moyen au Brésil et concentration des minerais importants dans ces unités.

La deuxième interprétation, la plus récente, rattache le développement géodynamique de cette région à l'action de trois ceintures mobiles ayant joué à des époques successives [1]. Pour ces auteurs, les trois régions mobiles se composent de granites, gneiss et migmatites, formés pendant l'époque caractéristique de chaque région mobile. On leur associe un certain nombre d'occurrences de roches ignées, effusives acides et intermédiaires, ainsi que des granites post-tectoniques.

La zone d'où provient le minerai étudié est âgée de 1100 à 1900 MA (Protérozoïque Moyen), et s'est formée entre l'événement Uatuma et Paraguazense. Une couverture volcanique associée à des plutonites (Uatuma) est recouverte par une couche sédimentaire (formation Roraima et Urupi). Cette dernière présente des intercalations pyroclastiques et est coupée par des plutonites acides (Surucucus et Abonari) et par des roches basiques (Avanavero et Quarenta ilhas). Le tableau I.1 présente les principales concentrations de minerais du Craton Amazonien et ses relations chronostratigraphiques.

Le Abonari (plutonites acides), antérieurement sans désignation et classé dans le groupe Uatuma, date de 1520 à 1567 MA (datation au Rb-Sr).

Il est constitué pour l'essentiel par un batholite localisé au sud des rivières Abonari et Uatuma. Veiga Junior et al[1] ont vérifié l'existence d'autres granitoïdes, semblables au granite Abonari, dans la région NE de l'état de Amazonas, entre les rivières PITINGA (origine de l'appellation de la mine localisée dans cette région) et Iatapu.

Ils se caractérisent principalement par des :

- quartzo-monzonites;
- andésites ;
- granites quartzo-syénitiques et granophyriques, riches en fer et présentant quelquefois une texture "rapakivi".

Tableau I.1: Principales concentrations de minerais du craton Amazonien et leurs relations chronostratigraphiques et métallogénétiques.[1]

		CRATON AMAZONIEN				
CENOZOKUE	alluvions, elluvions, colluvions, terrasses Au, Sn, W, diamant latérite Al-Trombetas, Almerim (Paru- Jari) arénites, argiles					
	65 Ma	Bauxite caulin- Rio Jari (Morro do Filipe)				
MESOZOIQUE		Nb, TR, Th, V CarbonatiteSeis Lagos				
	235 Ma	Sal commo guacito V				
PALEOZOIQUE		Sel gemme, gypsite, K F. NOVA OLINDA: séd, clastiques et chimiques, évaporitesAmazonie: Nhamunda (CP) Para: Aveiro, Itituba, Itamaguari Gaz				
	570 Ma	F. MONTE ALEGRE: arénitesRio Jurua (C)				
PROTEROZOI QUE SUPERIEUR		Placers GRANITES INTRUSIFSSn -Rondônia +Primaires				
	1100 Ma	EVENT RONDONIENSE				
PROTEROZOłQUE MOYEN Tepequém		Placers GRANITES INTRUSIFSSn- Rio Xingu, Surucucus, Teles Pires EVENT PAGUAZENSE F. RORAIMA - MétaconglomératsDiamant (Au) - Maù, Cotingo, Quinô, Placers				
		Granites IntrusifsSn- Tapajos- Jamanxim, PITINGA-Mapuera				
	1900 Ma					
PROTEROZOIQUE INFERIEUR		argiles, silts, marnes et calcaires Mn -lgarapé Azul F. RIO FRESCOséquence chlorite graphite manganèsifère-Au (Pd)-Serra Pelada (Serra dos Carajas) grauwackes, pélites carbonifères, arénitesCu- Bahia				
	2600 Ma	EVENT AROENSE				
		GRUPO GRAO-PARA - BIF, volcaniques, mafiques Fe - Serra dos Carajas INTRU, MAFIQUES & ULTRAMAFIQUES (latérites) Ni-Onça, Jacaré, Vermelho G. VILA NOVA - gondites Mn Amapa				
ARQUEAN		SEQUENCE VOLCANO SEDIMENTAIRE DE TYPE SALOBO - mafiques, BIF GREENSTONE BELTS ET SIMILAIRES métachert,				
schistes		Cu (Au, Ag, Mo) -Salobo 3A Mn - Buritirama				
		JACAREACANGA placers - Au - Tapajos Madeira, Sudeste do Para COMPLEXE XINGU +S.M.CUIU_CUIU(en part) placers				

I.3. NATURE DES MINERAIS - RESERVE ESTIMEE

Le massif de la Serra do Madeira présente une forme grossièrement elliptique, de grand axe EW d'environ 2 Km et de 40 mètres de profondeur constitué par un granite albitisé. Une zone d'altération d'environ 20 mètres d'épaisseur est le résultat de l'action des intempéries, lesquelles par lessivage des minéraux plus solubles ont fait augmenter la teneur "in situ". La réserve est estimée à 80 millions de tonnes et contient 0,30 % de SnO₂, 0,40 % de Nb₂O₅, 0,05 % de Ta₂O₅, 1,45 % de ZrO₂ et 0,23 % de Y₂O₃.

La minéralogie de cette réserve est très différente de celle de l'alluvion, comme le montre le tableau I.2. Ce tableau donne quelques caractéristiques de ces minéraux obtenues à la fois par une étude bibliographique[2-4] et par l'examen d'un échantillon représentatif du minerai primaire (la constitution de cet échantillon a été réalisée par des prélèvements effectués dans une quarantaine de puits).

L'analyse chimique et la distribution granulométrique des principaux éléments sont présentés par les figures I.2 et I.3, pour un échantillon moyen du minerai primaire [5].

Le tableau I.3 montre la distribution cumulée (%) de Zr, Hf, Sn, Y, Th, Ta, Nb et Fe par tranche granulométrique. Il met aussi en évidence que :

- les distributions de Zr et Hf sont associées. Leur d $_{50}$ se trouve à la tranche granulométrique - $_{500}$ + $_{400\mu m}$;
 - l'étain présente un d $_{50}$ voisin de - $_{400}$ + $_{250\mu m}$
- les distributions de Y, Th et Ta sont aussi associées et le d $_{50}$ correspondant est d'environ - $_{200}$ + $_{160\mu m}$;
 - le Nb présente un d $_{50}$ dans la tranche - $_{160}$ + $_{100\mu m}$
- la distribution de Fe fait apparaître une valeur de d_{50} bien inférieure aux autres valeurs. Elle est d'environ -63 +40 μ m

Tableau I.2 Caractéristiques physicochimiques des minéraux

MINERAL	FORMULE	COMPOSITION	SYSTEME	FORME	DURETE	DENSITE	SUSCEP,MAGN. 10E-8 CGSEM	ALTERATIONS-VARIETES
CASSITERITE	\$-02	S-078,6% O2:21,4%	Quadratique	Cristaux en prisme courts, bipyramides, rarement allangés	6,0 á 7,0	8,98 à 7,02	0,08	Consent d'autres ions qui se aubssissent aux ions Sn, en paut trouver Fe,Ta et No
COLUMBITE -	(Fe,Mr)(No,Ta)2 O6	forment une serie combrue de solutions solides: FeNb206-FeO:21,28% Nb206:78,72% MrNb206-Mn0:21,07% Nb205:78,93%	Orthorhombique	Prismes courts, en table- tes,plus au moins aplaces, plus rarement à facies py- ramidal ou cubque	6,0 à 6,5	5,15 (Columbite) 8,2 (Tentalité)	22,5 à 37,3	Presence frequente de Ti, Ai, Fe, Ca, Terres Rarea, U, Zr et W.
TANTALITE	(Fe,Mn) (Ta, Nb)2 D6	FeTa205-Fe0:13,99% Ta205:86,01% MnTa205-Mn0:13,83% Ta205:86,17%						
HEMATITE	Fe203	Fe:70%	Rhambaedrique	Massive, Cristaux géné- ralemente tabulaires en leuilleta,en cristaux ma- cies(Oligiste)	4,2 à 5,0 (Hematite) 5,2 à 5,3 (Oligiste)	3,5 à 5,5 (Hématre) 6,5 (Oligiste)	172 à 290	Content souvert Ti (Titsnohématis) et Mg. également de treux en faible quantie. Il existe en fait une série continue entre l'Ilmenise (FeTiO3) et l'hématis (Fe2O3).
UMONITE	Fe0.8HznH20	Fe203:89,9% H20:10 & 14%	Amorphe ou cryptocristatine	N'a pas de forme cristale- graphique.	2,0 à 5,0	3,2 8 4,0		La limprite est souvent s'és impure, mêlée d'argile, de silicecolloidale, d'oxydes de Mg. de
MAGNETITE	Fe203-Fe0	Fe031% Fe203.69%	Cubique	Généralmente en octraé- dres,ou en dodécabéres à faces striées on masse gra nulaires à compacte	5,5 å 6,0	4,8 à 5,2	20,000 à 80,000	phosphates, d'acides humiques,de carbonates. Content relativement peu d'impuretés. La tranomagnétie est une variété contenant du Ti02.
MONAZITE	(Ce,La,Tn)P04	Oxyoes de terres rares:50 à 68% P205:22 à 31,5%	Manaclinique	Cristaux généralment ta- butaires, mois souvent prismatiques ou piramidaux	5	5,0 à 5,3	18,9	Peut contenir Th02, jusqu'à 10%, que que lois même 26%.
FÉRGUSONITE	Y(No.TA)04	Formure généralement très comprese su les replacements sont multiplies et s'effectuent dans 3 groupes: A= Na_K_Ca_Mg_Mn_Fe+2_Terres rares. U.Th_So+3_B+4_Po+2 B=Nb_Ta_Ti_Z_Fe+3_Sn+4 X=0_0H_F_CI	*Amprohes	Cristaux prismatique plus au meins allongés,tabulaire épais; en masse irréguliè- res.	5,5 & 6,5	5,6 è 5,8		Plus ou moins radioactis * airés chauffage(1000°C), on pout étuder four structure: forgusonite: quadratique Riches en terres rares varriées. Également U, 2r et Th, Parfois Sn et W.
PEROVSKITE	CaTiD3(pérovskite) (Na,Ce,Ca) (TLNb)D3 (Loparie) (Na,Ce) (TLNb) (DJH)3 (niobeloparite) NaNbD3(lucanie)	La composition idéale CaTiD3 n'est jamais représentée dans la nature.	Pseudo-Cubique	Octaèdres, cubes, cube-oc- taèdres,polyédres	5,5	3,98 4 4,26	2,7 à 13,8	Content habituellement: terres rares,Na,Nb, ou Ta,Fe, parfoisTh.
RIMENITE	FeT:03	Fe:36,8% Ti:31,6% 31,60%	Rhompahedrique	Cristaux généralement tabu- laires et épais, Parfois en minces (amelles.	5,0 4 6,0	4,72		Le trane peut être rempiacé en quarrite plus ou moins grande par du ler ferrique. (Tiū2: 52,7% et Feü: 47,3% dans l'limenite juniquement ferrière).
PYROCHLORE	(Ce, Ne, U, TR)(Ne, Te)2(0,F)1-n.nH20	La composition est extrémement com- plexe et variable	Cubque	Octaéores réguliers, cris taux généralemente très cetite	5,0 \$ 5,5	4.2		Le pyrochiore est ordinairement riche en Ce, La,Di, Er., Il consent parfois Th, U et Pb.
MOROLITE	(Cs.Ns. U)2-m(Ts.No.T;)208(0,F)1-n	Très Variable	Cubque	Habrwellement sous forme d'octabores ou du dodécaé- dre	5.0 à 5,5	5,0 à 6,4	•	En dehors des principaus éléments exprimés dans les formules, on trouve aussi Ce,Y,K,Sr Ba,Mg,Fe+2,Mn,Po,Th,Sb,Bi,Zr,Fe+3,Sn etAi.
AUTILE	T:02	Le rutile réponde rarement à sa formu- le chimique.	Quadratique	Cristaux prismatique plus ou mains allangés	6,0 à 6,5	4,23 à 5,5	1,07	Il comient de nambreux sutres éléments et en particulier du fer. On appelle Nigrine, les ruti- les terminères(Feoxlepasse 20%) et liméno-ru plie, le espèces No-Fe ((No,Ta)205:42 à 46%)
THORIANITE	Thes	Ti:87,88 02:12,12	Cubque	En cubes aux arétes plus au mois émoussées;irrégulière	6,5 à 7,5	9,7 A 9,8		U se substitue à Th; peut aussi comenir: Po,Ce t.a.Fe,Ca.
THORITE	ThS-D4	Composition chimique assez variable	Quadratique	Prismes quadrotiques bipy- ramidés,	4,0 à 5,0	4,0 à 5,5	•	Peut être parfois observée dans ses frac- tions très magnétiques. Habituellement présence de U, Fe,TR,Ca,Pb,P; par ailleurs relativement souvent h,ydrasje
TOPAZE	AI2(\$:04)(8H,F)2	AI203: 62.0 848,2% \$62: 39 8 28,2% F: 13 8 20,4% H20: jump/8 2,45%	Orthamamaique	En prismes, parfois bioyra- midés.	8	3,49 à 3,57		par allieurs relativement souvent n.yorase
XENOTIME	YP04	Y203: 61,4% P205: 36,6	Quadratique	Prismes quadratiques, plus su moins allongés et bipyra- midés au encore en octaé dres aplatais.	4,0 \$ 5,0	4,5 à 5,1		Peut également contenir: U,Zr,Si,TR(Yb,Er,Oy Gd; on note aussi Th, Ce, Fe,etc.
ZIRCON	ZrS:D4	2702: 67,1% (27: 49,5%) \$02: 32,8%	Quadratique	Prismes bipyremidés à sec- pon carrée.	7.5	4,6 à 4,7 (maiacon:3,9 à 4,2)	0,13	Centrent souvent des oligo-éléments radioac- tris (Th.U) qui prevequent la farmasien de na- los autour des incusions de arcon dans les imiseraus qui l'hébrepent; par fois de Fe. Le Mascon, niche en autotimos radioactives d'où son d'att métamiche, contient de 2 à 12% d'esu.
POLYCRASE	(Y.Ca.Co.U.TrixNd.Ta.Ti)256	Formule généralement très complexe ou les replacements sont multiples et s'effectuent dans 3 groupes: A. Na.K.G.M.J.Mn.Fe-2.Terree rarea, U.Th.Sov.3B+3,Pov.2 B-Nb.Ta.T.Z.Fe-3,Sn+4 X=0,DH.F.G.		Cristaus prismes, valous, partois aplatis.	5,5 à 6,5	5,0 à 5,9		Description of the control of the co
SAMARSKITE	(Y.Er, Co.Ú, Ca.Fo.Po.Tn)(No.Ta.Ti)206	Formule généralement très complexe ou les replacements sent multiplies et s'affactuent dans 5 graupes: A. Ma, K. Ca, Mg, Ma, Fan-2, Tarrest raise; U, Th, Sb-3, Bi-3, Pb-2 B-No, T.a, TL, Jrie-3, Sh-4 X-0, DH,F.C	Orthorhambique*	Cristaux prismatiques rec- targulaires; mois souvent tabulaires.	5,0 à 6,0	5,7 à 6,2		Rus au meins rachsect/s * sorés chauflage(1900°C), on peut étuder leur structure. Densite diminue à 4,0 par alteration. Contient parfeie Sn.

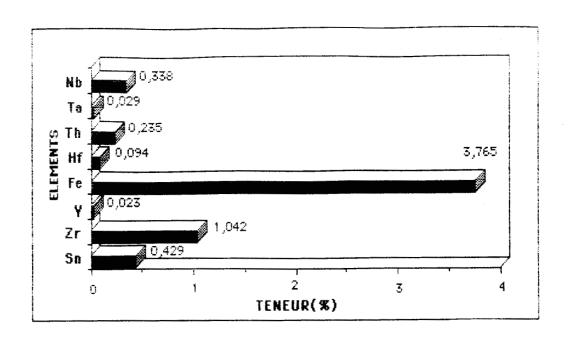


Figure I.2 : Teneur des éléments dans le minerai primaire.

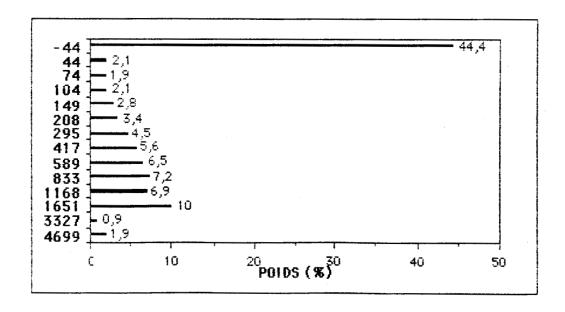


Figure I.3 : Distribution (%) par tranches granulométriques dans le minerai primaire

MAILLE			DISTRIBU	TION CUM	ULEE (%)			
(μ m)	Zr	Hf	Sn	Y	Th	Та	Nb	Fe
5000	1,24	1,09	0,64	0,73	1,63	0,12	0,80	5,88
4000	1,75	1,57	0,96	1,10	2,73	0,22	1,21	8,28
1600	3,91	3,35	2,62	2,36	5,41	0,73	3,09	12,92
1000	6,72	5,59	3,84	4,75	9,52	0,75	4,11	16,04
800	18,56	15,63	10,16	12,22	15,40	1,79	5,76	19,91
500	40,02	34,26	24,32	23,58	24,09	5,93	9,79	23,92
400	59,82	53,43	42,25	35,42	33,51	19,54	19,59	27,82
250	73,42	67,65	57,31	45,61	42,58	38,34	33,24	31,60
200	81,62	76,55	69,05	53,92	50,52	55,38	45,96	35,43
160	87,08	82,68	78,07	61,33	57,17	70,16	56,74	39,57
100	90,27	86,44	83,42	67,54	61,87	79,24	63,90	43,27
8.0	92,97	89,12	86,84	72,60	65,49	85,68	69,03	46,83
63	94,62	91,19	89,12	77,69	68,74	90,04	72,96	50,40
40	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tableau 1.3: Distribution cumulée du echantillon primaire du Serra do Madeira-PTG.

I. 4. PRODUCTION ET CONSOMMATION DE Ta, Nb, Zr ET DES TERRES RARES A L'ECHELLE MONDIALE

Outre les considérations d'ordre géologique et minéralogique, la situation économique pose des problèmes.

L'effondrement du cartel de l'étain qui s'est produit à l'automne 1985 a eu pour conséquence une baisse de prix et de la production de ce métal (Figure I.4) entraînant la fermeture des exploitations non rentables et du même coup, une diminution de la production de minerais et scories tantalifères [6]. C'est ainsi que de nombreux secteurs miniers à tantale associé à l'étain ont dû cesser leurs activités ou réduire leur production. A cela s'ajoute une diminution des réserves de scories de four à étain existantes.

Actuellement, les 2/3 de la production mondiale de tantale dérivent directement de la production et du marché de l'étain, soit au niveau des concentrés de tantalite, soit au niveau des scories niobotantalifères issues des fours à étain. Environ 65% de la production de tantale est assurée par le Sud-Est asiatique (Figure I.5)

Cette baisse de capacité de production de Ta₂O₅, liée à l'étain, se traduit par une tendance à l'augmentation des prix des minerais concentrés et des produits finis à base de tantale, malgré la diminution de la consommation mondiale de Ta[6].

En ce qui concerne le niobium[6], les problèmes de réserve ou de production ne se posent pas. Les réserves et les ressources en niobium (pays de l'Est exclus) sont estimées à environ 1000 fois la consommation actuelle (80% des ressources totales sont dans des gisements exploitables dans des conditions rentables, à des teneurs supérieures à 1%).

La production de Nb est assurée actuellement à plus de 80% par le Brésil qui en détient le quasi monopole (Figure I.6). Il dispose en effet de mines à ciel ouvert à 2,5% de Nb₂O₅ (Araxa). Par ailleurs, ce pays assure également la production de ferroniobium et de Nb de haute pureté depuis l'abandon officiel de l'exportation de concentrés en 1980.

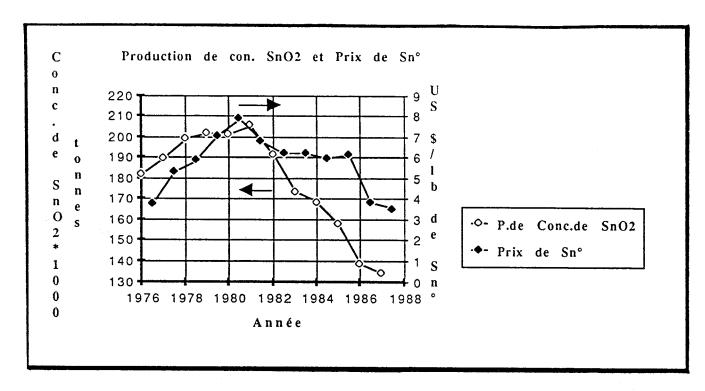


Figure I.4 : Evolution de la production des concentrés de cassitérite et du prix de l'étain [7,8]

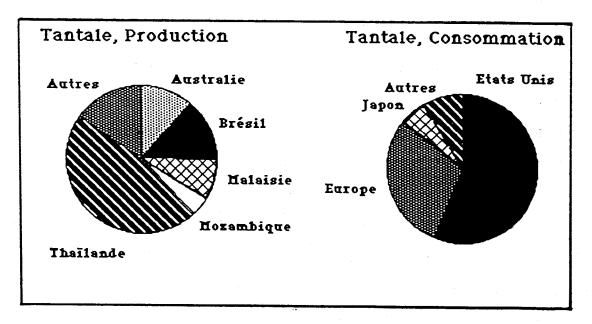


Figure I.5 : Répartition de la production et de la consommation mondiale du tantale relative à la période 1982-1988 inclus [7.8]

Environ 40 % de la production du Nb est utilisée en Europe. Il est à signaler qu'aucun pays consommateur n'est lui-même producteur de tantale et de niobium et que seuls les pays disposant de hautes technologies sont consommateurs de tantale. Cette situation est plus nuancée en ce qui concerne le Nb.

Une nouvelle stratégie des producteurs d'étain est la valorisation des sous-produits de la cassitérite, c'est-à-dire, de la columbo-tantalite, du zircon, du xénotime et d'autres.

Actuellement, au Brésil, l'usine pilote de Pirapora (Paranapanema S.A.) produit 45 à 90 tonnes d'oxyde de tantale, et une grande quantité d'oxyde de niobium. Dans un but de diversification, cette compagnie a démarré le projet d'une production industrielle, cinq fois plus importante, pour valoriser aussi le zirconium, l'hafnium et les terres rares, etc.

Le zirconium se présente sous diverses formes minérales ; cependant seules deux ont une importance commerciale : le zircon (ZrSiO₄) et la baddeleyite (ZrO₂). L'hafnium se rencontre naturellement avec le zirconium, fréquemment avec des teneurs de 1,5 à 2,5%. Ces éléments possèdent des propriétés chimiques relativement similaires, et leur séparation est donc difficile, mais indispensable pour diverses applications. Dans divers dépôts, l'uranium et le thorium ne sont pas séparés complètement pendant la valorisation du zirconium, d'où l'existence d'un faible niveau de radioactivité.

Classifié en deux classes différentes (premium et standard grade), selon la quantité d'impuretés, la production de zirconium (et Hf) [7,8] est assurée à plus de 50% par l'Australie (Figure I.7). Le Japon utilise plus que 40% de la production du zirconium et seuls les pays disposant de hautes technologies sont consommateurs de Zr.

En ce qui concerne les terres rares, elles se présentent sous plus de 200 formes minérales. Parmi ces minéraux, se trouve le xénotime qui constitue la plus importante source d'yttrium. Le concentré de xénotime contient environ 25% d'yttrium et, après concentration finale, peut arriver à 60% d'oxyde d'yttrium et à 40% d'oxydes de terres rares.

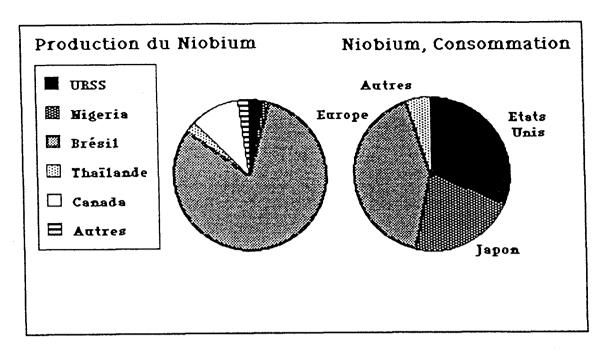


Figure I.6 : Répartition de la production et de la consommation mondiale du niobium relative à la période 1982-1988 inclus [7.8]

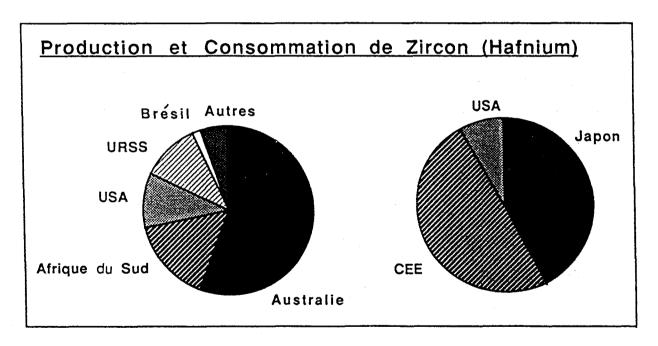


Figure I.7 : Répartition de la production et de la consommation mondiale du zircon relative à la période 1982-1988 inclus [7.8]

Le xénotime et la monazite, entre autres minéraux de terres rares, ont une importance commerciale significative. La production mondiale de ces minerais (Figure I.8) est actuellement assurée essentiellement par l'Australie (27%), la Chine (22%) et les U.S.A. (21%). La figure I.8 montre également que plus de 70% des concentrés sont consommés au Japon, et dans les pays disposant de hautes technologies.

Les prix des concentrés des minéraux des terres rares ont une tendance à se maintenir relativement stables.

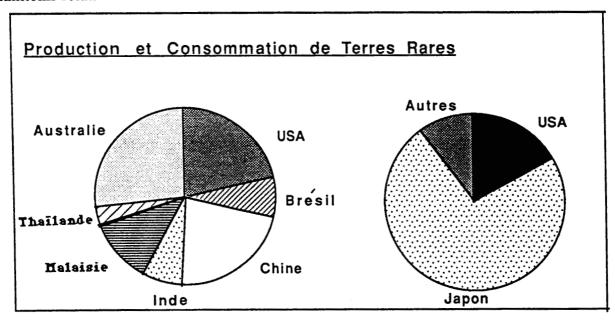


Figure I.8 : Répartition de la production et de la consommation mondiale des terres rares relative à la période 1982-1988 inclus [7.8]

I.5. VALORISATION PHYSIQUE DES MINERAIS

Une séparation fondée sur une différence de densité serait réalisable afin de séparer les minéraux relativement lourds comme la cassitérite, la columbo-tantalite, le zircon, le xénotime, le rutile et l'ilménite, des minéraux plus légers comme la topaze, le quartz, etc. D'autres propriétés sont également intéressantes, à savoir les propriétés magnétiques et les propriétés diélectriques. Ainsi, lors d'une séparation magnétique à haute intensité, la fraction non magnétique concentrerait principalement la cassitérite, la topaze, le quartz, le zircon, alors que la fraction magnétique regrouperait la columbotantalite, le xénotime, le rutile et l'ilménite ainsi que les oxy/hydroxydes de fer. Par ailleurs, la séparation électrostatique permettrait de concentrer la cassitérite dans la fraction conductrice et le zircon, la columbo-tantalite et le xénotime parmi les nonconducteurs.

Les différentes propriétés physiques ont donc servi de guide au schéma de traitement de ces minerais (voir tableau I.2).

Le schéma de traitement présenté à la figure I.9 est un résumé général des nombreux essais qui ont été réalisés.

Le schéma débute par une classification granulométrique, ou un déschlamage du minerai. La fraction -44 μ m (44,4% poids) est stockée, pour une valorisation future. Son élimination permet également, lors de la phase de séparation granulométrique, de simplifier l'opération, de réduire les pertes et d'améliorer le procédé et aussi de réaliser une économie de dimensionnement des appareils.

La séparation granulométrique, associant des jigs, des cyclones et des tables à secousses, permet d'éliminer le maximum de minéraux légers, environ 60% en poids et d'obtenir un préconcentré de lourds (densité : \geq 3,3), avec un rapport de concentration de 2,5 pour l'étain (teneur d'alimentation 0,4% Sn ---> teneur du préconcentré 1% Sn).

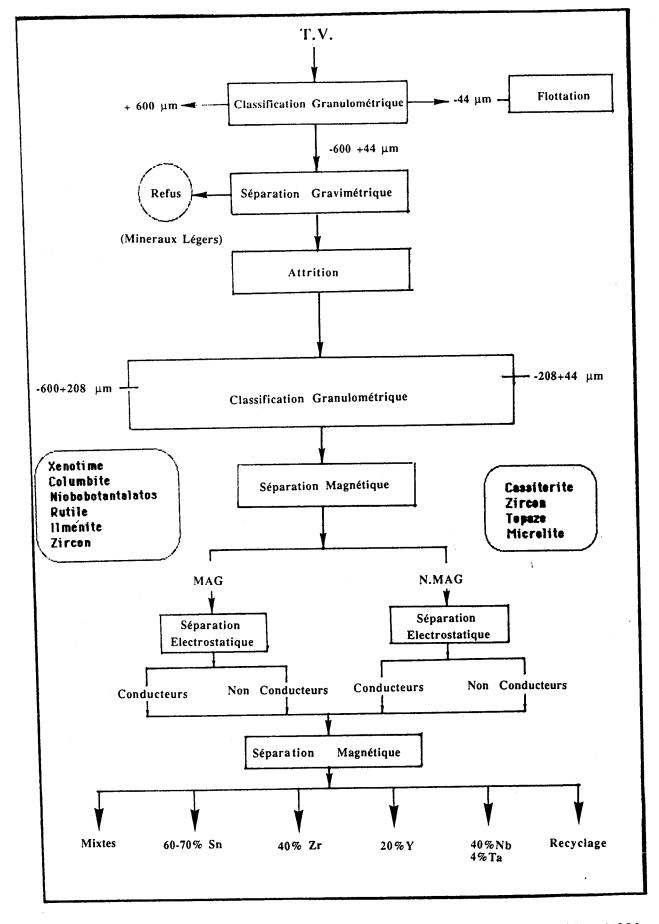


Figure I.9 : Schéma de traitement mis en oeuvre sur le site de PITINGA (1990-1991)

Le préconcentré de lourds passe ensuite par une attrition, destinée à éliminer les oxy/hydroxydes de fer présents dans ce dernier, sous forme d'une pellicule ou en ciment des minéraux. Ils sont en effet responsables de la formation de grains mixtes et de modifications éventuelles de leur comportement vis-à-vis de la séparation magnétique. Ce procédé permet la libération des grains mixtes et le nettoyage superficiel des minéraux, mais en même temps, il produit un pourcentage élevé de particules fines (moins de $104\mu m$) d'environ 25% en poids, dû à l'impact des grains, dans une pulpe très épaisse (70% de solide), et à l'impact sur l'agitateur à haute vitesse.

Les opérations de séparation physique qui suivent sont améliorées si elles ont lieu sur des tranches granulométriques resserrées, d'où l'importance de la classification granulométrique par tamisage. La coupure granulométrique a été fixée à $208\mu m$. Les répartitions pondérales de chaque tranche figurent dans le tableau I.4

Tableau I.4: Distribution pondérale de la séparation granulométrique

Tranche granulométrique	Distribution	Distribution cumulée
(μm)	(%)	(%)
-600 + 208	51,86	51,86
-208 + 104	22,51	74,07
-104	25,93	100,00

La séparation magnétique est réalisée par voie sèche, sur des séparateurs à haute intensité par rotor induit et par disques. La fraction magnétique contient principalement de la columbo-tantalite et des niobotantalates métamictes, du xénotime, alors que la cassitérite, la plus grande partie du zircon et la topaze se concentrent dans la fraction non-magnétique. Cependant, tout comme pour la séparation électrostatique, la

séparation magnétique est mal adaptée aux tranches granulométriques fines, inférieures à 63 µm, pour lesquelles les résultats sont moins bons. L'examen des différentes fractions a été effectué dans un premier temps par loupe binoculaire, où on a pu observer des contaminations dans les concentrés magnétiques, c'est-à-dire, des minéraux de caractéristiques non-magnétiques comme le zircon, et même la cassitérite. A cet effet, on peut encore noter l'influence de la couche superficielle ou de la cimentation des grains par les oxy/hydroxydes de fer, ce qui montre que l'attrition réalisée doit être améliorée.

La séparation électrostatique à haute tension a été envisagée afin de séparer la cassitérite conductrice, des autres minéraux non conducteurs. Cette séparation nécessite une élaboration importante. Sur les préconcentrés (conducteurs ou non-conducteurs), une deuxième séparation magnétique doit être réalisée pour obtenir quatre concentrés d'étain, de zirconium, d'yttrium et de niobium-tantale respectivement.

Les résultats obtenus à l'échelle pilote, avec le schéma présenté en figure I.9, sont les suivants :

- concentrés de cassitérite	60 - 70 % Sn
- concentrés de zircon	40 % Zr
- concentrés de xénotime	20% Y
- concentrés Nb-Ta	40 % Nb ₂ O ₅
	4 % Ta ₂ O ₅

- mixtes (cassitérite, zircon, xénotime, Nb-Ta et autres)

I.6. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CONCENTRES

I.6.1 Méthodes expérimentales.

Trois concentrés de minéraux lourds, résultant de la valorisation physique de la cassitérite (gravimétrie, séparation magnétique et électrostatique), ont été examinés. Ils ont été nommés concentrés de zircon, concentrés de xénotime et concentrés de columbo-tantalite.

La figure I.10 montre les teneurs des principaux éléments présents dans les concentrés examinés.

La caractérisation physico-chimique de ces concentrés a été réalisée par séparation magnétique, par analyse granulométrique, par examen optique sous loupe binoculaire, par microscopie électronique à balayage (MEB), par microsconde électronique (MSE) et enfin par diffraction des rayons X.

Les appareils utilisés pour la séparation magnétique sont les suivants :

- séparateurs magnétiques à haute intensité, par voie sèche, à aimants permanents -(PERMOLL)
- séparateurs magnétiques à haute intensité par voie humide, à bobine supraconductrice (ALSTHOM); ce matériel est encore à l'essai pour le tri magnétique.

Ce deuxième séparateur, encore au stade de recherche, fonctionne à basse température (4 K) de façon à donner des propriétés supraconductrices aux éléments d'alliage composant le bobinage. Les supraconducteurs utilisés dans la fabrication de ce bobinage peuvent développer des champs magnétiques très élevés (de l'ordre de 7 Tesla), avec une puissance installée et une dépense énergétique plus faible que les bobinages conventionnels.

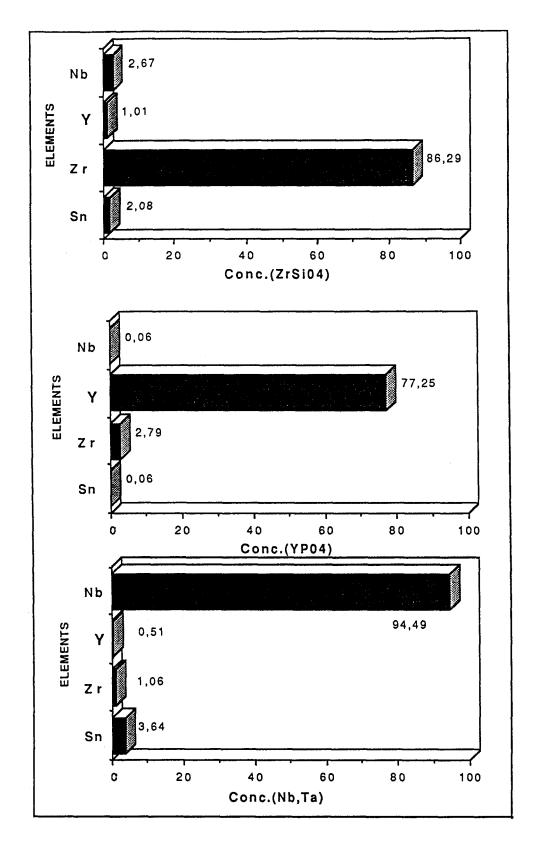


Figure I.10: Teneur des principaux éléments dans les concentrés examinés.

Le "Tri Magnétique - ALSTHOM" est un ensemble comprenant une bobine supraconductrice dans un cryostat à bain d'hélium (Figure I.11). Cette bobine présente la possibilité de faire varier la tension à ses bornes, ce qui permet un réglage précis du champ appliqué [11].

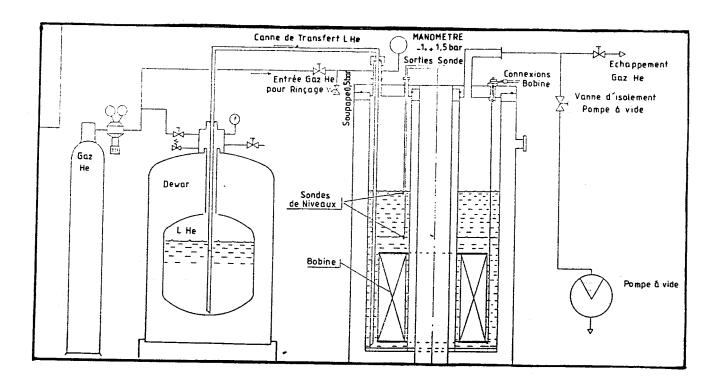


Figure I.11: Schéma d'ensemble du séparateur "Tri-Magnétique ALSTHOM".

Les essais consistent à pomper la pulpe et à la faire passer dans la matrice avec un courant descendant, une vitesse constante et un champ magnétique donné. Ensuite, le champ étant maintenu, la matrice est rincée, et enfin dans une dernière phase, le champ magnétique est annulé et la matrice est débarrassée des particules magnétiques par un courant d'eau. La pulpe est diluée à environ 20% de solide dont la granulométrie est inférieure à 100μ m (Figure I.12).

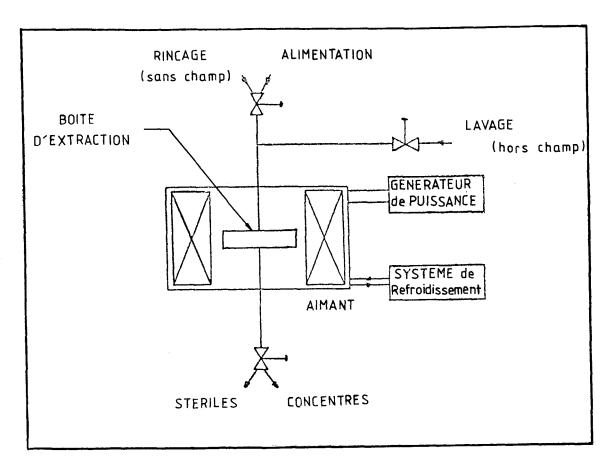


Figure I.12 : Principe de fonctionnement du séparateur à solénoïdes supraconducteurs.

Les analyses de morphologie et les analyses semi-quantitatives ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage, de type CAMBRIDGE STEREOSCAN 250, équipé d'un système d'analyse X par dispersion d'énergie PTG-III. Les échantillons sont préalablement fixés sur un support métallique ou inclus dans une résine. Ils sont recouverts d'un film conducteur de carbone.

Les électrons, émis par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène sont focalisés sur l'échantillon en un faisceau de diamètre 50 à 5 nm grâce à une optique électronique à 3 lentilles. Un système de balayage permet d'observer la surface de l'échantillon avec des grandissements de 20 à 100000. Sous l'impact du faisceau primaire se produisent plusieurs types d'émissions suivant le type d'interaction entre les électrons incidents et les atomes de la cible. Les plus utilisées sont :

- l'émission d'électrons secondaires donnant une image de la surface de l'échantillon;
 - l'émission d'électrons rétrodiffusés provoquant un contraste de

composition chimique de l'échantillon;

- l'émission de photons X caractéristiques des éléments présents. Ces photons sont collectés par une diode Si(Li) ; une chaîne d'analyse multicanal permet l'acquisition simultanée de l'ensemble du spectre de la cible.

L'appareil utilisé pour les analyses ponctuelles (quantitatives) est une microsonde automatisée de type CAMEBAX MBX équipée de 3 spectromètres à sélection de longueur d'onde. Il permet l'analyse quantitative et automatique de 14 éléments dont le numéro atomique est supérieur à 8. Les échantillons sont préalablement inclus dans une résine "Epoxy" puis polis et métallisés au carbone.

Les photons X émis par les éléments de l'échantillon arrivent sur un cristal monochromateur (à sélection de longueur d'onde). Le rayonnement est alors réfléchi vers un compteur proportionnel à flux gazeux. A la sortie du compteur, une chaîne d'analyse monocanal amplifie et analyse les impulsions. L'intensité des raies est proportionnelle à la concentration de l'élément analysé. Les concentrations apparentes sont corrigées par un calcul ZAF [6].

Les analyses radiocristallographiques ont été réalisées sur un diffractomètre CGR de type JOBIN YVON équipé d'une anticathode de cobalt et d'un monochromateur avant.

L'échantillon à analyser est réduit en poudre (vibrobroyeur à anneaux ou mortier d'agate) et la préparation doit être aussi désorientée que possible offrant ainsi un maximum de possibilités pour la diffraction, conformément à la loi de BRAGG.

Le compteur du goniomètre à RX reçoit un éventuel faisceau diffracté par une famille de plans (hkl) de l'échantillon. Il enregistre alors un signal proportionnel à l'intensité de ce faisceau diffracté sur le papier d'un enregistreur. Connaissant θ et λ , la loi de BRAGG permet de calculer les d(hkl) et par conséquent, grâce au fichier ASTM, de déterminer la nature des minéraux des échantillons.

I.6.2. Résultats

a) Concentré de zircon

Le zircon se présente sous la forme caractéristique de prismes bipyramidés, à section carrée, et montre des formes dérivées par troncature, de couleurs variées (incolore, rose, marron, rouge, jaune, vert, grisâtre, etc). Cependant, les grains peuvent également présenter une forme irrégulière, probablement en raison d'attrition (agitateur du lavage ou action des intempéries). Ils peuvent également présenter des arêtes émoussées, et sont parfois zonés, probablement en raison d'un processus de métamictisation. Ils forment quelquefois des mixtes avec la cassitérite.

Les principales caractéristiques du concentré de zircon sont résumées dans la planche I.1. En ce qui concerne le concentré, la diffraction des rayons X a confirmé la présence d'autres minéraux (tranche -400 μ m) tels que le xénotime et l'yttropyrochlore. (tableau I.5)

Tableau I.5.: Analyses par diffraction des rayons X du concentré de zircon.

Echantillons	Minéraux majoritaires	Minéraux minoritaires
Zr Non.Mag(1T)	zircon	-
Zr Mag(1T)	zircon	hématite
Zr Mag(5T)	zircon	aeschynite
Zr -1000+400µm	zircon	cassitérite, xénotime
Zr -400µm	zircon	xénotime, yttropyrochlore

Le concentré de zircon a été traité par séparation magnétique et tamisage et les nouveaux concentrés obtenus ont été analysés par MSE.

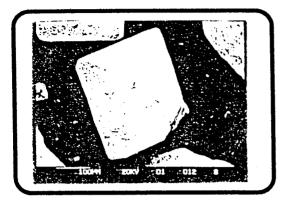
La composition chimique du zircon, de formule théorique $ZrSiO_4$ est ZrO_2 : 67,1% et SiO_2 : 32,9%, mais elle contient souvent des impuretés comme HfO_2 (<4,0%), Y_2O_3 (<16,0%), Ce_2O_3 (<16,0%), P_2O_5 (4-5%), P_2O_5 (4-5%), P_2O_5 (4-5%), P_2O_5 (<0,35%), P_2O_5 (<0,35%), P_2O_5 (<0,05-4%) et également Al, Sn, Be et Th en quantités négligeables. [2,3]

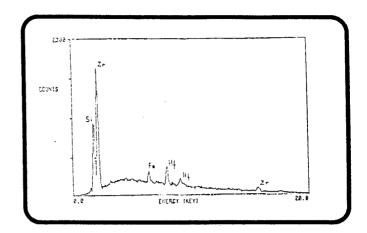
Le zircon peut cependant s'hydrater et perdre de sa limpidité en même temps qu'il a tendance à devenir isotrope (malacon) par métamictisation (auto-désintégration du réseau cristallin).

Les teneurs en terres rares (Yb, Dy) et yttrium s'élèvent avec la réduction de la granulométrie. La fraction magnétique est plus riche en Yb, Dy et Y que la fraction non-magnétique et la concentration la plus élevée (0,24% O.T.R.) se trouve dans la fraction -400 +355 μ m.

Les rapports U /(Th + Pb), qui peuvent indiquer l'état d'avancement du processus d'auto-désintégration du réseau cristallin (métamictisation), sont donnés dans le tableau I.6. Les teneurs moyennes de UO₂, ThO₂ et PbO se situent à 0,10%, 0,025% et à 0,03% respectivement. Le zircon non magnétique présente les plus basses teneurs de Th, U et Pb. La fraction -630 +500 μ m possède le rapport U/(Th + Pb) le plus élevé.

ZIRCON





FORMULE: ZrSiO₄

SYSTEME: Quadratique

COMPOSITION A LA MSE: (% molaires)

SiO₂: 45-53 % ZrO₂: 33-50 %

 $HfO_2 : 0,2-7 \%$

 ZrO_2^-/ HfO_2 : 6,2-57,5

MORPHOLOGIE: prismés bipyramidés, à section carrée, et formes derivées par troncature, de couleures variées (incolore, rose, marron, rouge, jaune, vert grisâtre, etc)

ZIRCON								******				
Echantillon:		Analyse	Granulo	métriq	ue							
		Zr02	SiO2	HfO2	A1203	FeO	ThO2	UO2	PbO	Zr/Hf	(Zr+Hf)/Si	U/(Th+Pb)
	Min	33,26	48,09	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,50	0,64	0,00
-1000+850µm	Max	49,69	53,52	4,81	10,42	2,04	0,90	0,10	0,08	76,19	1,03	1,24
	Moy	46,56	49,64	1,66	1,20	0,55	0,19	0,04	0,01	36,50	0,97	0,58
	Min	47,94	48,03	0,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,13	0,99	0,00
-630+500 µm	Max	48,40	50,03	2,80	0,57	1,56	0,30	0,27	0,04	32,11	1,04	10,75
	Moy	48,14	49,30	1,71	0,11	0,40	0,08	0,10	0,01	31,81	1,01	3,08
	Min		45,98	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	23,33	1,00	0,00
-500+400μm	Max	48,58	49,67	2,05	1,46	2,77	0,25	0,19	0,08	85,44	1,06	0,74
	Moy		48,59		0,41	0,99	0,13	0,04	0,03	44,23	1,02	0,20
	Min		47,57	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,30	0,99	0,00
-400+355μm	Max		50,00	1,98	1,02	1,34	0,70	0,23	0,04	173,96	1,06	0,73
	Moy		48,90	1,40	0,29	0,62	0,22	0,08	0,01	54,09	1,01	0,28
	Min	47,38		0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,99	0,98	0,00
-300+250µm	Max		50,19	1,90	0,67	1,90	0,53	0,17	0,03	256,46	1,04	4,52
<u> </u>	Moy		49,40		0,16	0,45	0,10	0,05	0,01	66,38	1,01	1,08
Echantillon:			ion Mag					·	,	,		
	Min		45,14	0,75	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	15,18	0,98	0,00
Zr Magnetique	Max	49,41		3,15	93,00	3,56	1,50	0,39	0,09	64,74	1,10	2,59
	Moy		47,93		0,56	1,27	0,29	0,10	0,03	43,11	1,04	0,87
	Min	44,4,		0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,24	0,99	0,00
Zr N. magnet.	Max		49,87	7,12	0,21	1,58	0,10	0,18	0,11	54,25	1,08	6,48
	Moy	47,86	49,11	2,20	0,07	0,48	0,05	0,06	0,03	33,22	1,02	1,21
										· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	Min		45,14		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,24	0,64	0,00
Générale	Max		53,52	-	10,42	3,56	1,50	0,39	0,11	256,46	1,10	10,74
	Moy	47,38	48,91	1,88	0,93	0,92	0,25	0,10	0,03	57,50	1,00	1,67

Tableau I.6. : Composition du zircon dans les fractions obtenues par séparation magnétique et granulométrique.

b) Concentré de columbo-tantalite.

Le groupe de la <u>columbo-tantalite</u> forme une série isomorphe entre la columbite (Fe, Mn)Nb₂O₆ et la tantalite (Fe, Mn)Ta₂O₆.

La formule générale est : AB2O6 avec

$$A = Fe^{2+}, Mn^{2+}$$

$$B = Nb^{5+}, Ta^{5+}$$

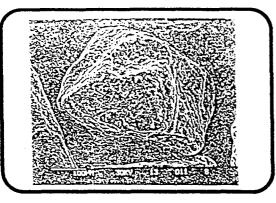
Les principales caractéristiques de la columbo-tantalite sont regroupées dans la planche I.2.

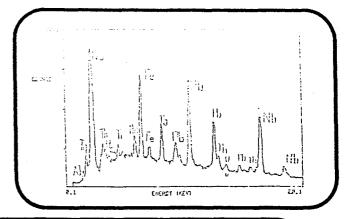
Les 2% de grains bien cristallisés de columbo-tantalite se présentent sous forme de cristaux prismatiques courts, à faciès pyramidal ou cubique. Cependant, la majorité des grains se présentent sous forme de cristaux tabulaires, assez aplatis, en plaquettes carrées ou rectangulaires montrant fréquemment des troncatures sur les arêtes et aux sommets.

La composition chimique est assez facilement interprétable car la columbotantalite est presque toujours stoechiométrique. La substitution des sites B par d'autres cations est mineure. Cependant, la présence de Ti, Al, Ca, terres rares, U, Th, Y, Zr et W[2] a été observée.

Les résultats de l'analyse granulométrique, traités d'aprés le diagramme de Rosin-Rammiler, montrent, comme pour le zircon, deux groupes distincts de minéraux, qui semblent être d'origine et/ou de composition chimique différente. Les données ont été confirmées par analyse cristallographique à l'aide des RX (tableau I.7.). Ceux-ci ont mis en évidence des minéraux tels que la stannomicrolite, la wolframoixiolite, l'yttropyrochlore, la thorite et la samarskite dans les tranches granulométriques -600 μ m. Pour la granulométrie supérieure (+600 μ m), seules de la columbo-tantalite, de la cassitérite et de l'hématite ont été observées.

COLUMBITE





FORMULE: (Fe, Mn) (Ta, Nb)₂ O₆

Columbite: Orthorhombique SYSTEME

Tantalite: Quadratique

COMPOSITION A LA MSE: (% molaires)

 $Nb_2O_5 / Ta_2O_5 : 5,7-64,7$

 $(N\bar{b_2}O_5 + Ta_2\bar{O_5})$ / (FeO+MnO) :0,6-10,6

 $Ta_2O_5: 0,7-4,6 \% \\ FeO: 3,0-58,8\% \\ MnO: 0,23-37,3 \%$

MnO : 0,23-37,3 %

 $Th0_2+U0_2+Pb0 : 0-37,0\%$

MORPHOLOGIE:

Cristaux automorphes, en plaquettes carrées ou rectangulaires, de couleur noire. Une zonation est parfois observable. Environ 2% des grains sous forme des cristaux prismatique courts.

Planche 1.2 Columbite

Tableau I.7. : Analyses par diffraction des Rayons X du concentré de columbotantalite.

Echantillons	Minéraux majoritaires	Minéraux minoritaires
Nb-Ta N.Mag(1T)	columbo-tantalite	zircon, stannomicrolite
Nb-Ta Mag (1T)	columbo-tantalite	hématite, cassitérite
Nb-Ta Mag (5T)	columbo-tantalite	hématite, cassitérite, stannomicrolite
-1000 + 600μm	columbo-tantalite	hématite, cassitérite
-600μm	columbo-tantalite	stannomicrolite, yttropyrochlore, thorite wolframoixiolite, samarskite.

Le tableau I.8. regroupe les compositions limites et moyennes des fractions obtenues par séparation magnétique et analyse granulométrique, selon les conditions décrites antérieurement. Les teneurs moyennes pour les fractions sont: Nb₂O₅ 39,10%, Ta₂O₅ 2,25%, FeO 53% et MnO 15,08%. Il s'agit donc d'une composition moyenne de columbo-tantalite ferrifère.

Les teneurs en Nb₂O₅ et Ta₂O₅ s'étendent de 21,21 à 48,62% et de 0,73 à 4,65% respectivement. Le tableau I.8. montre aussi que les teneurs d'impuretés se révèlent très dispersées, allant de 0 à 14,58% pour ZrO₂, de 0,15 à 12,57% pour TiO₂, de 0 à 8,58% pour Y₂O₃, de 0 à 5,13% pour UO₂, de 0 à 7,76% pour ThO₂ et de 0 à 29,07% pour PbO.

Le rapport (Nb₂O₅+Ta₂O₅)/(FeO+MnO) est caractéristique de la famille de la columbo-tantalite au sens large. En effet, lorsque les teneurs sont exprimées en % molaires, le rapport (Nb + Ta)/(Fe + Mn) est théoriquement égal à 2. La valeur expérimentale moyenne obtenue est de 1,89.

COLUMBITE															
Echantillon:	1	Analyse Granulométrique	Granuk	ométriq	e										
		Nb205	Nb205Ta205	Fe0	Mno	Zr02	T102	Y203	U02	Tho2	Pbo	Nb/Ta	Fe/Mn	(Nb+Ta)/(Fe+Mn)	Thellabh
	Ē	31,40	0,73	22,79	08'0	1,18	0,15	0,21	0,00	00,0	00,0	12,05	0.88	0.57	00 0
-1000+850µm	Max			58,76	25,75	3,98	4,18	0,31	0,17	0,19	0,33	64,70	57,89	1,00	0,20
	Mo	-+	2,18	_	8,94	3,20	2,28	0,27	0,03	0,04	0,12	24,53	31,18	0,80	0.20
1	<u>=</u>	33,14	0,79			-	0,17	00'0	00'0	00'0	00,00	10,16	0,63	0.95	0.28
-355+300µm	Wax		3,26			_	12,57	0,61	5,13	2,83	29,07	69,09	9,42	2,01	37.03
	Mo	-	2,24	24,21	14,48	4,22	4,59	0,27	0,84	0,85	5,20	23,04	2,98	1.20	6.90
1	<u></u>	39,66	-	19,32	11,84	3,42	89'0	0,13	00'0	00'0	00,00	14,88	0,75	0.96	0.00
-150+125µm	Max :	46,70			25,78	6,94	8,71	0,33	1,40	1,47	1,05	41,98	2,82	1,13	2.21
	Moy	43,11	2,11	28,89	15,21	5,44	3,23	0,23	0,42	0,21	0,52	23,01	2.08	1.03	1.15
	<u>⊆</u>	21,21	1,58		0,23	00,0	0,72		0,19	00'0	1,51	5,72	1,05	99.0	3.15
-125µm	Max	37,48		26,11		14,58	7,72		3,56	7,76	20,47	18,34	13,58	10.62	26.41
	Moy	29,37	2,87	11,26	8,07	5,85	3,41		2,33	2,62	13,86	11,38	4,01	4.04	18.82
Echantillon:		Separation Magnétique	on Mac	gnétiqu	ø										2010
	<u>s</u>		1,37	4,93		0,08	1,64	0,07	00'0	0,00	0,20	12,41	0.77	0.89	0.52
Nb-Ta (Mag5T)	Max		3,32	37,46 21,52			12,05	0,39	5,29	4,80	29,20	26,77	8.30	8.06	39.29
	MoV	_	_		13,43	3,59	4,38	0,21	1,23	1,25	7,42	19,11	2,93	2,03	06.6
į	<u>=</u> :	37,29	1,05	11,40		4,01	96,0	0,16	00'0	00'0	00'0	12,14	0,31	0,79	0.00
ND-1a (Mag11)	Max :	48,62			37,28	6,65	1,93		0,26	3,55	3,65	43,11	2,42	1,66	7,20
	Moy	44,13	2,07	29,71	15,80	5,21	1,16	-1	0,07	0,56	0,67	25,55	0,77	1,05	1,30
				-		ŀ									
	<u>≅</u> :	21,21	0,73	3,09	0,23	00'0			00,0		00'0	5,72	0,31	0,57	0.00
Generale	Max -	48,62		58,76 37,28		14,58		8,58	5,13	92,7	29,07	64,70	57,89	10,62	37.03
	Moy	39,10	2,25	26,53 15,08		4,83	3,46	i	96'0	\dashv	5,10	26,08	8,91	1,90	7.02

Tableau I.8.: Composition de la columbo-tantalite dans les fractions obtenues par séparation magnétique et granulométrique.

On observe que:

- la fraction Mag(5T) est plus riche en Ta que la fraction Mag(1T) et présente un rapport (Nb+Ta)/(Fe+Mn) de 2,02 (valeur caractéristique de la famille des columbotantalites);
 - la fraction -1000 +850 μ m est la plus riche en Fe;
- les fractions Mag(1T), -1000 +850 μ m, -355 +300 μ m et -150 +125 μ m possèdent un rapport (Nb+Ta)/(Fe+Mn) d'environ 1 ;
- la fraction -125μm présente le plus bas rapport Nb/Ta (teneur de Nb₂O₅ la plus basse et teneur de Ta₂O₅ la plus élevée). Le rapport (Nb+Ta)/(Fe+Mn) est de 4,04.

Les concentrations de (Th+U+Pb) dans les fractions granulométriques, mettent en évidence que la fraction $(-125\mu m)$ a un rapport (Nb+Ta)/(Fe+Mn) très supérieurs à 2; elle est aussi la plus riche en (Th+U+Pb). Les valeurs de (Th+U+Pb) se révèlent très dispersées, allant de 0,52 à 39,29% pour la fraction Mag(5T) et de 3,15 à 26,41% pour la fraction $-125\mu m$. En troisième position, se trouve la fraction $-355 +300\mu m$ (0,28 à 37,03).

En résumé, ces fractions présentent des compositions plus proches du groupe des niobotantalates métamictiques ou/et du pyrochlore-microlite[2] de formule généralement très complexe $[A_nB_mX_p]$ où les remplacements sont multiples et s'effectuent dans les 3 sites :

Les minerais de ce groupe sont plus ou moins radioactifs. Par ailleurs, des essais

de détermination des paramètres cristallographiques à partir des RX ont été effectués pour la reconnaissance des espèces à l'intérieur de ces fractions. On a observé la présence de stannomicrolite (Sn₂(Ta,Nb)₂O₇) et d'yttropyrochlore (YNbTiO₆). Cependant, les RX sont peu efficaces pour caractériser les minerais de ces groupes, parce qu'ils sont amorphes, et que leur caractérisation n'est possible qu'après chauffage à 1000°C.

c) Concentré de xénotime.

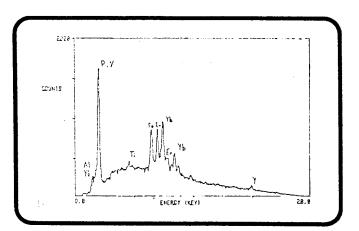
Le <u>xénotime</u>, se présente assez fréquemment comme le zircon, en prismes quadratiques plus ou moins allongés et bipyramidés, parfois plus ou moins arrondis et de couleur rose à brun-rougeâtre.

Les principales caractéristiques du xénotime sont résumées dans la planche I.3.

Le tableau I.9 regroupe les compositions limites et moyennes du xénotime brut.

XENOTIME





FORMULE: (Y,Er,TR) PO₄

SYSTEME: Quadratique

COMPOSITION A LA MSE: (% molaires

 $Y_2 O_3 : 25-40\%$ $P_2 O_5 : 46-50\%$ $Y_2 O_3 : 3-13\%$ $D_2 O_3 : 0-3\%$

Er₂0₃: 3-5%

 $(Y_2^2 O_3 + 0.TR)/P205 : 0,97-1,10$

MORPHOLOGIE: prismes quadratiques, et bipyramidés; de couleur rose à rouge

Planche I.3: Xénotime

XENOTIME										
Echantillon:	Α	nalyse G	ranulor	nétrique	•					
		Y203	P205	Yb203	Er203	Dy203	Th02	(Y203+O.TR)/P205	O.TR	Y203/O.TR
	Min	27,48	46,03	8,13	4,62	4,01	0,00	0,97	18,97	1,24
-1000+400µm	Max	31,20	50,47	11,17	5,24	4,38	2,42	1,10	22,19	1,64
	Moy	29,54	49,08	9,65	4,93	4,14	0,58	1,02	20,31	1,46
	Min	28,46	47,52	5,56	3,25	3,40	0,04	1,00	13,43	1,32
-400μm	Max	36,66	49,78	11,10	5,37	4,62	0,61	1,08	22,01	2,73
	Moy	27,48	48,82	9,02	4,48	4,02	0,27	1,04	19,00	1,79
Echantillon:		Separatio	on Magr	netique						
Echantillon:	Min	Separatio			2,88	2,28	0,00	0,99	10,64	1,68
			47,34	3,26	2,88 3,93	2,28 3,98	0,00	0,99 1,05	10,64 18,75	1,68 3,70
	Min	31,50	47,34 49,99	3,26 10,71		1 '	1 '	-	. ·	3,70
	Min Max	31,50 39,32	47,34 49,99 49,16	3,26 10,71 8,65	3,93	3,98	1,07	1,05	18,75	
	Min Max Moy	31,50 39,32 33,65	47,34 49,99 49,16 47,46	3,26 10,71 8,65 7,05	3,93 3,54	3,98 2,91	1,07 0,29	1,05 1,02	18,75 16,30	3,70 2,18
Magnetique (5T)	Min Max Moy Min	31,50 39,32 33,65 24,64	47,34 49,99 49,16 47,46 49,81	3,26 10,71 8,65 7,05 13,34	3,93 3,54 3,80 5,51	3,98 2,91 3,68	1,07 0,29 0,00	1,05 1,02 0,98	18,75 16,30 15,80	3,70 2,18 1,01
Magnetique (5T)	Min Max Moy Min Max Moy	31,50 39,32 33,65 24,64 34,22 29,59	47,34 49,99 49,16 47,46 49,81 49,00	3,26 10,71 8,65 7,05 13,34 10,02	3,93 3,54 3,80 5,51 5,03	3,98 2,91 3,68 4,74 4,02	1,07 0,29 0,00 0,91 0,33	1,05 1,02 0,98 1,09 1,03	18,75 16,30 15,80 24,63 20,72	3,70 2,18 1,01 2,17
Magnetique (5T) Non Magnetique	Min Max Moy Min Max Moy	31,50 39,32 33,65 24,64 34,22 29,59	47,34 49,99 49,16 47,46 49,81 49,00	3,26 10,71 8,65 7,05 13,34 10,02	3,93 3,54 3,80 5,51 5,03	3,98 2,91 3,68 4,74 4,02	1,07 0,29 0,00 0,91 0,33	1,05 1,02 0,98 1,09	18,75 16,30 15,80 24,63	3,70 2,18 1,01 2,17
Magnetique (5T)	Min Max Moy Min Max Moy	31,50 39,32 33,65 24,64 34,22 29,59	47,34 49,99 49,16 47,46 49,81 49,00 46,03 50,47	3,26 10,71 8,65 7,05 13,34 10,02 3,26 13,34	3,93 3,54 3,80 5,51 5,03	3,98 2,91 3,68 4,74 4,02	1,07 0,29 0,00 0,91 0,33	1,05 1,02 0,98 1,09 1,03	18,75 16,30 15,80 24,63 20,72	3,70 2,18 1,01 2,17 1,48

Tableau I.9. : Composition du xénotime dans les fraction obtenues par séparation magnétique et granulométrique.



L'observation de l'analyse granulométrique semble montrer une différence entre la fraction -800μm et la fraction -1000 +800μm, mais cette différence n'a été observée ni par diffraction X (tableau I.10) ni par examen à la loupe binoculaire. Seule la fraction -400μm a présenté des caractéristiques cristallographiques différentes : on y a en effet détecté l'yttropyrochlore (11,34% Y₂O₃, 9,72% UO₂ et 37,54% Nb₂O₅)

Tableau I.10: Analyses par diffraction des Rayons X du concentré de xénotime.

Echantillons	Minéraux majoritaires	Minéraux minoritaires
N. Mag (5T)	xénotime	zircon, cassitérite, hématite, aeschenite
Mag (5T)	xénotime	zircon
-1000 + 400μm	xénotime	hématite, cassitérite, zircon
-400μm	xénotime	cassitérite, yttropyrochlore, zircon

Le xénotime, de formule théorique YPO₄, peut également contenir U, Zr, Si et des terres rares telles que Yb, Er, Dy, Gd; on note parfois aussi la présence de Th, Ca, Fe, etc[2].

Les teneurs moyennes sont de 31,48% Y₂O₃, 48,70% P₂O₅, 8,9% Yb₂O₃, 4,38% Er₂O₃ et 0,92% Dy₂O₃. On a également observé entre 0,24 à 1,10% de Tm₂O₃, 0,21 à 0,36 de Ho₂O₃, Lu₂O₃ et Ce₂O₃ (non quantifiés en raison des interférences sur l'analyse à la MSE).

Le rapport massique théorique de Y₂O₃/P₂O₅ est généralement d'environ 1,6[2]. Pour le xénotime analysé, ce rapport est de 0,65 (valeur moyenne). En considérant une substitution de l'yttrium par d'autres terres rares, et en calculant les rapports (Y2O3+O.TR)/P2O5, on obtient des valeurs du rapport molaire relativement constantes, allant de 0,97 à 1,10. Ces valeurs se rapprochent de celles du rapport

théorique.

Les teneurs en terres rares (Yb+Dy+Er+Ho+Tm) peuvent varier de 10 à 25% et l'ordre d'importance décroissant est : Yb, Er, Dy, Ho et Tm.

En ce qui concerne la teneur en thorium, on peut observer deux types de xénotime: le premier est caractérisé par une teneur allant de 0,54 à 2,42% de ThO₂. Le second ne contient pas de thorium. Une étude plus détaillée de ce concentré permettra l'identification des caractéristiques physico-chimiques de ces différents types qui améliorera le schéma de valorisation utilisé actuellement.

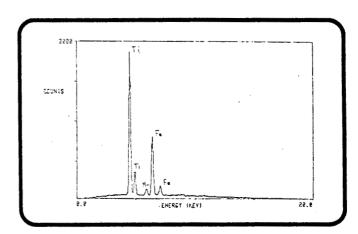
Le tableau I.9. montre aussi que les teneurs de terres rares sont inversement proportionnelles à la teneur de l'yttrium ; c'est à dire, à la teneur la plus élevée en yttrium (33,65%) correspond à la teneur la plus basse en oxydes de terres rares (16,30%) ce qui est très logique si on considère la formule (Y,TR) PO₄.

Dans les concentrés, en association avec le zircon, la columbo-tantalite et le xénotime, existent <u>d'autres minéraux</u> tels que la cassitérite, l'ilménite/rutile, la topaze et la thorite/thorionite.

Les principales caractéristiques de ces minéraux sont présentés dans les planches I.4., I.5. et I.6.

ILMENITE





FORMULE: FeTi03

SYSTEME: Rhombohédrique

COMPOSITION A LA MSE: (% molaires)

TiO₂: 55-60% FeO: 35-40 %

 Nb_2O_5 : 0-0,3 % ZrO_2 : 0 - 1 %

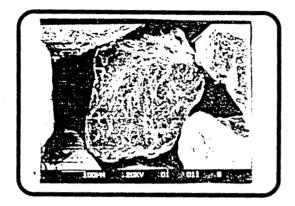
 $Mn\bar{0} : 0-7 \% Th\bar{0}_2 : 0 - 1 \%$

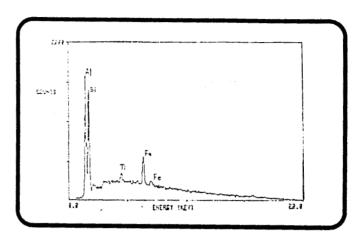
MORPHOLOGIE:

Cristaux trapus, prismatiques plus au moins allongés, de couleur noir à brun rouge.

Planche I.4: Ilménite

TOPAZE





FORMULE: Al₂SiO₄(F,OH)₂

SYSTEME: Orthorhombique

COMPOSITION A LA MSE: (%molaires)

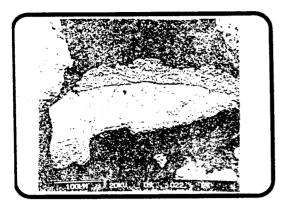
SiO₂: 50-56 % Al₂O₃: 43-49 %

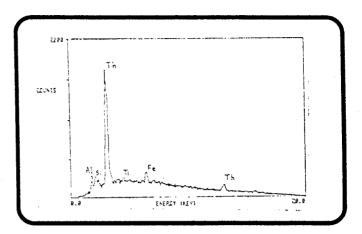
 Al_2O_3 / SiO_2 : 0,86-0,88

MORPHOLOGIE: Grains transparents, incolores ou jaunâtres, d'éclat vitreux

Planche 1.5: Topaze

THORITE





FORMULE: ThSiO4

SYSTEME: Quadratique

COMPOSITION A LA MSE: (%molaires)

 SiO_2 : 20-30% Al_2O_3 : 0-6% ThO_2 : 25-35% Y_2O_3 : 0-1% ThO_2 / SiO_2 : 1,16-1,25

MORPHOLOGIE: Se rapproche de celle du zircon: prismes quadratiques bipyrami dés. Habituellement recouvert par une couche d'oxy-hydroxy de fer.

Planche I.6: Thorite

I.6.3. Conclusions

La caractérisation physico-chimique des concentrés de zircon, columbo-tantalite et xénotime a mis en évidence que :

- Le zircon, la columbo-tantalite et le xénotime contiennent des impuretés telles que : U, Th, Pb, terres rares, etc., à la fois dans leurs compositions chimiques mais aussi comme inclusions minérales.
- Une pellicule d'oxy/hydroxydes de fer a été observée sur les grains de zircon, de columbo-tantalite et de xénotime.
- Le zircon non magnétique, contenant 47,86% de ZrO₂, 49,11% de SiO₂ et 2,2% de HfO₂, présente des caractéristiques les plus proches de celles décrites dans la bibliographie[2].
- La présence des éléments radioactifs tels que U, Th, Pb en proportions variables se traduit par une série de variétés, allant du zircon jusqu'au malacon.
- Les minéraux contenant Nb et Ta sont la columbo-tantalite ferrifère et les niobotantalates métamictes et/ou le pyrochlore.
- La fraction magnétique (1T) du concentré de columbo-tantalite, soit environ 87% en poids, possède les caractéristiques classiques décrites dans la bibliographie[2,3]. Cette fraction contient 44,13% de Nb₂O₅, 2,07% de Ta₂O₅, 29,71% de FeO, 15,80% de MnO et environ 8% d'impuretés et/ou d'inclusions minérales d'autres éléments.
- La fraction <150 μ m (environ 2,0% en poids) présente comme composition moyenne 29,37% de Nb₂O₅, 2,87% de Ta₂O₅, 11,26% de FeO, 8,07% de MnO et environ 48% d'impuretés et/ou d'inclusions d'autres éléments ou minéraux. On observe

aussi que ce groupe de minéraux (niobotantalates et pyrochlore) se trouve principalement dans les concentrés magnétiques (5T). Cela simplifiera leur séparation par voie magnétique.

- Le rapport molaire moyen de Y₂O₃/P₂O₅ dans le xénotime analysé est de 0,65, tandis que sa valeur théorique est égal à 1[2].
- Le xénotime présente deux variétés : l'une sans Th et l'autre qui contient 0,5 à 2,4% de ThO₂.
- Le xénotime le plus proche de la bibliographie[2,3] contient 50% de P_2O_5 , 34% de Y_2O_3 et 16% de terres rares.
- La fraction non magnétique (5T) du concentré de xénotime, environ 2,5% en poids, présente la teneur la plus élevée en oxydes de terres rares, soit de l'ordre de 21% (moyenne).
- La fraction $<400\mu m$ (environ 0,5% en poids) contient un autre minéral d'yttrium, l'yttropyrochlore, lequel a comme composition chimique 11% de Y₂O₃, 10% de UO₂ et 37% de Nb₂O₅. On a également observé la présence de ce minéral dans la fraction $<125\mu m$ du concentré de zircon et de columbo-tantalite.
- la stannomicrolite, le wolframoixiolite, l'aeschinite, la samarskite, la thorite et la thorianite ont été souvent détectés dans les fractions $<400\mu$ m, par diffraction des rayons X.

I.7. ETUDES DE LA FLOTTATION DES MINERAUX DU PITINGA (MINERAI PRIMAIRE).

I.7.1. Introduction

La flottation est un procédé de séparation par voie humide de certains constituants d'un minerai, en vue d'obtenir une concentration du minéral que l'on cherche à extraire.

Une étude de la flottation des minéraux du minerai primaire était prévue dans le projet de valorisation des sous-produits de la cassitérite, ayant pour but :

- la valorisation de la fraction -44 μ m du minerai primaire (44,4% poids) qui contient 22% de l'yttrium de la réserve estimée, (voir figure I.9).
 - l'amélioration des teneurs des concentrés finaux (Sn, Nb)
 - la préparation des produits destinés au traitement hydrométallurgique (Zr, Y).

Le procédé de séparation repose sur la fixation sélective des bulles d'air (en suspension dans le bain) sur certaines particules qui se rassemblent ainsi à la surface de la cellule de flottation (Figure I.13). Différents additifs (collecteurs, agents moussants et agents régulateurs) permettent d'accroître la sélectivité du procédé.

Le mécanisme de la flottation est très complexe et a été étudié pendant très longtemps de façon tout à fait empirique avec des résultats remarquables. Cependant, la nécessité actuelle de traiter des minerais pauvres et complexes, d'améliorer la sélectivité de la séparation, de réduire la teneur en impuretés dans les effluents, rend indispensable une meilleure compréhension des phénomènes. Parmi ces phénomènes, un certain nombre sont de nature électrochimique : adsorption d'ions et de molécules, interaction des doubles couches électrochimiques à la surface des particules et des bulles de gaz, réaction redox mettant en jeu les phases en contact avec la solution et l'oxygène dissous. L'approche électrochimique est donc une méthode d'étude privilégiée, surtout lorsque les matériaux considérés sont de bons conducteurs. Des techniques électrochimiques ont ainsi été employées pour l'étude de la flottation des minerais sulfurés ; elles n'ont été que peu utilisées dans le cas des oxydes et des silicates.

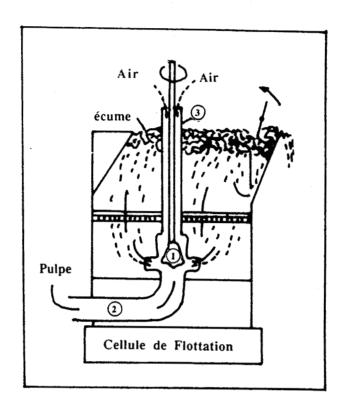


Figure I.13 : Schéma de principe de la cellule de flottation

Dans une cellule de flottation à agitation mécanique, la suspension contenant le minerai broyé (pulpe), à laquelle sont ajoutés certains additifs, est introduite à la base de la cellule par la canalisation (2). L'air aspiré par l'agitateur (1) entre par les tubes (3). La pulpe, l'air et les réactifs sont mélangés lors de leur passage dans l'agitateur. L'air remonte à la surface du bain et chaque bulle entraîne avec elle un ou plusieurs grains de minerai qui se rassemblent en surface (écume). L'écume est évacuée par des palettes tournantes. Le niveau de la pulpe est ajusté par la hauteur d'un déversoir permettant d'alimenter la cellule suivante par l'intermédiaire d'une canalisation identique à (2). Les cellules sont ainsi montées en série, le déversoir du dernier bac permettant l'évacuation de la gangue.

Ces minerais étant, en général, peu conducteurs, il n'est pas possible de réaliser des électrodes permettant une étude électrochimique comme pour les sulfures. D'autres techniques sont alors utilisées: détermination de la densité d'absorption du collecteur sur les particules ou sur des bulles de gaz, mesure du potentiel zéta, de la capacité différentielle de la double couche en fonction de la nature et de la concentration des réactifs ajoutés dans la solution. Des corrélations plus ou moins empiriques entre ces paramètres permettent de prévoir le comportement d'un minéral dans une cellule de flottation. [16]

a) Flottation des oxydes, des silicates et des phosphates.

Les oxydes et silicates, sont les minerais les plus abondants de l'écorce terrestre. La compréhension des phénomènes et du mécanisme de la flottation de ces minerais revêt une grande importance, en raison de leur valeur économique (métaux) et de leur occurrence commune, comme gangue dans divers minerais.

Généralement, les oxydes et silicates sont naturellement plus hydrophiles que les minerais sulfurés. En conséquence, des collecteurs de caractéristique plus hydrophobe sont nécessaires, c'est-à-dire, des collecteurs à longue chaîne organique. Ces collecteurs peuvent être anioniques ou cationiques.

La flottation sélective des minerais d'étain contenant d'autres oxydes, des silicates et des phosphates, a été étudiée pendant longtemps, comme nouvelle stratégie pour la valorisation des sous-produits de la cassitérite (SnO₂), c'est-à-dire, de la columbotantalite, du zircon, du xénotime et d'autres.

Juan-Zhi et Meng-Xing [17] ont réalisé la séparation sélective de la cassitérite (SnO₂) et du zircon (ZrSiO₄) par flottation, en utilisant des concentrés gravimétriques, du carbonate du sodium (1,1 Kg/t), du silicate de sodium (1 Kg/t), le collecteur MTAA acide arsénique (0,9 Kg/t) à pH = 7,3. Pour des teneurs initiales de 9,19 % en Sn, 8 % en Zr et 40,6 % en Fe (oxydes de Fer), des concentrés ont été obtenus contenant 56,55 % de Sn, 80 % de Zr et une récupération en poids de 94,83 % de Sn et 94,09 % de Zr. Les auteurs considèrent que le pourcentage de solide dans la pulpe (51 %), la température

de flottation (50°C) et la granulométrie du matériau (95 % à -74µm) sont des paramètres très importants dans la flottation sélective. Ils concluent que l'utilisation de MTAA, à température supérieure à 50°C, permet la dépression du zircon, sans réduire la flottabilité de la cassitérite.

D'autres auteurs [18, 19] ont montré la possibilité de réaliser la concentration du zircon à l'aide de :

- l'acide oléique à pH = 4 à 7,5
- l'acide linoléique à pH = 4 à 9
- l'oléate de sodium à pH = 8

L'ion hydroxyde permet la dépression du zircon. A l'inverse, les anions sulfate et phosphate en milieu acide ont un effet activant.

Le groupe des minerais semi-solubles ont comme caractéristiques principales : une solubilité modérée dans l'eau (solubilité <10⁻⁴mol/l) et des liaisons ioniques distinctes. Dans ce groupe, on trouve les carbonates, les phosphates, les sulfates et d'autres.

En effet, les mécanismes de génération des charges superficielles pour les phosphates (monazite, xénotime, ...) sont différents des mécanismes établis pour les oxydes, en raison de la solubilité des phosphates, de l'hydrolyse des éléments constitutifs de la surface ou du milieu et de la possibilité d'une grande variété des modifications dans le réseau cristallin.

Ainsi, l'étude du signe de la charge superficielle d'un phosphate est très importante, pour permettre une séparation, en choisissant des conditions convenables à la flottation de ces minerais, mais aussi des oxydes et silicates.

En 1987, à Batou (Chine) [20], a été développé un procédé pour la valorisation du minerai de Bayon Obo. Ce minerai contient environ 110 minéraux distincts. Après broyage (-40μm) et cinq étapes de séparation magnétique, le refus non-magnétique contient la monazite et la bastnaésite. Ce produit présente environ 11 % (en poids) de terres rares. La figure I.14 présente le procédé utilisé pour la concentration de la monazite et de la bastnaésite.

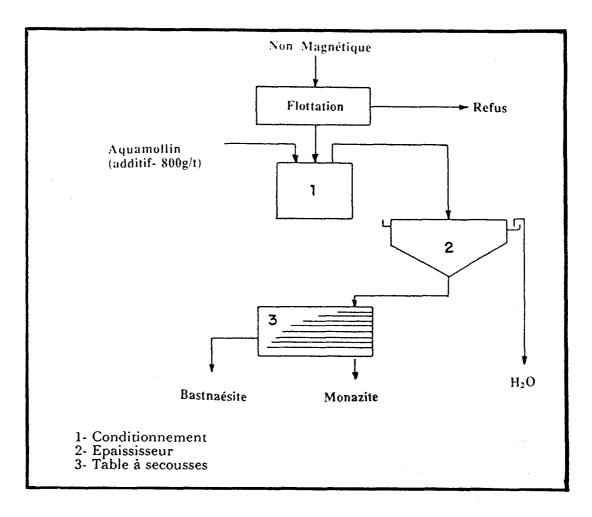


Figure I.14: Schéma pour la concentration de la monazite et bastnaésite à Batou (Chine)

La flottation est réalisée, avec une pulpe contenant 500g/l de solide, après un conditionnement en Aquamollin (800g/t), agent déprimant. Un mixte de bastnaésite et monazite est obtenu après une série d'étapes (5 à 10) de nettoyage en utilisant 650g/t de Hoe F 1415 (dérivé de l'acide phosphonique), à pH=0. Le concentré de la flottation contient 56 % des oxydes des terres rares. Des améliorations liées non seulement à la flottation, mais aussi à une étape de séparation gravimétrique en tables à secousses (Figure I.14), peuvent amener une récupération de 68 % de la bastnaésite, de 47 % du zircon (% en poids) et de 72 % des oxydes de terres rares.

b) Agents régulateurs

Les agents régulateurs peuvent soit favoriser l'adsorption d'un agent tensioactif et améliorer la récupération par flottation (effet activant), soit inhiber l'adsorption d'un collecteur (effet déprimant). Ainsi, par exemple, le modèle de double couche de Stern permet d'interpréter les effets de certains ions minéraux sur la flottation du quartz (SiO₂) en milieu amine. L'effet déprimant des ions baryum et dans une moindre mesure des ions sodium, observé pour des concentrations en collecteur faibles, a été attribué à l'adsorption spécifique de ces ions, concurrente de l'adsorption du collecteur à la surface du quartz. L'effet déprimant des ions calcium et magnésium a reçu une explication semblable [16].

La flottation sélective de phosphates, oxydes et silicates, dans l'industrie, est réalisée en utilisant des collecteurs anioniques (acides gras) et les silicates de sodium.

Les silicates de sodium ont pour formule théorique : $Na_2O_rSiO_2$, où r est dénommé module (unité déterminant les proportions) du silicate de sodium. On peut les classer en métasilicates (r = 1) et disilicates (r = 2).

Le mécanisme d'action de Na₂SiO₃, est l'objet de controverse. Certains travaux [21,22] ont montré que l'effet déprimant de cet additif serait dû à l'adsorption physique du gel de silice, de l'ion silicate, de la silice colloïdale et/ou des acides siliciques polymérisés. Il a également été avancé que l'effet déprimant du Na₂SiO₃ augmente fortement avec le rapport SiO₂: Na₂O, ou avec le vieillissement de la solution. Cependant, d'autres auteurs pensent que l'effet déprimant de Na₂SiO₃ est dû à l'adsorption chimique, et est compatible avec les interactions entre Si(OH)₄ et SiO(OH)₂ dans la solution et dans les sites cationiques superficiels (Ex : Ca²⁺ < surf >, Ca²⁺-OH⁻ < surf >).

L'adsorption chimique de cet additif a été mise en évidence à partir de travaux de Marinakis et Shergold[22] qui ont étudié l'influence de l'adsorption de la silice sur la fluorine, la baryte et la calcite, à partir de solutions de Na₂SiO₃, dans différents rapports de SiO₂: Na₂O, lors de la flottation de ces minéraux avec l'acide oléique. Des

mesures de solubilité ont été effectuées, ainsi que des mesures de mobilité électrophorétique qui ont permis l'interprétation des résultats de l'adsorption et de la flottation.

Dixit et Biswas [23] ont aussi étudié les paramètres de l'interface solide/liquide du zircon, dans le système acide oléique - Na₂SiO₃. On remarque que, à faibles concentrations, Na₂SiO₃, favorise la flottation du zircon (effet activant). A l'inverse, à forte concentration, il provoque un effet déprimant. Ces phénomènes, ont été aussi étudiés à l'aide des mesures de la mobilité électrophorétique du zircon. On remarque que dans ces deux conditions (faible et forte concentrations de Na₂SiO₃) les valeurs obtenues sont négatives. Les auteurs concluent que :

- le mécanisme d'action de Na₂SiO₃, pour l'effet activant, est dû à l'échange ionique,
 - l'effet déprimant est attribué à l'espèce active H₂SiO₃.

On utilise également comme agent régulateur, pour la flottation différentielle de minerais complexes, l'ion fluor.

Le fluor, sous la forme de HF, F⁻ ou H₂SiF₆, est souvent utilisé pour la flottation des silicates. Buckenham et Rogers [24] considèrent que l'ion F⁻ crée des sites chargés de complexes "aluminofluorés" sur la surface minérale, et que les collecteurs cationiques s'adsorbent sur ces sites selon les réactions:

Al-OH(surf) + 2 HF(aq) ---> Al-
$$F_2^-$$
 H⁺(surf) + H₂O
Al-F₂- H+(surf) + RNH₃+(aq) ---> Al-F₂- + NH₃R(surf) + H⁺(aq)

Smith [25], au cours de l'étude de l'effet activant des ions F- sur la flottation du béryl et des feldspaths, dans un système collecteur cationique-HF, a conclu que l'ion fluorure attaque la surface minérale, et forme des ions ${\rm SiF_6}^{2-}$ dans le milieu. La représentation schématique du mécanisme d'action (effet activant) est le suivant :

Al-OH(surf) +
$$SiF_6^2$$
-(aq) ---> Al-SiF₆-f(surf) + OH⁻(aq)
Al-SiF₆-(surf) + RNH₃+(aq) ---> Al-SiF₆-+ NH₃R(surf)

Dixit et Biswas [23] ont étudié l'effet de NaF et Na₂SiF₆, comme agents régulateurs dans la flottation du zircon (ZrSiO₄), en présence d'oléate de sodium. On remarque, en mesurant la mobilité électrophorétique de ce minéral que :

- à faibles concentrations de NaF et/ou Na₂SiF₆ il y a effet activant (attaque superficielle et formation de SiF₆⁻)
- à fortes concentrations de Na₂SiF₆, un fort effet déprimant apparait, alors que avec NaF seule une faible dépression (formation des complexes aluminofluorés) est à noter

I.7.2. Méthodes Expérimentales

Les échantillons utilisés pour cette étude possèdent les teneurs de Sn, Zr et Y les plus élevées, c'est-à-dire 60 %, 43 % et 24 % respectivement; ces échantillons exprimés en composition minéralogique, correspondent à:

- -a).99% de cassitérite (SnO₂)
- -b) 99% de zircon (ZrSiO₄)
- -c) 99% de xénotime ((Y,TR)PO₄)
- -d) 100% de quartz (SiO₂)

Le tableau I.11 regroupe les compositions chimiques des concentrés obtenus par séparation gravimétrique, magnétique, électrostatique et liquide dense (à l'échelle du laboratoire) [5].

Tableau I.11 - Analyse chimique des principaux métaux dans les concentrés.

Eléments Concentrés	% Sn	% Zr	% Y	%Nb
Cassitérite	60,00	1,44	0,03	0,65
Zircon	1,64	42,95	0,32	1,30
Xénotime	0,05	1,39	24,32	0,03
Quartz	0,34	0,04	< 0,01	0,02

Les concentrés ont été préparés selon des conditions spécifiques [5] de broyage (vibrobroyeur à anneaux ou mortier d'agate) et de stockage (dépôt en récipient de verre, utilisation d'eau distillée et déminéralisée).

Un nettoyage superficiel de chaque concentré a été réalisé. Il consiste en une attaque acide préalable (HCl 3M, 60°C, pendant 24 h environ), ayant pour but la libération de la surface de chaque particule à analyser, offrant ainsi un maximum de fiabilité pour l'étude des phénomènes superficiels qui peuvent jouer un rôle dans la flottation des minéraux oxydés.

Ces concentrés ont été utilisés dans la flottation à vide et pour les mesures de mobilité électrophorétique.

Dans la flottation à <u>l'échelle du laboratoire</u> (cellule de flottation de 5 Kg), on a utilisé le concentré <u>Primaire</u>, qui contient 0,97 % de Sn, 23,72 % de Zr, 2,33 % de Nb et 0,18 % de Y dont la distribution granulométrique est indiquée dans le tableau I.12. Dans la présente étude, le concentré a été broyé à -149 μ m, dans une solution de HCl 3M (pendant 20 minutes), et une rotation de 83 rpm. Le broyeur est en acier inoxydable de 35 cm de longueur et de 16 cm de diamètre.

Tableau I.12: Teneurs et distribution granulométrique du concentré Primaire (lourds) du minerai de PITINGA (BR) [après broyage + attrition pendant 20 minutes]

Doids % teneur poids % teneur poids 28, 15 14, 76 0, 87 4, 61 0, 1 28, 15 14, 76 0, 87 4, 61 0, 1 2 25, 25 18, 20 2, 28 16, 65 0, 2, 28 3 23, 91 12, 45 2, 7 14, 26 0, 2, 36 5 23, 64 4, 06 2, 96 5, 16 0, 3, 32 19, 78 25, 97 3, 20 42, 64 0, 3, 32 10 23, 72 100, 00 2, 33 100, 00 0, 3							Į,		>	
poids % teneur poids poids poids	Sn	Sn			Zr		gN.		•	
28,15 14,76 0,87 4,61 0,18 25,45 24,55 1,70 16,65 0,17 25,25 18,20 2,28 16,68 0,19 23,91 12,45 2,7 14,26 0,19 23,64 4,06 2,96 5,16 0,18 19,78 25,97 3,20 42,64 0,17 23,72 100,00 2,33 100,00 0,18	GRANULOMETRIE (jum) % POIDS poids %	-	%	% teneur	poids	% teneur	poids	% teneur	poids	% teneurs
25, 45 24,55 1,70 16,65 0,17 25,25 18,20 2,28 16,68 0,19 23,91 12,45 2,7 14,26 0,19 23,64 4,06 2,96 5,16 0,18 19,78 25,97 3,20 42,64 0,17 23,72 100,00 2,33 100,00 0,18	12, 44 0, 38	0, 38		4, 86	28, 15	14, 76	0, 87	4, 61	0, 18	12, 61
25, 25 18, 20 2, 28 16, 68 0, 19 23, 91 12, 45 2, 7 14, 26 0, 19 23, 64 4, 06 2, 96 5, 16 0, 18 19, 78 25, 97 3, 20 42, 64 0, 17 23, 72 100, 00 2, 33 100, 00 0, 18	22, 89 0, 60	0, 60		14, 13	25, 45	24, 55	1, 70	16, 65	0, 17	21, 91
23, 91 12, 45 2, 7 14, 26 0, 19 23, 64 4, 06 2, 96 5, 16 0, 18 19, 78 25, 97 3, 20 42, 64 0, 17 23, 72 100, 00 2, 33 100, 00 0, 18	17, 10 1, 34			23, 62	25, 25	18, 20	2, 28	16, 68	0, 19	18, 30
23,64 4,06 2,96 5,16 0,18 19,78 25,97 3,20 42,64 0,17 23,72 100,00 2,33 100,00 0,18	12, 35 1, 7			21, 63	23, 91	12, 45	2,7	14, 26	0, 19	13, 22
19,78 25,97 3,20 42,64 0,17 23,72 100,00 2,33 100,00 0,18	4, 07 1, 56	1, 56		6, 55	23, 64	4, 06	2, 96	5, 16	0, 18	4, 13
23, 72 100, 00 2, 33 100, 00 0, 18	31, 15 0, 91	0, 91		29, 21	19, 78	25, 97	3, 20	42, 64	0, 17	29, 83
	100,00 0,97			100, 00				100, 00		

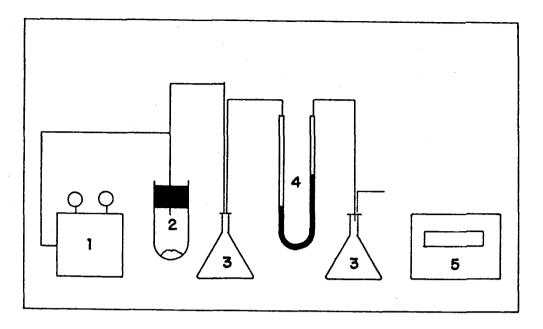


Figure I.15.: Schéma d'ensemble du système de flottation à vide [5]. (1) Pompe à vide, (2) Tube de flottation, (3) Flacons de sécurité, (4) Manomètre à Hg, (5) pH-mètre.

A) Flottation à vide

La flottation à vide permet de:

- connaître clairement le comportement de chaque minéral isolé dans le système collecteur-agent régulateur. Ceci permet de faire une première sélection des réactifs.
- définir les domaines de flottabilité de chaque minéral et par comparaison, délimiter les domaines de sélectivité entre les minéraux de manière rapide et économique.
- utiliser une faible quantité d'échantillon (1 à 5 mg) mais à forte concentration de minéral. On réduit ainsi le problème d'échantillonnage toujours important lors de la flottation en cellule de laboratoire.

La figure I.15, présente le schéma d'ensemble du système de flottation à vide, utilisé pour réaliser l'étude de la flottabilité de la cassitérite et du xénotime du minerai primaire du PITINGA.

Le système comprend une pompe à vide, des tubes à essais, un manomètre à Hg (mesure du vide) et un pH-mètre.

Les essais consistent à :

- mettre 1 mg du minerai dans un tube contenant 10 ml d'une solution à une concentration de collecteur et un pH connus,
- appliquer un conditionnement, c'est-à-dire, agiter la pulpe dans le tube à essais pendant un temps déterminé (30 secondes),
 - accoupler le bouchon du tube à essais à la pompe à vide,
 - faire le vide,
 - déterminer la quantité de minerai flotté.

Dans les essais sur les agents régulateurs de flottation, une étape préalable de conditionnement est réalisée: dans un tube à essais qui contient 10 ml d'une solution à une concentration connue de l'additif étudié, on ajoute 5 mg du minerai. On agite alors pendant 5 minutes. On prend 1 mg du minerai conditionné et on l'introduit dans un tube qui contient 10 ml d'une solution dont la concentration de collecteur et le pH sont connus et on poursuit par les étapes signalées ci-dessus.

Les collecteurs utilisés sont : le Procol CA540 (sulfosuccionamate de sodium - Allied Colloids) et l'acide oléique (Merck). Les agents régulateurs sont NaF (P.A.; Merck) et Na₂SiO₃ (Comerciel, Hoechst-SiO₂:Na₂O - 2,47:1).

B) Mobilité Electrophorétique

Les mesures de la mobilité électrophorétique des minéraux, ont été réalisées à l'aide d'un appareil de mesure Rank Brothers Ltd, Cambridge, en cellule plane dotée d'électrodes en palladium.

La mobilité électrophorétique est déterminée par la vitesse de migration des particules en fonction du gradient de potentiel appliquée. L'application d'un gradient de potentiel entre deux points dans une cellule qui contient une solution (KCl 10^{-3} M) et des particules minérales, permet aux particules ($<44\mu$ m), lorsqu'elles sont chargées, de se mouvoir dans la direction de l'électrode de charge contraire.

La mobilité électrophorétique Ue, peut être déterminée grâce à la relation:

$$V$$
 $V = (\mu m.s^{-1})$ vitesse moyenne d'une particule dans l'état stfationnaire (équilibre)
$$E = (V.cm^{-1})$$
 gradient de potentiel

C) Flottation à l'échelle du laboratoire

Les échantillons utilisés dans cette étape correspondent au concentré primaire (Tableau I.12). Les essais ont été réalisés avec 500 g de concentré, après broyage (moins de $149\mu m$) et aussi attrition avec HCl 3M (20 min) destinée à éliminer les oxy/hydroxydes de fer présents. Ces derniers sont en effet responsables de la formation de grains mixtes ce qui entraîne des modifications de comportement vis-à-vis de la flottation.

Le procédé de broyage et d'attrition permet la libération des grains mixtes, mais n'apporte rien quant au nettoyage superficiel des minéraux. La durée de cette opération est le paramètre le plus important comme le montre l'étude présentée sur la figure I.16.

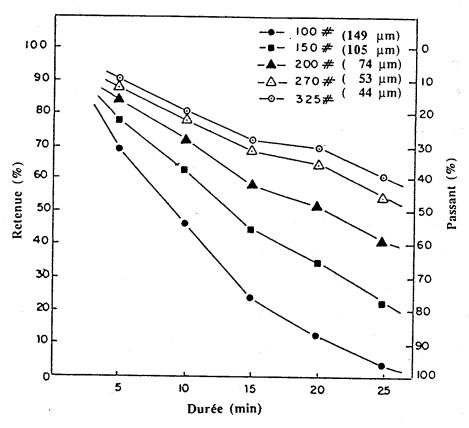


Figure I.16. : Essais du procédé de broyage et d'attrition sur le concentré primaire. [5]

On remarque, sur la figure I.16 et le tableau I.12 que les opérations de broyage et d'attrition, après 20 minutes, produisent un pourcentage élevé de particules fines (moins de $44\mu m$) d'environ 30 %. Après 25 minutes d'opération, on observe que le pourcentage de particules fines atteint environ 40 %. On en conclut que la durée de broyage et d'attrition nécessaire à l'élimination des oxy/hydroxydes de fer entraînera probablement un fort pourcentage de particules fines et donc des modifications éventuelles dans le schéma de concentration général, c'est à dire utilisation d'une étape supplémentaire de classification granulométrique avant la flottation.

Les essais de flottation ont été réalisés en cellule Denver (Modèle D12) de 5 l. L'eau utilisée présente un pH de 6,0±0,4. L'agent moussant utilisé est le Dow Froth 250 et les collecteurs et régulateurs, les mêmes que ceux utilisés pour la flottation à vide.

I.7.3. Résultats et Conclusions

A) Flottation à vide

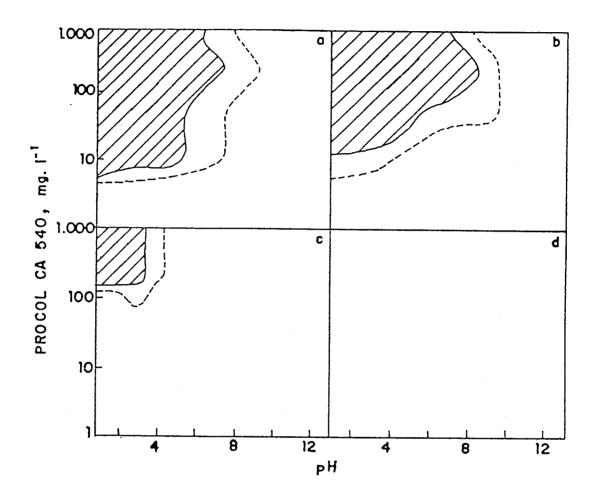
Différents essais dans lesquels on faisait varier la concentration du collecteur et le pH ont été réalisés. Les résultats sont présentés sous forme de diagrammes logC (C = concentration du collecteur) x pH.

a) Système Minéral - Procol CA540

Le diagramme du système est tracé sur la figure I.17. On remarque que la cassitérite et le zircon présentent un caractère hydrophobe superficiel dans des intervalles de pH (pH<8) et de concentration du collecteur (C>5 mg.l⁻¹) voisins. Dans le cas du xénotime, la zone de flottabilité est plus restreinte (pH<4 et C>200 mg.l⁻¹). Enfin, le quartz ne présente aucune zone où la flottation est possible.

b) Système Minéral - Oléate de Sodium

Le diagramme du système est tracé sur la figure I.18. On observe que la cassitérite, le zircon et le xénotime présentent un caractère hydrophobe superficiel dans des intervalles de pH et de concentrations du collecteur voisins. La zone de flottabilité s'étend de pH 3 à 9 et commence à partir d'une concentration de collecteur de 2 mg.l⁻¹. Le quartz ne présente aucune zone où la flottation est possible.



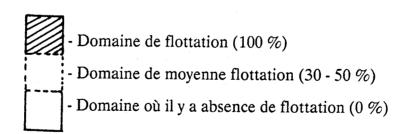
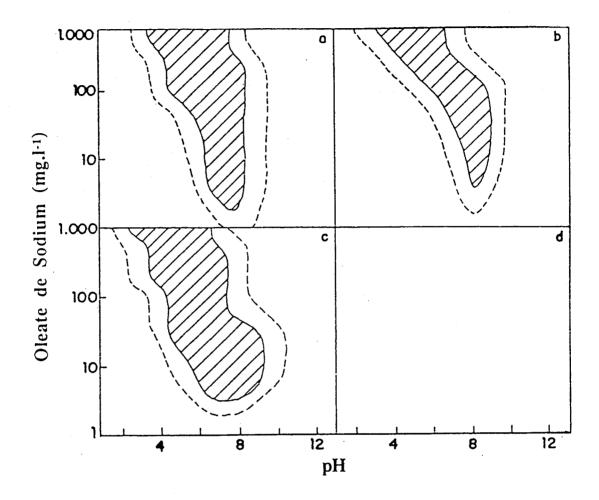


Figure I.17. : Diagramme du flottabilité en présence de Procol CA 540 :

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz [SiO₂]



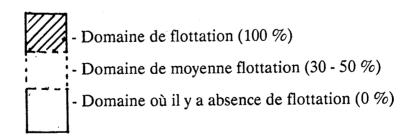


Figure I.18. : Diagramme du flottabilité en présence d'oléate de sodium

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz $[SiO_2]$

c) Système Minéral - Procol CA540 - NaF

Le diagramme du système est tracé sur la figure I.19. Ces résultats ont été obtenus, par une flottation en Procol CA540, après conditionnement à l'aide de NaF (42 mg.l⁻¹).

La comparaison des figures I.17 et I.19 permet d'observer un effet déprimant de NaF (42 mg.l⁻¹) sur le zircon. La cassitérite conserve le même domaine de flottation. D'autre part le xénotime bénéficie d'une faible extension de son domaine de flottabilité (effet activant).

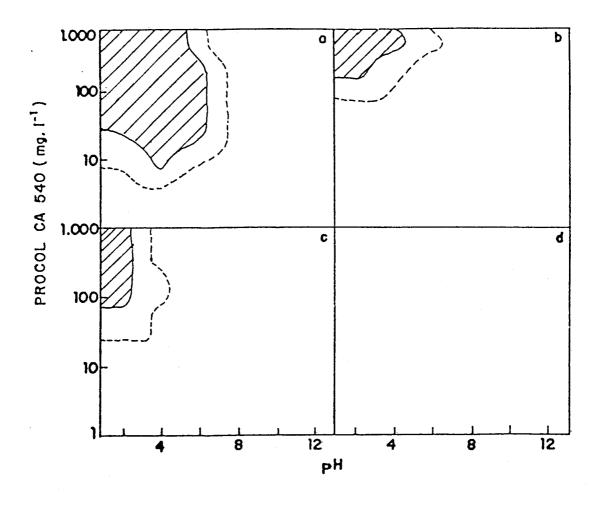
Les résultats dans ce système, après conditionnement des minéraux à une concentration de NaF de 420 mg.l⁻¹, ont permis de tracer le diagramme de la figure I.20.

A partir de la comparaison de ces trois figures (I.17, 19 et 20), on doit remarquer que l'utilisation de NaF (42 mg.l⁻¹ et 420 mg.l⁻¹) permet de

- réduire le caractère hydrophobe du zircon;
- d'améliorer les conditions de flottabilité de la cassitérite et surtout du xénotime pour les fortes teneurs de NaF.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature. Dixit et Biswas[23] ont remarqué l'effet déprimant de NaF à fortes concentrations sur la flottation du zircon en présence d'un collecteur anionique. il serait dû à la formation de complexes aluminofluorés. L'effet activant, dans le même système NaF-collecteur anionique-Procol CA540, des ions F sur la flottation de la cassitérite et du xénotime serait une conséquence d'une attaque de la surface minérale et de la formation d'ions complexes fluorés.

Il est à remarquer que des études ont été réalisées sur l'utilisation de NaF (effet activant et déprimant) dans la flottation des silicates mais qu'il n'y a aucune information sur le comportement de cet agent pour la flottation des oxydes et des phosphates



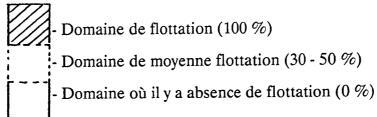
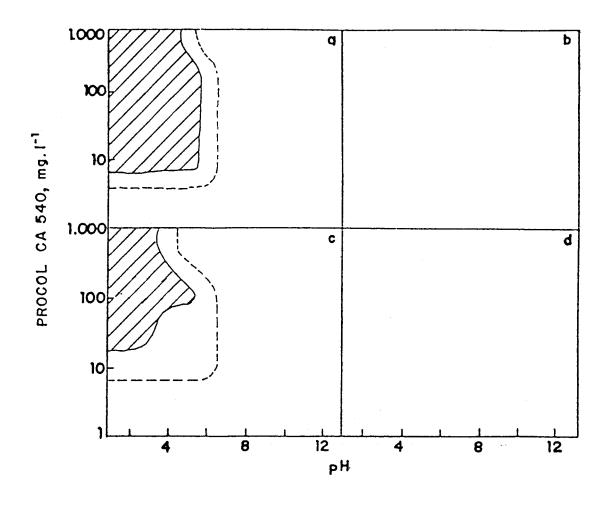


Figure I.19. Diagramme du flottabilité en présence de Procol CA540, après conditionnement à l'aide de NaF (42 mg.l⁻¹)

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz [SiO₂]



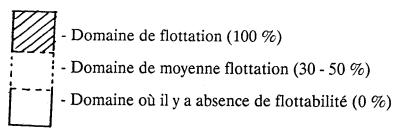


Figure I.20. : Diagramme du flottabilité en présence de Procol CA540, après conditionnement à l'aide de NaF (420 mg.l⁻¹)

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz $[SiO_2]$

d) Système Minéral - Procol CA540 - Na₂SiO₃

Le diagramme du système est représenté figure I.21, d'aprés les résultats obtenus avec le Procol CA540, après conditionnement à l'aide de Na₂SiO₃ (2842 mg.l⁻¹).

La comparaison des figures I.17 et I.21 permet d'observer que l'utilisation de Na₂SiO₃ produit :

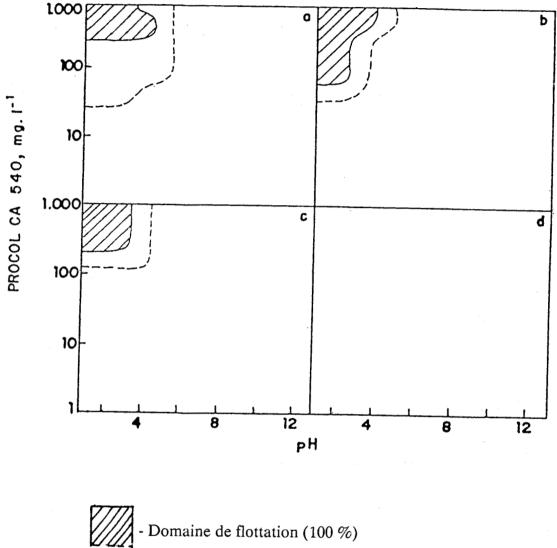
- un effet déprimant sur les domaines de flottabilité de la cassitérite et du zircon,
- aucun effet sur la flottabilité du xénotime.

Ce phénomène (effet déprimant) a été aussi étudié par Dixit et Biswas dans un système zircon-Na₂SiO₃-collecteur anionique (Procol CA540). Ils ont conclu que l'effet déprimant peut être attribué à l'espèce active H₂SiO₃.

e) Système Minéral-Oléate de sodium-NaF

Les résultats dans ce système, après conditionnement des minéraux à une concentration de NaF de 420 mg.l⁻¹, ont permis le tracé du diagramme de la figure I.22.

On remarque, par comparaison des figures I.18 et I.22, que l'utilisation de NaF (420 mg.l⁻¹) à forte concentration produit un faible effet déprimant sur la flottation de la cassitérite, du zircon et du xénotime. Ce phénomène, qui avait été signalé dans la flottation des silicates, est semblable dans la flottation des oxydes et des phosphates.



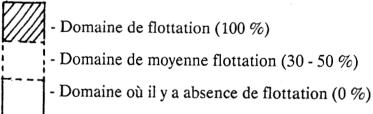
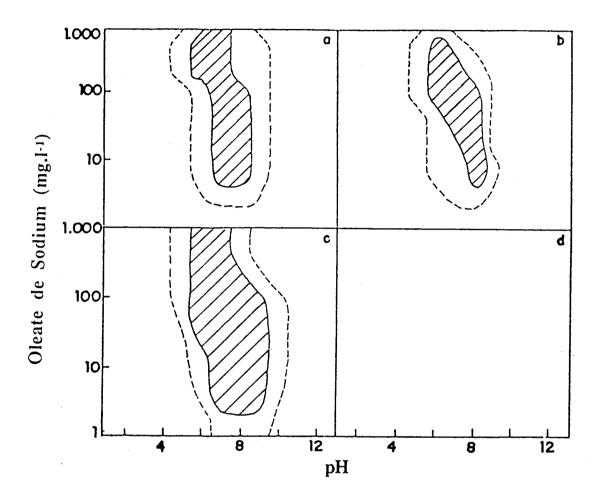


Figure I.21 : Diagramme en présence de Procol CA540, après conditionnement à l'aide de Na₂SiO₃ (2.842 mg.l⁻¹)

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz [SiO₂]



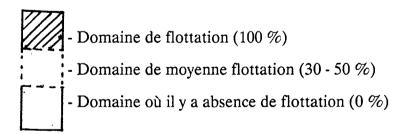


Figure I.22 : Diagramme de flottabilité en présence d'oléate de sodium, après conditionnement à l'aide de NaF (420 mg.l⁻¹)

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz $[SiO_2]$

f) Système Minéral-Oléate de sodium-Na₂SiO₃

Le diagramme du système, déduit des résultats obtenus d'une étude de la flottation en présence d'oléate de sodium, après conditionnement à l'aide de Na₂SiO₃ (65 mg.l⁻¹) est tracé sur la figure I.23.

On remarque que:

- il existe un effet fortement déprimant de Na₂SiO₃ (65 mg.l⁻¹) sur le zircon et légèrement moindre sur la cassitérite
- en ce qui concerne le xénotime, il existe une zone de concentration de l'oléate de sodium (2 à 100 mg.l⁻¹) et de pH (6 à 9) étendue à l'intérieur de laquelle on peut obtenir une flottation correcte.

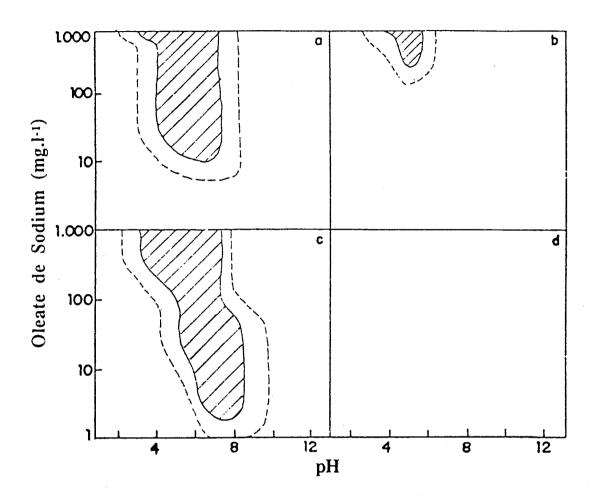
La présence de Na₂SiO₃ à concentration égale ou supérieure à 2,84 mg.l⁻¹, confère à la surface des quatre minéraux un caractère hydrophile, qui réduit d'autant l'aptitude à la flottation.

g) Résumé des résultats.

Les diagrammes obtenus ont permis de tracer des figures, contenant les zones de flottabilité sélective d'un minéral. A l'intérieur de cette zone on peut obtenir une flottation correcte et sélective.

La figure I.24, en ce qui concerne la <u>cassitérite</u>, a été élaborée à partir de la comparaison des domaines de flottation des quatre minéraux dans le système Procol CA540. Il existe une zone de concentrations du Procol CA540 (5 à 20 mg.l⁻¹) et de pH (< 6) importante dans laquelle une flottation correcte et sélective de la cassitérite peut être obtenue (figure I.17).

En ce qui concerne le xénotime, la figure I.25, élaborée à partir de la figure I.23, montre qu'il existe une zone de concentrations d'oléate de sodium (2 à 100 mg.l⁻¹) et de pH (6 à 9) étendue à l'intérieur de laquelle on peut obtenir la flottation du xénotime.



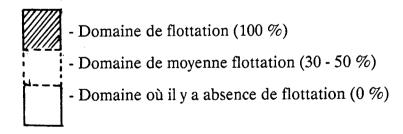


Figure 1.23 : Diagramme du flottabilité en présence d'oléate de sodium, après conditionnement à l'aide de Na₂SiO₃ (65 mg.l⁻¹)

- (a) Cassitérite [SnO₂]
- (b) Zircon [ZrSiO₄]
- (c) Xénotime [(Y,TR)PO₄]
- (d) Quartz [SiO₂]

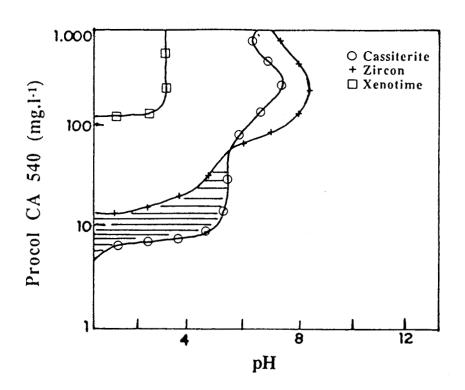


Figure I.24 : Diagramme de flottabilité sélective de la cassitérite en présence de Procol CA540 (Concentration = 5 à 20 mg.l⁻¹ de Procol CA540 et pH < 6).

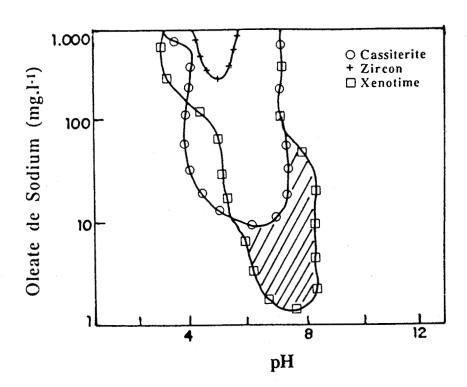


Figure I.25 : Diagramme de flottabilité sélective du xénotime en présence d'oléate de sodium ($C = 2 \ and 100 \ mg.l^{-1}$ et pH = 6 \ a 9) et Na₂SiO₃ (65 mg.l⁻¹)

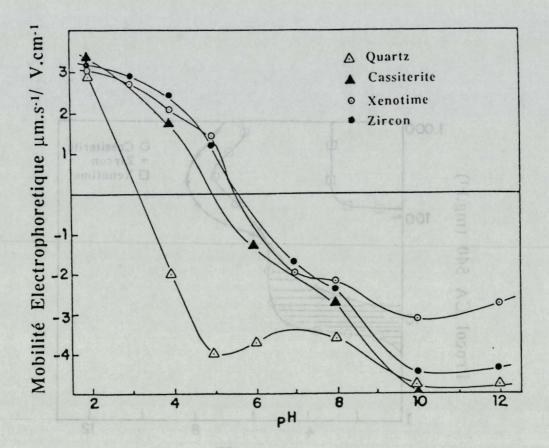


Figure I.26 : Effet du pH sur la charge superficielle des minéraux du PITINGA en présence de KCl 10⁻³M [5]

B) Mobilité Electrophorétique

La flottation d'un minerai à l'aide d'un collecteur cationique (amines primaires et acides gras) ou anionique (Procol CA540 et acide oléique) dépend du signe de sa charge superficielle. Il est donc possible d'effectuer la séparation de deux minerais en choisissant des conditions convenables: le quartz et le rutile par exemple, ont des charges superficielles opposées pour une valeur du pH comprise entre 3 et 6. Dans ces conditions, le quartz peut être récupéré dans l'écume à l'aide d'un collecteur du type alkyl-ammonium; il en est de même du rutile à l'aide d'un collecteur sulfonate [16].

La figure I.26 représente la variation de la charge superficielle de chaque minéral étudié, en fonction du pH. On peut observer que les valeurs mesurées sont voisines en ce qui concerne la cassitérite, le zircon et le xénotime. Ces minéraux ont une inversion de charge entre pH = 5 et 6. Le xénotime présente la charge superficielle la moins négative à pH > 9. Le quartz présente une inversion de charge superficielle entre pH = 3 et 4.

a) Système Minéral - NaF

Des mesures de mobilité électrophorétique ont été effectuées dans le cadre de l'étude du mécanisme d'action de NaF.

Sur la figure I.27, on peut observer l'effet de la concentration de NaF sur la mobilité électrophorétique de la cassitérite, en présence de KCl 10⁻³M. On remarque :

- Le changement de charge superficielle, en présence de NaF > 10 mg.l⁻¹, se situe entre pH = 3 et 4 au lieu de pH 5 à 6, c'est-à-dire, que la surface de la cassitérite devient plus négative à valeur de pH plus faible.

En ce qui concerne le zircon, la variation de la charge superficielle est semblable à celle que l'on observe pour la cassitérite. (Figure I.28).

Les mesures de mobilité électrophorétique du xénotime (figure I.29) indiquent que:

- pour NaF < 4,2 mg.l⁻¹ et en présence de KCl 10⁻³M, il y a absence d'effet de NaF sur le minéral ;
- pour NaF > 15 mg.l⁻¹ on remarque l'inversion du signe de la charge superficielle entre pH = 3 et 3.5. C'est à pH = 10 et en concentration de NaF de 20mg.l⁻¹ que la particule est la moins négative.

La comparaison des figures I.27, 28 et 29 permet d'observer que :

- la cassitérite, le zircon et le xénotime ont un comportement semblable en présence des différentes concentrations de NaF utilisées.
- l'effet déprimant de NaF sur le zircon, ainsi que l'action activante de cet additif sur la cassitérite et le xénotime en présence de Procol CA540 (collecteur anionique), selon les résultats obtenus par l'étude de flottabilité (Figure I.20) sont associés à forte concentration (NaF≥ 420 mg.l⁻¹). Cependant, cet effet peut être dû à la formation des complexes aluminofluorés, selon les conclusions de Dixit et Biswas [23] qui, après étude de la mobilité électrophorétique du zircon en présence de NaF n'ont pas observé de variation de la charge superficielle de ce minéral.

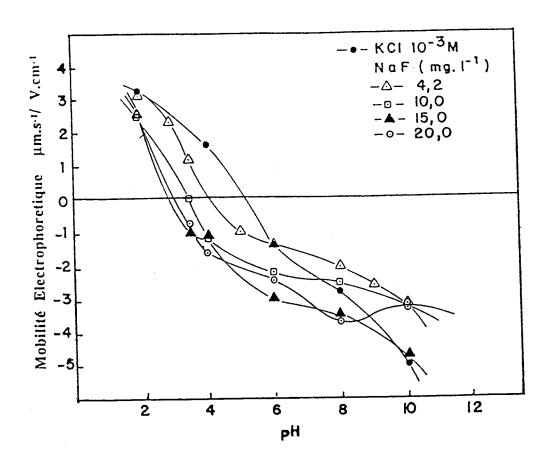


Figure I.27; : Effet de la concentration de NaF sur la mobilité électrophorétique

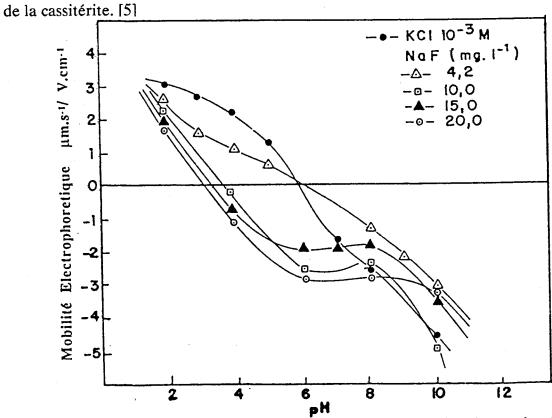


Figure I.28 : Effet de la concentration de NaF sur la mobilité électrophorétique du zircon [5]

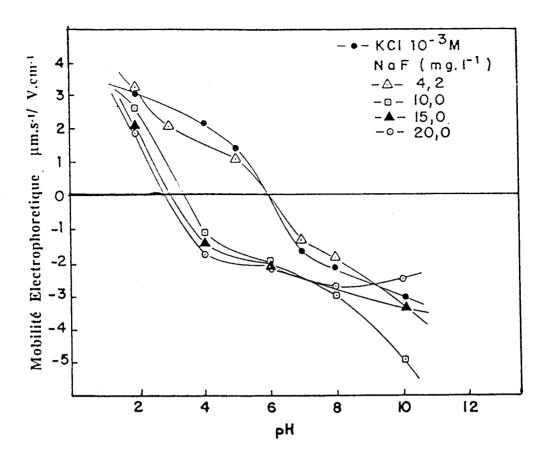


Figure I.29 : Effet de la concentration de NaF sur la mobilité électrophorétique du xénotime [5]

b) Système minéral - Procol CA540 - NaF

Les figures I.30, 31 et 32, se rapportent respectivement à l'étude de la mobilité électrophorétique de la cassitérite, du zircon et de xénotime en présence de

- KCl (10⁻³ M)
- NaF (100 mg.l⁻¹)
- Procol CA540 (200 mg.l⁻¹)
- Procol CA540 (200 mg.l⁻¹) après conditionnement à l'aide de NaF (100 mg.l⁻¹).

On remarque que le comportement de ces minéraux est semblable, et que l'effet de l'additif peut être la conséquence de :

- l'attaque superficielle du minéral et de la formation de SiF₆⁻ (effet activant)
- la formation des complexes aluminofluorés (effet déprimant). [23].

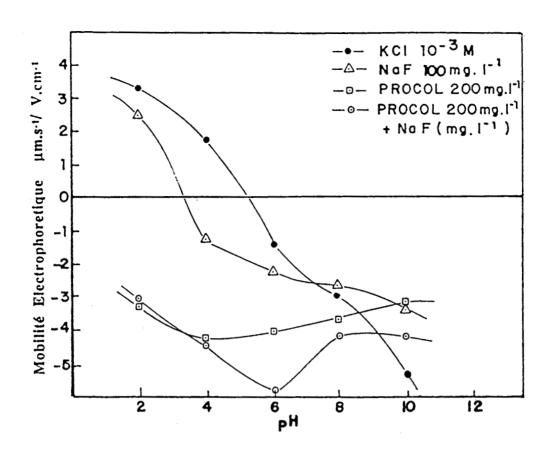


Figure I.30 : Mobilité électrophorétique de la cassitérite en présence de KCl (10⁻³M), Procol CA 540 (200 mg.l⁻¹) et NaF (100 mg.l⁻¹)

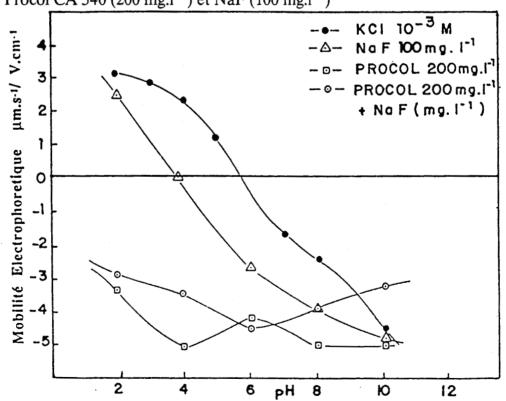


Figure I.31 : Mobilité électrophorétique du zircon en présence de KCl (10⁻³M), Procol CA 540 (200 mg.l⁻¹) et NaF (100 mg.l⁻¹)

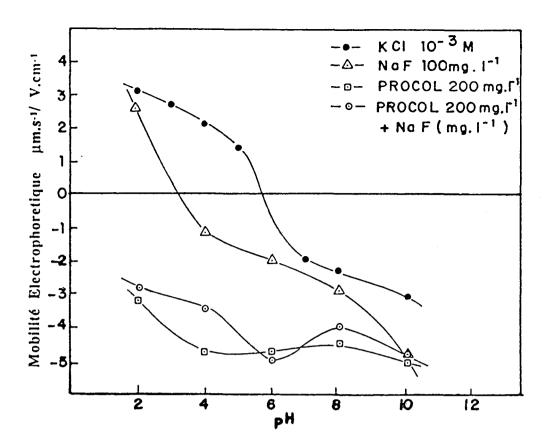


Figure I.32 : Mobilité électrophorétique du xénotime en présence de KCl (10⁻³M), Procol CA 540 (200 mg.l⁻¹) et NaF (100 mg.l⁻¹)

c) Système Minéral - Na₂SiO₃

Le mécanisme d'action de Na₂SiO₃ a fait l'objet d'un grand nombre de travaux.

La figure I.33, met en évidence l'effet de la concentration de Na₂SiO₃ sur la charge superficielle de la cassitérite, du zircon et du xénotime à pH = 8. Ainsi, il apparaît d'un point de vue expérimental que la cassitérite, le zircon et le xénotime ont des charges superficielles semblables en présence de Na₂SiO₃.

Après examen des résultats de l'étude de flottabilité de ces minéraux en présence de Na₂SiO₃ (figure I.23), une nouvelle série de mesures de mobilité électrophorétique a été réalisée et les résultats sont présentés sur la figure I.34. Les mesures ont été obtenues à partir d'une concentration constante de Na₂SiO₃(10⁻⁴M) et en faisant varier le pH de 5,8 à 10.

A partir de la comparaison des figures I.23, 33 et 34, en concentrations de Na₂SiO₃ supérieures à 10⁻³M, on remarque que :

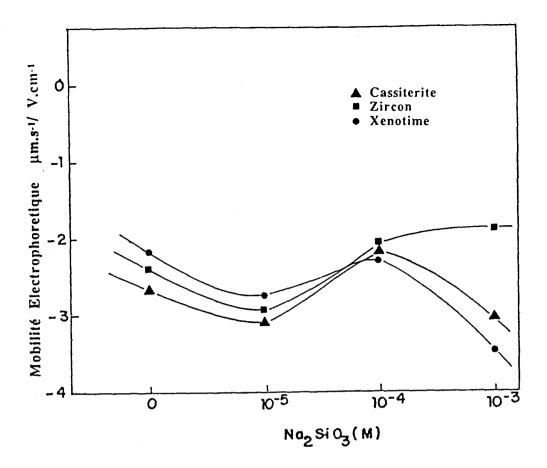


Figure I.33: Effet de la concentration de Na₂SiO₃ sur la mobilité électrophorétique de la cassitérite, du zircon et du xénotime à pH 8.

- le zircon, à pH > 7 présente une charge superficielle moins négative que la cassitérite et le xénotime. On observe ainsi que l'additif peut inhiber l'adsorption du collecteur anionique: c'est un effet déprimant.
- la cassitérite, à pH > 10 présente un comportement semblable au zircon, mais l'effet est légèrement moindre.
- le xénotime, présente la charge la plus négative de ces trois minéraux. On peut ainsi observer l'effet activant de l'additif, en présence d'un collecteur anionique.

Comme signalé par Dixit et Biswas [23] on peut supposer que le mécanisme d'action de Na₂SiO₃ est :

- en ce qui concerne l'effet activant, dû à l'échange ionique
- pour l'effet déprimant, lié à la formation de l'espèce active H_2SiO_3

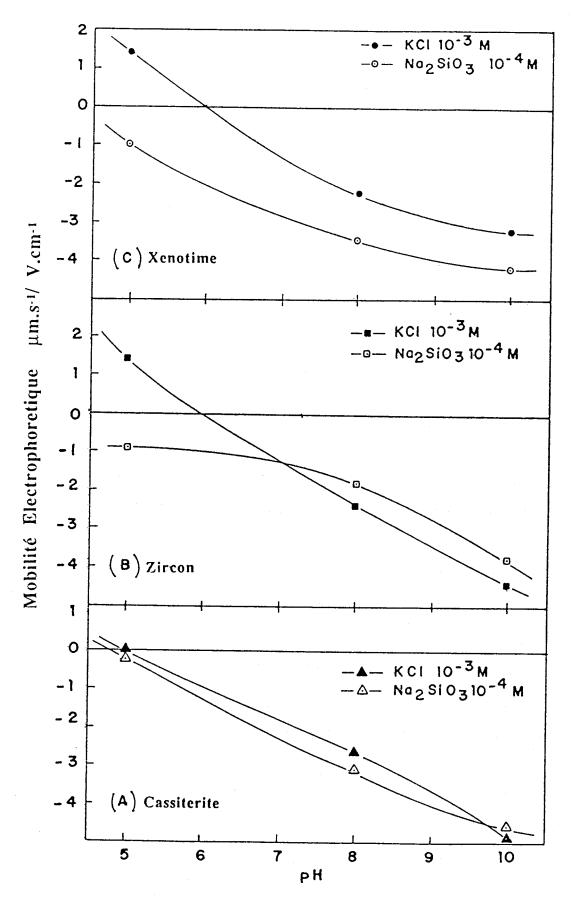


Figure I.34: Effet du pH sur la mobilité électrophorétique (A) de la cassitérite, (B) du zircon et (C) du xénotime en présence de KCl (10⁻³M) et Na₂SiO₃ (10⁻⁴M)

C) Flottation à l'échelle du laboratoire

A partir d'un concentré qui contient environ 1,61 % de Sn, 21,38 % de Zr, 2,33 % de Nb et 0,18 % de Y dont la distribution granulométrique est indiquée dans le tableau I.13, différents essais de concentration de la cassitérite et du xénotime ont été effectués.

a) Flottation de la cassitérite - Système Procol CA 540

Pour ce qui est de la concentration de la cassitérite (figure I.35), on a obtenu les résultats rapportés dans le tableau I.13. Il apparaît que le concentré final contient 86 % de l'étain à une teneur de 6,3 % en Sn. Il semble, de plus, qu'en présence de NaF (figure I.19) à faible concentrations (< 42 mg.l⁻¹), on peut également améliorer la récupération et la teneur du concentré final, en raison de l'effet déprimant de cet additif sur le zircon (figure I.17, 19 et 20)

b) Flottation du xénotime - Agent Régulateur Na₂SiO₃

A partir des résultats obtenus par l'étude de flottabilité des minéraux, une série d'essais de flottation sur le concentré primaire a été réalisée, dans les systèmes :

- Procol CA540 Na₂SiO₃
- oléate de sodium Na₂SiO₃

Tableau I.13. Bilan métallurgique de la flottation de la cassitérite dans le

concentré primaire (PITINGA).

Matériaux	Poids (%)	Teneurs (%)			Distribution (%)		
		Sn	Zr	Υ -	Sn	Zr	Y
Concentré	22,02	6,3	15,47	0,14	85,99	15,93	17,32
Refus	77,98	0,29	23,05	0,19	14,01	84,07	82,68
Tout venant	100,00	1,61	21,38	0,18	100,00	100,00	100,00

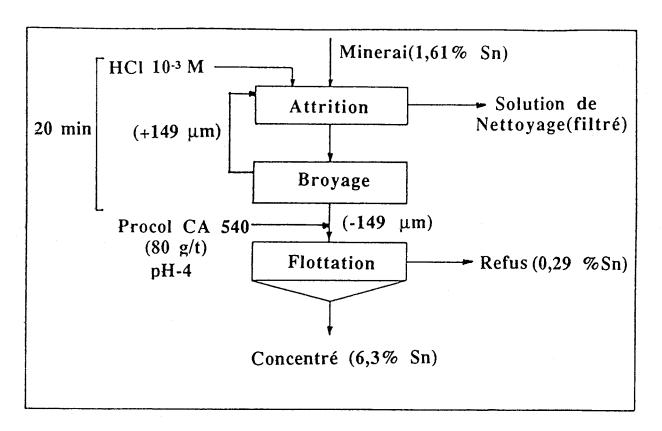
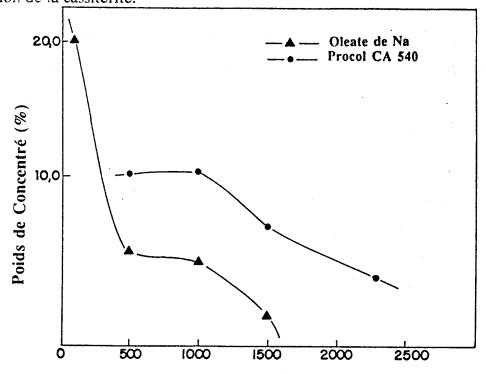


Figure I.35 : Schéma de la flottation du concentré primaire de PITINGA, pour la concentration de la cassitérite.



 Na_2SiO_3 (g/t) Figure I.36: Effet de la concentration de Na_2SiO_3 sur le pourcentage en poids du concentré à pH = 6

La figure I.36 montre l'effet de la concentration de Na₂SiO₃, sur le pourcentage de concentré (% en Poids) obtenu par flottation en présence d'oléate de sodium ou de Procol CA 540.

On remarque que:

- à 100 g/t de Na₂SiO₃ dans le système oléate de sodium, on a 20 % (en poids) du matériau dans le concentré tandis qu'à des concentrations supérieures à 200 g/t, le pourcentage n'est plus que d'environ 5 % (Effet déprimant fort).
- dans le système Procol CA 540, on observe un effet déprimant très fort, c'est-àdire que plus de 90 % en poids du matériau se trouve dans le refus.

L'étude de la flottabilité des minéraux dans ce concentré primaire a fait l'objet d'un nombre important d'expériences complémentaires.

On a utilisé 5 Kg de concentré primaire (tableau I.12), 100g/t d'oléate de sodium et 1 Kg/t de Na₂SiO₃ et un pH compris entre 6 et 9, ce qui correspond au domaine de flottation du xénotime (figure I.23 et 25).

Un exemple des résultats ainsi obtenus est donné sur les figures I.37 - A, B C et D. Sur ces diagrammes sont portées les valeurs de récupérations et les teneurs de Sn, Zr, Nb et Y, dans les concentrés obtenus par une série d'essais réalisés en cellule de flottation classique.

Les comportements de l'étain, du zircon et du niobium sont voisins (Figures I.37, A, B et D). A l'inverse, la courbe des teneurs relative au xénotime monte assez rapidement à partir de pH = 8 tandis que le taux de récupération décroît nettement (Figure I.37-C). Ces phénomènes sont caractéristiques du mécanisme de la flottation sélective.

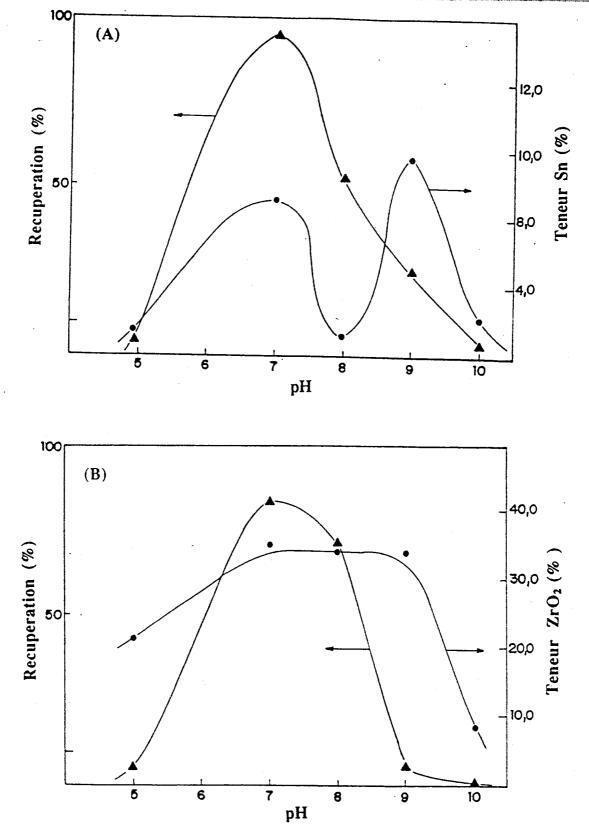


Figure I.37 - A - Récupération et teneurs de Sn % en présence d'oléate de sodium (100 g/t) et de Na₂SiO₃ (1 Kg/t)

I.37 - B - Récupération et teneurs de $\rm ZrO_2$ % en présence d'oléate de sodium (100 g/t) et de Na₂SiO₃ (1 Kg/t)

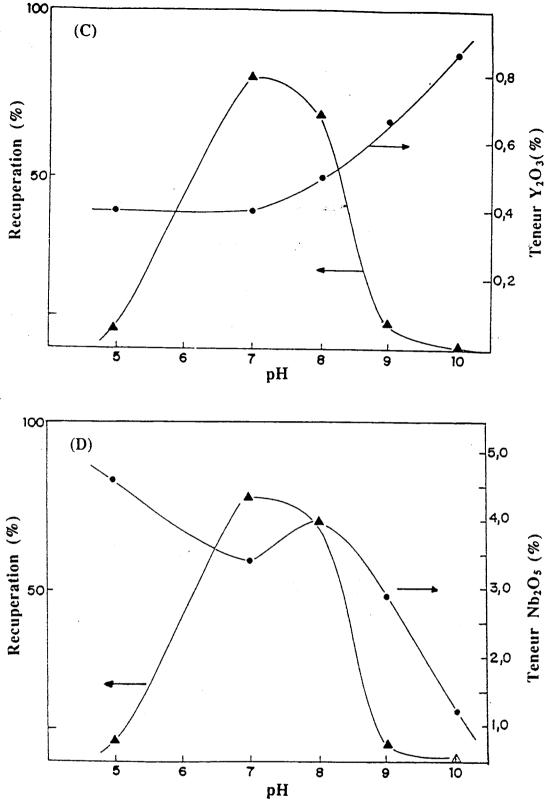


Figure I.37 - C - Récupération et teneurs de Y_2O_3 % en présence d'oléate de Sodium (100 g/t) et de Na₂SiO₃ (1 Kg/t)

I 37 - D - Récupération et teneurs de Nb₂O₅ % en présence d'oléate de sodium (100g/t) et de Na₂SiO₃ (1 Kg/t)

Des résultats intéressants ont été obtenus en ce qui concerne la concentration du xénotime, par flottation en présence d'oléate de sodium et de silicate de sodium entre pH 8 et 9 (figure I.38)

Tableau I.14 : Bilan métallurgique de la flottation du xénotime dans le concentré primaire (PITINGA)

	Teneur (%)				Distribution (%)				
	Poids -								
Matériaux	(%)	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	3 Nb ₂ O ₅	Zr	Y	Fe	Nb
Concentré	16,10	39,80	1,92	6,10	3,00	20,11	70,25	7,95	12,07
T.V.	100,00	31,86	0,44	12,35	4,00	100,00	100,00	100,00	100,00

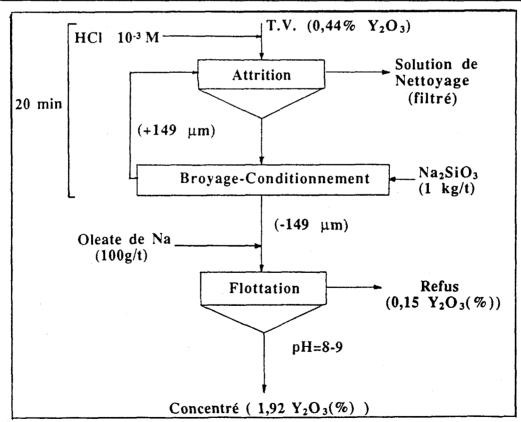


Figure I.38 : Schéma de la flottation du concentré primaire de PITINGA pour ce qui est de la concentration du xénotime.

Le tableau I.14, rapporte les résultats obtenus pour la flottation du xénotime entre pH 9 et 10, avec 100 g/t d'oléate de sodium et 1 Kg/t de Na₂SiO₃. Il apparaît que le concentré final contient 70 % (poids) de Y₂O₃, à une teneur de 1,92 % de Y₂O₃. Cependant, la teneur de ZrO₂ dans le concentré est encore élevée, ce qui montre une réponse contraire aux résultats obtenus par flottation à vide ou déduits des mesures de mobilité électrophorétique, en ce qui concerne à l'effet déprimant de Na₂SiO₃ sur le zircon.

Comme signalé au chapitre I.6.3, une pellicule d'oxy/hydroxydes de fer a été observée sur les grains de zircon, de columbo-tantalite et de xénotime, ce qui explique que ces minéraux ont des comportements semblables vis-à-vis de la flottation. Pour réaliser une flottation différentielle de ces minerais, il est donc indispensable d'améliorer encore le nettoyage superficiel du concentré qui a été réalisé (Attrition - Broyage en présence de HCl 10⁻³M, pendant 20 minutes) pour l'étude de flottation à l'échelle du laboratoire. La figure I.39 montre une particule observé au microscope électronique, après nettoyage. On remarque que environ 60 % de la surface est encore couverte par les oxy/hydroxydes de fer.

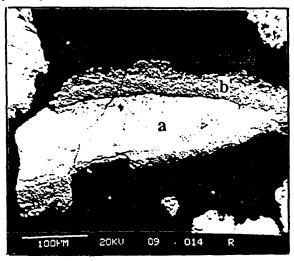


Figure I.39: Photo de particule (minéral) au MEB. (a) particule minérale; (b) pellicule d'oxy/hydroxyde de fer.

I.8 BIBLIOGRAPHIE

- [1] DNPM. Departamento Nacional de Pesquisa Mineral (Divisao Nacional de Produçao Mineral)
 "Geologia do Brasil"(1984)
- [2] PARFENOFF A., POMEROL C., TOURENO J.

 "Les minéraux en grains Méthodes d'étude détermination."

et

Masson et Cie, Paris (1970)

- [3] BETECKHTINE A.
 "A course of Mineralogy."
 Peace Publishers Moscou. (1965)
- [4] FISHESSER R.
 "Données des Principales espèces minérales"
 Sennac Editeurs-Imprimeurs, Paris (1959)
- [5] MENDES DA SILVA M.C.P.

 "Etude de la flottation de la cassitérite, du zircon, et du xénotime du minerai primaire de PITINGA (AM)."

 Thèse UFRJ/COPPE-Brasil(1988).
 - [6] MEYER-JOLY M.C
 "Valorisation du concentré mixte d'Echassières (Allier)."
 Thèse INPL-Nancy(1988).
 - [7]Minerals Yearbook (1980-1988)
 Materials and Minerals,
 Sections Columbium and Tantale, Zircon and Hafnium,
 Rare Earthes.
 - [8] Minning Annual Review .London (1980-1988) Section Nb-Ta, Zr-Hf et Terres rares.

[9] TIC
Tantale-Niobium International Study Center.London.

[10] GILLET G.

Bulletin N° 56. (12/1988)

"Séparation à haute intensité et à haut gradient dans l'industrie minérale."

Publication CESEV - ENSG de Nancy (1988)

[11] Notice d'utilisation - Bobine Supraconductrice d'Essais pour Tri magnétique.

Rapport Scientifique CESEV/ALSTHOM (1989)

- [13] MENDES DA SILVA M.C.P.
- "Caractérisation et Minéralogie des Minerais de Zr, Hf, Nb, Ta et Terres rares de PITINGA-Amazonas (Brésil)
 Rapport CESEV Nancy (E.N.S.G.) (1989)
 - [14] GLEMBOTSKII, V.A. Flottation. Chap V Regulators and their action in flottation p. 177-210 Peace Publishers Moscou (1972)
 - [15] MARINAKIS, K.I SHEKOULD, H.L Int. J. Min. Processing, 1985, 14:177-193
- [16] FOULETIER M., MATHIEU J-B, NOUAL P.

 "Les applications de l'Electrochimie à l'Hydrométallurgie."

Edition Pluralis -Paris (1980)

- [17] JUAN-ZHI H., MENG-XING L.,
 Conf. Int. Min. Extractive. Metallurgy .Kunming,
 Proceedings,p. 553-562,(1984).
- [18] DIXIT S.G., BISWAS A.K., <u>Trans. Inst. Min. Metal.</u>,31 : C202-C206.,(1976)

[19] MANSER R.M.,

Handbook of Silicate Flottation, Warren Spring Laboratory, London, (1975).

- [20] HANNA H.S., SOMASUNDARAN P.,
 A.M. GAUDIN MEMORIAL FLOTTATION SYMPOSIUM,.
 Proceedings. p. 197-273 ,(1976).
- [21] MARINAKIS K.I., SHERGOLD H.L.

 Int. J. Min. Processing, 14: 177-193, (1985).
- [22] DIXIT S.G., BISWAS A.W., <u>Trans. Indian Inst. Met.</u> 29(1), 23-9,(1976).
- [23] BUCKENHAM M.H., ROGERS J., <u>Trans. Inst. Min. Metall.</u>, 64, 11.(1963)
- [25] SMITH R.W.

 Flottation M Gaudin Memorial Volume.

 Cationic flottation of oxides and silicates.

 edit MC Fuerstenau. AIME, 1, 87.London, (1976)

CHAPITRE II

LE XENOTIME

ERRATA

Chapitre II:

Le Xenotime

Page 98 - 1^{ere} Paragraphe

- les limites de dimensions d'ions imposées par les structures cristallines : les ions ayant un <u>rayon</u> supérieur à 1,10 A° environ,

Page 125 - 2eme Paragraphe

La première étape a consisté à utiliser <u>une solution de</u> concentration connue de P dans des solutions contenant des différents de sodium (Na).

Page 130 - Tableau II.18

Substance	Hazen	Rhône-Poulenc	ENSC-Lille
Pr ₆ O ₁₁		0,006	0,003

Page 133 - Bibliographie

(2) M. STRADA et al.

Gazz. Chim.Ital. 64, 662 (1934)

II 1 INTRODUCTION ET ETUDE STRUCTURALE

La première partie de ce travail a permis une caractérisation initiale du concentré de xénotime, mais il était encore difficile d'associer une composition chimique bien précise à ce minéral, en raison de la variété des éléments pouvant se loger dans ses sites cristallographiques, en raison de l'existence d'inconnues (inclusions, etc.) et du nombre réduit d'analyses réalisées.

Ce travail de caractérisation a été poursuivi par des études bibliographiques (sur l'origine, la formation, la structure cristalline et l'analyse du xénotime), l'étude structurale et l'analyse par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage inductif (I.C.P.).

Nom masculin venant du grec (xénos : étranger et timé : honneur), en raison de la rareté et de la petite taille des cristaux, le xénotime est un orthophosphate de terres yttriques, de formule générale [Y,TR]PO₄.

Les phosphates de terres rares se localisent préférentiellement dans les parties pegmatiques des granites, syénites, néphélino-syénites, diorites, etc (roches éruptives), et aussi évidemment dans les formations métamorphiques dérivées de ces roches, en particulier les gneiss. A l'occasion de cette localisation, se manifestent les tendances à la différenciation entre terres cériques et terres yttriques. Les premières, plus basiques, se concentrent dans les roches moins acides, sous forme de monazite, de formation antérieure à celles dans lesquelles cristallisent de préférence les phosphates yttriques, en particulier le xénotime.

Il se localise surtout dans les granites pegmatiques, et de préférence dans les granites riches en muscovite (mica blanc), beaucoup plus rarement dans les roches moins acides comme les syénites à augite.

Le xénotime n'a aucune parenté cristallographique avec la monazite. Cette opposition minéralogique, jointe à la très nette différenciation des terres rares dans les deux phosphates, peut s'expliquer par :

- les limites de dimensions d'ions imposées par les structures cristallines : les ions ayant un diamètre supérieur à 1,10Å environ, c'est-à-dire les terres cériques, ne peuvent participer à la formation du réseau tétragonal du xénotime, et adoptent le type cristallin monoclinique de la monazite. Le xénotime est donc un minéral de type à contenance sélective, avec prédominance de terres yttriques lourdes. Le Dy, Er et Yb y sont particulièrement abondants à côté de l'yttrium. Le xénotime forme souvent avec le zircon des cristaux orientés mais les propriétés cristallochimiques ne sont pas assez proches pour permettre l'isomorphie totale.

L'étude structurale du xénotime YPO₄ a été réalisée par Vergard[1] en 1925 à partir de résultats de diffraction des rayons X sur poudre.

Elle montre une isotypie avec la structure du type zircon (ZrSiO₄). Des études ultérieures par Strada et al [2], Durif et al [3] et Schwarz [4] indiquent que les phosphates de terres rares Ln PO₄ (Ln = Dy - Lu), les arséniates LnAsO₄ (Ln = Ce - Lu) adoptent également ce type structural.

La maille est quadratique et contient 4 unités formulaires. Dans le cas de YPO4:

$$a = 6,885 \text{ Å}$$
 $c = 5,982 \text{ Å}$

Le spectre de diffraction des rayons X de YPO4 est donné dans le tableau II.1.

Le groupe spatial est I4₁/amd (n°141).

Le tableau II.2. rapporte les positions occupées par les atomes.

Le tableau II.3. rassemble les principales distances interatomiques et angles de "liaison". La structure de YPO4 est souvent décrite comme formée de tétraèdres PO4 isolés (Figure II.1.)



Tableau II.1. Spectre de diffraction des rayons X de YPO₄ D'après J.C.P.D.S.. (P.D.F n° 11-254)

1-254 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1988 Quality: i				
(Y,Er)P0	d A	Int.	h k 1	
4 Yttrium Erbium Phosphate Xenotime-(Y)	4.55 3.45 2.75 2.56 2.44	25 100 9 50	2 0 0 2 1 1 1 1 2	
Rad: CuKa Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp: D.S114.6 Cutoff: 17.0 Int: I/Icor: Ref: Carron et al., U.S. Geol. Surv. Bull., 1036 253 (1958)	2.27 2.15 1.929	6 25 9	2 0 2 3 0 1 1 0 3	
Sys: Tetragonal S.G.: I41/amd (141) a: 6.904 b: c: 6.035 A: C: .8741 A: B: C: 7: 4 mp: Ref: Hutton, Trans. R. Soc. N.Z., Geol., 84 791 (1957)	1.768 1.725 1.684 1.616	18 6	3 1 2 4 0 0 2 1 3 4 1 1	
Dx: 4.70 Dm: 4.68 SS/FOM: F(30)=14.1(0.048,44) ea: 1.720, nwB: ey: 1.820, Sign: + 2V: Ref: Ibid.	1.543 1.513 1.432 1.383	9 7	3 3 2	
Color: Pale yellow Specimen from Shelby, North Carolina, USA. Analysis given for material from Mudtown, Stewart Island, New Zealand, from stream gravels. The formula probably includes other rare earth elements. Zircon group, xenotime subgroup.	1.346 1.283 1.235	5 9 9	2 2 4 5 1 2	3
PSC: t124.	1.150 1.137 1.124 1.114	7 5 3	6 0 0 4 0 4 2 1 5	
	1			
dA Int. hkl dA Int. hkl dA	Int.		h k I	- 1
1.102 5 5 3 2 0.989 <1	3		3 1 6 6 2 4 7 3 2 8 0 0	
Strong lines: 3.45/X 2.56/5 1.77/5 4.55/3 2.15/3 1.73/2 2.44/1 1.82/1				

Tableau II.2. Coordonnées atomiques des atomes dans YPO₄

Atome	Site	Coordonnées atomiques
Y	(4a)	000;0 = = = = = = = = = = = = = = = = =
P	(4b)	00=;0===;50============================
0	(16h)	$0, u, v$; $0, \overline{u}, v$; $u, 0, \overline{v}$; $\overline{u}, 0, \overline{v}$
		$0, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4} - v; 0, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{4} - v ; \overline{u}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + v ; u, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + v$
		$+\mathrm{I}(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
		avec $u = 0.178$ et $v = 0.312$

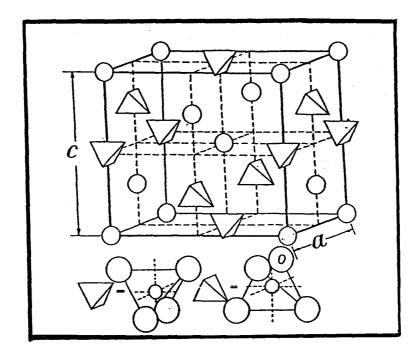


Figure II.1. La structure de YPO₄ (représentation en tétraèdres PO₄ isolés d'aprés Wyckoff: Crystal structures Vol 3, p15-17,1965 Interscience Publishers)

On peut également considérer la structure comme un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres PO₄ et de polyèdres YO₈ (figure II.2.) constitué en deux étapes :

- les entités PO₄ et YO₈ sont reliées par des arêtes opposées pour former des

chaînes se développant selon l'axe c.

- les chaînes sont ensuite reliées entre elles pour constituer l'enchaînement tridimensionnel.

Cette description permet de rapprocher la structure de YPO₄ de la structure type rutile où les chaînes sont formées d'octaèdres MO₆ reliés par des arêtes.

Dans YPO₄, le tétraèdre PO₄ est légèrement déformé (Tableau II.3). A l'intérieur du polyèdre YO₈, les distances Y-O ont deux valeurs différentes (2,233 et 2,248Å); la coordination de l'yttrium est en fait 4 + 4. Un atome d'oxygéne est entouré des trois atomes ; deux atomes d'yttrium et un atome de phosphore.

La formule cristallochimique de YPO4 peut donc s'écrire : Y VIII PIV O4 III ou de façon plus complète :

$$Y^{IV+IV} P^{IV} O_4^{(I)+I+I}$$
 [42m] [42m] [4m]

Cette écriture a l'avantage de préciser la coordination de chaque atome et sa symétrie ponctuelle.

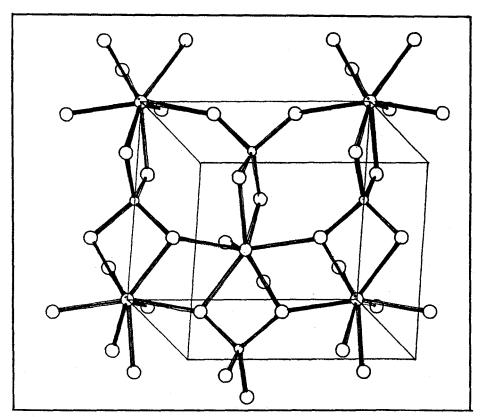


Figure II.2: La structure de YPO₄ (tétraèdres PO₄ et polyèdres YO₈)

Tableau II.3 - Principales distances interatomiques (Å) et angles des liaisons (°) dans YPO4.

Engineers and de	·V	Environnement de P
Environnement de		
Y-O ⁱ	2,233	P-O ⁱ
Y-O ⁱⁱ	2,233	P-O ⁱⁱ
Y-O ⁱⁱⁱ 0₁10	2,248	P-O ^v ₀₁₀ 1,663
Y-O ^{iv}	2,248	$P-O^{vi}_{001}$
Y-O ^v	2,233	O ⁱ -P-O ⁱⁱ 94,9
$Y-O^{vi}$	2,233	O ⁱ -P-O ^v 001 117,2
Y-O ^{vii} ₁0₁	2,248	O ⁱ -P-O ^{vi} 001 117,2
Y-O ^{viii} 001	2,248	O ⁱⁱ -P-O ^v 001 117,2
		O ⁱⁱ -P-O ^{vi} 001 117,2
		$O_{001}^{\text{v}-\text{P}-O^{\text{vi}}}$ 001 94,9
Environnement d	e O	
O-Y ⁱ	2,233	
O-Y ⁱⁱ	2,248	
O-P ⁱ	1,663	

Code de symétrie

$$i = x, y, z; ii = \overline{x}, \overline{y}, z; iii = x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} - z; iv = \overline{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} - z;$$

$$v = y, x, \overline{z}; vi = \overline{y}, \overline{x}, \overline{z}; vii = \frac{1}{2} + y, x, \frac{3}{4} + z; viii = \frac{1}{2} - y, \overline{x}, \frac{3}{4} + z$$

II.2. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE DANS UN PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF (I.C.P)

2.1. Introduction

En vue d'étudier de manière précise une méthode de concentration du minerai de xénotime, et plus particulièrement la séparation des terres rares et du thorium, le contrôle des résultats obtenus, - quels qu'ils soient - ne peut évidemment être assuré que si l'on dispose d'une méthode d'analyse absolument sûre permettant de déterminer exactement les teneurs respectives en éléments de terres rares, yttrium, phosphore et thorium, des produits qui sont soumis à l'étude et de ceux qui sont obtenus au cours des séparations.

Il est donc nécessaire de mettre au point d'une telle méthode d'analyse. Cette question a fait l'objet d'un grand nombre d'études, en particulier en essayant de réaliser une séparation, à l'échelle de la chimie analytique, entre les composés de thorium et ceux des éléments des terres rares, dans les concentrés de monazite.

Il a été très rapidement constaté que l'efficacité d'une telle séparation, à partir des minerais, est limitée, ce qui souligne bien la difficulté du problème.

Par ailleurs, il convient de souligner que les travaux publiés dans la littérature sont souvent peu précis quant aux conditions expérimentales.

Malheureusement de très faibles variations dans les conditions opératoires peuvent entraîner de grandes variations dans les résultats obtenus.

Le problème de l'analyse des minerais de terres rares a fait l'objet de plusieurs centaines de travaux ce qui semble montrer qu'il n'existe pas encore de méthode universelle et rigoureuse.

La méthode à l'oxalate est généralement mise en oeuvre après lixiviation sulfurique des minerais et consiste en un traitement oxalique qui précipite la plupart des terres rares et le thorium.

D'autres procédés ont été proposés à l'échelle analytique. On peut citer par exemple la méthode utilisant l'hydrophosphate en milieu chlorhydrique (difficultés de filtration), les méthodes reposant sur l'emploi de fluorure (imparfaite, mais permettant de séparer le zirconium), de thiosulfate ou encore de périodate de sodium[6].

Des méthodes physiques de détermination des terres rares peuvent également être employées. Pour les minerais à faibles teneurs en terres rares, on peut citer l'analyse par activation neutronique (N.A.A) ou la spectrométrie de masse à dilution isotopique (I.D.M.S). Les deux méthodes offrent une forte sensibilité et une bonne précision mais les manipulations expérimentales sont longues et complexes.

A l'inverse, pour les minerais à fortes teneurs en terres rares, la spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage inductif est une technique efficace. Parmi ses avantages, on peut citer son large domaine de détection, l'absence d'interférences chimiques et physiques, la capacité de détermination simultanée ou en séquence des divers éléments, enfin une meilleure sensibilité que la méthode d'absorption atomique pour l'analyse des terres rares.

Néanmoins, pour résoudre le problème analytique que nous impose notre étude, il convient de veiller particulièrement aux réglages du spectromètre et aux conditions de préparation des échantillons pour déterminer les conditions optimales pour l'analyse du concentré de xénotime par I.C.P.

Une étude précise des méthodes d'attaque des minerais et une quantification des interférences ont été entreprises comme cela est décrit ci-dessous.

2.2. Méthodes expérimentales

A. Solutions Etalons

Les solutions étalons (1g/l) ont été préparées à partir des produits suivants :

- oxydes des terres rares et d'yttrium (99,9% Rare earth products Johnson Matthey);
- <u>Ce</u> (SO₄)₂
- <u>Th</u> (NO₃)₄, ₄H₂O
- <u>U</u>O₂ SO₄.₃H₂O
- Na₂ H <u>P</u>O₄

Les oxydes sont broyés à moins de 325 mesh (-43 μ m), chauffés à 950°C puis refroidis très lentement (refroidi dans les fours électriques pendant 24 heures), en vue d'éviter toute perturbation physique les rendant réfractaires à la dissolution. L'échantillon est ensuite dissous dans l'acide nitrique concentré (65%), à une température de 70°C. Après la mise en solution aqueuse (eau distillée et déionisée), et ajustement à une concentration d'acide nitrique de 5%(V/V), les étalons étaient stockés dans les flacons de polypropylène.[7].

Les solutions étalons de Ce, Th, U et P (1g/l) qui contenaient 5% (V/V) d'acide nitrique, étaient également stockés dans des flacons en polypropylène.

B. Appareillage et technique opératoire.

Divers travaux et auteurs, ont contribué à montrer l'intérêt de l'utilisation du plasma à couplage inductif (I.C.P.) comme source d'émission en analyse élémentaire. La température très élevée du plasma, permettant de détruire complètement la quasitotalité des matrices, rend cette technique peu sensible aux interférences chimiques. Par contre, cette température élevée conduit à un spectre très riche en raies qui exige du spectromètre une résolution très élevée et un contrôle par micro-ordinateur. Le développement des applications de cette technique a longtemps été freiné par le coût élevé de l'instrumentation.

L'utilisation du plasma à couplage inductif (I.C.P.) comme technique d'analyse des terres rares est assez récente.

Un plasma est formé en faisant subir à un flux d'argon l'effet d'un champ électromagnétique généré par une bobine d'induction, ce qui provoque l'ionisation partielle du gaz. Après l'amorçage du plasma, l'état d'excitation provoque un échauffement intense (6000 à 10000 K) qui assure la continuité du plasma.

Cette méthode a été appliquée ici, principalement à la détermination des éléments présents dans le concentré de xénotime. L'appareil utilisé est un spectromètre I.C.P Bausch & Lomb-modèle 3510 A R L (Applied Research Laboratories).

La figure II.3 donne une représentation schématique du système

spectrophotométrique du modèle 3510, et rappelle le principe de la méthode.

L'échantillon est introduit dans le plasma sous forme d'aérosol. La haute température permet la dissociation totale de toutes les molécules introduites. Une partie des atomes ainsi obtenus passe à un état excité. Le retour à un niveau d'énergie inférieur s'accompagne de rayonnements dont les longueurs d'onde traduisent la différence d'énergie. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques de chaque atome. De plus l'intensité des raies est proportionnelle à la concentration de l'élément, tout au moins dans une certaine gamme déterminée par la sensibilité de la raie.

Le dosage d'un élément est donc possible. Il suffit de mesurer l'intensité correspondant à une de ses raies d'émission et de la reporter sur une droite d'étalonnage.

Cette technique présente des avantages considérables :

- elle peut s'appliquer à un très grand nombre d'éléments (une soixantaine);
- elle permet une analyse multiélémentaire sous réserve d'un choix judicieux des raies d'émissions.

Le tableau II.4. rassemble les limites de détection obtenues pour les longueurs d'onde les plus sensibles pour la plupart des éléments dosables par cette technique. La limite de détection est égale à deux fois la variation du bruit de fond (mesure effectuée avec de l'eau déionisée). La sensibilité est exprimée en intensité/unité de concentration.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique pour doser le concentré de xénotime et les solutions de lixiviation de ce concentré. Les caractéristiques de l'appareillage (conditions opératoires) sont données dans le tableau II.5.

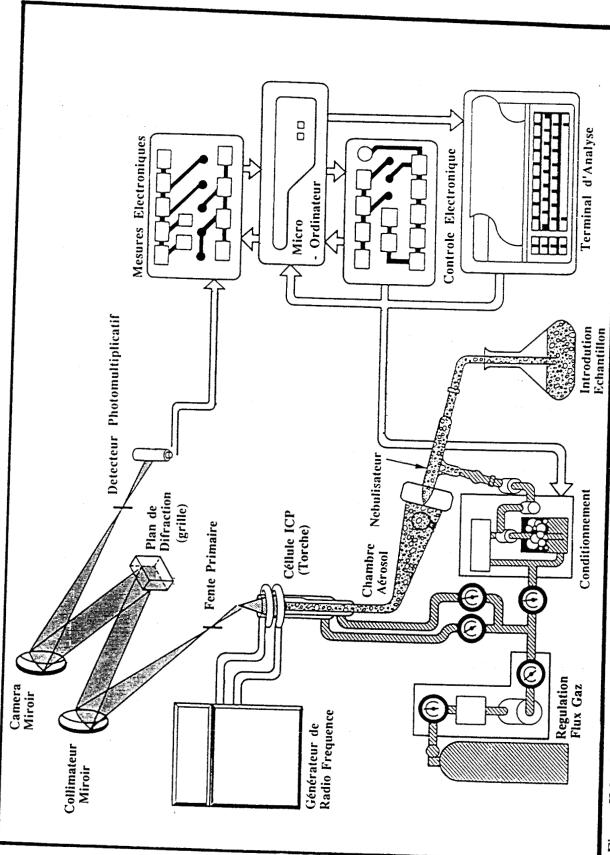


Figure II.3.: Représentation graphique du système spectrophotométrique du modèle 3510 - A R L [8]

TableauII.4: Raies d'émission les plus sensibles des éléments utilisées en spectrophotométrie d'émission par plasma, d'aprés les tableaux d'interférences A.R.L. [9]

Elément	Longueur d'onde	limite de détection ng/ml	Sensibilité	Elément	Longueur d'onde	limite de détection	Sensibilité
Ag	328,068	4,7	170 000				
Al	309,278	15	46 000	Nb	309,418	24	28 000
As	193,696	35	5 800	Nd.	401,225	33	33 000
Au	242,795	11	27 000	Ni	221,647	6,7	55 000
В	249,773	3,2	160 000	0s	225,585	0,24	1 100 000
Ba	455,403	0,87	1 400 000	P	213,618	51	5 400
Be	313,042	0,18	2 900 000	Pb	220,353	28	13 000
Bi	223,061	23	13 000	Pd	340,453	29	26 000
С	193,091	29	5 900	Pr	390,844	25	37 000
Ca	393,366	0,13	8 300 000	Pt	214,423	20	14 000
Cd	214,438	1,7	170 000	Ke	197,313	4,0	54 000
Ce	413,765	32	20 000	Rb	233,477	29	14 000
Co	238,892	4,0	72 000	Ru	240,272	20	20 000
Cr	205,552	4,1	64 000	Sb	206,833	21	12 000
Cu	324,754	3,6	180 000	Sc	361,384	1,0	1 200 000
Dy	353,170	6,7	160 000	Se	196,026	50	4 300
Er	337,271	6,7	150 000	Si	251,611	8,0	51 000
Eu	381,967	1,8	680 000	Sm	359,260	29	36 000
Fe	238,204	3,1	110 000	Sn	189,980	17	12 000
Ga	294,364	31	25 000	Sr	407,771	0,28	3 300 000
Gq	342,247	9,3	86 000	Ta	226,230	17	20 000
Ge	209,426	27	8 600	ТЬ	350,917	15	79 000
Hf	339,980	8,0	110 000	Te	214,281	27	10 000
Нg	194,227	17	13 000	Th	283,730	43	20 000
Ho	345,600	3,8	220 000	Ti	334,941	2,5	370 000
In	230,606	42	8 200	TI	190,864	27	7 800
Ir	224,268	18	20 000	Ton	346,220	5,4	210 000
La	333,749	6,7	130 000	l v	385,958	170	7 90
Li	261,542	0,67	670 000	v ·	309,311	3,3	220 00
Lu	670,784	1,9	380 000	W W	207,911	20	13 00
Mg	279,553	0,10	5 800 000	Y	371,030	2,3	380 000
Mn	257,610	0,93	580 000	ΥЬ	328,937	1,2	620 00
Ho	202,030	5,3	46 000	Zn	213,856	1,2	240 00
Na	588,995	19	43 000	Zr	343,823	4,7	190 00

Tableau II.5. Conditions opératoires de l'appareil I.C.P.

I.C.P	Séquence "zerny-turner scanning" Monochromateur contrôlé par ordinateur			
Equipements	Longueur focale: 1 mètre Réseau holographique 2400 traits mm ⁻¹ Domaine spectral: 165-800 nm. Fentes primaires et secondaires: 20µm Résolution effective: 0.008 nm F W H M (spectre du 1 ^{et} ordre) Dispersion linéaire réciproque: 0.42nm/mm			
Générateur RF	27.12 MHz, cristal de contrôle refroidi par air Puissance incidente de travail: 1.2 Kw			
Bobine d'induction	Trois tours			
Torche à plasma	Quartz, 20 mm de diamètre extérieur			
Débits des gaz	Gaz refroidisseur 1,2 l.min ⁻¹ Argon Gaz de plasma 0,8 l.min ⁻¹ Gaz porteur 1 l.min ⁻¹ (argon saturé d'eau)			
Hauteur d'observation	Constante			
Nebulisateur	Verre concentrique "Meinhard"			
Chambre de nébulisation	Conique 90 cc volume minimum			
Débit d'échantillon	2 - 2,5 ml min ⁻¹			
Durée du flux	30 s			
Cycle d'intégration	3			
Calculateur	IBM PC XT			

Le choix des longueurs d'ondes a été guidé par la recherche d'une sensibilité appropriée (bibliographie) d'une part et par la recherche des raies exemptes d'interférence d'autre part. Le tableau II.6. indique pour chaque élément considéré la raie choisie dans nos manipulations.

Tableau II.6. : Longueurs d'onde utilisées pour le dosage des 18 éléments par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma induit dans le concentré de xénotime et de ses solutions de lixiviation [10-13]

Elément	Longueur d'onde (nm)	Elément	Longueur d'onde (nm)
	200.052	**	245 (00
La	398,852	Но	345,600
Ce	418,660	Er	369,265
Pr	422,293	Tm	313,126
Nd	430,358	Yb	328,937
Sm	442,434	Lu	261,542
Eu	381,967	Y	377,433
Gd	303,284	Th	411,671
Tb	367,635	U	385,958
Dy	340,780	P	213,618

C. Méthode d'attaque du minerai.

La méthode d'attaque généralement préconisée en vue de l'analyse quantitative des minerais de terres rares (monazites) est la lixiviation à chaud par l'acide sulfurique. Cependant, on a vérifié que les conditions de cette attaque sont assez sévères et pas toujours faciles à réaliser lorsqu'on désire obtenir la précision attendue d'une analyse quantitative.

Les résultats d'une attaque peuvent dépendre de l'"hérédité" ou de l'"histoire" des matières à analyser, c'est-à-dire des traitements antérieurs éventuellement subis par ces matières.

Cette remarque relative à l'hérédité des matières reste valable pour des réactifs d'attaque autres que l'acide sulfurique comme par exemple la soude caustique ou le bisulfate de potassium. [22].

Les conditions d'attaque exigent souvent que les échantillons soient broyés très finement. Dans cette recherche expérimentale, les échantillons ont été broyés à 100 % de passés à 115 mesh, c'est-à-dire à moins de 125 microns; le broyage a été effectué dans un appareil spécial en agate en vue d'éviter des pertes ou toute pollution due au broyeur.

L'étude entreprise par Iwasaki [10] et Habashi [11] montre la possibilité d'une analyse des principaux constituants des concentrés de xénotime et de monazite. En particulier, Iwasaki, a étudié l'attaque par l'acide sulfurique, les mélanges d'acide nitrique + perchlorique ou acides fluorhydrique + nitrique + perchlorique, mais aussi par le carbonate de sodium. Il conclut que l'utilisation de l'acide sulfurique est à recommander pour la dissolution du xénotime en vue de l'analyse des terres rares.

D'autres recherches expérimentales ont mis en évidence l'importance des conditions opératoires, notamment de :

- la température d'attaque T(°C)
- la durée d'attaque t (h)
- du rapport acide : concentré Ac(ml)/C(g)

- de la granulométrie du minerai - $G(\mu m)$

Les résultats de ces recherches expérimentales mettent en évidence le grand intérêt de préciser certains aspects de la détermination des terres rares par I.C.P.

Le tableau II.7. résume les conditions d'attaque du minerai proposées dans la littérature, ainsi que celles utilisées dans ce travail.

Tableau II.7. Conditions d'attaque du minerai.

Attaque	Habashi	Iwasaki	Roelandts	ENSCL
Paramètre	(1962)	(1985)	(1986)	(1990)
Minéral	monazite	xénotime	basalte, diorite	xénotime
Teneur (% du	85 %	monazite 100%	granite trace TR	90%
minéral) Granulométrie	-147µm	-43µm	-43µm	-125µm
(μm) Acide (conc%)	H ₂ SO ₄ (93%)	H ₂ SO ₄ (96%)	HNO ₃ (65%) HF(38-40%)	H ₂ SO ₄ (96%)
Acide /	2:1(stoich)	25:1(ml/g)	5:1(ml/g)	5:1(ml/g)
Concentré Température	155-200°C	250-300°C	(évaporation)	250-300°C
Temps (h)	2-4 heures	3 heures	-	4heures
Remarques	[11]	[10] reprise HCl	[12] reprise HCL	reprise HCL (37%)

La technique opératoire de la méthode employée, se déroule en deux phases. La première étape est exécutée, en milieu sulfurique, où le concentré broyé (50g), est attaqué par l'acide sulfurique concentré (250 ml) en réacteur de verre dans un chaufferéacteur à une température de 250-300°C. Dans notre protocole, après 4 heures, la lixiviation sulfurique fournit une solution aqueuse qui est ensuite amenée à sec. Le résidu ainsi obtenu est alors repris par l'acide chlorhydrique (1500 ml) à une température de 50 - 70°C.

Le réacteur est chauffé de l'extérieur et équipé d'agitateurs à ancre solide et d'un couvercle.

Le mélange réactionnel, sirupeux, est étendu à 2000 ml, avec de l'eau froide, à la

fin de la reprise chlorhydrique. Le sable non attaqué (<10% du poids initial) qui se dépose rapidement, est filtré, séché, pesé et stocké.

Le filtrat, solution à analyser, est dilué de façon appropriée, c'est-à-dire, à l'aide de HNO3 5% (V/V) et stocké en flacons de polypropylène.

D. Résultats et Discussion

Les analyses de terres rares par I.C.P., telles qu'elles sont généralement effectuées [10-12], posent un grave problème de principe car, dans la plupart des protocoles, les interférences spectrales, sont mal maîtrisées. C'est d'ailleurs une des raisons principales pour lesquelles la méthode d'analyse par I.C.P. concurrence mal les procédés classiques d'analyse.

En vue de s'affranchir partiellement au moins du problème des interférences, nous avons réexaminé la question dans ce travail.

D.1. Etude des interférences spectrales.

La concentration réelle $(C \times R)$ d'un élément peut être reliée d'une manière générale à la concentration $(C \times M)$ déterminée par I.C.P. par l'équation suivante :

$$C_{xR} = \sum_{i,x'} \delta_{i,x}. C_{xM} (ppm)$$

où $\delta_{i,X}$ = coefficient d'interférence de l'élément i sur les mesures de concentration de l'élément X (dans les conditions optimales)

C_{xM} = concentration de l'élément i mesurée par I.C.P.

Pour déterminer les coefficients $\delta_{i,X}$, nous avons effectué une étude systématique des interférences. Pour ce faire nous avons procédé de la manière suivante. En utilisant une solution de concentration connue d'un élément X (par exemple $10\mu g/ml$ de terre rare dans HNO3 5% (V/V), on a recherché la longueur d'onde optimale caractéristique de l'élément X, puis on a mesuré pour cette longueur d'onde l'intensité de l'émission produite par un élément Y à $100 \mu g/ml$ dans HNO3 5% (V/V).

La sélection des conditions optimales de chaque élément a été guidée par une étude bibliographique [10-12].

Les valeurs des coefficients $\delta_{i,x}$ sont rassemblées dans le tableau II.8

Tableau II.8.: Coefficients des corrections d'interférences spectrales (x 1000) par ppm

	Lambda	La	Се	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Th	U
La	398.852	1000	0.75	2.55	2.31	1.49	1.92	0.49	0.77	0.66	0.53	0.49	0.49	0.48	0.48	2.41	1.02	0.73
Се	418.660	0.52	1000	2.41	6.44	1.97	1.05	0.29	3.64	0.91	0.0	0.25	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.74
Pr	422.293	0.32	3.38	1000	10.72	8.37	0.64	7.07	12.23	1.77	0.34	0.23	0.21	0.21	0.0	0.11	0.0	2.51
Nd	430.358	0.50	1.57	64.26	1000	1.06	2.07	1.80	1.85	2.65	0.0	0.63	0.29	0.0	0.0	0.68	0.0	0.56
Sm	442.434	1.12	11.57	3.01	3.29	1000	0.70	0.58	1.21	0.69	1.31	0.52	0.59	0.11	0.0	0.50	0.20	1.07
Eu	381.967	0.04	0.09	0.46	3.45	0.37	1000	0.08	0.13	0.09	0.14	0.16	0.03	0.0	0.0	0.01	0.01	0.13
Gd	303.284	0.19	0.62	0.72	0.84	8.05	0.22	1000	0.82	4.74	2.66	1.64	0.75	0.28	0.0	0.40	4.87	5.30
Tb	367.635	0.0	0.0	2.73	2.88	10.22	0.0	0.0	1000	15.35	1.77	4.03	0.43	0.55	0.0	0.0	0.0	2.73
Dy	340.780	0.06	0.21	0.86	0.79	4.52	0.29	2.47	8.26	1000	3.13	5.27	0.84	0.0	0.0	0.0	0.23	2.81
Но	345.600	0.58	0.33	2.66	1.35	1.05	0.33	0.78	4.22	1.61	1000	0.70	1.22	0.27	0.03	0.20	1.17	0.84
Er	369.265	0.0	0.17	2.44	1.34	1.65	0.64	0.25	2.01	0.66	0.04	1000	0.61	14.98	0.0	0.35	0.54	0.82
Tm	313.126	0.0	0.36	1.29	0.17	0.57	0.04	0.0	1.45	1.11	0.27	5.26	1000	0.0	0.0	0.0	0.0	2.10
Yb	328.937	0.08	0.09	0.30	0.08	0.32	0.08	0.09	0.10	0.60	0.09	0.05	0.26	1000	0.04	0.06	0.04	0.17
Lu	261.542	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.0	0.0	0.06	0.0	0.04	0.04	0.02	0.19	1000	0.0	0.07	0.06
Y	377.433	0.71	0.04	0.19	0.21	3.93	0.0	3.48	0.04	0.0	0.41	0.13	0.0	0.04	0.0	1000	0.12	0.04
Th	411.671	4.74	13.43	9.83	110.01	8.48	1.85	1.43	4.72	1.72	3.23	1.06	1.18	0.76	0.0	1.40	1000	4.55
U	385.958	0.33	3.57	26.02	39.62	15.80	24.51	2.15	5.88	60.38	5.26	1.92	1.24	0.0	0.0	0.0	7.39	1000

D.2. <u>Détermination des éléments constituants du concentré de xénotime</u> - PITINGA

Différents essais d'analyse du concentré du xénotime ont été effectués.

Une série d'expériences a été réalisée sur le concentré du xénotime du PITINGA (AM - Brésil), en adoptant les diverses conditions d'attaque signalées dans le tableau II.9, car l'expérience a montré que des résultats peuvent varier selon la méthode utilisée.

Tableau II.9. Différentes conditions d'attaque du xénotime (PITINGA)

Attaque	Rapport H ₂ SO ₄ /	Temp °C	Durée	Masse	Masse du Résidu	% Solubilisé
	Concentré		(h)	Attaquée		
	Concentre			(g)	(g)	
A1	2:1(Habashi)	150-200	2-4	50	9,08	81,84
A2	2:1(*Habashi)	300-350	2-4	50	7,54	84,92
A3	5:1 (ENSCL)	250-300	4	50	5,77	88,46
A4	NaOH	150	•	2	-	-
A5	25:1(Iwasaki)	250-300	3 h	10	1,18	88,20

^(*) vérification de la précipitation de Th [11]

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans les tableaux II 10,11,12 et 13, et sont présentés à l'aide des grandeurs suivantes :

ppm mes : valeurs mesurées des concentrations de l'élément en ppm ;

ppm corrg : valeurs corrigées par la matrice des coefficients

<u>Rapport</u>: rapport valeurs corrigées / valeurs mesurées (les valeurs négatives se produisent quand les mesures des interférences sont supérieures à la mesure de l'élément);

gramme : valeurs corrigées par élément en grammes ;

% C.brut : % par élément dans le concentré brut

% YPO₄: % par élément dans le xénotime

 $\underline{P(g)}$ et $\underline{PO_4(g)}$: calcul en grammes de Phosphore et Phosphate; le calcul se fait d'après la réaction suivante :

2 TRPO₄ + 3 H_2SO_4 ---> TR₂(SO₄)₃ + 2 H_3PO_4 (TR = terres rares) où on considère que :

- les éléments sont sous forme de phosphate, et
- ils sont tous attaqués.

Tableau II.10. : Analyse du concentré de xénotime après l'attaque A1

	ppm mes		topm corra	o qq s9	r v
La	1.60		-4,67	-291	.91
Ce	6.42		5.58	B B	.91
F'r	5,40		2.76	51	.20
Nd	8.47		5.02	59	.22
$\odot m$	16.02		13,81	86	.23
E.J.	2.73		2.51	91	. 84
Gd	6 2. 67		57.67	92	.03
T lo	57.78		47.08	81	48
$\Omega \vee$	471.55		467.04	9 9	. 04
Ho	143.69		141.41	98	.41
	652.29		637.67	97	.76
Tim	124.42		120.42	95	.79
ΥÐ	893.O 5		892.55	99	. 94
Lu	126.45		126.24	99	. 84
Y	2035.59		2035.16	99	. 98
11	14.43		7.76	53	76
(_)	33,30		1.96	r,	.87
La	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Elem.	ur sinne	%C.brut	% YP04	P(g)	P04 (i
ca Ce					
₩;-	. O3	. 06	. 07	.01	. ();
r-r Nd	.01	.03 .05	.03	0.0 0	.0
NC Sie	.03		. 06	.01	. O
Eq	.07	.14 .03	, 17 , 03	.01	" ()
es Gd	.01 .29	.75	. VS . 70	0.00 .06	. ()
T b	.24	. 47	.58		. 1.
Dv	2.34	4.67	5.71	.05 .45	4 77.
H6	.71	1.41	1.73	. 43	1.3
Er	./. 3.19	1.4: 6.38	7.79	. 10 .57	, A 1 C
Er Im	.60	a.se 1.20	1.47	. 11	8.1 3.
Y İb	. ao 4.46	8.92	10.90	.80	2.4°
Lu Y	.63	1.26	1.54	. 11	.3
Υ Th	10.18	20.35	24 .86	3.54	10.8
	.04 .01	.08 .02	.09	.01	();
1 :	: 1 }	• U.Z.	<u>.</u> 02	0.00	0.0
U	8 14 A				"
	22.82			5.87	18.0

Tableau II.11. : Analyse du concentré de xénotime après l'attaque A2

	ppm mes		ppm corra	Rappo	rt.
La	1.64	*** **** **** *** *** *** *** *** ***	-4.87	-297	.13
Ce	6.259		5.70	86	. 44
Fr	E5 E5/4		2.75	Z) C)	. 69
Nd	9.68		5.03	5.7	96
Sm	16.43		14.11	85	.86
Eu	2.80		2.57	9.1	. 68
Gd	64.27		58.89	₹1	.63
Tb	59.25		47.56	80	27
Dy	527.35		522.72	99	.12
Но	162.12		159.68	98	.49
Er	662.43		645.78	97	. 52
Tm	143.86		139.76	97	.15
ΥЬ	1010.48		1009.94	99	. 95
Lu	129.62		129.39	99	.82
Y	2087.40		2086.96		. 98
Th	14.80		7.78	52	.58
Ú	34.20		65	1	.91
La	0.00	0.00	0.00	0.00	Q.
Elem.	gramme	%C.brut	% YP04	F(g)	PU4
Ce	. O3	.06	.07	.01	
	.oi	.03	. O3		
{·-· }····				0.00	a.
Pr Md				0.00 .01	
Nd	.03	, () <u>=</u>	. 06	.01	
Nd Sm	.03 .07	.05 .14	.06 .17	.01 .01	e.
Nd Sm Eu	.03 .07 .01	.05 .14 .03	.06 .17 .03	.01 .01 0.00	4. 11
Nd Sm Eu Gd	.03 .07 .01 .29	.05 .14 .03 .59	.06 .17 .03 .69	.01 .01 0.00 .06	
Nd Sm Eu Gd Tb	.03 .07 .01 .29 .24	.05 .14 .03 .59 .48	.06 .17 .03 .69 .56	.01 .01 0.00 .06 .05	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy	.03 .07 .01 .29 .24 2.61	.05 .14 .03 .59 .48 5.23	.06 .17 .03 .69 .56 6.15	.01 .01 0.00 .06	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60	.06 .17 .03 .69 .56 6.15	.01 .01 0.00 .06 .05 .50	1
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15	1
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23 .70	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46 1.40	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15 .60	1.
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23 .70 5.05	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46 1.40	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61 1.65	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15	1.
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23 .70 5.05	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46 1.40	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61 1.65 11.89	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15 .60 .13	1.
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23 .70 5.05 .65	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46 1.40 10.10	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61 1.65 11.89 1.52 24.57	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15 .60 .13 .90 .11	1. 2.
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23 .70 5.05 .65 10.43	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46 1.40 10.10 1.29 20.87	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61 1.65 11.89 1.52 24.57	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15 .60 .13 .90 .11	1. 2. 11.
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y	.03 .07 .01 .29 .24 2.61 .80 3.23 .70 5.05 .65	.05 .14 .03 .59 .48 5.23 1.60 6.46 1.40 10.10	.06 .17 .03 .69 .56 6.15 1.88 7.61 1.65 11.89 1.52 24.57	.01 .01 0.00 .06 .05 .50 .15 .60 .13 .90 .11	1. 2. 11. 0.

Tableau II.12. : Analyse du concentré du xénotime après l'attaque A3

DDM mes		opm corrd	Rapp	ort
1.60		-4.84	-7.0°	2.23
6.50		5.61		5.25
5.50		2.74		P. 75
8.50		4,96		7.70
16.20		13.89		5.75
2.80		2.57		1.66
63.40		58.02		1.51
58.50		46.76		7.93
529.80		525.13		7.12
161.50		159.06		9.49
670.90		6 54.90		7.61
145.30		141.15		7.14
981.50		980.96		7.94
128.00		127.77		7.74 7.82
2059.80		20 59. 36		
14.60		7.65		7.98 . 30
33.70		-1.30		4.38 5.86
gramme	AU. brut	************* % YPO4	P(q)	PO4 (o)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
.03	.06	. Oó	. O1	.02
. O i	.03	"OS	0.00	.01
.02	" O	.06	.01	.02
.07	. 14	. 16	.01	.04
. O 1	.03	. 03	0.00	. ŏ i
. 29	. 58	<u>.</u> 66	.06	.18
. 23	. 47		.05	.14
2.63	5.25	5.94	.50	1.53
.80	1.59	1.80	. 15	. 46
3.27	6.55	7.40	.61	1.86
. 71	1.41	1.60	. 13	.40
4.90	9.81	11.09	.88	2.69
· 654}	1.28	1.44	. 11	ation (in 7
10.30	20.59	23.28	3.59	11.00
.04	. 08	. 09	.01	.02
0.00	0.00	0.00	o. Õõ	0.00
1978 - CHE	the bases and a code to the board and a base to the second and the			
	23.95			V.VV U.VV

Tableau II.13. : Analyse du concentré du xénotime après l'attaque A5

Elem.	ppm mes	ļ	opm corra	Rappor	t.
			-1.07	-381.	රා ∕ ට
i &:	.28		1.07	85.	34
C to	1.25			35.	96
Fr	. 88		1,29	63.	49
Nd	2,03		3.02	86.	35
Sm	3.50		.41	89.	18
Eu	. 46		12.48	9i.	
Gd	13.60		9.24	79.	
Tło	11.67		107.55	99.	
$D \lor$	108.54			98.	
Ho	32.72		32.21	97.	
F	145.76		142.62	96.	
Tm	28.75		27.86	99.	
Yb	191.90		191.79	99.	
Lu	26.00		2 5. 96	77. 99.	
Y	433.84		433.75	81.	
Th	7.85		6.40		
Ü	3.89		-3.35	-85,	. O.L
Elem.	d⊾sww6.	%C.brut	**************************************	r (u/	PO4(c
1.3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ce	.01	.05	.06	0.00	0.00
Pr	0.00	.02	.02	0.00	0.00
Nd	.oi	.06	.07	0.00	
Sm	.02	. 15	.17	0.00	.0:
	0.00	.02	.02	0.00	0.00
Eu	.06	.62	.71	.01	.0.
Gd	.05	. 46	52	.01	. 03
đĐ				. 10	.3
	$= \Delta$	Ð.∂/	6.0 8		,#*
DV	.54	5.37 1.61	6.08 1.82	.03	
D∨ Ho	. 16	1.61		.03 .13	, 4
D∨ Ho Er	.16 .71	1.61 7.12	1.82	.03 .13 .03	. 4 . 0
DV Ho Er Tm	.16 .71 .14	1.61 7.12 1.39	1.82 8.06 1.58	.03 .13 .03 .17	.4 .0 .5
DV Ho Er Tm Yb	.16 .71 .14 .96	1.61 7.12 1.39 9.57	1.82 8.06 1.58 10.84	.03 .13 .03	. 4 . 0 . 5 . 0
D∨ Ho Er Tm Yb Lu	.16 .71 .14 .96 .13	1.61 7.12 1.39 9.57 1.30	1.82 8.06 1.58 10.84 1.47	.03 .13 .03 .17	.4 .0 .5 .0 2.3
DV Ho Er Tm Yb Lu Y	.16 .71 .14 .96 .13 2.17	1.61 7.12 1.39 9.57 1.30 21.64	1.82 8.06 1.58 10.84 1.47 24.53	.03 .13 .03 .17 .02	.4 .0 .5 .0 2.3
DV Ho Er Tm Yb Lu Y Th	.16 .71 .14 .96 .13 2.17	1.61 7.12 1.39 9.57 1.30 21.64	1.82 8.06 1.58 10.84 1.47 24.53	.03 .13 .03 .17 .02 .76	.4 .0 .5 .0 2.3
DV Ho Er Tm Yb Lu Y	.16 .71 .14 .96 .13 2.17	1.61 7.12 1.39 9.57 1.30 21.64	1.82 8.06 1.58 10.84 1.47 24.53	.03 .13 .03 .17 .02 .76 0.00	.04 .44 .5 .0 2.3 .0

L'examen du tableau II.14 où sont reportés les % C bruts (% d'un élément donné dans le concentré brut) calculés à l'aide de la matrice de correction (voir programme en annexe I) montre que les valeurs de pourcentage (%) obtenus sont quasiment indépendantes de la méthode d'attaque choisie (à la précision des mesures, c'est-à-dire à 4 %).

La comparaison des résultats des tableaux II.9 et 14 ont mis en évidence que :

Tableau II.14: Pourcentage des éléments dans le concentré du xénotime

Elément	% C.bru	t (% d'un élém	ent dans le co	ncentré brut)
Element	A1	A2	A3	A5
La	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,06	0,06	0,06	0,05
Pr	0,03	0,03	0,03	0,02
Nd	0,05	0,05	0,05	0,06
Sm	0,14	0,14	0,14	0,15
Eu	0,03	0,03	0,03	0,02
Gd	0,58	0,59	0,58	0,62
Tb	0,47	0,48	0,47	0,46
Dy	4,67	5,23	5,25	5,37
Но	1,41	1,60	1,59	1,61
Er	6,38	6,46	6,55	7,12
Tm	1,20	1,40	1,41	1,39
Yb	8,92	10,10	9,81	9,57
Lu	1,26	1,29	1,28	1,30
Y	20,35	20,87	20,59	21,64
Th	0,08	0,08	0,08	0,32
U	0,02	0,00	0,00	0,00

- Les attaques A1 et A2 conduisent à un pourcentage de produit solubilisé inférieur aux valeurs obtenues par les attaques A3 et A5 (Tableau II.9)
- Les différences de valeurs de Gd, Er et Th des attaques A3 et A5 indiquent une différence importante lors de l'attaque en milieu très concentré (25:1): plus 6 % en Gd, plus 8 % en Er et plus 75 % en Th.(différence nettement supérieure à la précision des mesures de plus ou moins 4 %). Il est probable que ceci est du à un début d'attaque du zircon présent.

L'analyse du phosphore dans le concentré du xénotime qui n'a pas été décrite dans la littérature, semble être très sensible aux conditions opératoires et montre une dispersion assez importante (tableau II.15). Cette dispersion peut être due à :

- la faible intensité de détection du P (longueur d'onde = 213.618 nm) par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage inductif (I.C.P);
- la précipitation de pyrophosphate et/ou orthophosphate (et qui entraîne le Th et un peu de terres rares) [11,14],
 - au fait que la dissolution du concentré n'a pas été complète.

Tableau II.15. Analyse du Phosphore dans le concentré du xénotime

Attaque	Phosphore Mesuré	Phosphore* Calculé	% P mesuré P calculé
A1	5,52 g	5,87 g	94 %
A2	5,73 g	6,17 g	93 %
A3	5,97 g	6,10 g	98 %
A4	5,64 g		**
A5	1,25 g	1,27 g	98 %

^{*} Voir P (g) dans les tableaux II.10, II.11, II.12 et II.13

En vue de vérifier ces hypothèses, une étude par diffraction de rayons X sur les résidus issus de chacune des attaques a été réalisée.

Sur la figure II.4 sont représentés les clichés du xénotime pur (A) et celui des résidus d'attaque A1, A2, A3 et A5.

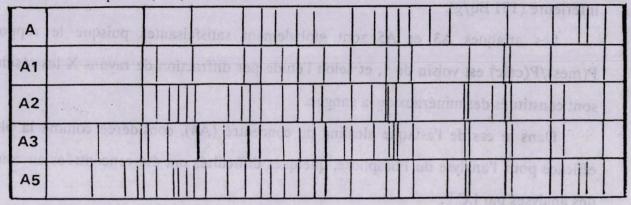


Figure II.4. Clichés (Rayons X) des résidus d'attaque et du xénotime pur

En examinant la figure II.4, nous constatons que :

- dans le résidu A1, il y a encore du xénotime, c'est-à-dire que la mise en solution des éléments est incomplète.
- L'examen du cliché A2 révèle la présence d'un orthophosphate de Th et terres rares, en accord avec les conclusions de Greinacher [14].

Il a démontré que dans des conditions tout à fait précises de pH, de température et de concentration, le Th et les terres rares peuvent être précipités sous la forme d'orthophosphate.

- Les résidus A3 et A5 sont constitués de zircon, thorite, pyrochlore etc (minéraux de gangue).

L'examen des résultats du tableau II.15 et figure II.4 mettent en évidence l'influence de la température d'attaque (comparaison A1 et A2) sur la mise en solution du phosphore. Ce point a été brièvement mentionné par Habashi (11). Ce dernier pense qu'à partir de 300°C la précipitation du pyrophosphate de Th (ThP₂O₇) peut se produire dans le cas des minerais phosphatés.

Les mesures de radioactivité peuvent aussi permettre d'apprécier la concentration de Th dans le résidu A2 (annexe II), où on observe 359 Bq/g et la présence de :

$$Th^{232}$$
 -----> Pb^{212} U^{238} -----> Pb^{214} U^{233} -----> Ac^{225} Th^{232} -----> Tl^{208}

Ces éléments sont aussi observés dans le xénotime, mais la valeur trouvée est très inférieure (151 Bq/g).

Les attaques A3 et A5 sont globalement satisfaisantes puisque le rapport P(mes)/P(calc) est voisin de 1, et selon l'étude par diffraction de rayons X les résidus sont constitués des minéraux de la gangue.

Dans le cas de l'attaque alcaline du concentré (A4), considérée comme la plus efficace pour l'analyse du Phosphore, quelques difficultés ont été rencontrées au cours des analyses par I.C.P.

En effet, dans cette technique, on a un équilibre dynamique entre l'état atomique et l'état ionique des éléments à déterminer. La libération d'électrons en présence d'un élément facilement ionisable, comme le Na (NaOH), peut occasionner un changement dans l'équilibre des éléments à doser conduisant à une interférence d'ionisation. [15]

Cet effet se manifeste par la dépression de l'intensité d'émission ("ion-line"), ou par l'augmentation de valeur de l'intensité d'émission ("atom-line"). La figure II.5 illustre ce phénomène.

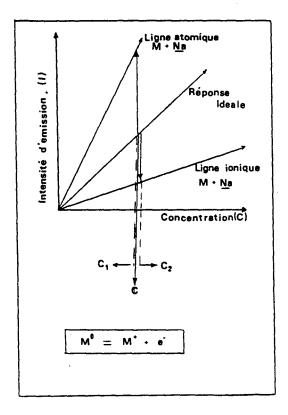


Figure II.5. : Effet de l'interférence d'ionisation.

Cependant, le degré d'interférence est pour une grande part, dépendant des conditions opératoires de l'appareil (I.C.P), mais aussi de la concentration de l'élément matrice (P).

En vue de vérifier la précision des mesures effectuées, dans des solutions contenant du sodium (Na), une étude détaillée a été réalisée en deux étapes. La première étape a consisté à utiliser une solution de P de concentration connue de NaOH. La seconde étape, visait à, définir l'erreur commise (quantifiée) et dans quelle sens (par défaut ou par excès).

L'examen des résultats obtenus, après analyse par I.C.P, permet de constater que :

- jusqu'à une valeur de 5g/l de Na (> concentration utilisée lors de l'attaque A4), la teneur en sodium a une influence négligeable sur les mesures réalisées.
- L'erreur systématique induite par l'appareil, est une erreur par défaut, d'environ 4 %.

L'ensemble de ces observations montrent que les analyses effectuées dans nos conditions ont une précision acceptable.

Pour confirmer les résultats analytiques acquis sur des masses importantes (10 à 50g) de concentré de minerai, nous avons voulu tester des portions choisies de ce minerai. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude sur des cristaux sélectionnés par analyse à la loupe binoculaire (prismes quadratiques plus au moins allongés de couleur rose et rouge).

Ensuite ont été effectuées des analyses par I.C.P. des cristaux sélectionnés et nommés : Xénotime ROSE et Xénotime ROUGE.

Les méthodes de diffraction des rayons X : cristal tournant, Weissenberg et cliché de poudre (figure II.6), ont confirmé que le système cristallin, le groupe d'espace et les paramètres de maille sont analogues à ceux de YPO₄. (Tableau II.1, 2 et 3 ; figures II.1 et 2)

Les analyses par I.C.P., ont été réalisées selon le procédé décrit antérieurement, à partir de 2 grammes d'échantillon (broyage à 125µm, nettoyage à HCl, attaque à H₂SO₄ (5:1) à 250-300°C). Les solutions ont été soumises à une détermination de 20 éléments

et le résidu obtenu correspond à 3,38 % en poids pour le xénotime ROUGE, et 0,49 % pour le xénotime ROSE. Ces résidus ont été aussi analysés par diffractométrie des rayons X et on observe la présence d'oxydes et silicates (SnO₂, ZrSiO₄, ThSO₄ et Fe₂O₃) considérés comme impuretés (inclusions).

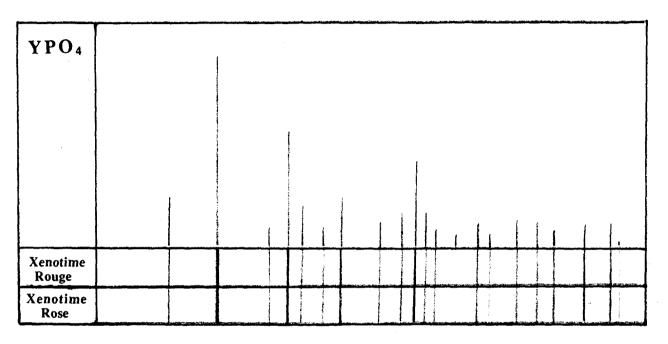


Figure II.6.: Clichés (rayons X) du YPO₄ (théorique), xénotime rouge et rose.

Les tableaux II.16 et II.17 montrent les analyses des terres rares, Th, U et phosphore pour le xénotime rouge et rose.

Pour les autres éléments analysés, considérés comme responsables des différences entre le xénotime rouge et rose, on a obtenu des résultats semblables. C'est le cas du plomb, de l'étain et du zirconium, où les valeurs mesurées sont équivalentes. A l'inverse, le fer apparait à une concentration plus importante dans le xénotime ROUGE (0,30 % en poids), que dans le xénotime ROSE (0,05 %). Les analyses du Phosphore sont globalement satisfaisantes puisque le rapport P mesuré (0,27g) et P calculé (voir tableau II.16 et II.17) est égal à 1.

Tableau II.16. : Analyse par I.C.P. du xénotime ROUGE

Elem.	ppm mes		ppm corrg	Rappo	rt
La	. 40		-2.34	-588	15
Ce	1,18		.81	68	3.91
Pr	1.08		01	- 1	. 29
Nd	3.40		1.95	57	.25
Sm	5.80		4.83		. 22
Eu	.14		.03	24	.72
Gd	22.50		20.10	89	.34
Tb	21.10		15.96	75	. 63
Dγ	218.50		216.26	96	. 97
Ho	67.00		65.93	98	. 41
Er	344.72		337.00	97	.76
Tm	61.34		59.28	96	.64
Υb	480.00		479.77	95	. 95
Lu	78.41		78.30		.86
Y	853.25		853.07	99	.98
Th	16.18	13.24		81.85	
U	15.90	1.38 8.71		.71	
La	0.00	0.00	. 0.00	0.00	0.00
Elem.	gramme O OO	%C.brut	% YP04	P(g)	PD4 (4
Ce	0.00	.02	.02	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
Pr		.05	.05	0.00	0.00
Pr Nd	0.00	.05		0.00	
	0.00	.12	.12	-0.00	0.00
Nd	0.00	.12 0.00	0.00	-0.00 0.00	0.00
Nd Sm	0.00 0.00 .01	.12 0.00 .50	0.00 .52	-0.00	0.00
Nd Sm Eu Gd Tb	0.00 0.00 .01 .01	.12 0.00 .50 .40	0.00 .52 .41	0.00 0.00 0.00 0.00	0.00 .0.00
Nd Sm Eu Gd	0.00 0.00 .01 .01	.12 0.00 .50 .40 5.36	0.00 .52 .41 5.55	0.00 0.00 0.00 0.00 .02	0.00 .00 0.00
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho	0.00 0.00 .01 .01 .11	.12 0.00 .50 .40 5.36	0.00 .52 .41 5.55 1.69	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01	0.00 0.00 0.00
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65	-0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01	0.00 0.00 .00
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65 1.52	-0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03	0.00 0.00 .00
Nd Sm Eud Tb Tb Ho Er	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36 1.47	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65 1.52	-0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01	0.00 0.00 .00 .00
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Hor Er M Yb Lu	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .24	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36 1.47 11.90	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65 1.52 12.32 2.01	-0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01	0.00 .00 0.00
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Hor Er M Yb Ly	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .24 .04	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36 1.47 11.90 1.94 21.16	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65 1.52 12.32 2.01	-0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01 .04 .01	0.00 0.00 .00 .00 .10 .00 .11
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Hor Er M Yb Lu	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .24 .04	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36 1.47 11.90 1.94 21.16	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65 1.52 12.32 2.01 21.90 .34	-0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01 .04 .01 .15	0.00 0.00 .00 .00 .11 .00 .13 .00
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Hor Er M Yb Ly	0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .24 .04	.12 0.00 .50 .40 5.36 1.64 8.36 1.47 11.90 1.94 21.16	0.00 .52 .41 5.55 1.69 8.65 1.52 12.32 2.01	-0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01 .04 .01	0.00 0.00 0.00 .01 .02

En tenant compte des observations exposées, on remarque que :

- le xénotime ROUGE présente un taux plus important d'impuretés que le xénotime rose.
- Les deux "types" de xénotime ont le même système cristallin, le même groupe d'espace et les mêmes paramètres de maille, ainsi que les mêmes teneurs en terres rares, Th, P et U. En fait, l'unique différence observée, a été la teneur en Fe supérieure dans le cas du xénotime rouge.

Tableau II.17. : Analyse par I.C.P du xénotime ROSE

Elem.	ppm mes	ppm corrg		Rapport -775.68		
 La	.32	-2.48				
Ce	1.04		.66	63	.52	
Pr	1.12		01	-1	.00	
Nd	3.67			48		
Sm	6.14			.82		
Εu	.16	.05		32	. 48	
Gd	22.67		20.20		. 09	
Тb	22.02		16.72	75.92		
Dy	226.64		224.37	99.00		
Ho	68.90		57.80	98.40		
Er	348.15		339.94		.64	
Tm	64.31		62.23	96.76		
ΥЬ	511.50		511.27	99.95		
Lu	81.16		81.04		99.86	
Y	865.00		864.82		. 98	
Th	19.65	15.63 83.76				
U	15.86	.80 5.04		.04		
Ļa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	
******* Elem.	**************************************	%C.brut	% YF:04	۴(q)	P04 (
Ce	0.00	.02	.02	0.00	0.0	
Pr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	
			05			
Nd	0.00	.05	.05	0.00	0.0	
Nd Sm	0.00	.05	.13	0.00	0.0	
Nd Sm Eu	0.00 0.00 0.00	.05 .13 0.00	.13	0.00 0.00 0.00	0.0 0.0 0.0	
Nd Sm Eu Gd	0.00 0.00 0.00 .01	.05 .13 0.00 .50	.13 0.00 .50	0.00 0.00 0.00 0.00	0.0 0.0 0.0	
Nd Sm Eu Gd Tb	0.00 0.00 0.00 .01 .01	.05 .13 0.00 .50 .41	.13 0.00 .50 .42	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	0.0 0.0 0.0 .0	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy	0.00 0.00 0.00 .01 .01	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55	.13 0.00 .50 .42 5.57	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02	0.0 0.0 0.0 .0	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68 8.40	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 .0	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68 8.40	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45 1.55	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 .0	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Er Tm Yb	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68 8.40 1.54	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01	0.0 0.0 0.0 .0 0.0 .0 .1	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .26	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68 8.40	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45 1.55	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03		
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .26 .04	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68 8.40 1.54 12.64 2.00	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45 1.55 12.70 2.01	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 .0	
Nd Sm Eu Gd Tby Ho Er Tm Yb Ly Th	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .26 .04	.05 .13 0.00 .50 .55 1.68 8.40 1.54 12.64 2.00 21.38 .39	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45 1.55 12.70 2.01 21.49 .39	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01 .05	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0 0.0	
Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y	0.00 0.00 0.00 .01 .01 .11 .03 .17 .03 .26 .04	.05 .13 0.00 .50 .41 5.55 1.68 8.40 1.54 12.64 2.00 21.38	.13 0.00 .50 .42 5.57 1.68 8.45 1.55 12.70 2.01 21.49	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 .02 .01 .03 .01	0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 .0 .1 .0	

II.3. CONCLUSIONS

Les nombreuses constatations faites au cours des expériences d'attaque et d'analyses ont montré que :

- Le procédé d'analyse que nous avons développé est d'une grande précision analytique et peut assurer ainsi un contrôle satisfaisant du bilan des opérations métallurgiques (Tableau II.18)
- Le xénotime du PITINGA (AM), selon notre étude expérimentale, possède notamment un plus grand rapport TR/Y que les autres xénotimes exploitées et une concentration des terres rares lourdes plus importante que les xénotimes de Cable Sands et Malaisie par exemple. Le tableau II.18, présente un ensemble d'analyses réalisé à Hazen, Rhône-Poulenc et ENSC de Lille, ainsi qu'une analyse du xénotime du Cable Sands et de Malaisie.
- L'étude par diffraction des rayons X a permis de confirmer le système cristallin, le groupe d'espace et les paramètres de maille de YPO4. Les analyses réalisées ont permis de montrer que 45 % des atomes de Y sont substitués par les terres rares (Yb, Er, Dy, Ho, Tm, Lu, Gd, Tb, Sm et Nd), Certains auteurs ont écrit que cette substitution, en ce qui concerne le xénotime, est due à des conditions de pression et de température très élevées dans l'histoire de sa formation. Ces auteurs concluent que ces conditions sont aussi confirmées par la présence de thorite (ThSiO4), conséquence de la substitution des ions $Zr^{(4+)}$ et Si $^{(4-)}$ par le Th, dans un complexe saturé ABO4. [24]
- Nos travaux ont permis d'établir la formule chimique moyenne (Tableau II.19) du xénotime de PITINGA :

 $[Y.55Yb.17Er.12Dy.08Ho.02Tm.02Lu.02Gd.007Tb.006Th.004Sm.002Nd.001]PO_4$

Tableau II.18. : Comparatif des analyses du xénotime du PITINGA (par Hazen, Rhône-Poulenc et ENSCL) et du xénotime de Cable Sands et de Malaisie.

Analyse du xénotime (exprimé en pourcentage massique).

	% Xénotime PITINGA			% Xénotime	% Xénotime
Substance	Hazen	Rhône-Poulenc	ENSC-Lille	Cable Sands [16]	Malaisie [16]
Y ₂ O ₃	30.00	27.63	29.57	32.58	40.87
CeO ₂	0.03	0.032	0.08	0.53	2.10
Pr ₆ O ₁₁		0.006	0.03	0.048	0.33
Nd ₂ O ₃	0.006	0.006	0.05	0.39	1.06
Sm ₂ O ₃	0.006	0.26	0.20	0.39	0.76
Eu ₂ O ₃	0.006	0.01	0.03	0.03	0.01
Gd ₂ O ₃	0.763	0.71	0.75	1.74	2.32
Tb ₄ O ₇	1.619	0.51	0.61	0.48	0.61
Dy ₂ O ₃	6.54	6.54	6.82	3.62	5.57
Ho ₂ O ₃	2.05	1.99	2.07	0.96	1.33
Er ₂ O ₃	9.08	9.10	8.45	3.13	4.31
Tm ₂ O ₃	1.86	1.86	1.83	0.61	0.75
Yb ₂ O ₃	13.18	13.27	12.85	2.89	4.54
Lu ₂ O ₃	1.68	1.73	1.77	0.30	0.66
Total REO	36.84	36.024	35.55	15.12	24.35
P ₂ O ₆	29.80	31.0	29.09	27.50	40.87
Y ₂ O ₃ +REO	66.84	63.65	65.12	47.69	65.22
REO/Y ₂ O ₃	1.228	1.304	1.20	0.464	0.596
REO+Y ₂ O ₃ 	2.243	2.053	2.238	1.734	1.875

Tableau II.19. Calcul mathématique de la formule chimique du xénotime de PITINGA

Elément	en gramme	M	N de moles	M/P moles	sous indice
La	0.000	138.90	-	-	-
Ce	0.002	140.12	1.427x10 ⁻⁵	3.298x10 ⁻⁴	0.0003
Pr	0.000	140.91	-	-	-
Nd	0.005	144.24	3.466x10 ⁻⁵	8.010x10 ⁻⁴	0.0008
Sm	0.013	150.36	8.646x10 ⁻⁵	1.998x10 ⁻³	0.0020
Eu	0.000	151.96	-	-	-
Gd	0.050	157.25	3.180x10 ⁻⁴	7.349x10 ⁻³	0.0073
Tb	0.042	158.92	2.643x10 ⁻⁴	6.108x10 ⁻³	0.0061
Dy	0.557	162.50	3.428x10 ⁻³	7.922x10 ⁻²	0.0792
Но	0.168	164.93	1.019x10 ⁻³	2.355x10 ⁻²	0.0235
Er	0.845	167.26	5.052×10^{-3}	1.167x10 ⁻¹	0.1167
Tm	0.155	168.93	9.175x10 ⁻⁴	2.120x10 ⁻²	0.0212
Yb	1.270	173.04	7.339x10 ⁻³	1.696x10 ⁻¹	0.1696
Lu	0.201	174.97	1.149x10 ⁻³	2.655x10 ⁻²	0.0265
Y	2.149	88.91	2.417x10 ⁻²	5.586x10 ⁻¹	0.5586
Th	0.039	232.04	1.681x10 ⁻⁴	3.884x10 ⁻³	0.0039
U	0.002	238.03	8.402x10 ⁻⁶	1.942x10 ⁻⁴	0.0002
P	1.34	30.97	4.327x10 ⁻²	-	-

II.4. BIBLIOGRAPHIE

[1] L. VEGARD

Physical Institute - University, Oslo May 11, (1927)
- "Results of Crystal Analysis, III and IV"

Phil Mag XXII, page 505 (1916) et XXIII page 395 (1917)

[2] M. SRADA et al

Gazz. Chim. Ital. 64, 662 (1934)

[3] DURIF et al

C.R. Acad. Sci. Paris 245, 1636 (1957)

[4] H. SCHWARZ

Z. anorg. allg. Chem. 323, 44 (1963).

[5] C. DUVAL

"Traité de micro-analyses minérale qualitative et quantitative"

tome II, p. 74 - 110. Presses scientifiques Internationales, Paris, (1955)

[6] R. COLLEE

Chimie Industrie - Génie chimique - vol 98 N°5 - Octobre 1967.

[7] N. PROIX

Les métaux lourds dans le site portuaire de Boulogne-sur-mer Thèse N° d'ordre 399 U.S.T.L.(1989)

- [8] Users Manual Model 3510 PC Spectrometer Applied Research Laboratoires. 9545 Wentworth Street Sunland, CA 91040
- [9] Tableaux d'interférences
 Applied Research Laboratoires 9545 Wentworth Street Sunland,
 CA 91040
- [10] IWASAKI, Kiyoshi; FUWA, Keüchiro and HARAGUCHI, Hiroki Analytica Chimica Acta, 183 239-249, (1986)
- [11] HABASHI, Fathi
 Metallurgia, p.225-256, May 1962
- [12] ROELANDTS, Iwan; MICHEL, Gilbert.

 Newsletter, vol.10, N°2, p.135 à 154., Octobre 1986
- [13] PRIBIL, R and VESELY, V.

 Chemist-Analyst. Vol 56,p. 23-24,(1967)
- [14] G.CHARLOT : Chimie Minérale , Paris (1974)
- E. EKKEHARD GREINACHER: "Les terres rares"
- Chapitre VII p 419-456.
- [15]S.D ARELLANO, M.W. RAITH, and P.D. DALAGER
 "Criteria for Evaluation of ICP-AES performance" -American
 Laboratory August (1985).

[16] GOVINDARAJU, Kuppusami and MEVELLE, Guy.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry,

Vol.2, p.615-621,(1987)

[17] KINNUNEN, J. and WENNERSTRAND, B. Chemist-Analyst-Vol 56, p.24-25, (1967)

[18] O'DRISCOLL, Mike.

Industrial Minerals, p.21-54,(1988)

[19] PARFENOFF A., POMEROL C., TOURENO J.

"Les minéraux en grains - Méthodes d'études et détermination"

Masson et Cie, Paris (1970)

[20] C.J. RODDEN et J.J. TREGONING

"Manual of analytical methods for the determination of uranium and thorium in their ores"

Washington D.C. U.C. Gort Printing office (1950)

[21] F.HECHT et E.KROUPA

Z. anal chem. 102, 81., (1935)

[22] R. COLLEE

R.U.M. N° 3, p.119 - 135, (1971)

[23] G.W. JOHNSON and T.E. SISNEROS

"Analysis of rare earth elements in ore concentrate samples using direct current plasma spectrometry"

Molycorp, Inc P.O. Box 607, Louviers, CO 80131.

[24] P.PASCAL
"Nouveau traité de Chimie Minérale Tome VII
Masson Editeur Paris (1958)

CHAPITRE III

TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE DES TERRES RARES

ERRATA

Chapitre III:

Traitement Hydrométallurgique des Terres Rares.

Pages 164 et 166 - Figures III.4 et III.7

Voir figures en annexe

Page 176 - Tableau III.18

Eléments	LTR2 (30mn)		
	g lessivè	% lessivè	
Pr	0,01	50,00	

Page 204 - 2^{eme} Paragraphe

A) L'extraction par solvatation

Page 243 - Numéro Tableau

Tableau <u>III.36</u>. Coefficients de distribution de Y, Ho et Er en milieu HNO₃ obtenus avec le D2EHPA.

Page 244 - Numéro Tableau

Tableau <u>III.37</u>. Facteurs de séparation pour les couples Er/Y, Y/Ho et Er/Ho, en milieu HNO₃ obtenu avec le D2EHPA.

III.1. LES TERRES RARES (TR)

Sous la désignation de Terres Rares (TR), on réunit les éléments placés dans la classification périodique entre le ⁵⁶Ba et le ⁷²Hf, au troisième groupe, au-dessous du scandium et de l'yttrium. Le lanthane, premier élément de la série, a donné aux TR le nom de "lanthanides", dénomination qui serait plus exacte puisque les terres rares ne sont pas si rares qu'on l'avait supposé initialement. Le terme "rares" est inadapté à la réalité physique : on sait aujourd'hui que le cérium est un élément plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre. Et le thulium, le plus "rare" d'entre eux est encore 4 fois plus abondant que l'Argent (0,4 ppm pour Tm contre 0,1 ppm pour Ag). Toutefois le terme de terres rares reste généralement utilisé dans la littérature chimique. En général, on compte également parmi les TR, l'yttrium, qui se situe dans le troisième groupe de la classification périodique au-dessus du lanthane. Comme dans la nature l'yttrium est toujours associé aux lanthanides et que son comportement chimique est voisin de celuí de ces derniers, cette attribution est plus ou moins justifiée.

On distingue les terres cériques (TR légères) et les terres yttriques (TR lourdes). Le premier groupe comprend les éléments du lanthane à l'europium, le second les éléments du gadolinium jusqu'au lutétium, ainsi que l'yttrium.

Ayant généralement affaire à des mélanges de différents éléments des TR, l'industrie spécialisée utilise souvent la notion d'"oxydes totaux" (en allemenad G.O., gesamtoxyd, en anglais R.E.O., rare earth oxides, ou T.O. total oxides). La valeur du G.O. d'un produit indique la teneur en pourcentage des TR calculées en oxydes. On prend en compte les oxydes, qui se forment lors de la calcination à l'air des oxalates, des hydroxydes, etc. (voir tableau III.1).

Tableau III.1. Les terres rares et leurs principales propriétés [1].

Elément	Sym- bole	N° ato- mique	Poids ato- mique	Présence dans la croûte terr. ppm	Valences	Rayon ionique Ln³+ Å	Couleurs Ln³+ + ions en solution aqueuse	Oxydes calcinés à l'air
Yttrium Lanthane	Y La	39 57	88,92, 138,92	10,9 3,5	+ 3 + 3	1,06 1,22	incolore incolore	Y,O, La,O,
Cérium	Ce	58	140,13	15,5	+ 3, + 4	2,28	1 3 * incolore 1 4 * jaune rougeatre	CeO,
Praséodyme Néodyme Prométhium	Pr Nd Pm	59 60 61	140,92 144,27 (146)	2,5 9,0 instable	+ 3, + 4 + 3 (+ 4?) + 3 (+ 4?)	1,16 1,15 1,14	vert rouge violet rouge pâle	Pr.O. Nd.O. Pm.O.
Samarium	Sm	62	150,35	3.5	+ 2, + 3	1,13	1 2+ orange 1 3+ jaune påle	Sm ₂ O ₂
Europium	Eu	63	152,0	0,1	+ 2, + 3	1,12	2+ jaune pâle 3+ rose pâle	Eu,O,
Gadolinium	Gd	64	157,26	3.5	+ 3	1,11	incolore	Cq.O.
Terbium	To	65	258,93	0,5	+ 3, + 4	1,09	rose påle jaune verdåtre påle	Tb.O.
Dysprosium Holmium	Dy	67	162,51	3,5	+3 +3	1,07	jaune brun	Ho,0,
Erbium	Er	68	167,27	3,0	+ 3	1,03	rose	Er O.
Thulium	Tm	69	168,94	0.5	1 + 3	10,1	vert påle	Tm,O,
Ytterbium	Yb	70	173,04	3,5	+ 2, + 3	1,00	2 + vert påle 3 + incolore	Yb,O,
Lutétium	Lu	71	174,99	0.7	+ 3	0,99	incolore	Lu,O,

L'histoire de la découverte des terres rares va des premières recherches de Gadolin (1794) sur les terres yttriques jusqu'à la découverte du prométhium, leur dernier élément, instable, par Marinski, Glendenin et Coryell (1945) soit pendant plus de cent cinquante ans. Cette histoire est riche en travaux pénibles et en succés, mais elle n'a pas manqué d'erreurs et de controverses aigres entre des chercheurs renommés.

La position des terres rares dans la classification périodique tient à la structure de leurs couches électroniques (Tableau III.2.). Dans le baryum, le niveau 6s est complet, la constitution de la couche 5d commence avec l'élément qui porte le numéro atomique suivant et qui est le lanthane. Dans les 13 éléments qui viennent ensuite, les deux couches électroniques extérieures (5d, 6s) restent inchangées (1 et 2 électrons) tandis que le niveau 4f se remplit progressivement de 13 électrons. Comme ce sont les électrons extérieurs ou électrons de valence qui déterminent presque uniquement les propriétés chimiques d'un élément, les TR ont donc des propriétés chimiques à peu prés identiques, ce qui rend leur séparation difficile.

Tableau III.2. Structure électronique des lanthanides.

Name	Sumbolo	Configurations						
Nom	Symbole	M	M++	M+3	M+4			
Lanthane Cérium Praséodyme Néodyme Prométhium Samarium Europium Gadolinium Terbium Dysprosium Holmium Erbium Thulium Ytterbium Lutétium	La e r d m m o d b y o r m b to	5d6s ² 4f ² 6s ² 4f ³ 6s ² 4f ⁴ 6s ² 4f ⁶ 6s ² 4f ⁷ 6s ² 4f ⁷ 5d6s ² 4f ¹⁰ 6s ² 4f ¹⁰ 6s ² 4f ¹¹ 6s ² 4f ¹² 6s ² 4f ¹⁸ 6s ² 4f ¹⁴ 6s ² 4f ¹⁴ 6s ² 4f ¹⁴ 6s ²		[Xe] 4f 4f ² 4f ³ 4f ⁴ 4f ⁵ 4f ⁶ 4f ⁷ 4f ⁸ 4f ⁹ 4f ¹⁰ 4f ¹¹ 4f ¹² 4f ¹⁸ 4f ¹⁴	- [Xe] 4f 4f ² - - 4f ⁷ 4f ⁸ - -			

Au fur et à mesure que le niveau intérieur se sature sans qu'il y ait de nouvelles couches extérieures et que le nombre de charges positives du noyau et négatives des couches électroniques augmente, on constate une augmentation de l'attraction électrostatique réciproque. Ceci entraîne la diminution du rayon ionique avec l'augmentation du numéro atomique : c'est la "contraction des lanthanides".

Le rayon ionique de l'yttrium dont le nombre atomique (39) est pourtant beaucoup plus petit que ceux des terres rares, le place entre le dysprosium et l'holmium. C'est là une des raisons pour lesquelles l'yttrium se trouve auprès des TR "lourdes" et leur ressemble dans ses propriétés. (Tableau III.3.)

Tableau III.3. Constantes physiques des terres rares [2].

N° atomique	Symbole	Elément	Poids atomique O = 16	Point de fusion du métal ± 5 °C	Densité		Température à laquelle le métal a une pression de vapeur de 1 à 2 mm de Hg	Température approxi- mative d'ébulition °K 760 mm Hg	Formule de l'oxyde calciné à l'air	Poids moléculaire de l'oxyde	Densité de l'oxyde	Forme cristalline de l'oxyde	Point de fusion de l'oxyde	Section efficace		Rayon ionique de TR³+ en Å
				•c			•℃	°K					°C			
39	Y	Yttrium	88,92	1 539	4,47	hexagonale	1 750	3 200	Y2O3	225,8	4,8-5,0	cubique	2 415	Y	1	1,06
57	La	Lanthane	138,92	920	6,17	hexagonale	2 600	3 772	LæO₃	325,8	6,51	hexagonale	2 250	La	9	1,22
58	Се	Cérium	140,13	795	6,77 6,67	cubique f.c. hexagonale	2 500	3 741	CeO₂	172,1	7,3	cubique	1 950	Се	1	1,18
59	Pr	Praséodyme	140.92	935	6,78 6,64	hexagonale cubique c.	2 230	3 400	Pr6011	1 021,5		cubique	2 200	Pr	11	1,16
60	Nd	Néodyme	144.27	1 024	7.00 6.80	hexagonale cubique c.	2 200	3 300	Nd ₂ O ₃	336,5	7,24	hexagonale	2 272	Nd	46	1,15
61	Pm	Prométhium											T			
62	-	Samarium	150,35	1 072	7,53	rhomb.		2 173	Sm ₂ O ₃	348,7	7,43	cubique	2 325	Sm	5500	1,13
63	Εu	Europium	152.00	826	5,25	cubique	1 140	1712	Eu ₂ O ₃	352,0	7,42	cubique	2 050	Eυ	4600	1,12
64	Gđ	Gadolinium	156,9	1 312	7,89 7,8	hexagonale cubique f.c.		3 273	Gd ₂ O ₃	362,5	7,4	cubique	2 340	Gd	46000	1,11
65	ТЬ	Terbium	158,93	1 356	8,27	hexagonale	1 670	3 073	Tb ₄ O ₇	747,7		cubique	2 200	Tb	44	1,09
66		Dysprosium	162,51	1 407	8,53	hexagonale	1 500	2 873	Dy ₂ O ₃	373,0	7,8	cubique	2 340	Dy	1100	1,07
67	Ho		164.94	1 461	8,80	hexagonale	1 600	2 873	HO ₂ O ₃	377.9		cubique	2 360	Но	64	1,05
68	Er	Erbium	167.27	1 497	9,05	hexagonale	1 500	3 173	Er ₂ O ₃	382,5	8,6	cubique	2 355	Er	166	1,03
69	Tm	Thulium	168,94	1 545	9,33	hexagonale	1 225	2 000	Tm ₂ O ₃	385.9	8,6	cubique	2 400	Tm	118	1.01
70	Yb	Ytterbium	173,04	824	6,97 6,54	cubique f.c. cubique c.		1 700	Yb ₂ O ₃	394,1	9.2	cubique	2 346	Yb	36	1,0
71	Lu	Lutécium	174,99	1 652	9,84	hexagonale	1 800	3 600	Lu ₂ O ₃	398.0		cubique	2 490	Lu	108	0,99
90	Th	Thorium	232,04	1 700	11,7	cubique	—	4 000	ThO2	264,04	9,86	cubique	3 050	Th	-	

La figure III.1. montre l'abondance des terres rares dans l'écorce terrestre et la relation impaire/paire. Les éléments avec un numéro atomique pair sont usuellement plus abondants que les éléments de numéro atomique impair. La courbe tracée sur la figure III.1. a une allure en zig-zag. Il est possible que ce fait soit à l'origine d'une utilisation plus importante des éléments de numéro atomique pair que des éléments de numéro atomique impair pour les applications industrielles.

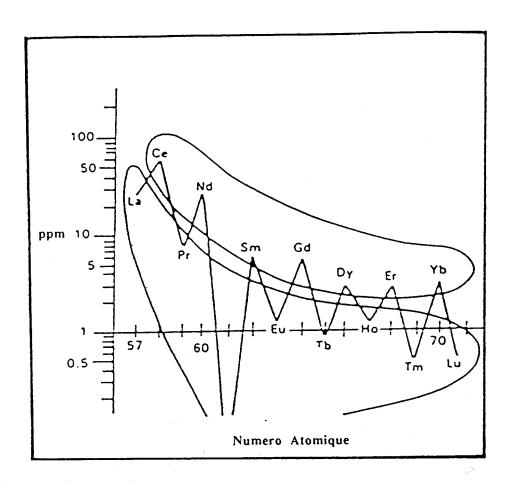


Figure III.1. : Abondance relative des lanthanides dans l'écorce terrestre en fonction de leur numéro atomique [3].

Tableau III.4. Analyse type des principaux minerais de TR.

	Teneur	en oxydes totaux de	TR en %
Oxydes	Monazite	Bastnaesite	Xénotime
Terres cériques Lanthane (La ₂ O ₃) Cérium (CeO ₂) Praséodyme (Pr ₆ O ₁₁) Néodyme (Nd ₂ O ₃)	23 46.5 5.1 18.4] 93 %	32 49.5 4.2 13	10,6 %
Terres yttriques Samarium (Sm ₂ O ₃) Europium (Eu ₂ O ₃) Gadolinium (Gd ₂ O ₃) Terbium (Th ₄ O ₇) Dysprosium (Dy ₂ O ₃) Holmium (Ho ₂ O ₃) Erbium (Er ₂ O ₃) Ytterbium (Tm ₂ O ₃) Thulium (Tm ₂ O ₃) Lutétium (Y ₂ O ₃) Yttrium (Y ₂ O ₃)	2,3 0,07 1,7 0,16 0,52 0,09 0,13 0,061 0,013 0,006 2	0.8 0.11 0.15 0.12 0.015 0.015	1,2 0,01 3,6 1 7,5 2 6,2 6 1,27 0,63 60
Thorium (ThO ₂)	10 %	0.5 %	

Industriellement, il y a toutefois relativement peu de minéraux utilisés pour l'extraction des TR; les plus importants sont la monazite, la bastnaesite et le xénotime. (Tableau III.4.).

La monazite est un orthophosphate de TR et Th; elle se trouve dans les granites, les gneiss et les roches pegmatiques, généralement en faible concentration. Il en existe un gisement primaire en Afrique du Sud, les autres gisements importants étant des dépôts d'origine "secondaire" en Inde, à Ceylan, au Brésil, en Australie, à Madagascar, etc. (voir figure I.8.). On trouve associé à la monazite d'autres minerais lourds contenant de l'uranium, du zirconium, du titane, du fer, parfois de l'or pur. La présence de thorium, d'actinium et de radium rend le minerai radioactif.

Le <u>bastnaesite</u> est un fluorocarbonate de TR dont il existe un très important gisement aux U.S.A (exploité par Molycorp - filiale de Union Oil Corp et qui est le premier producteur mondial de TR non séparées).

Parmi les principaux minéraux qui contiennent essentiellement de l'yttrium et des terres rares yttriques, on peut citer:

- le xénotime : LnPO₄ avec ThO₂, ZrO₂, SiO₂, U₃O₈ ; 60-65 % de terres yttriques. Le xénotime se trouve en Norvège, en Malaisie et au Brésil.
- la Gadolinite : FeO, BeO, Ln₂O₃, 2SiO₂ ; 40-45 % de terres yttriques, dont environ 25 % de Y₂O₃. Présence en Suède, en Norvège, au Texas et dans le Colorado.
- l'Euxenite : Ln(NbO₃)₃, Ln₂(TiO₃)₃, 1,5 H₂O ; 25-30 % de terres yttriques. L'euxenite se trouve en Norvège, en Australie et en Caroline du Nord.

Le tableau III.5. donne la composition (% en oxydes de TR) des minéraux dans les gisements les plus importants (1988).

Tableau III.5.: Analyse des minerais de TR, (ajusté 100 % O TR) des gisements les plus importants. [3]

TERRES	Bastnaesite				Xenotime			
RARES	Californie	Chine	Australie Est	Australie Ouest	Floride	Inde	Chine	Malaisie
la.	32, 00	27, 00	20, 20	23, 90	17, 47	23, 00	23, 35	0,50
Ce	49,00	50,00	43, 50	46, 03	43, 73	46, 00	45, 68	5, 00
· Pr	4, 40	5,00	5, 40	5, 05	4, 98	5, 50	4, 10	0,70
Nd	13, 50	15, 00	18, 30	17, 38	17, 47	20,00	15, 74	2, 20
Sm	0,50	1, 10	4, 60	2, 53	4, 87	4,00	3, 05	1,90
Eu	0.10	0, 20	0, 10	0, 05	0, 16		0, 10	0, 20
Gd	0, 30	0, 40	2,00	1, 49	6, 56	7	2, 03	4, 00
Тb	0, 01)	0, 20	0,04	0, 26	1	0, 10	1,00
Dy	0, 03	į į	1, 15	0,69	0, 90	1 .	1,01	8, 70
Но	0, 01	\	0, 05	0, 05	0, 11	(0, 10	2, 10
Er	0, 01	> 1, 00	0, 40	0, 21	0,04	1,50	0, 51	5, 40
Tm	0, 02		traces	0, 01	0,03	1	0,51	0, 90
Yb	0, 01	}	0, 20	0, 12	0, 21	}	0, 51	6, 20
Lu	0, 01	J	traces	0,04	0, 03	J	0, 10	0, 40
Y	0, 10	0,30	2, 10	2, 41	3, 18		3, 05	60,80
Total	100,00	100, 00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100, 00

Les tableaux III.6. et III.7. indiquent la quantité (Tonnes) et la distribution (%) de TR dans les réserves mondiales ainsi que la production en tonnes des minerais des terres rares. (Source J.B. Hedrick, Am. Grom. Soc. Bull 70. 1988 - BGS World Mineral Statistics 1982-86). Un intérêt accru des producteurs potentiels se développe du fait de la demande du marché de certains terres rares.

Tableau III.6.: Réserve mondiale de terres rares (1988) [3]

Pays	Quantité (tonnes)	Distribution (%)
USA	6 470 911	13, 59
Australie	753 923	1,58
Inde	1 939 241	4, 07
Afrique de Sud	986 820	2, 07
Autres pays à économie de marché	962 984	2,02
Chine	36 000 000	75, 61
Autres pays à économie planifiée	500 000	1,05
Total	47 613 879	100, 00

^{*} équivalent aux oxydes des terres rares contenus.

Tableau III.7.: Tonnage (milliers T / an) des minéraux des terres rares.

Pays	1983	1984	1985	1986
Madagascar				
Bastenaesite	25*	25*	25*	
<u>Zaire</u>				
Monazite	15	2	_	_
<u>USA</u>				_
Bastenaesite(a)	17 073	25 311	13 428	11 094
Monazite(b)	400*	450*	450*	450*
<u>Bresil</u>				
Monazite	5 256	3 622	3 953	4.000*
Chine(a)	6.000*	8.000*	10.000*	11 860
<u>Inde</u>				
Monazite(d)	4.000*	4.000*	4.000*	4.000*
Malaisie			:	
Monazite	1.034(b)	1.095(b)	5 808	5 959
Xenotime	10(b)	68(b)	1 124	145
<u>Sri Lanka</u>	[
Monazite	292	147	200*	200*
Thailande	. !			
Monazite	257	298	663	1 609
Xenotime	38	28	158	28
Australie				
Monazite	15 141	16 260	18 735	14 822
Xenotime	24	66	46	41
Total Mondial(c)	65 200	81 900	74 500	69 800
Total Mondial(OTR contenu)	39.100*	49.000*	44.200*	41.800*

(a) OTR contenu	non valable
(b) Exporté	nul
(c) Poids de concentré produit	(d) jusqu'au 31/03/86
(e) Capacité nominale	* Estimation

D'après les statistiques du BGS, le Brésil a produit 4000 tonnes de monazite en 1986. Un accroissement de cette production était attendu pour les deux années suivantes 1987 et 1988 (> 5 256 tonnes).

L'industrie de la monazite au Brésil est contrôlée par le gouvernement (Empresas Nucleares Brasileiras S.A - Nuclebras et Nuclebras de Monazita e Associados Ltds - Nuclemon) mais à partir de 1990, elle s'est associée à des entreprises privées (Paranapanema S.A).

L'exploitation du xénotime au Brésil est très récente (1988). Dans la mine de PITINGA-AM, on trouve une réserve potentielle de 1,6 millions de tonnes de Y₂O₃ et 608 mille tonnes d'oxydes de terres rares (données estimées). Associé au xénotime, on observe d'autres minerais lourds contenant de l'étain (34 million de tonnes), du zirconium (83 million de tonnes) du hafnium (7 million de tonnes), du thorium (1,8 million de tonnes) du tantale (2,4 million de tonnes) et du niobium (27 million de tonnes) (voir figure I.2.).

La plupart des pays producteurs potentiels, comme le Canada, le Groenland, le Mozambique, Madagascar, l'Allemagne, l'URSS, la Chine, le Venezuela et le Zaire ont aussi prévu une augmentation de production des minéraux de terres rares (voir tableau III.8).

La production industrielle des terres rares est dominée actuellement par Rhône Poulenc en France, par Molycorp aux U.S.A et par Mitsubishi au Japon.

Cependant les compagnies, en Europe et aux USA, productrices de terres rares séparées, importent la matière première. A cause du contrôle des exportations par les gouvernements des divers pays, les pays producteurs comme l'Inde, la Malaisie et Brésil, ont développé leurs propres industries d'extraction des terres rares.

Tableau III.8. Gisement potentiel des terres rares [3]

Localisation/Nom	Industriel	Reserves/(tonnes)
WIM 150, Victoria, Australie	Wimmera Inds. Minerals Pty Ltd	580.000 Monazites, 170.000 Xenotime
Warrona, Australie Ouest	Ravensthorpe Mining&Investment Co.Ltd	655.00 0.35% monazite
Cooljarloo, Australie Ouest	TiO2 Corp. NL	2.500 tpa monazite
Fort Dauphin, Madagascar	QIT-Fer et Titane Inc.	60m. 1.49% monazite
Mozambique	Kenmare Resources	124m.4% mineraux lourds
Brockman, Australie Ouest	West C. H. & Greayer Pacif. Invest. Ltd	4.29m. 0.124% Y203, 0.035% OTR
Mt. Weid, Australie Ouest	Carr Boyd Minerals Ltd	7.4 m. 9.4% CeO2, La203;6.1 m.0.33% Y2O3
Alice Springs (100 km NE), Australie	CSIRO & Endras N°2 Ltd	1 m.4% allanite, 20% OTR
Yangibana, Australie Ouest	Challenger M:Corp. NL & Huurlston P.Ltd	11% OTR
Thor Lake, NWT, Canada	Highwood R. Ltd& Hecla M. Co. of Canada	507.000 0.17% Y203
SW Groënland	Iron Ore Co. of Canada	Y-Be-Zr depôt
Gadar, Groënland	A/S Carl Nielson	3m. 4% OTR
	Platinova R Ltd, Highwood R Ltd	
Mineville, NY, USA	& AberResources Ltd	0.12% Y203, 0.7% OTR
	Rhône-Poulenc	Xenotime(production Apatite)

L'histoire de la découverte des TR va des premières recherches de Gadolin (1774) sur les terres yttriques, jusqu'aux travaux de Georges Urbain. Ce dernier effectua en 1909 la laborieuse séparation des terres rares (il fit jusqu'à 10 000 cristallisations fractionnées) et les identifia par fluorescence en tube cathodique.

Leur première utilisation industrielle remonte en fait à l'invention vers 1885 du manchon à incandescence Auer constitué d'un mélange de 99 % de ThO₂ et de 1 % de CeO₂.

Au lieu de thorite, minerai rare, l'extension de ce mode d'éclairage, fit utiliser la monazite qui contient 5 à 10 % de ThO2 mais fournit une quantité environ 10 fois plus importante de TR qui vinrent s'accumuler dans les terrils tant qu'on n'eut pas besoin d'elles. Puis elles furent utilisées pour la production du "mischmetall" mélange métallique de TR employé pour la fabrication de pierres à briquet. Lorsque la lampe à incandescence supplanta le manchon Auer, ce fut au tour du thorium d'être stocké car la monazite ne fut exploitée que pour ses TR. Le Th eut un regain de popularité comme catalyseur de Fischer-Tropsch dans les années 30 avant d'être remplacé par MgO dans cette synthèse. Mais la renaissance de l'industrie du Th eut lieu après 1946 lorsqu'on apprit que ²³²Th était transformé par le bombardement neutronique en ²³³U fissile ; il en résulta l'intallation de nombreuses unités de séparation de Th et les TR furent à nouveau produites en quantités nettement supérieures aux besoins du marché de l'époque.

Jusqu'au début des années 60, la méthode utilisée pour la séparation des TR fut la cristallisation fractionnée, technique fastidieuse et longue ne permettant guère une véritable production industrielle.

Elle fut supplantée par l'échange d'ions sur colonnes de résines pour la production des terres rares de grande pureté. Ce procédé a été complétement abandonné à son tour pour des raisons économiques et techniques. On l'a gardé à l'échelle du laboratoire pour répondre aux demandes en TR de faible tonnage ne justifiant pas la mise en oeuvre d'un procédé de séparation par extraction liquide-liquide.

Industriellement, l'extraction liquide-liquide est le seul procédé permettant d'atteindre un prix de revient suffisamment bas. Très automatisé, il demande peu de main-d'oeuvre mais exige un personnel qualifié.

Pour la mise au point d'une nouvelle préparation, on doit déterminer les facteurs de séparation en laboratoire pour le milieu considéré. Les différents paramètres sont fournis à un programme d'ordinateur qui donne les conditions de marche industrielles (débit des phases, concentration, nombre d'étages...). Ce programme est tout-à-fait comparable à ceux utilisés pour les opérations de distillation fractionnée.

La gamme des extracteurs utilisés est très variée. Certains auteurs ont étudié pour chaque "coupure" à réaliser le meilleur extractant, c'est-à-dire celui pour lequel on aura les facteurs de séparation les plus élevés possibles.

Sont utilisés par exemple, comme extractants, des composés organo-phosphorés, des amines, des acides carboxyliques.

Les facteurs de séparation entre les différentes terres rares sont en général faibles. Il est donc nécessaire de multiplier les étages d'extraction. De nombreuses coupures nécessitent au moins 50 étages pour atteindre des puretés de 99,99% à 99,999 [2]

A l'heure actuelle, l'utilisation des TR se répartit de façon égale entre trois secteurs d'application.

- L'électronique

Télévision couleurs et lampes à vapeur de mercure (Y2O3, Eu2O3)

Luminophores pour rayons X et tubes fluorescents à vapeur de mercure basse pression (Gd₂O₃, La₂O₃, Tb)

Aimants permanents (Sm₂O₃)

- L'industrie du verre

Additifs pour le verre - coloration - décoloration - modification de l'indice de réfraction (La₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, ThO₂)

Polissage (CeO₂ et autres TR)

- Métallurgie, céramique et divers

Métaux (Mischmetall - La - Ce - Pr - Nd)

Pigments céramiques (Pr₆O₁₁, CeO₂)

Divers: nucléaire (Gd2O3, ThO2), catalyse etc...

En ce qui concerne les prix, ceux-ci tiennent évidemment compte de la pureté, du marché et surtout de la teneur dans les minerais

On remarquera que certaines terres rares sont, compte tenu de leur état de pureté, vendues à des prix assez faibles (Tableau III.9).

Tableau III.9. Quelques prix de terres rares (la pureté est donnée en TR par rapport aux TR totales contenues dans le produit) [2] 1986

TR et (pureté)	Prix (en F/kg)
La ₂ O ₃ (99,995)	45
CeO ₂ (99.5)	35-40
Nd ₂ O ₃ (95)	17
Pr ₆ O ₁₁ (96)	105
Sm ₂ O ₃ (96)	80
Eu ₂ O ₃ —	6 000
Y ₂ O ₃ —	360

III.2. HYDROMETALLURGIE DES TERRES RARES.

III.2.1. Lixiviation.

Le traitement hydrométallurgique proprement dit commence avec l'opération de lessivage des minerais. Au cours de cette étape, les métaux à extraire passent en solution et, dans le cas idéal, la gangue ou les impuretés indésirables restent insolubles. Les matériaux traités par lixiviation sont d'origines diverses : minerais naturels, concentrés de flottation, produits intermédiaires dans les opérations métallurgiques, déchets industriels, etc. Le choix du réactif d'attaque dépend essentiellement de la composition chimique du produit donné, de la nature et de la teneur des impuretés présentes. Cependant, des critères économiques (coût, valeur des sous-produits, etc) et technologiques (caractère plus ou moins corrosif, possibilité de recyclage des réactifs, etc) sont également pris en considération.

Les minerais étant généralement peu réactifs, les réactions sont, le plus souvent, conduites à température élevée, voire sous pression. Les caractéristiques cinétiques de ce type de réactions sont celles des réactions hétérogènes : la vitesse d'attaque est proportionnelle à l'aire des particules à attaquer. La densité de la pulpe et surtout la finesse de broyage des minerais sont des paramètres très importants des réactions de lixiviation : le broyage requis dépend de la structure du minerai (taille et dispersion des grains, porosité de la gangue).

Le plus souvent, la vitesse de la réaction globale est régie par la diffusion du réactif; elle est donc proportionnelle à la concentration de ce dernier; en outre, lorsque l'étape lente est la diffusion dans l'électrolyte, la vitesse globale croît avec l'agitation. Cependant, ces réactions présentent fréquemment des périodes d'incubation qui peuvent être liées à des altérations superficielles du minerai à traiter ou dues à l'adsorption d'impuretés sur les sites actifs de dissolution.

Le choix du réactif de lessivage étant dicté en premier lieu par la solubilité du minerai, un grand nombre de réactions sont effectuées en milieu acide. Traditionnellement, l'acide sulfurique est préféré à l'acide chlorhydrique, plus coûteux.

En outre, l'utilisation de l'acide chlorhydrique entraîne des difficultés technologiques en raison de son caractére corrosif et de sa volatilité.

III.2.2. <u>Techniques Opératoires et Méthode Expérimentale</u>

Les premières investigations bibliographiques ont mis en évidence l'existence de plusieurs facteurs susceptibles d'influencer les résultats et particulièrement :

- a) la granulométrie du minerai traité
- b) le traitement thermique éventuel des minerais Température et conditions opératoires optimales de ce traitement thermique.
 - c) la température de lixiviation
- d) les proportions du volume de solution de lixiviation de la quantité pondérale de minerai.
 - e) la durée de la lixiviation.

L'influence de ces facteurs a été étudiée principalement, en vue de la mise en solution totale des éléments contenus, et de la séparation des terres rares et du thorium par voie hydrométallurgique.

Quelques-uns de ces facteurs sont examinés ci-dessous de manière succinte.

Granulométrie du minerai

Dans le cas des minerais de xénotime étudiés, le broyage doit être poussé jusque 100 % de passé au tamis de 115 mesh (125 microns).

Un tel broyage a été obtenu dans un appareil du type Wedag, avec mortier en agate.

Les expériences ont été réalisées sur deux granulométries différentes : -125 microns et - 63 microns.

Traitement thermique préalable

Au cours de l'exposé relatif aux déterminations analytiques des minerais, nous avons décrit nos constatations relatives à l'importance de l'histoire thermique des produits métallurgiques et notamment l'obligation dans plusieurs cas d'opérer un

chauffage suivi d'un refroidissement très lent avant une mise en solution aqueuse, étant donné les possibilités de solubilisation du thorium (monazite), et d'insolubilisation des terres rares dans les mêmes conditions opératoires. Les mêmes phénomènes se retrouvent ici. Lors d'un traitement à trop haute température, refroidi trop rapidement, le thorium devient insoluble en solution aqueuse.

Les conditions utilisés, qui visaient à la solubilisation des terres rares contenues dans les minerais de xénotime, sont les suivantes :

- Traitement thermique N°1 : Chauffage du minerai pendant <u>deux heures</u> à 250°C dans un four électrique et un refroidissement rapide, c'est-à-dire, de 250°C à 20°C en une heure, à l'air ambiant.
- Traitement thermique N°2 : chauffage du minerai pendant <u>18 heures à 250°C</u> dans un four électrique et un refroidissement <u>rapide</u> de 250° à 20°C en 1 heure.
- Traitement thermique N°3: chauffage du minerai pendant <u>deux heures à 250°C</u> dans un four électrique et un refroidissement <u>très lent</u> dans le four fermé (24 heures).

La plupart des auteurs considèrent que les conditions optimales permettant la solubilisation du thorium contenu dans les minerais de monazite correspondent à un chauffage pendant deux heures à 500°C dans un four électrique et un refroidissement très lent.

Température de lixiviation

En vue de mettre au point les conditions optimales de séparation des terres rares, il importe de déterminer la température de lixiviation aqueuse la plus favorable à la solubilisation maximale des terres rares et à la solubilisation minimale du thorium. Au cours de nos recherches, cette température a été fixée ,d'aprés les sources bibliographiques, à 250°C.

Dans la pratique, il va de soi que les conditions optimales économiques peuvent être différentes des conditions optimales techniques et que, par exemple, la lixiviation aqueuse pourrait se faire à la température de 60°C (Usine Pirapora - zirconium + terres rares).

Solution de lixiviation - Rapport du volume de solution à la masse de minerai

Comme le problème étudié est relatif à la concentration des minerais, le choix d'une phase de lixiviation a été fait parmi les solvants classiques: eau, solutions aqueuses sulfuriques et chlorhydriques.

Le choix du rapport xénotime / H₂SO₄, a été guidé par le calcul de la quantité stoechiométrique de H₂SO₄ nécessaire à la solubilisation du phosphate selon la réaction:

$$2(TR)PO_4 + 3H_2SO_4 ---- > (TR)_2(SO_4)_3 + 2H_3PO_4$$

Les premiers essais ont été effectués avec un net excés de H₂SO₄ (25, 12 et 5 fois la quantité stoechiométrique). La quantité totale a été calculée aussi pour que l'agitation et la régulation se fassent d'une manière satisfaisante.

Durée de la lixiviation

Différents essais de lixiviation ont été effectués, essentiellement avec une durée de 3 heures. Des prélèvements ont été effectués à des temps réguliers (intervalle : 5 min ; 30 min et 60 min)

L'étude expérimentale de la lixiviation des minerais de xénotime a porté sur l'ensemble des conditions présentées sur le tableau III.10.

La lixiviation du concentré de xénotime par l'acide sulfurique a été réalisée dans des réacteurs de 1 demi-litre, comme le montre la figure III.2. où est représenté l'appareillage de lixiviation.

Nos minerais sont donc, après traitement thermique, attaqués par l'acide sulfurique concentré à 250°C. Il faut d'abord introduire l'acide sulfurique dans le réacteur et mettre en marche le système de chauffage jusqu'à ce que la température se stabilise à 250°C sous agitation.

Tableau III.10. Essais de lixiviation des minerais de xénotime (Température 250° C; rapport H_2SO_4 / xénotime 5 ml / 1 g)

Condt	Granulomètrie	Trait.	Thermiq	ue	Solvant de lixiviation -
Essais	-125μm -63μm	1	2	3	Reprise
L1	\times	X			H ₂ SO ₄ - HCl
L2		X			H ₂ SO ₄ - HCl
L3				\times	H ₂ SO ₄ - HCl
L4			\times		H ₂ SO ₄ - H ₂ O
L5	\searrow		\times		H ₂ SO ₄ - HCl
L6		X			H ₂ SO ₄ - H ₂ O

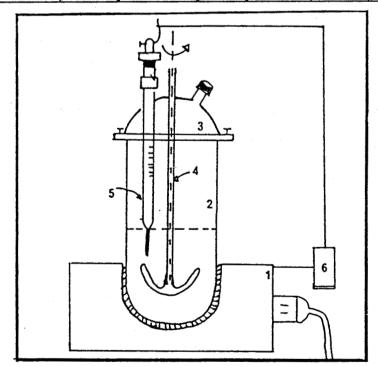


Figure III.2. Appareillage de lixiviation.

- 1. Chauffe-réacteur 2. Réacteur 1/2 litre 3. Couvercle du réacteur
- 4. Agitateur en ancre 5. Thermomètre à contact 6. Boitier de régulation.

Lorsque la température est stabilisée, le xénotime pré-traité est transféré dans l'acide sulfurique. Ensuite, on effectue des prélèvement (10 à 15 g) à des intervalles de temps réguliers.

Le gâteau obtenu est ensuite repris par l'acide chlorhydrique ou l'eau dans un rapport de 2,5 ml par gramme de minerai. Après un chauffage à 70°C pendant 2h, la solution est filtrée et le résidu lavé, séché et pesé.

La solution est diluée en vue du dosage des éléments principaux.

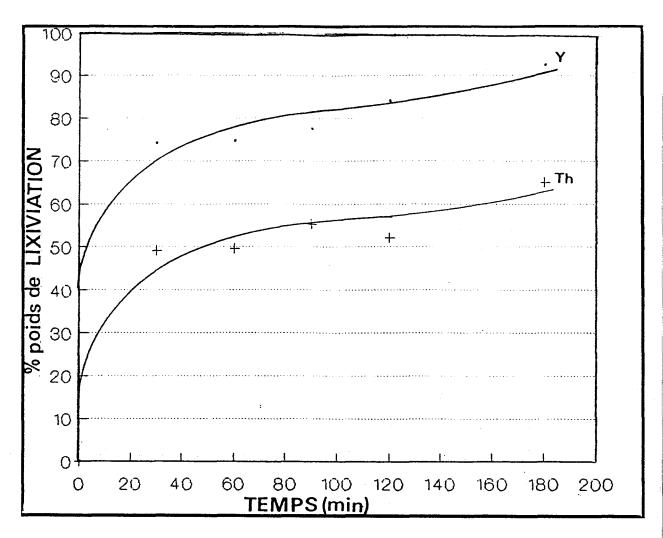
A l'aide de la spectrométrie d'émission par I.C.P., un dosage de Y et du Th a été réalisé pour la première série expérimentale. Un dosage plus complet a été pratiqué sur la deuxième série, où il n'a pas été fait de prélèvement intermédiaire.

III.2.3. Résultats et Discussion

A) Série Yttrium et Thorium

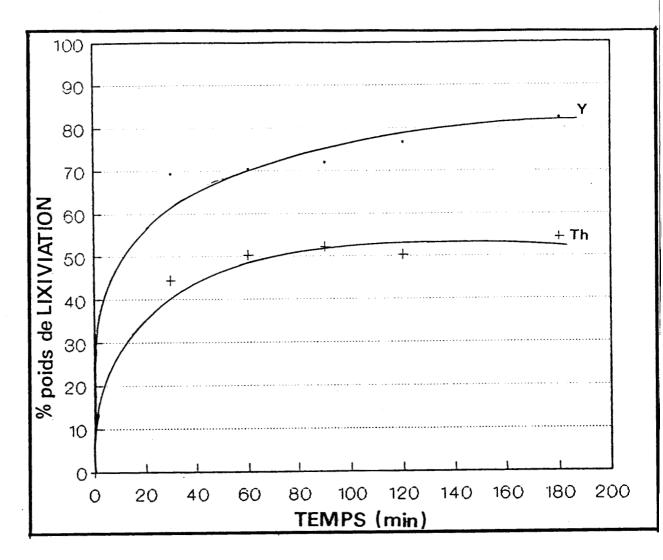
En vue d'étudier l'influence des facteurs signalés, on a tracé les isothermes de lixiviation présentés dans les planches III.1, 2, 3, 4, 5 et 6 pour la première série expérimentale.

Dans cette étape, seul l'yttrium et le thorium ont été dosés pour une première évaluation des paramètres du procédé de lixiviation.



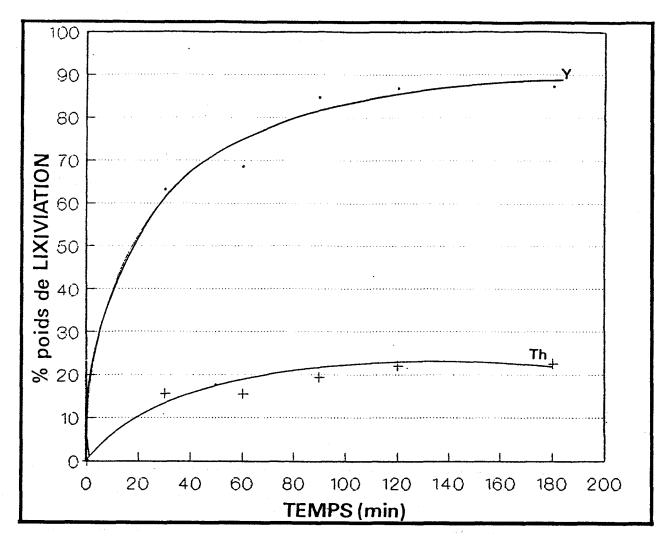
- a) Granulomètrie du minerai: -125μm (100 g)
- b) <u>Traitement thermique</u>: Chauffage du minerai pendant 2 heures à 250°C dans un four électrique et un refroidissement rapide de 250°C à 20°C en une heure, à l'air ambiant.
 - c) Température de lixiviation : 250°C
 - d) Durée de la lixiviation: 3 heures
 - e) Rapport H₂SO₄ / Xénotime : 5 ml/1g
 - f) Reprise: HCl, rapport de 2,5 ml par gramme de minerai
 - g) <u>Résidu</u>: 12,8 g

Planche III.1. Lixiviation 1 (Cf. tableau III.10.)



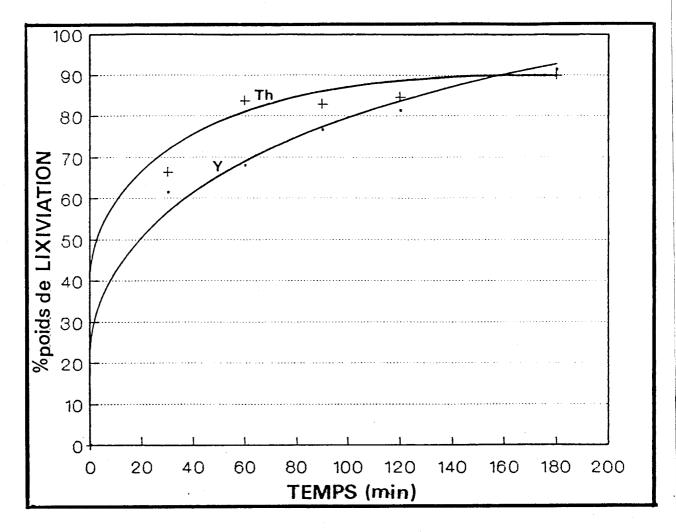
- a) Granulomètrie du minerai: -63 µm (100 g)
- b) <u>Traitement thermique</u>: Chauffage du minerai pendant 2 heures à 250°C dans un four électrique et un refroidissement rapide de 250°C à 20°C en une heure, à l'air ambiant.
 - c) Température de lixiviation : 250°C
 - d) Durée de la lixiviation : 3 heures
 - e) Rapport H₂SO₄ / Xénotime : 5 ml/1g
 - f) Reprise: HCl, rapport de 2,5 ml par gramme de minerai
 - g) Résidu: 14,2 g

Planche III.2. Lixiviation 2. (Cf. Tableau III.10.)



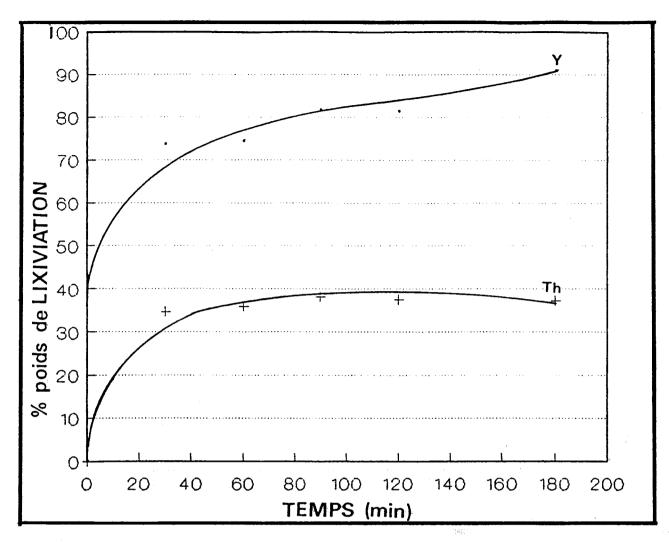
- a) Granulomètrie du minerai : -125 µm (100 g)
- b) <u>Traitement Thermique</u>: Chauffage du minerai pendant deux heures à 250°C dans un four électrique et refroidissement très lent dans le four fermé (24 heures)
 - c) Température de lixiviation : 250°C
 - d) Durée de la lixiviation : 3 heures
 - e) Rapport H₂SO₄ / Xénotime : 5 ml/1g
 - f) Reprise: HCl, rapport de 2,5 ml par gramme de minerai
 - g) <u>Résidu</u>: 16,3 g

Planche III.3. Lixiviation 3 (Cf Tableau III.10.)



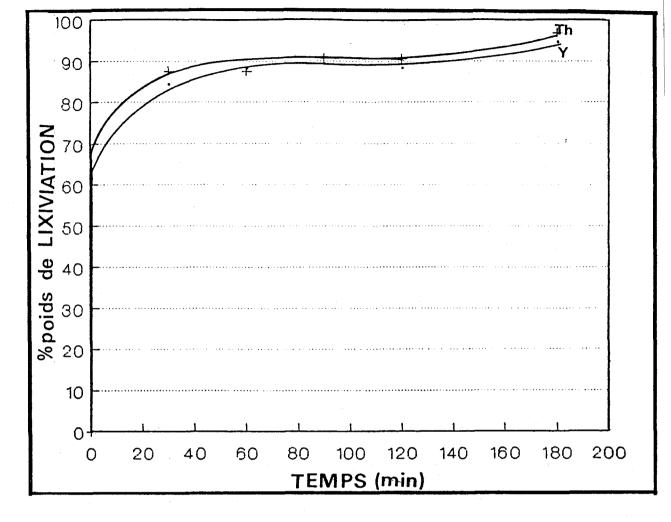
- a) Granulométrie du minerai : -125 μ m (100 g)
- b) <u>Traitement Thermique</u>: Chauffage du minerai pendant 18 heures à 250°C dans un four électrique et refroidissement rapide de 250°C à 20°C en une heure, à l'air ambiant.
 - c) Température de lixiviation :250°C
 - d) Durée de lixiviation: 3 heures
 - e) Rapport H₂SO₄ / Xénotime : 5 ml/1g
 - f) Reprise: H2O, rapport de 2,5 ml par gramme de minerai.
 - g) <u>Résidu</u>: 12,2 g

Planche III.4. Lixiviation 4 (Cf Tableau III.10.)



- a) Granulométrie du minerai : -125 µm (110 g)
- b) <u>Traitement Thermique</u>: Chauffage du minerai pendant 18 heures à 250°C dans un four électrique et refroidissement rapide de 250°C à 20°C en une heure, à l'air ambiant.
 - c) Température de lixiviation : 250°C
 - d) Durée de lixiviation: 3 heures
 - e) Rapport H2SO4 / Xénotime : 5 ml/1g
 - f) Reprise: HCl, rapport 2,5 ml par gramme de minerai.
 - g) <u>Résidu</u>: 11,3 g

Planche III.5. Lixiviation 5 (Cf Tableau III.10)





- a) Granulomètrie du minerai : -125 µm (100 g)
- b) <u>Traitement Thermique</u>: Chauffage du minerai pendant 2 heures à 250°C dans un four électrique et un refroidissement rapide de 250°C à 20°C en une heure, à l'air ambiant.
 - c) Température de lixiviation: 250°C
 - d) Durée de lixiviation: 3 heures
 - e) Rapport H₂SO₄ / Xénotime : 5 ml/1g
 - f) Reprise: H₂O, rapport 2,5 ml par gramme de minerai.
 - g) Résidu :14,5 %
 - Planche III.6. Lixiviation 6 (Cf. Tableau III.10.)

Le tableau III.11. résume les résultats obtenus à partir de cette première série d'essais. La comparaison de ces résultats permet d'observer que :

- Les essais L2 et L3, ont été marqués par l'apparition d'un précipité dans la solution de stockage (3,7 4 N), alors que dans les essais L1 et L5 dans des conditions semblables, sauf en ce qui concerne le stockage de la solution (1-2N), il n'y a pas eu de précipité.
- la nature de la reprise par HCl ou par H₂O a peu d'influence en ce qui concerne le pourcentage de masse attaquée pendant 3 heures (86 %) et la lixiviation de l'yttrium (92 %). En revanche, pour ce qui est de la lixiviation du thorium, on observe une variation de 65 % pour l'HCl à 97 % pour l'eau (voir figure III.3. et III.4.)

Tableau III.11 Résultats des essais de lixiviation des minerais de xénotime.

Lixiviation	Poids Initial(g)	Résidu (g)	Poids attaqué(g)	% attaqué	Solution dilution(N)	% Yttrium (solution)	% Thorium (solution)	Précipité (g)	% Précipité (g)	% Yttrium (précipité)	% Thorium (précipité)
. Li	100, B6	12, 84	88, 02	87	1, 7	92	65		_	-	-
12	100, 14	14, 21	85, 93	86	4, 2	80	54	26, 12	26	18	45
L3	100, 09	16, 28	83, 81	84	3, 7	87	23	17, 37	17	12	40
L4	99, 92	12, 20	87, 72	88	2, 2	91	90	-	_	-	-
15	100, 99	11, 26	89, 73	89	1, 7	91	37	~	-		· _
L6	100, 01	14, 49	85, 52	86	2, 2	94	97	_	-	_	_

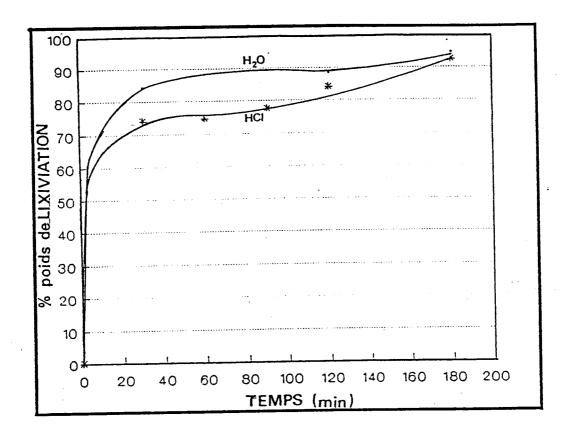


Figure III.3.: Effet de la nature de la reprise sur la lixiviation de l'yttrium (% poids), essais L1 et L6.

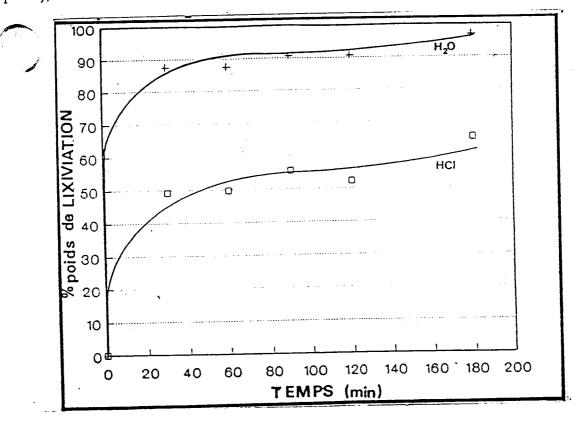


Figure III.4. : Effet de la nature de la reprise (HCl ou H_2O) sur la lixiviation du thorium (% poids), essais L1 et L6.

Le tableau III.11. résume les résultats obtenus à partir de cette première série d'essais. La comparaison de ces résultats permet d'observer que :

- Les essais L2 et L3, ont été marqués par l'apparition d'un précipité dans la solution de stockage (3,7 - 4 N), alors que dans les essais L1 et L5 dans des conditions semblables, sauf en ce qui concerne le stockage de la solution (1-2N), il n'y a pas eu de précipité.

- la nature de la reprise par HCl ou par H₂O a peu d'influence en ce qui concerne le pourcentage de masse attaquée pendant 3 heures (86 %) et la lixiviation de l'yttrium (92 %). En revanche, pour ce qui est de la lixiviation du thorium, on observe une variation de 65 % pour l'HCl à 97 % pour l'eau (voir figure III.3. et III.4.)

Tableau III.11 Résultats des essais de lixiviation des minerais de xénotime.

Lixiviation	Poids Initial(g)	Résidu (g)	Poids attaqué(g)	% attaqué	Solution dilution(N)	% Yttrium (solution)	% Thorium (solution)	Précipité (g)	% Précipité (g)	% Yttrium (précipité)	% Thorium (précipité)
П	100, 86	12, 84	88, 02	87	1, 7	92	65	_ :	_	-	-
12	100, 14	14, 21	85, 93	86	4, 2	80	54	26, 12	26	18	45
L3	100, 09	16, 28	83, 81	84	3, 7	87	23	17, 37	17	12	40
Ī.4	99, 92	12, 20	87, 72	88	2, 2	91	90	_	_	_	-
L5	100, 99	11, 26	89, 73	89	1, 7	91	37	-	-	-	-
L6	100, 01	14, 49	85, 52	86	2, 2	94	97	_	-	-	-

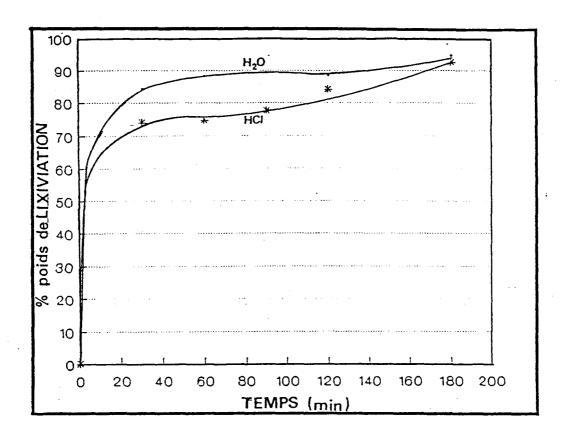


Figure III.3.: Effet de la nature de la reprise sur la lixiviation de l'yttrium (% poids), essais L1 et L6.

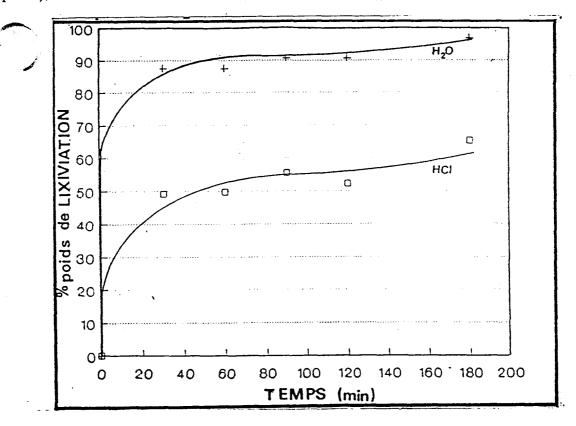


Figure III.4.: Effet de la nature de la reprise (HCl ou H₂O) sur la lixiviation du thorium (% poids), essais L1 et L6.

- en ce qui concerne le traitement thermique, sa durée (2h ou 18h) a une forte influence sur les résultats de lixiviation du thorium (L1 et L5) en reprise avec HCl (Figure III.5.). A l'inverse, dans les essais L4 et L6, en reprise avec H2O, on n'a observé qu'une faible variation du pourcentage du thorium lixivié en fonction de la durée du traitement thermique (Figure III.6.). Ainsi il apparaît que le pourcentage de masse attaquée (86 %) et le pourcentage de lixiviation de l'yttrium (90%) dépendent peu du traitement thermique préalable.
 - à partir de la comparaison des résultats des essais :
 - . L4 Traitement Thermique 18 h (250°C), Refroidissement rapide. Reprise H₂O
- . L5 Traitement Thermique 18 h (250°C), Refroidissement rapide. Reprise HCl on peut remarquer une forte réduction du pourcentage de lixiviation du thorium lorsqu'on passe d'une reprise H₂O (90 %) à une reprise par HCl (37 %) (Figure III.7).

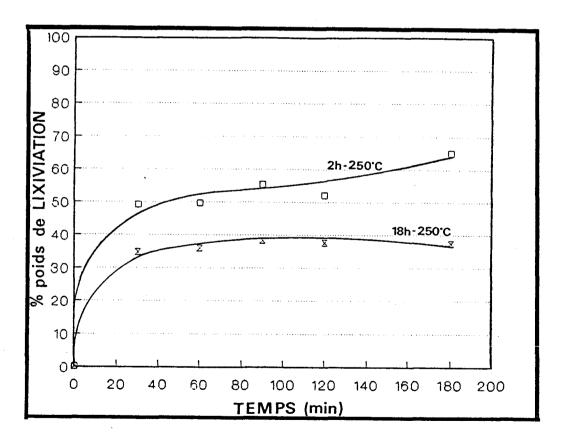


Figure III.5.: Effet du Traitement Thermique sur la lixiviation du thorium (% poids), en reprise avec HCl. Essais L1 et L5.

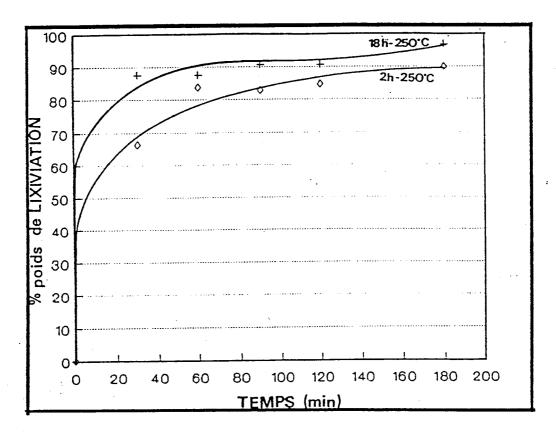


Figure III.6.: Effet du traitement thermique sur la lixiviation du thorium (%

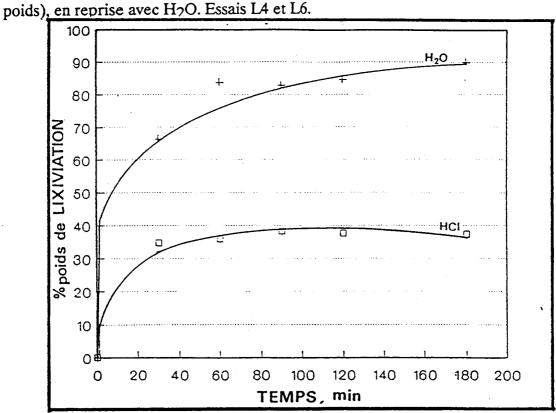


Figure III.7. Effet de la reprise H2O/HCl sur la lixiviation du thorium (% poids) avec traitement thermique par chauffage du minerai pendant 18 heures à 250°C dans un four électrique et refroidissement rapide à l'air ambiant. Essais L4 et L5.

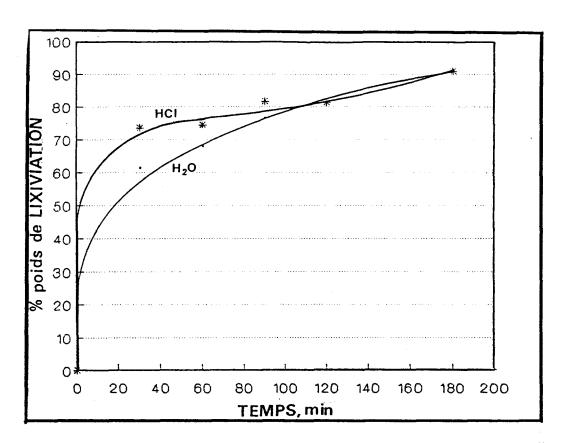


Figure III.8. : Effet de la reprise H_2O/HCl sur la lixiviation de l'yttrium (% poids) avec traitement thermique : chauffage du minerai pendant 18 heures à $250^{\circ}C$ dans un four électrique et refroidissement rapide à l'air ambiant. Essais L4 et L5.

En fait, l'examen des figures (III. 4, 5, 6 et 7) montre que la réduction du pourcentage de lixiviation de thorium est associée à la reprise avec HCl et au refroidissement rapide mais qu'il n'y a pas d'effet important de ces paramètres sur la lixiviation de l'yttrium (figure III.3 et 8).

Comme signalé antérieurement, les essais L2 et L3, en reprise avec HCl, ont conduit à la formation d'un précipité c'est-à-dire que les solutions issues de la lixiviation ne sont pas très stables. Cette instabilité a été observée pour les solutions de dilution égale ou supérieure à 4N.

Tableau III.12. Analyses des précipités isolés dans les essais L2 et L3 et % en poids de chacun des éléments

Element	Concentré (g)	Précipité L2 (g)	Précipité 12 (%)	Précipité 13 (g)	Précipité 13 (%)
Ia Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y Th U P S	0,00 0,05 0,02 0,06 0,15 0,02 0,62 0,46 5,37 1,61 7,12 1,39 9,57 1,30 21,64 0,32 0,00 12,70	0, 000 0, 016 0, 005 0, 023 0, 047 0, 003 0, 131 0, 089 1, 066 0, 282 1, 267 0, 222 1, 834 0, 277 3, 675 0, 146 0, 000 0, 010 3, 761	32 25 38 31 15 21 19 20 17 18 16 19 21 18 45	0,000 0,007 0,003 0,016 0,033 0,002 0,097 0,073 0,775 0,211 0,929 0,168 1,325 0,198 2,691 0,128 0,000 0,000 2,824	14 17 26 22 9 16 15 13 13 12 14 15 12 40
Cl	_	0, 052	-	0, 040	-

Les analyses de ces précipités sont données dans le tableau III.12., ainsi que le pourcentage de chacun des éléments précipités. On a remarqué, dans notre étude, qu'une solution de sulfate des terres rares à une dilution 4 N et une concentration supérieure à 30g/l d'oxydes des terres rares, à 20°C, après 48 heures nous permettent d'atteindre la formation d'un précipité de sulfates des terres rares.

Les solutions de sulfates de terres rares donnent naissance, suivant les conditions de concentration et de cristallisation, à plusieurs hydrates cristallisés.

L'hydrate le plus connu est l'octohydrate qui cristallise dans le système monoclinique pour tous les termes de la série, sauf pour le cérium. Cette exception à la régle d'isomorphisme, déjà signalée par Bourion, a été vérifiée par Blandin et Rérat, qui ont établi la structure orthorhombique à 4 molécules par maille, du sulfate céreux Ce₂(SO₄)₃,8H₂O; les cristaux sont holoèdres et le réseau à face C centrée.

En présence d'eau et à chaud, les sulfates s'hydrolysent [4]. L'hydratation des sulfates est très exothermique et les sels hydratés ne se dissolvent qu'avec difficulté; la solubilité décroît quand on élève la température. Les valeurs des solubilités ainsi que les domaines d'existence des divers hydrates sont donnés sur les tableaux III.13, 14, 15 et 16.

La solubilité des sulfates de terres rares dans l'eau et dans les acides a fait l'objet de nombreux travaux [5].

Le tableau III.13. donne la solubilité dans l'eau en fonction du numéro atomique. Faible pour le lanthane, elle augmente brusquement au cérium, puis passe par un minimum au niveau de l'europium. Elle augmente ensuite régulièrement jusqu'au lutécium (les valeurs de Jackson et Rienäcker [5] présentent une anomalie pour l'ytterbium à 40°C). Le minimum de solubilité au niveau de l'europium a été utilisé pour le fractionnement des terres rares. Il est à rapprocher de celui des bromates (minimum au samarium) et des oxalates (minimum au gadolinium).

Il est à remarquer que la solubilité du sulfate d'yttrium se situe entre celle de l'holmium et celle de l'erbium.

Lorsqu'on élève la température, la solubilité des sulfates des terres rares diminue notablement. Jackson et Rienäcker ont pu, en mesurant les solubilités à deux températures T1 et T2, calculer, pour chacune des terres rares, la chaleur de dissolution Q d'après l'équation :

$$Log K_2 - Log K_1 = JQ/R (1/T1 - 1/T2)$$

où K2 et K1 sont les solubilités aux deux températures absolues T2 (313°K) et T1 (293°K), Q la chaleur de dissolution, R la constante de gaz parfaits et J l'équivalent mécanique de la calorie. Les chaleurs de dissolution ont une variation analogue à celle des solubilités avec un minimum à l'europium.

Dans le tableau III.13., la solubilité est donnée le sel anhydre et l'octahydrate. Par ailleurs, on trouvera dans le tableau III.14. les valeurs déterminées par différents auteurs.

Tableau III.13. : Variation de la solubilité des sulfates de terres rares en fonction du numéro atomique [5].

Sulfate	Solubilité du sel anhydre en g/100 cm² d'eau à 20°	Solubilité du sel anhydre en g/100 g d'eau à 25°	Solubilité du sel à 8 H ₂ O en g/100 g d'eau		Chalcur de dissolution Q cal/g
			à 20°	à 40°	
Sc Y	54,61 8,90 2,60 9,85 14,35 2,60 2,50 2,50 2,81 3,44 4,83 7,56 13,79 25,81	9,673 2,142 5,063 40,88 5,591 1,488 3,299 6,705 15,19 36,01	9,76 3,8 23,8 12,74 7,67 2,56 2,89 3,56 5,07 8,48 46,00 34,78 47,27	4,9 1,5 10,3 7,64 4,51 1,93 2,19 2,51 3,34 4,52 6,53 46,93	- 6 320 - 4 060 - 4 030 - 4 030 - 2 690 - 2 590 - 2 520 - 3 207 - 3 830 - 5 410 - 8 220 - 3 816 - 9 420

Une étude détaillée de la variation de la solubilité avec la température et des domaines d'existence des différents hydrates a été effectuée par Friends sur le sulfate de néodyme. On voit sur le tableau III.15. que le sulfate octohydraté normal (α) est stable de 14° à 80°C environ. A plus basse température, Friend a caractérisé un hydrate à 15H₂O. Au dessus de 87°C, il semble que l'on soit en présence d'une modification allotropique du sel octohydraté (forme β). La figure III.9. présente les résultats de Friend en solution neutre comparés à ceux de Muthmann et Rölig [5].

Tableau III.14. Valeurs de la solubilité dans l'eau des sulfates des terres rares, d'yttrium et de thorium, en fonction de la température.(en gramme de sel anhydre pour 100 g d'eau)

	100, 0	0,7	လ လ်	4, 4, 5- 5-	
	95, 0	1,0	æ	. 19	
		-		-	
	80, 0		ત્ર જ		
	75, 0	1, 0	4. Si		
	60, 0				6,6
	55, 0		7, 0		6,7
	50, 0	a. 4. €. 6. €.		ي. د	1
	45, 0	5, 1 5, 0			
	44, 0	7211			3,7
	40,0	1, 5 5, 7 5, 6	6,4,4, 0,0 6,0 6,0 7,0 7,0		
		40	4		
(2) 2	35, 0	80, 80	10, 4		
TEMPERATURE (°C)	34, 4		ස බ		
TEMPE	30, 4	7, 1			
	30, 0	1,9	5, 1		
	29, 0			5, 4	
	25, 0	5, 1 1, 19 1, 2, 4	က ဝ က လံ	15, 1 36, 0 35, 9 42, 3	1,9
	20, 0	3, 8 9, 8 9, 4 9, 8	7. 7.00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00,	5, 1 13, 8 113, 8 16, 0 25, 8 47, 7	
	18, 0		14, 0		
	17, 0			4.6	
	16, 0		×.	2,7	
	15, 0				9,1
	0,0	3,0 19,1 18,8 21,4 23,7	9, 9, 5, 8, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9,	43.0	· · · · · · · · ·
SULFATE	DE TERRE RARE	La2(504)3.9H20 Ce2(504)3 Ce2(504)3.5H20 Ce2(504)3.9H20 Ce2(504)3.9H20 Pr2(504)3	Pr2(504)5.1820 Pr2(504)5.81820 Nr2(504)5.81820 Sr2(504)5.81820 Gr2(504)5 Gr2(504)5 Tr2(504)5.81820 Tr2(504)5.81820	Dy2(S04)B.8HZO Ho2(S04)B.8HZO RA2(S04)B.8HZO Yb2(S04)B.8HZO Yb2(S04)B.8HZO Lu2(S04)B.8HZO V2(S04)B.8HZO Y2(S04)B.8HZO Y2(S04)B.8HZO Y2(S04)B.8HZO Th2(S04)B.8HZO	Th2(SO4)3.6H20 Th2(SO4)3.9H20 Th2(SO4)3.9H20

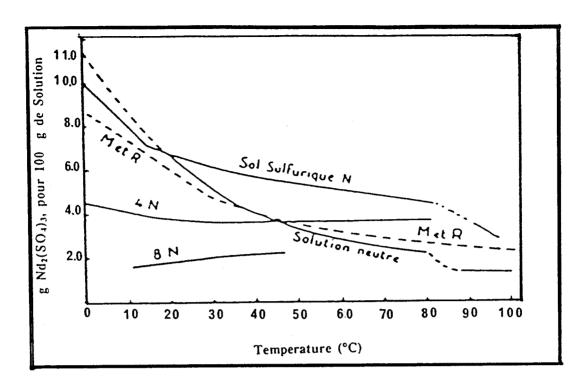


Figure III.9. Comparaison des résultats de Friend en solution neutre avec ceux de Muthmann et de Roïlig sur le sulfate de néodyme (Nd₂(SO₄)₃).

Tableau III.15. Effet de la température sur la solubilité du Nd₂(SO₄)₃ [d'aprés 5]

Phase solide	Température •C	Solubilité en r Nd ₂ (SO ₄) ₃ pour 100 g de solution
Nd ₂ (SO ₄) ₃ , 45 H ₂ O)	0,4 13,8 11,4 14,8	11,38 7,88 7,64 7,50
2Nd2(SO4)3, 8 H2O	14,8 30,4 39,8 46,4 49,8 61,6 74,2 74,2 77,6	6,58 5,00 4,03 3,42 3,33 2,71 2,36 2,37 2,48
\$NJ ₂ (SO ₂) ₃ , S1I ₂ O	79,6 87,2 95,0 97,2	2,12 1,28 1,13 1,23

La variation de la solubilité des sulfates en fonction de la teneur en acide dépend de la température. On remarque sur la figure III.10., relative au sulfate de néodyme, qu'à 0° la solubilité diminue lorsque la concentration en acide croît ; à 15°, elle diminue moins vite, à 30°, elle commence par augmenter (sans doute parce que la présence d'une petite quantité d'acide retarde les phénomènes d'hydrolyse), puis elle diminue. Cette observation est recoupée par les résultats de Wirth, concernant le sulfate de gadolinium à 8H₂O:

- la solubilité à 25°C croît lorsqu'on augmente la concentration en acide sulfurique de 0 jusque vers 0,5 N.
- elle décroît rapidement ensuite (Tableau III.16). A plus haute température, 80°C par exemple, la solubilité ne décroît que très lentement après l'augmentation initiale (figure III.10, relative au sel de néodyme).

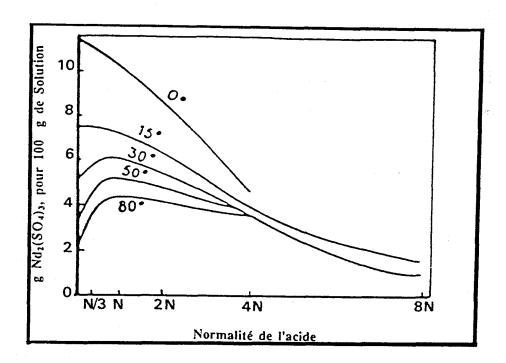


Figure III.10. Variation de la solubilité de Nd₂(SO₄)₃ en fonction de la teneur en acide et de la température. [5]

Tableau III.16. Résultats de Wirth, concernant le sulfate de gadolinium à 8H₂O [5]

:	\d ₂ (SO ₄) ₃ , & I	1:0		Gd2(SO4)3, 8	H ₂ O
Concentration en SO ₄ H ₂	Tempé- rature t •C	Soluhilité en g de sel anhydre pour 100 g de solution	Concen- tration en SO ₄ H ₂	Tempé- rature t •C	Solubilité en g de sel anhydre pour 100 g de solution
K/3	0 30,4 46,4 81,0 89,6	10,04 5,71 4,79 3,54 2,45	0 0,1 0,505 1,4 2,16 6,175 12,6	95 2 2 2 2	2,981 3,291 3,931 3,807 2,974 0,8777 0,0867
N	0,9 15,4 30,4 46,4 77,9 90,0 96,8	9,89 7,00 6,10 5,35 4,41 3,41 2,69	1-,0		0,000.
4 N	0,2 14,8 30,4 46,4 59,0 81,0	4,56 3,92 3,61 3,78 3,62 3,64			
8 N	11,0 30,4 46,4	1,69 2,04 2,19			:

B) Série Terres rares, Yttrium et Thorium

Dans cette série d'expériences, le minerai ($100 \text{ g à -}125\mu\text{m}$) est attaqué par l'acide sulfurique concentré (96% - rapport 5ml/lg), après chauffage du minerai pendant 2 heures à 250°C dans un four électrique et refroidissement rapide. La température de lixiviation était de 250°C , et la reprise réalisée avec $H_2\text{O}$ (rapport 25 ml/g).

Il n'a pas été effectué de prélèvement intermédiaire, c'est-à-dire, qu'à chaque intervalle de temps correspond un essai différent avec les conditions opératoires identiques.

Le tableau III.17. présente les résultats obtenus.

Tableau III.17. Résultats des essais de lixiviation (2^{éme} étape)

Lixiviation	Temp (minutes)	Poids Initial (g)	Résidu (g)	Poids Attaqué (g)	%Attaque	Solution Dilution, N
LTR1 LTR2 LTR3 LTR4 LTR5 LTR6	15	100, 0109	29, 73	70, 28	70	2
	30	100, 0104	19, 71	80, 30	80	2
	60	100, 0073	18, 62	81, 39	81	2
	90	100, 0159	18, 15	81, 86	82	2
	120	100, 0096	16, 05	83, 96	84	2
	180	100, 0152	14, 58	85, 43	85	2

Le tableau III.18. a été obtenu, à partir de l'analyse de chaque solution de lixiviation (LTR) par I.C.P. Dans ce tableau on trouve :

- les masses (en gramme) de chacune des terres rares, de l'yttrium, du thorium et du phosphore lixiviés ;
 - le pourcentage de lixiviation de chaque élément par rapport à sa masse initiale.

En ce qui concerne les terres rares cériques (figure III.11), on remarque que :

- la dissolution du <u>Pr</u> et <u>Eu</u> a été d'environ 50 % en poids après 15 minutes de lixiviation et est restée constante jusqu'à 180 minutes.
- pour le <u>Ce</u> et <u>Nd</u> la dissolution a été d'environ 80 % en poids après 15 minutes d'attaque et est aussi restée constante au delà.
- la dissolution de \underline{Sm} , a évolué de 30 % (15 min) à 100 % en poids en 60 min de lixiviation de minerai.

Tableau III.18 Analyse des terres rares, de l'yttrium, du thorium et du phosphore dans les solutions de lixiviation.

CTR6 (180 mn)	%lessivė	85, 00	ı	80,00	20,00	83, 33	100, 00	50, 00	95, 16	82, 61	95, 16	93, 17	92, 14	94, 24	96, 86	92, 31	94, 55	96, 87	ı	95, 69
LTR6 (1	g.lessivė	58, 95	0, 00	0,04	0, 01	0, 05	0, 15	0, 01	0, 59	0, 38	5, 11	1, 50	6, 58	1, 31	9, 27	1, 20	20, 46	0, 37	0, 00	12, 00
LTR5 (120 mm)	%lessivé	84, 00	. 1	80,00	50, 00	83, 33	100,001	50,00	88, 71	80, 13	92, 18	88, 82	86, 23	89, 21	91, 54	86, 15	89, 14	90, 64	ì	90, 43
LTR5 (1	g.lessivé	55, 76	0, 00	0,04	0, 01	0,05	0, 15	0, 01	0, 55	0, 37	4, 95	1, 43	6, 14	1,24	8, 76	1, 12	19, 29	0, 35	00,00	11, 34
(um 0	Zlessivé	82, 00	. 1	80,00	50,00	83, 33	100,00	50,00	88, 71	93, 48	91, 43	87, 58	86, 66	87, 77	91, 54	86,92	88, 26	90,62	ı	89, 87
LTR4 (90 mn)	g.lessivé	55. 76	0.00	0,04	0,01	0,05	0, 15	0,01	0, 55	0, 43	4,91	1, 41	6, 17	1, 22	8, 76	1, 13	19, 10	0, 35	0,00	11, 27
(e0 mn)	%lessivė	81.00												88, 49			88, 26		ı	89, 63
LTR3 (6	g.lessivė	55.32	00.00	0,04	0,01	0,05	0, 14	0,01	0, 56	0, 42	4, 80	1, 41	6, 13	1, 23	8, 71	1, 13	19, 10	0,34	0,00	11,24
(0 mn)	%lessivé	80 00	<u>}</u> !	80,00	80,00	83, 33	93, 33	50,00	88, 71	89, 13	90, 13	89, 44	85, 67	89, 21	90, 91	86, 15	88, 17	84, 61	. 1	89, 63
LTR2 (30	g.lessivé	55 32	200	0,00	0, 01	0,05	0, 14	0, 01	0,55	0, 41	4.84	1.44	6, 10	1.24	8, 70	1, 12	19, 08	0, 33	0,00	11, 24
CTR1 (15 mm)	%lessivé	70 00	5	80.00	50,00	83, 33	86, 67	50,00	79, 03	71.74	80, 45	77, 64	76, 82	77, 70	80, 15	78, 46	84, 18	82, 05	•	89, 15
LTR1 (g.lessivé	51 50	07,00	0,00	0,01	0, 05	0, 13	0, 01	0, 49	0, 33	4, 32	25	5. 47	1, 08	7.67	1, 02	18. 22	0.32	0.00	11, 18
Elèments	,	Totol	10.01	ع و	3 4	: P	. W	T E	3	£	Dv	S E	i	<u>.</u> <u>.</u>	, q		\ -	, E	=) L

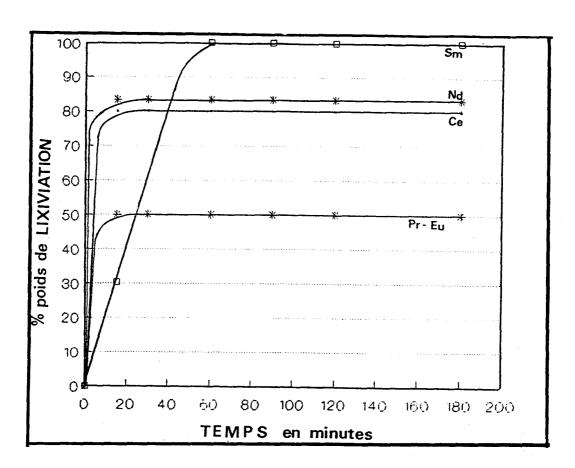


Figure III.11: Lixiviation du concentré de xénotime (L6)

La figure III.12., présente des isothermes de lixiviation du Gd, Tb, Dy et Ho. On doit remarquer que :

- la dissolution du <u>Gd</u>, <u>Dy</u> et <u>Ho</u> est semblable à 15 minutes de lixiviation, on observe 75-80 % en poids de ces éléments en solution. Le pourcentage s'élève jusqu'à 90-95 % en poids, à 180 minutes de lixiviation.
- l'isotherme de <u>Tb</u>, présente un comportement distinct: Dans les 15 premières minutes, on observe 72 % en poids pour la lixiviation de cet élément. Ce pourcentage atteint 93 % en 90 minutes d'attaque, mais cependant, cette valeur chute à 120 (80 %) et 180 (83 %) minutes, ce qui peut traduire l'existence d'un phénomène secondaire (par exemple reprécipitation).

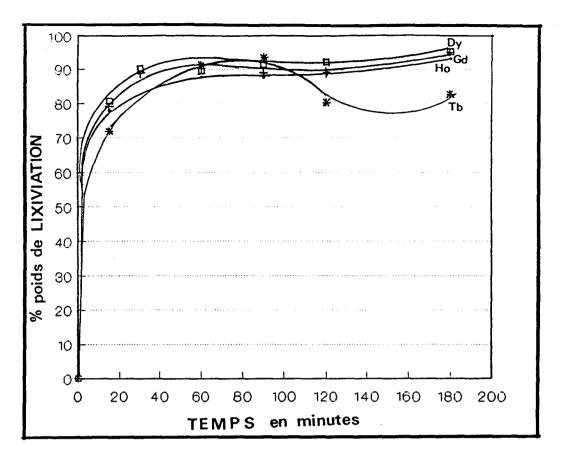


Figure III.12. : Lixiviation du concentré de xénotime (L6)

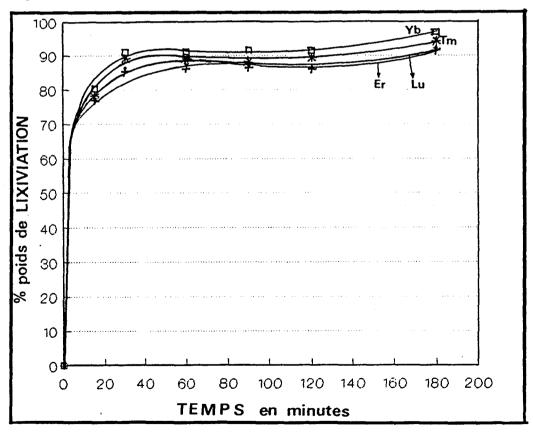


Figure III.13.: Lixiviation du concentré de xénotime (L6)

A partir de l'examen de la figure III.13, on peut signaler que l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium ont des isothermes de dissolution très voisines. On remarque également que, à 15 minutes le rendement de lixiviation atteint 75-80 % en poids des ces éléments et que on peut arriver jusqu'à 90-95 % après 180 minutes de lixiviation.

En ce qui concerne l'yttrium et le thorium, on observe une dissolution de ces éléments d'environ 80 % dans les premières minutes de lixiviation. Le pourcentage en poids d'élément dissous s'élève jusqu'à 90 % après 180 minutes d'attaque. D'autre part, le phosphore se dissout à 90 % pendant les 15 premières minutes de lixiviation, cette valeur s'élève d'environ 4 à 5 % si on prolonge la lixiviation jusqu'à 180 minutes. (Figure III.14.)

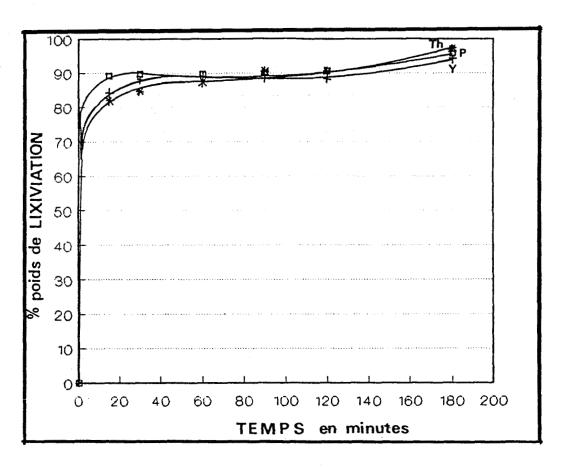


Figure III.14. : Lixiviation du concentré de xénotime (L6)

III.2.4. Conclusion

- 1. La lixiviation du concentré de xénotime peut être réalisée par lessivage du minerai par H₂SO₄ concentré à 96 % pendant quelques heures (3-4 h) à température élevée (250°C). Les métaux à extraire (terres rares et yttrium) passent en solution et la gangue et les impuretés indésirables restent insolubles (silicates, oxydes etc.)
- 2. La solution aqueuse provenant de la dissolution par l'acide sulfurique du concentré du xénotime, contient les terres rares sous forme de sulfate et présente une concentration d'environ 10 à 15 g/l d'oxyde de terres rares et d'yttrium pour une concentration résiduelle d'acide d'environ 1 à 2N. On observe par ailleurs la formation d'un précipité (après 48 h à 20°C) lorsque les solutions ont une concentration en acide sulfurique égale ou supérieure à 4 N. Ce phénomène a été observé par différents auteurs. Ces derniers concluent que la variation de la solubilité des sulfates en fonction de la teneur en acide dépend de la température (Figure III.10.). On remarque que pour certaines terres rares, la solubilité à 20-25°C croît lorsqu'on augmente la concentration en acide sulfurique de 0 jusque vers 0,5 N, sans doute parce que la présence d'une petite quantité d'acide retarde les phénomènes d'hydrolyse.
- 3. Le précipité contient 40-45 % en poids de thorium (Th(SO₄)₃.8.H₂O 14 à 16 % de S). Les sulfates ont comme caractéristique principale d'être plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Le thorium est aisément séparable par cristallisation, le fractionnement s'effectuant en sens inverse du processus classique. La mise en solution se fera à froid et la formation des cristaux de Ln₂(SO₄)₃.8H₂O aura lieu par échauffement.
- 4. La condition la plus favorable à la solubilisation maximale des terres rares et à la solubilisation minimale du Th, correspond à la lixiviation du concentré, après un traitement thermique préalable (chauffage du minerai pendant 18 heures à 250°C dans

un four électrique et refroidissement rapide, à l'air ambiant et une reprise par l'acide chlorhydrique. On remarque qu'après 3 heures de lixiviation, environ 37 % seulement du Th est lixivié (valeur minimale). Cependant la dissolution de l'yttrium atteint 90 % en poids.

- 5. La lixiviation présente donc un caractère sélectif :
 - a) Les terres rares cériques ont pu être divisées en 3 groupes :
- Groupe A Pr et Eu 50 % (en poids) de dissolution après 180 minutes de lixiviation.
- Groupe B Ce et Nd 80 % (en poids) de dissolution après 180 minutes de lixiviation
- Goupe C Sm 100 % (en poids) de dissolution après 180 minutes de lixiviation.
- b) Les terres rares yttriques ont eu un comportement semblable. On remarque une dissolution d'environ 95 % (en poids) après 180 minutes de lixiviation. Seul le terbium a présenté un comportement distinct des autes éléments. On observe qu'après 180 minutes de lixiviation, la dissolution est d'environ 83 % (en poids)
- c) L'yttrium et le thorium ont une dissolution apparemment plus rapide que celle des autres éléments.

Dans les 15 premières minutes de lixiviation on obtient un taux de dissolution de ces éléments d'environ 80 %.

Après 180 minutes ce taux s'approche de 90 % (en poids).

d) Le phosphore est solubilisé à 90 % (en poids) après les 15 premières minutes d'attaque.

III.3. SEPARATION DES TERRES RARES.

III.3.1. Généralités

Le problème de la séparation des éléments des terres rares, à l'exception de ceux d'entre eux qui présentent des propriétés anormales résultant de valences exceptionnelles, est un des plus difficiles à résoudre dans le domaine de la chimie minérale.

Ces 15 éléments, auxquels s'ajoutent l'yttrium et, parfois aussi le thorium, ont des propriétés physico-chimiques extrêmement voisines. Les solubilités et les températures de décomposition des sels, les pH de précipitation des hydroxydes et bien d'autres propriétés varient presque régulièrement quand on passe du lanthane au lutétium. Entre deux éléments voisins, les différences sont le plus souvent très petites. Il s'ensuit que le groupe des terres rares, dans les séparations classiques du chimiste, se conduit pratiquement comme un élément unique.

Les méthodes chimiques qui consistent le plus souvent, à appliquer les lois de Berthollet, c'est-à-dire à faire passer dans une phase différente de la phase initiale, soit la substance à séparer, soit la ou les substances dont on veut la séparer (précipitation, extraction, cristallisation, passage à l'état gazeux, etc.) conduisent généralement, dans le cas des terres rares, à des enrichissements mais non à des corps purs. [5]

Elles sont néanmoins employées pour des séparations de groupes (par exemple, groupe cériques et yttrique).

Le facteur de séparation ß de deux substances est la grandeur qui caractérise chaque opération de séparation: il est défini comme le rapport des facteurs de répartition des deux substances considérées. Le facteur de répartition d'une substance est le rapport des quantités de cette substance dans deux phases dans deux courants de matière.

 β = 1 signifie que la séparation d'une paire d'éléments n'est pas possible, même après des répétitions en nombre infini du processus de séparation. Si β = ∞ , une seule

opération donne la séparation complète des deux substances. Les facteurs de séparation des TR et apparentées sont très faibles dans la plupart des procédés [1], si bien qu'il faut répéter un certain nombre de fois les opérations pour obtenir un effet de séparation suffisant (applications multiplicatives). Ce principe est, de façon générale, utilisé pour tous les procédés de séparation qui travaillent avec de très faibles facteurs de séparation (par exemple colonnes de fractionnement, colonnes d'extraction etc.), mais il présente dans la chimie des terres rares un intérêt particulier, car l'économie d'une séparation dépend de l'application la plus favorable du principe de multiplication.

Le tableau III.19. cite les propriétés des terres rares qui varient d'un élément à l'autre au point qu'un procédé de séparation a pu être fondé sur ces différences. Ces méthodes de séparation ont toutes été réalisées au laboratoire, mais jusqu'ici seules les cinq premières ont été mises en oeuvre industriellement parce que ce sont les plus économiques.

Les procédés mis en oeuvre pour la séparation industrielle des terres rares reposent sur des :

- Séparations par opérations rédox
- Cristallisations fractionnées
- Précipitations fractionnées
- Répartitions entre phases liquides
- Echangeurs d'ions

Nous analysons ci-dessous les principaux procédés, avec une attention particulière portée à l'extraction liquide-liquide.

Tableau III.19. : Propriétés de TR qui sont suffisamment différentes pour des éléments avoisinants pour qu'un procédé de séparation puisse être basé sur ces différences. [1]

Propriétés	Procédés de Séparation
1. Valence	Réduction - Oxydation
2. Solubilité	Précipitation
3. Evolution de la solubilité	Cristallisation
avec la température	
4. Coefficient de partage	Répartition liquide/liquide
	Echange d'ions liquide/solide
5. Tension de vapeur	Distillation - Sublimation
6. Pression de décomposition	Décomposition thermique
7. Magnétisme des ions	Séparation dans un champ magnétique
8. Vitesse de réaction	Réaction chimique
9. Adsorbabilité	Chromatographie
10. Vitesse de migration des ions	(Electrophorèse)
11. Constante de complexation	(Association à d'autres procédés)

A) Séparation par opération rédox

Les procédés qui mettent en oeuvre une opération rédox bénéficient des facteurs de séparation les plus favorables. Il suffit en général de procéder à une seule application ou à une ou deux répétitions de l'opération pour obtenir des produits très purs. Le cérium et le terbium peuvent ainsi être séparés des autres TR par oxydation, le samarium, l'europium et l'ytterbium par réduction.

La séparation et la fabrication du cérium pur jouent un rôle industriel important. Beaucoup de procédés ont été proposés ; le plus simple et le moins coûteux est le suivant :

- partant d'une solution de sels de différentes TR, on précipite les hydroxydes par la soude caustique ; l'hydroxyde de Ce^{III} est oxydé par l'air à 80-100°C.
- Les TR trivalentes sont extraites du mélange par l'acide nitrique, tandis que l'hydroxyde tétravalent de Ce reste insoluble.
- On veille à ce que l'acide nitrique soit ajouté lentement et sous agitation permanente et régulière afin que le pH aux environs de l'entrée de l'acide ne tombe pas au-dessous de 1.5.
- Lorsqu'une certaine valeur de pH entre 1 et 2,5 est atteinte, qui dépend un peu du mode de précipitation et d'oxydation, on décante, lave et filtre.
- Les terres colorées dans le filtrat et l'eau de lavage contiennent encore 1 à 4 % de CeO₂ (calculés en oxydes totaux).
- Le résidu de la dissolution est enrichi à 90-99% de CeO₂ exprimé en oxydes totaux.

L'ensemble de ce procédé est fiable et économique. Il tient au très faible produit de solubilité de Ce(OH)4, qui peut être estimé à 10⁻⁴⁵. A la différence de toutes les terres rares trivalentes, le cérium tétravalent précipite déjà dans le domaine acide de pH 1-3. On utilise comme agents oxydants : l'hypochlorite de sodium, le persulfate d'ammonium, le bromate de potassium, etc.

Pour séparer le samarium et l'europium des autres terres cériques, on transforme les fractions enrichies provenant de la cristallisation ou de la précipitation fractionnée en une solution faiblement acidulée d'acétates. Cette solution est mélangée d'après Marsh pendant quelques instants, intensément, avec un amalgame de sodium à 0,2 - 0,3 %. L'amalgame de samarium et d'europium qui se forme est séparé et mis en contact avec l'acide sulfurique dilué. L'europium précipite de la solution aqueuse sous forme de EuSO4 en entraînant un peu de SmSO4, le reste du samarium se dissout. En répétant une ou deux fois l'opération, la séparation avec les terres cériques est quantitative, mais

les terres "colorées" ne peuvent être complétement libérées du samarium et de l'europium. La séparation de l'europium et du samarium est réalisée de façon optimale par réduction de l'europium en europium bivalent, soit électrolytiquement sur cathode de Hg en solution citrique, soit chimiquement sur du zinc et précipitation ultérieure. Le procédé par échange d'ions se prête également à la séparation du samarium-europium.

B) Cristallisation fractionnée

La cristallisation fractionnée est le procédé de séparation le plus ancien qui ait été appliqué aux terres rares ; elle a été pendant longtemps le seul procédé utilisé. Elle présente aujourd'hui encore certains avantages, bien que des méthodes nouvelles et plus performantes aient été inventées. Il faut peu d'appareillage pour la cristallisation fractionnée. Le procédé est fiable et founit des produits très purs à condition que les différentes opérations soient répétées un assez grand nombre de fois. Son principal inconvénient est qu'il exige beaucoup de temps.

Dans la cristallisation, le sel est extrait, sans réaction chimique, d'une solution à saturation parfois très concentrée. Les facteurs qui permettent la cristallisation peuvent être :

1° une diminution ou une augmentation de température ;

2° à température constante, l'évaporation partielle du solvant ;

3° à température constante, l'addition d'un élément soluble diminuant la solubilité du sel à précipiter (diminution de la solubilité par addition d'un composé ayant un ion commun avec le produit à précipiter).

Un autre point essentiel qui caractérise la cristallisation fractionnée est la formation de cristaux mixtes. Dans la précipitation, la formation de cristaux mixtes n'est pas necessaire. Dans la cristallisation fractionnée, il est généralement admis que la "syncristallisation" est fondamentale pour aboutir au produit pur. Brunisholz [5-I,p265] a montré, néanmoins, que dans certains cas particuliers, dont il sera question par la suite, on pouvait exploiter les lacunes de miscibilité des sels formés pour améliorer, au contraire, les conditions de séparation.

Le schéma opératoire d'une cristallisation fractionnée est présenté sur les figures III.15 et III.16.

La matière première est sous forme de solution, ou sous forme de cristaux.

L'opération consistera :

- soit à évaporer par chauffage une partie de la solution, soit à dissoudre à chaud les cristaux dans un solvant approprié de manière à obtenir, dans les deux cas, au refroidissement des cristaux surmontés d'une solution. En général la solution ne contient pas plus de 1/4 du poids total de la matière première : terres rares (figure III.15., ballon A)
- à faire passer le liquide A dans le ballon B, puis à évaporer par chauffage de B, une partie du liquide. Au refroidissement, on obtient des cristaux recouverts d'une solution surnageante. On ajoute sur les cristaux de A du solvant pour les disssoudre à chaud. Au refroidissement, on aura des cristaux et une solution.

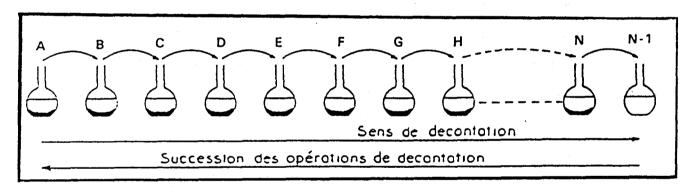


Figure III.15.: Schéma opératoire d'une cristallisation [5]

- à réaliser la décantation du liquide de B dans le ballon C, la décantation du liquide de A sur les cristaux du ballon B, l'addition de solvant sur les cristaux de A, enfin, le chauffage des ballons A, B, C pour évaporer une partie du liquide de C, dissoudre les cristaux de B et dissoudre les cristaux de A. Au refroidissement, les trois ballons contiendront des cristaux recouverts d'une solution surnageante [5-I,p259].

Les opérations suivantes seront identiques aux précédentes mais il arrivera un moment où les cristaux du ballon A seront entièrement épuisés puis les cristaux du ballon B, etc, pendant qu'apparaîtront de nouvelles fractions, D, E, F, ... N.

Lorsque l'équilibre sera atteint et que l'on travaillera à nombre de fractions constant, le ballon N débitera ses solutions sur le ballon (N + 1) et recevra les solutions du ballon (N-1). Les fractions initiales se situeront alors quelque part entre A et N, du fait de la disparition progressive des ballons A, B, C, D, etc.

Naturellement, de même qu'il faudra un certain nombre d'opérations pour épuiser les cristaux de chaque ballon en tête du fractionnement, il sera aussi nécessaire, dans la réalité, d'accumuler les solutions de plusieurs opérations dans un même ballon d'extrémité avant de procéder à une évaporation permettant de constituer une nouvelle fraction.

La représentation de la figure III.16. donne une idée de l'ensemble des opérations. Il faut bien souligner que chaque opération s'effectue sur les lignes horizontales du schéma de la figure III.16., les représentations en escalier correspondant aux suppressions de fraction en tête du fractionnement et aux accumulations de solutions en queue.

Le tableau III.20. indique les sels et sels doubles qui sont surtout utilisés pour la séparation par cristallisation fractionnée.

Tableau III.20. : Sels ou combinaisons de sels se prêtant à la cristallisation fractionnées des terres rares [1].

Produits cristallisés	Terres séparées
Sulfates doubles de Na Nitrates Nitrates basiques Nitrates doubles de NH, Nitrates doubles de Mg Nitrates doubles de Mn Carbonates doubles de K Bromates Formiates Acétates Oxalates doubles de NH, Diméthylphosphates Ethylsulfates Acétylacétonates	Th-TR Sm-Gd-Tb Gd-Tb; Yb-Lu; Y-Ho-Er La-Pr-Nd-Sm La-Pr-Nd La-Pr-Nd Terres yttriques Pr-Nd; Tb-Dy Sm-Er Gd-Tb-Dy-Ho-Er; Tm-Yb-Lu Gd-Tb-Dy-Ho Terres yttriques Er-Ho

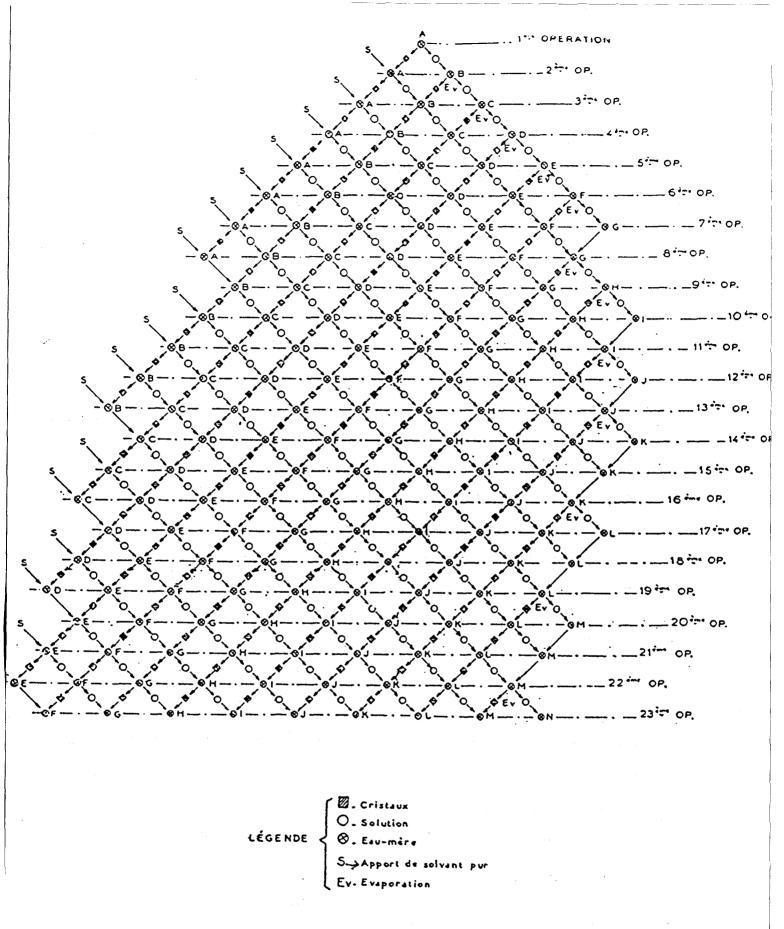


Figure III.16. : Schéma d'un début de fractionnement aboutissant à une mise en équilibre pour 9 à 10 fractions [5]

Dans la cristallisation des sels simples minéraux, les séparations par les <u>sulfates</u> ont été beaucoup utilisées dans le passé mais peu de travaux récents ont été faits sur leur emploi. Les sulfates ont comme caratéristique principale d'être plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude. (Tableau III.14.) Le fractionnement s'effectuera en sens inverse du processus classique. La mise en solution se fera à froid et la formation des cristaux Ln₂(SO₄)₃.8H₂O aura lieu par échauffement.

Le procédé est relativement peu sélectif. Il a été découvert par Mosander (1843). Ce procédé a été utilisé par :

- Manske pour séparer le lanthane (1922)
- Marignac, Brauner, Wyrouboff et Verneuil pour concentrer les sels de cérium (1849-1899).
 - Böhm purifier le néodyme à 96 à 97 % (1896)
- Schutzenberger et Boudauard pour séparer, dans la monazite, le groupe cérique et le groupe yttrique (1896) [5-I,p272].

Le thorium est aisément séparable par cette méthode mais, à l'intérieur du goupe des terres rares lui-même, il ne semble pas que l'on puisse aboutir à la préparation d'un produit pur.

Les plus importants du point de vue industriel sont les <u>nitrates</u> et les nitrates doubles. Les solutions de sels à traiter sont évaporées jusqu'à ce qu'environ 50 % des sels aient cristallisé. On refroidit pendant une vingtaine d'heures, on sépare les eaux "mères" par essorage des cristaux et on réunit ensuite les fractions cristallisées et les eaux mères des différents cristallisoirs (Figure III.16).

Plus efficaces sont les procédés dans lesquels la jonction des eaux mères et des cristaux se fait de façon à ce que les fractions semblables soient réunies. En général les prélèvements se font toutes les 24 heures.

D'une façon générale, les facteurs de séparations deviennent plus petits quand les poids atomiques augmentent, si bien qu'il faut faire jusqu'à 30 000 opérations pour séparer deux éléments de TR voisins. Dans ce cas l'extraction liquide-liquide et la méthode par échange d'ions présentnt de grands avantages.

C) Précipitation Fractionnée

Alors que la cristallisation fractionnée est utilisée industriellement pour l'obtention de produits purs ou très purs, la précipitation fractionnée sert presque uniquement à l'enrichissement de certaines terres rares, sauf quand elle est utilisée en même temps que des réactions redox (pour le cérium et l'europium) [1]

La précipitation se distingue de la cristallisation à plusieurs points de vue :

- le produit à précipiter, en général, diffère chimiquement du produit en solution.
- Le précipité est obtenu par addition progressive d'un réactif ou encore intervention d'un courant d'électrolyse. La variation de température et l'évaporation du solvant, sont des facteurs secondaires.
- La mise au point d'un processus est bien plus laborieuse que pour les cristallisations.

Les procédés de précipitation sont par contre très simples et n'exigent que peu d'appareillage.

L'agent précipitant est ajouté lentement et sous forte agitation à des solutions aussi diluées que possible (1 à 5%) des TR. Les différentes fractions sont précipitées et filtrées; dans le filtrat, on précipite la fraction suivante. Une seule précipitation donne parfois l'enrichissement désiré. Sinon, on dissout les différentes fractions et on procède à nouveau à une précipitation fractionnée.

Les précipitations peuvent se classer en trois groupes :

- a) Les précipitations de sels divers sans formation de complexes ;
- b) Les précipitations d'oxydes et hydroxydes (précipitations basiques);
- c) Les précipitations en présence d'agents complexants (formation et dissociation de complexes);

a) Précipitations de sels divers

L'utilisation des <u>sulfates doubles</u> alcalins pour la séparation des lanthanides est connue depuis le XIX^e siècle et, contrairement à beaucoup de techniques de séparation anciennes, elle est encore largement employée. Par la suite, on a utilisé également les

sulfates ammoniacaux et les sulfates doubles de terres rares et de thallium [5-I,p285].

On considérait, autrefois, que les sulfates doubles de potassium et de lanthanides permettaient la séparation totale des terres rares en groupe cérique et groupe yttrique; en réalité, depuis le premier terme de la série jusqu'au dernier, la solubilité des sulfates doubles potassiques varie d'une valeur voisine de zéro jusqu'à des valeurs extrêmement grandes.

Bien que les sels doubles de potassium soient préférables aux sels de sodium, on a tendance à utiliser ces derniers, en particulier pour les opérations industrielles où le prix de revient est à considérer.

On ne connaît pas exactement les domaines de stabilité des différents états d'hydratation des sulfates doubles alcalins. Il est probable que la diminution de solubilité des sels avec une élévation de température est due, dans certains cas, à des changements d'état d'hydratation de la phase précipitée.

Les sulfates doubles potassiques sont particulièrement indiqués pour l'élimination de l'yttrium des terres légères. C'est également pour isoler l'yttrium que Rolla, Cuttica, Fernandes et Zambonini [5-I,p287] ont utilisé le sulfate de thallium à la place des sulfates alcalins. Les différences de solubilité entre les sels doubles que donnent les éléments rares avec le thallium sont plus grandes que dans le cas des sulfates alcalins.

En se basant sur ce fait, les auteurs précédents ont, non seulement préparé de l'yttrium pur, mais également séparé certains éléments cériques, le cérium pur étant dans les fractions de tête, le lanthane pur dans les fractions de queue.

Toutes les méthodes précédentes semblent surclassées en particulier par les précipitation des sulfates doubles en présence d'acétate d'ammonium.

Urbain [5-I,p320] avait établi que les sulfates doubles de TR sont très solubles dans les solutions d'acétate d'ammonium. Vickery [5-I,p287] a montré que le complexe formé peut être déplacé par les acides: il a tiré de cette observation une méthode de séparation très efficace, en particulier pour le lanthane.

Après dissolution des sulfates doubles (450 g) dans l'acétate d'ammonium (1350 g) en solution dans l'eau (3,5 l), il suffit de chauffer la liqueur à 80°C puis d'acidifier

progressivement, en agitant, par une dizaine de centimètres cubes d'acide sulfurique à 50 %. Après digestion pendant environ 1/2 h, le précipité formé est filtré et la précipitation poursuivie en ajoutant des quantités croissantes d'acide sulfurique. Les résultats obtenus font apparaître une rapide concentration du lanthane dans les fractions de tête, due, évidemment, au caractère plus basique de cet élément, puis la précipitation se poursuit dans l'ordre des numéros atomiques croissants.

Les <u>oxalates de terres rares</u> sont très peu solubles dans l'eau (figure III.16.) et bien que cette solubilité augmente nettement avec le numéro atomique, elle reste toujours très faible et ne peut être utilisée pour une séparation par précipitations sucessives. L'augmentation sélective de cette solubilité peut être obtenue par addition d'acides, d'oxalates, de carbonates minéraux ou encore d'agents complexants.

La méthode de précipitation des oxalates en présence d'acides minéraux, a été utilisée par de nombreux chercheurs. On aurait l'ordre de précipitation suivant :

- groupe cérique : Th, Sm, Nd, Pr, Ce, La
- groupe yttrique:
 - . groupe du terbium (Tb, Eu, Gd)
 - . groupe de l'erbium (Dy, Ho, Tm, Er)
 - . ytterbium et yttrium

Une variante de la méthode pour la séparation du thorium [5-I,p289] consiste à précipiter complètement les oxalates et à redissoudre le précipité dans l'acide sulfurique. Le thorium reste insoluble.

La solubilité des oxalates dans les acides a été étudiée, du lanthane au gadolinium, par Sorver et Brinton. Les résultats résumés par Vickery sur la figure III.17., montrent que : des inversions se produisent pour diverses concentrations d'acide. L'acide chlorhydrique donne de plus grandes différences de solubilité que l'acide nitrique. D'une manière générale, un excés d'acide oxalique diminue la solubilité [5-I,p288].

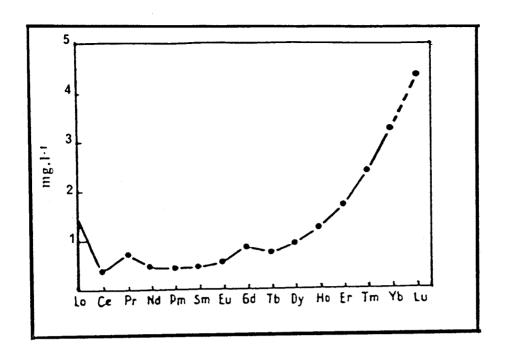


Figure III.16. : Solubilités des oxalates hydratés dans l'eau à 25°C (Vickery)

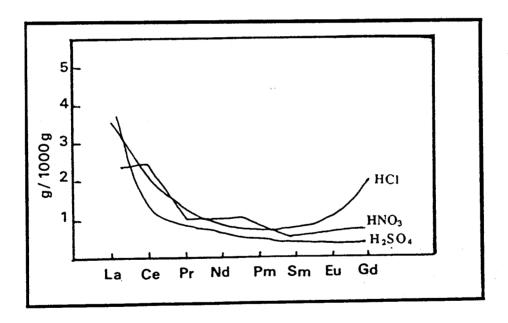


Figure III.17. : Solubilités des oxalates de La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu et Gd dans les acides 1N à 25 °C. (Vickery).

La solubilité des terres yttriques dans les acides minéraux est assez mal connue. On sait qu'elle est beaucoup plus élevée vers la fin du groupe que celles des terres cériques et que l'yttrium se concentre dans les dernières fractions. Il semble que ce soit dans le groupe yttrique que l'on puisse avoir les meilleures séparations, en particulier pour l'erbium et l'yttrium.

La solubilité des oxalates des terres rares dans les solutions d'oxalates alcalins et d'oxalate d'ammonium croît avec le numéro atomique. L'ordre de solubilité est à peu près l'ordre de basicité décroissante. Les solutions d'oxalate d'ammonium et de potassium sont de meilleurs solvants que celles de sels de sodium, particulièrement pour les lanthanides lourds. En présence d'oxalate d'ammonium, les solubilités relatives sont les suivantes, la solubilité du lanthane étant prise comme unité :

La: 1 Y: 11

Pr: 1,18 Yb: 104

Nd: 1,44 Th: 266,3

Ce: 1,8

L'extraction de l'oxalate de thorium, bien plus soluble, a été très utilisée. Une des méthodes consiste à traiter à 100°C le mélange solide des oxalates par l'oxalate d'ammonium concentré. D'autres auteurs extraient aussi des concentrés de certaines terres lourdes.

Enfin, indiquons aussi que l'on peut transformer les oxalates ou les sulfates en oxydes par digestion avec des solutions alcalines concentrées. L'acide oxalique contenu est ainsi récupéré.

b) Les précipitations basiques

Sous ce titre sont regroupées toutes les précipitations d'oxydes et d'hydroxydes obtenues par addition ou formation de base dans une solution.

Chaque précipité commence à se former à un pH déterminé qui dépend principalement :

- de la concentration en élément précipitable ;
- de la nature de l'ion associé;
- des sels présents
- de la température.

On a déterminé, pour divers éléments des terres rares, les pH correspondant à des "seuils" de précipitation. Certains de ces chiffres sont repris dans le tableau récapitulatif de Vickery (Tableau III.21). D'autres valeurs, un peu plus élevées, sont données par Marcelle Trombe [5-I,p296] sur la figure III.18., pour la précipitation des nitrates en solution, à diverses concentrations, par le gaz ammoniac dilué dans l'air. Cette technique, permet d'atteindre l'équilibre de précipitation sans augmentation locale de pH.

Il semble exister encore des lacunes dans les connaissances sur les pH de précipitation des éléments des TR. L'hydroxyde cérique Ce(OH)4 précipite dès pH 0,8 en milieu sulfurique, à la concentration de 10⁻²M. La précipitation est quantitative à pH 1,5. On voit donc qu'il est possible de séparer, par changement d'état d'oxydation, le cérium des autre terres rares.

Un examen de la figure III.18. et du tableau III.21. montre que :

- le pH du seuil de précipitation diminue avec le numéro atomique ;
- Les intervalles entre les pH des seuils de précipitation de différentes terres rares sont parfois assez importants, parfois extrêmement faibles.

L'allure de la courbe relative à l'yttrium, différente de celle des éléments du groupe des lanthamides, explique que cet élément puisse se classer avec le goupe cérique ou le groupe yttrique suivant les concentrations de nitrates utilisées. On voit aussi qu'en solution diluée l'yttrium est aisément séparé des éléments du groupe yttrique avec lesquels il se localise dans d'autres procédés de fractionnement.

D'une manière générale, on a une différence de plus de 2 unités de pH entre les éléments extrêmes La et Lu. Cette différence ne suffit pas pour obtenir la plupart des éléments à l'état pur, mais elle permet des enrichissements et des séparations de groupes ou de mélanges binaires ou ternaires qui simplifient considérablement les séparations ultérieures.

Tableau III.21. Produits de solubilités et valeurs des pH de précipitation des hydroxydes de lanthanides. [5]

	pH des	solutions	Début	s de précipi	tation	Produits de solubilité K	Potentiels
	N/100 nitrates	N/10 chlorures	Nitrate	Chlorure	Sulfate	à 25 °C des hydroxydes trivalents	d'électrode
La Ce	6,605 5,682 2,65 4,238 4,526	5,49 5,28 5,37 5,31 5,12 5,21 4,91	7,82 7,60 7,35 7,31 6,92 6,82 6,83 6,76 6,40 6,30 6,30	8,03 7,41 7,05 7,02 6,83	7,41 7,35 7,47 6,95 6,70 6,68 6,75 6,50 6,21 6,18 6,18	$1,0 \times 10^{-19}$ $1,5 \times 10^{-20}$ $2,7 \times 10^{-20}$ $1,9 \times 10^{-21}$ $6,8 \times 10^{-22}$ $3,4 \times 10^{-22}$ $2,1 \times 10^{-22}$ $1,3 \times 10^{-23}$ $3,3 \times 10^{-24}$ $2,9 \times 10^{-21}$ $2,5 \times 10^{-21}$	- 2,287 - 2,257 - 2,234 - 2,212 - 2,195 - 2,199 - 2,175 - 2,152 - 2,135 - 2,122 - 2,105 - 2,095 - 2,080

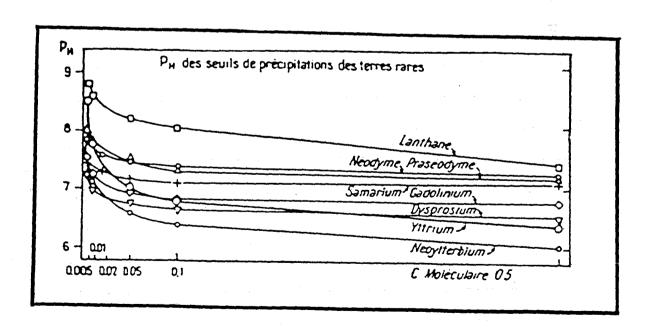


Figure III.18. : pH des seuils de précipitation des hydroxydes des terres rares [5].

La précipitation de chacune des terres rares peut être obtenue si le produit de solubilité de son hydroxyde trivalent est dépassé (tableau III.21.), mais, comme l'indique Vickery, il faut tenir compte de la vitesse de réaction, qui est proportionnelle aux concentrations des substances qui réagissent. Dans la purification finale d'un élément donné des terres rares, il faudra envisager une faible vitesse de réaction des éléments que l'on veut éliminer car leur concentration dans la solution à précipiter est alors trés faible. On doit envisager aussi la possibilité de perturbations apportées par certains sels qui peuvent provoquer la formation d'ions complexes.

La précipitation fractionnée des hydroxydes, importante opération industrielle, se fait à partir d'une solution diluée, faiblement acide, des nitrates des TR. On remonte l'échelle des pH en ajoutant de la soude caustique diluée, une solution ammoniacale ou de l'ammoniac gazeux dilué dans le rapport de 1 : 10 par l'air. Les TR se déposent en fonction de leur basicité, suivant l'ordre de leurs poids atomiques, les plus lourds d'abord [11]. Comme au point d'entrée de l'agent précipitant il y a toujours excés d'alcali, il est impossible d'arriver à la séparation théorique que l'on a pu calculer d'après les produits de solubilité des hydroxydes. La séparation est d'autant meilleure que l'agent précipitant est plus dilué et l'excés d'alcali plus faible à l'entrée dans la solution. Dans la précipitation des terres cériques par précipitation fractionnée, on arrive avec un bon rendement à un oxyde de La à 95 % et un oxyde de Nd à 60 %. Ces fractions sont ensuite séparées par d'autres méthodes.

Trombe a montré que l'on pouvait obtenir une efficacité accrue du fractionnement par un processus de précipitation qui fait intervenir le gaz ammoniac dilué dans de l'air ou tout autre gaz neutre, oxydant ou réducteur. Les bulles de gaz, très mobiles, se déplacent rapidement, créant un mélange efficace du liquide avec lequel elles ont une grande surface d'échange ; ainsi, la très faible quantité de gaz ammoniac contenu dans chaque bulle est très rapidement diluée dans la solution.

La précipitation est réalisée très lentement sans changement de volume, ce qui est particulièrement précieux dans les opérations de fractionnement.

A égalité de concentration dans la phase gazeuse du gaz ammoniac, la solubilité de ce dernier décroit évidemment avec la température, mais décroît aussi quand la concentation de la solution en ions rares augmente. D'autre part, il est possible d'admettre une quantité de gaz ammoniac donnant, en tout point de la solution, un pH inférieur au pH de précipitation de l'élément le moins basique présent. Une élévation de température permet alors (dans le cas des éléments du groupe yttrique) de réaliser une précipitation partielle correspondant au maximum d'efficacité de la séparation.

F. Trombe a obtenu les résultats suivants :

- Un mélange Er-Y à 20% d'erbium donne, après une division en dix fractions, un produit à plus de 99 % d'yttrium dans les fractions de queue.
- Un traitement identique de fractions initialement très riches en gadolinium permet d'en éliminer l'yttrium.
- Dans les terres yttriques brutes à 3 à 4% de néodyme, une division en 10 fractions repousse totalement le Nd avec l'yttrium dans les fractions de queue (fractions les plus basiques). Après élimination du Nd, l'yttrium par le même traitement, est obtenu pratiquement pur.

c) Précipitations en présence d'agents complexants

Le principe de base de la séparation des terres rares en présence d'agents complexants est le suivant :

Dans une solution de terres rares dont les propriétés cationiques habituelles sont masquées par la présence d'un complexant convenable, il est possible d'ajouter un de leurs réactifs classiques de précipitation (oxalate, sulfate, fluorure) sans provoquer la formation du sel insoluble. De même, on peut obtenir la redissolution d'un sel insoluble des terres rares par addition d'un agent complexant dans la solution. Le maintien en solution des terres rares par un agent complexant en présence d'agent précipitant dépend essentiellement du pH de la solution, qui régle la stabilité des complexes. Provoquons, à partir de telles solutions homogènes, une diminution progressive de la stabilité des complexes par addition d'acide dans la solution : les terres rares vont

retrouver peu à peu leurs propriétés cationiques normales et elles précipiteront alors les unes après les autres, par suite de la présence du réactif précipitant dans la solution. Les complexes pouvant présenter des différences de stabilité très notables d'un élément des terres rares au suivant, la précipitation fractionnée peut être très sélective si le pH de la solution est bien contrôlé et l'agent complexant bien choisi.

Les méthodes de séparation en milieu complexant présentent par rapport aux précipitations ou cristallisations ordinaires l'avantage de réduire sensiblement l'influence des phénomènes d'entraînement par coprécipitation ou syncristallisation, qui limitent souvent l'efficacité des opérations de fractionement classiques. En effet, les cations des lanthanides encore complexés, ne possédant pas leur caractère cationique habituel, n'ont que peu tendance à participer à la réaction de précipitation, de sorte que la contamination des fractions de tête par les éléments de fin de séparation se trouve beaucoup moins importante que dans les fractionnements sans agent complexant.

L'ordre dans lequel les terres rares vont se déposer par précipitation d'une solution complexe dépend de deux facteurs :

- la variation de stabilité des complexes utilisés dans la série des lanthanides ;
- la plus ou moins grande insolubilité du sel de terres rares précipité en fonction du numéro atomique.

Bien que le nombre de publications relatives aux complexes de terres rares soit assez élevé, et que les agents complexants testés pour la séparation de ces éléments soient fort nombreux et fort variés, en pratique, les seuls qui aient jusqu'à présent fait l'objet d'applications importantes sont les acides aminopolyacétiques.

La gamme de complexants parmi lesquels un choix peut être fait pour la séparation de terres rares a fait l'objet de nombreux travaux [5-I,p309]:

- Brintzinger, Thiele et Muller avec l'acide éthylènediaminotetraacétique (EDTA), le plus important agent complexant pour la séparation de terres rares, ont préparé les composés du lanthane et néodyme. L'acide EDTA forme des composés, où la variation des constantes d'équilibre en fonction du numéro atomique fait ressortir clairement les possibilités offertes par ces complexes pour la séparation des lanthanides.

- G. Beck avec l'acide nitrilotriacétique (Trilon) a mis au point la méthode de séparation des TR par précipitation des oxalates en présence de complexant.
- Spedding, Powell et Wheelwright ont montré qu'un dérivé de l'acide EDTA, l'acide hydroxyéthyléthylénediaminotetraacétique (acide HEDTA) donne avec l'yttrium un complexe qui se situe par la valeur de sa constante de stabilité au voisinage des terres cériques, ce qui doit permettre une bonne séparation de cet élément d'avec les terres yttriques.
- Schwarzenbach a montré que l'acide 1,2-diaminocyclohexane N N N' N' tétracétique est un des agents complexants des terres rares les plus forts, supérieur à l'acide EDTA.

En règle générale, les complexes sont d'autant plus stables qu'ils peuvent exister à un pH plus bas. L'ordre de stabilité qui se rencontre le plus couramment est celui qui va en croissant du lanthane au lutétium.

Les divers techniques de séparation en présence de complexants peuvent être classées en trois groupes différents :

- précipitations avec addition d'un complexant étranger ;
- complexation par le réactif précipitant lui-même ou ses dérivés
- cristallisations (ou précipitations) de sels complexes

A l'échelle industrielle et à la faveur du développement de ces techniques de séparation des terres rares, d'autres complexants peuvent trouver dans l'avenir un champ d'utilisation.

III.3.2. L'Extraction Liquide-Liquide

La séparation des terres rares par partage entre deux solvants non miscibles prend de plus en plus d'importance.

Les premiers essais d'extraction de terres rares par solvants organiques ont été attribués à divers chercheurs, mais il semble bien, que c'est Hopkins et Quill [5-I,p332] qui, les premiers, en 1933, ont proposé l'emploi des solvants organiques non miscibles

aux phases aqueuses comme méthode générale de séparation des lanthanides. Auparavant, d'autres auteurs avaient mis en lumière la possibilité d'extraction de certains nitrates de terres rares par l'éther en déterminant leur solubilité dans ce solvant, mais aucune tentative n'avait été faite pour utiliser cette propriété dans un procédé de séparation.

Templeton, Asselin et Audrieth [5-I,p332-360] poursuivirent ces études en concentrant leurs efforts sur les nitrates qui paraissent être les sels les plus favorables pour l'extraction. Enfin, l'utilisation du tributylphosphate par Peppard, Scargil et leur collaborateurs [5-I,p332] et l'emploi d'appareillages automatiques de circulation à contre-courant (Weaver et collab. [5]) ont permis de faire la preuve de l'efficacité du procédé pour la préparation de terres rares pures à grande échelle.

Après la description du principe de séparation par échange liquide-liquide, nous examinerons les résultats obtenus avec les principaux solvants utilisés sur les sels qui se prêtent à l'extraction. Nous insisterons sur les techniques de travail permettant le traitement des terres rares en grande quantité, c'est à dire à l'échelle industrielle.

3.2.1. Principe

Le procédé de séparation des métaux par extraction liquide-liquide consiste en une mise en contact d'un sel métallique en solution dans une phase aqueuse avec une phase organique non miscible. Le sel métallique, ou l'un des ions qui le constituent, se partage entre les deux phases liquides en présence. On assiste le plus souvent à un transfert sélectif et quantitatif d'une phase à l'autre. L'équilibre est atteint lorsque le potentiel chimique des espèces est identique dans les deux phases.

A l'équilibre, les propriétés thermodynamiques relatives au potentiel chimique du soluté, permettent de définir la constante de partage Kp par le rapport des activités du soluté dans chacune des deux phases. Kp donne la mesure de l'affinité du soluté pour les deux solvants. En fait, on assimile souvent activités et concentrations et il est plus correct de parler de coefficient de distribution.

$$Kp = C.(org) / C.(aq).$$

Pour que Kp rapport des concentrations reste constant, il faut que la concentration du corps dissous soit négligeable devant celle des solvants mis en jeu (activités de l'eau et du diluant organique constantes, coefficient d'activité du soluté constant).

En pratique, un soluté peut exister sous diverses formes dans chacune des deux phases. C'est pourquoi on définit un coefficient appelé coefficient de distribution par le rapport de la somme des concentrations des diverses formes du soluté en phase organique à la somme des concentrations des diverses formes du soluté en phase aqueuse.

$$D = \sum C.(org)./\sum C.(aq)$$

On peut traduire graphiquement ce qui a été dit ci-dessus par une isotherme d'extraction ou "isotherme d'équilibre", figure III.19, dont la pente à l'origine est égale à la valeur idéale du coefficient de distribution Kp.

La valeur de Kp dépendra de nombreux facteurs tels que :

- la température
- la nature des phases
- la présence d'autres métaux
- la composition ionique de la solution, etc.

L'isotherme de partage sert de base au calcul des installations d'extraction.

En fonction du rendement d'extraction désiré, on fait le choix d'une concentration de perte admissible dans la solution aqueuse sortant de l'unité d'extraction. A l'aide d'équations relatives au bilan matière appliquées à l'isotherme, on peut calculer le nombre d'étages théoriques nécessaires à l'obtention du rendement souhaité.

Pour une extraction à contre-courant, le probléme peut être résolu par la méthode graphique de Mc Cabe et Thiele, par rectifications progressives, avec une droite opératoire de pente égale au rapport des débits des deux phases aqueuse et organique. Malheureusement, cette méthode devient inopérante dans le cas de mélanges de métaux de propriétés assez voisines. En effet, l'isotherme de partage d'un soluté est alors perturbée par l'extraction des autres espèces. Il faut alors avoir recours à la modélisation des isothermes afin de prendre en compte cette compétition.

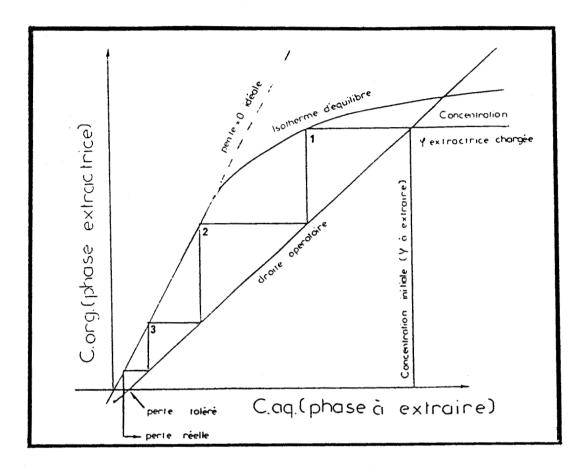


Figure III.19: Isotherme d'équilibre.

3.2.2. Les différentes réactions d'extraction

Dans un système à deux phases, aqueuse et organique, la distribution préférentielle d'un soluté minéral en faveur de la phase organique ne peut se faire que grâce à une interaction chimique forte entre solvant organique et soluté.

Selon la nature des interactions mises en jeu par l'extractant, Hanson [4] classe les phénomènes d'extraction en deux catégories essentielles qui sont :

- A) l'extraction par solvation
- B) l'extraction par échange de particules
 - B.1.) l'extraction par échange de cations
 - B.2.) l'extraction par échange d'anions

Certains extractants appartenant à l'une de ces catégories peuvent, dans des conditions chimiques particulières, fonctionner exceptionnellement selon un processus propre à une autre catégorie.

A) Extraction par solvatation

La formation d'un complexe organosoluble, qui peut être symbolisé par la réaction dans laquelle les espèces organiques sont soulignées:

$$M^{m+} + m X_{aq}^{-} + e E \longrightarrow E_e M X_m (H2O)_r$$
 (a)

où E = l'extractant organique solvatant;

 M^{m+} = un cation hydraté de charge m

 X_{aq} = anion de la phase aqueuse

Tout accroissement de concentration de l'extractant (E) accroîtra le rendement de l'extraction. Un effet favorable similaire sera obtenu par addition en phase aqueuse de quantités complémentaires d'anion (X⁻), introduites soit sous forme d'acide, soit sous forme de sel inextractible. Ce phénomène dit de "relargage", largement utilisé à l'échelle industrielle, est plus marqué avec les sels qu'avec les acides.

L'extraction par solvatation est fondée sur la puissance de solvatation des complexes ou des molécules inorganiques par l'oxygène contenu dans l'extractant organique. Une telle solvatation augmente fortement la solubilité des espèces inorganiques dans la phase organique.

On rencontre essentiellement deux groupes d'extractants, ceux dont :

- l'oxygène est directement lié au carbone (les éthers, les esters, les alcools et les cétones). Ces composés de pouvoir donneur faible, n'extraient les sels métalliques que sous forme de complexes hydratés, dans lesquels le rapport du complexant au sel est élevé, et souvent mal connu. $(r \neq 0 \text{ dans l'équation a})$
- l'oxygène est lié à un atome de phosphore (les esters alkyles phosphates). Le caractère extractant est plus marqué, conduisant ainsi à l'extraction des sels métalliques sous forme de complexes totalement exempts d'eau (r = 0 dans l'équation a).

L'ester organophosphorique le mieux connu et le plus utilisé, est le tri-nbutylphosphate. Le tableau III.22. recense les composés solvatants les plus usuels.

Tableau III.22.: Principaux extractants solvatants [4].

Extractant	Formule	Fabricant	Applications
Tributyl phosphate (TBP)	СН ₃ (СН ₂) ₃ 0 СН ₃ (СН ₂) ₃ 0 СН ₃ (СН ₂) ₃ 0	Union carbide	U solutions nitriques U3O8 purification Séparation de U,Pu, produits de fission Séparation Zr/Hf, solutions nitriques Séparation des terres rares Séparation de Fe (HFeCl4) de Ni, Co (Procédé Falconbridge, Norvège) Extraction Th
Oxyde de trioctyl- phosphine (TOPO)	nC8H ₁₇ nC8H ₁₇ -P=O nC8H ₁₇	. General Mills Inc	Récupération de l'U contenu dans H3PO4 (avec D2EHPA)
Esters d'acides phosphoniques	R RO-P=O RO	Farbwerke Hoechst AG	Pas d'application industrielle connue
Méthyl isobutyl- cétone (MIBK)	CH3 C=O C4H9		Séparation de Zr/Hf de mélanges H2SO4/SCN Extraction de Nb de mélanges H2SO4/HF Séparation Nb/Ta
Dibutylcarbitol (Butex, Hexone)	[C4H9OCH2CH2]2O		Retraitement des produits de fission Extraction de Au de mélanges HCI/HNO3

B) Extraction par échange de particules

B.1. Extraction par échange de cations

Ces extractants appartenant à la classe des acides sont capables d'échanger leur atome d'hydrogène acide avec le cation métallique à extraire, formant ainsi un sel ou un complexe métallique. Leur efficacité d'extraction dépendra à la fois de leur pouvoir acide, de leur pouvoir complexant et de leur caractère hydrophobe (Tableau III.23).

Tableau III.23. : Principaux échangeurs de cations [4]

Extractant	Formule		
<u> </u>	rot mute	Fabricant	Applications
Acides naphténiques	R (CI)20001	Shell Chemicals Exxon	Séparation Cu/Ni
Acides versatiques	R. CH3	Shell Chemicals	Séparation Cu/Ni Extraction de Y
Acide di (ethyl-2 hexyl) phospho- rique (D2EHPA) (HDEHP)	Sils.	Union carbide	Extraction des terres rares de H ₂ SO ₄ Séparation Ni/Co Extraction U, lixiviation sulfurique Extraction Eu Extraction de VO++, lixiviation sulfurique reductrice Extraction Be
Acide dinonyl- naphtalène sulfo- nique (DNNS)	\$4,9 \$4,9		Séparation Ni/Co
Acide ethyl-2 hexanoïque (octoïque)	С ^ң (с <u>ң</u>) Сн-соон		
Hydroxyoximes LIX 63	CH3 CH3 CH3-CH4-CH411-CH9 CH3 CH13	General Mills	
LIX 65 N (forme anti)	ot N ot S	General Mills	
LIX 64 N	LIX 63 + LIX 65 N (1%)	General Mills	Extraction Cu, lixiviations sulfuriques ou ammoniacales
LIX 70	\$ 4,9 \$ - \$ - \$	General Mills	
LIX 73	LIX 70 + LIX 65 N + LIX 63	General Mills	
LIX 71	LIX 70 + LIX 65 N	General Mills	
P 17	€ ",,	Acorga	Proposée en remplacement de LIX 64 N
P 50	ς, H, γ, Oι	Acorga	Proposée en remplacement de LIX 64 N
SME 529	O1 O1	Shell Chemicals	Proposée en remplacement de LDX 64 N
Dérivés de la 8-hydroxy- quinoleïne KELEX 100	CH3 CH3 CH3 OI	Ashland Chemicals	Proposée comme extractant du Cu
KELEX 120	KELEX 100 + p-nonylphénol	Ashland Chemicals	

La réaction d'échange de cation s'écrit de façon générale :

$$M^{m+} + mRH ---> MR_m + mH^+$$
 (b.1.)

De l'expression de la constante d'équilibre

$$K_M = [\underline{MRm}][H^+]^m / [\underline{M}^{m+}][\underline{RH}]^m$$

et de celle du coefficient de distribution

$$D_{M} = \underline{M}_{T} / M_{T} = [\underline{MRm}] / [M^{m+}]$$

dérive la relation

$$\log D_{M} = \log K_{M} + m.pH + m.\log[\underline{RH}] \qquad (b.2.)$$

Cette relation simplifiée n'est valable que lorsque le métal est extrait sous la forme d'une seule espèce [MRm]. Elle montre que l'efficacité de l'extraction dépend du coefficient stoechiometrique (m), du pH de la solution aqueuse et de la concentration de l'extractant libre.

Le facteur de séparation $\alpha = D_M/D_N$ entre deux cations M^{m+} et N^{n+} satisfait à la relation :

$$\log \alpha = \log K_{M}/K_{N} + (m-n) pH + (m-n) \log (\underline{RH})$$

qui montre que le facteur de séparation des métaux de même valence n'est influencé ni par les variations du pH, ni par celles de la concentration de l'extractant. Il dépend essentiellement de la différence de valeur des constantes K_i d'extraction. Par contre, plus la différence de valence entre deux métaux est élevée, plus la sélectivité de leur séparation dépendra du pH et de la concentration de l'extractant.

Le mécanisme d'extraction des métaux par des extractants acides dépend souvent des propriétés du diluant utilisé; ainsi pour les acides organophosphoriques ou carboxyliques, on assiste à l'association de l'extractant en dimères ou polymères dans la phase organique. Une telle association résulte surtout de liaison hydrogène et modifie considérablement leurs propriétés extractives.

Dans certains cas, la molécule d'extractant fonctionne à la fois comme échangeur de cations et comme solvant. Elle possède donc, d'une part, un groupe fonctionnel acide faible -OH ou -SH et, d'autre part, un atome donneur d'électrons, généralement oxygène ou azote. Tandis que l'hydrogène acide est remplacé par une charge du cation

métallique à extraire, ce dernier est simultanément solvaté par l'atome donneur, ce qui sature ses sites de coordination. Il se forme ainsi un cycle qui sera particulièrement stable s'il comporte cinq ou six chaînons: on parle alors de chélation.

Pour la neutralité électrique de "l'édifice", un tel complexe doit remfermer autant de molécules de chélatant que le cation métallique comporte de charges.

Le caractère solvatant de ce type d'extractant vient cependant interférer avec son caractère d'échangeur cationique, ceci est particulièrement remarquable lorsque le nombre de coordinations du métal à extraire est égal ou double de sa charge. Dans ces conditions, liaisons et coordinations des partenaires se satisfaisant mutuellement dans leur totalité, le chélate anhydre formé est alors particulièrement stable et organosoluble : l'extraction s'en trouve favorisée.

Il ressort du caractère acide de l'ensemble des extractants considérés ici qu'une solution aqueuse fortement acide est un milieu impropre à la réalisation des extractions, mais constitue en général un milieu propice à la désextraction.

B.2.) Extraction par échange d'anions

Les amines protonées et les ammoniums quaternaires sont des échangeurs d'anions. De ce fait, l'extraction d'un ion métallique ne pourra intervenir que dans la mesure où sa nature et celle des espèces chimiques présentes en solution aqueuse seront favorables à son engagement dans un complexe de charge négative qui pourra alors participer à l'échange d'anions :

$$M^{m+} + n X^{-} --- > M X_{n}^{(n-m)}$$
 (b.3)

La réaction d'extraction peut alors s'écrire :

$$(n-m) R_3 NHX + MX_n^{(n-m)} - - > (R_3 NH)_{n-m} MX_n + (n-m)X$$
 (b.4)

On donne au tableau III.24 une liste de quelques réactifs échangeurs d'anions (ou potentiellement échangeurs d'anions après protonation) utilisés en hydrométallurgie.

Tableau III.24. : Principaux réactifs échangeurs d'anions ou potentiellement échangeurs d'anions après protonation.

Extractant	Formule	Fabricant	Applications
Amines primaires (Primène JMT)	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\text{-C}\text{-(CH}_2\text{-} _4\text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ \end{array}$	Rohm & Haas	Pas d'appl. ind. connue. Proposées pour l'élimination de Fe et pour extraire des métaux de H2SO4
Amines secondaires (LA-1 LA-2) (Adogen 283)	R ₂ NH R = C ₁₀ à C ₁₂	Rohm & Haas Ashland Chemicals	Proposées pour l'extrac- tion des acides, U,V,W
Amines tertiaires (Alamine 336) (Adogen 381)	R3N R = C ₈ à C ₁₀	General Mills Ashland Chemicals	ExtractionU,Co,W,V, etc " U,Co, etc
Ammonium quater- naires (Aliquat 336) (Adogen 464)	(R4NCH3)Cl R = C8 à C10	General Mills Ashland Chemicals	Extractionde V; utilisable pour Cr, U, W
	(R—\$ CH ₃)CI	R = C ₁₀ à	G ₈

3.2.3. Procédés Industriels de Séparation des Terres Rares.

Il est bien connu que les terres rares sont difficiles à séparer du fait que les différences entre les propriétés d'une terre rare et celles de ses voisines sont extrêmement faibles.

Il a été élaboré pour la séparation de ces éléments très proches, des procédés qui ont pris une importance particulière dans la séparation des terres rares à savoir les procédés d'extraction liquide-liquide.

Diverses catégories d'extractants ont été proposées. Les agents d'extraction anioniques mis en oeuvre sont des amines primaires, secondaires, tertiaires, ou des sels d'ammonium quaternaires, de sulfonium ou de phosphonium. Les chaînes hydrocarbonées de ces composés ont de préférence, entre 5 et 30 atomes de carbone.

Selon la nature de la solution aqueuse d'attaque (lixiviation), divers anions pourront être préférentiellement extraits par l'agent d'extraction anionique dans la phase organique. Ainsi, en milieu chlorure, le Ga, par exemple, sera préférentiellement extrait alors qu'en milieu nitrate ou sulfate, ce seront les terres rares qui seront extraites dans la phase organique. [14]

Par ailleurs, en milieu chlorure tous les agents anioniques donnés ci dessus peuvent être mis en oeuvre. En milieu nitrate on utilise, de préférence, des amines tertiaires ou des sels d'ammonium quaternaires et, en milieu sulfate, on met, de préférence, en oeuvre des amines primaires.

Les agents d'extraction solvatants mis en oeuvre pour l'extraction des terres rares, sont notamment les esters, les éthers, les sulfoxydes, les cétones et les alcools, les composés organophosphorés neutres et les oxydes de trialkylamine.

Selon la nature de la solution aqueuse d'attaque, certains éléments seront préférentiellement extraits par l'agent d'extraction solvatant dans la phase organique. En milieu chlorure tout agent solvatant peut être mis en oeuvre. En milieu nitrate, on utilisera de préférence les dérivées organophosphorés et les sulfoxydes.

Les agents échangeurs de cations mis en oeuvre pour séparer les terres rares, sont notamment les acides organo-phosphorés, les acides carboxyliques, les acides naphténiques, les acides sulfoniques, et les \(\beta\)-dicétones.

Les sélectivités observées dans la mise en oeuvre des extractants échangeurs de cations sont généralement moindres que celles observées dans le cas des agents échangeurs d'anions et solvatants. On préférera donc utiliser ces deux dernières classes d'agents d'extraction, pour obtenir des séparations efficaces dans des conditions économiques avantageuses.

La proportion en agent d'extraction dans la phase organique n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Toutefois, il est en général avantageux que celle-ci soit la plus élevée possible. Ainsi dans le cas des agents d'extraction échangeurs d'anions ou échangeurs de cations, une proportion comprise entre 10 et 40 % en volume rapportée à la phase organique est généralement utilisée. Dans le cas des agents d'extraction solvatants, certains d'entre eux (les moins visqueux) peuvent être utilisés purs, c'est-à-dire non dilués, ce qui est extrêmement avantageux, car cela conduit à des capacités d'extraction très importantes.

Les diluants habituellements utilisés pour l'extraction liquide-liquide, peuvent être utilisés seuls ou en mélange. Parmi ceux-ci, on peut citer les composés aliphatiques, comme par exemple, l'heptane, le dodécane, l'hexane et les coupes pétrolières du type kérosène ; les composés aromatiques comme, par exemple, le benzène, le toluène, l'ethylbenzène, le xylène et les coupes du type Solvesso (Société Exxon) et enfin les dérivés halogénés comme, par exmple, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone.

La phase organique peut également contenir des agents modifieurs. Parmi ceux-ci, on peut citer les alcools, en particulier, les alcools lourds dont le nombre d'atomes de carbone est compris entre 6 et 15 tels que le n-décanol et l'isodécanol et les phénols lourds tels que le nonylphénol.

Comme solvants d'extraction, certains composés organophosphorés en solution dans un diluant organique ont été utilisés pour effectuer la séparation des terres rares entre elles. En particulier, on peut citer l'oxyde de tri-n-octylphosphine dénommé

TOPO. Toutefois, le TOPO est sous forme solide à température ambiante et du fait d'une solubilité réduite dans les diluants usuels du type kérosène, son emploi est déconseillé pour certaines applications, en particulier, la séparation des TR en milieu nitrate et en solution concentrée.

De plus, certaines séparations, par exemple celle de l'yttrium des autres terres rares yttriques, sont difficiles à conduire en raison de la grande similitude de propriétés existant entre ces composés et également du fait que, dans les conditions industrielles d'attaque du minerai de terres rares, l'yttrium est en présence de quantités relativement importantes de terres rares yttriques, quantités évidemment corrélées avec la composition du minerai de TR.

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

$$F = D_{TR1} / D_{TR2}$$

Le coefficient de distribution (D) est égal au rapport entre la concentration de TR₁ (ou TR₂) dans la phase organique et la concentration de TR₁ (ou TR₂) dans la phase aqueuse.

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

On procéde à la séparation d'au moins deux terres rares TR_1 et TR_2 par extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse contenant par exemple les nitrates (chlorures, sulfates) de ces terres rares et une phase organique contenant un agent d'extraction bien défini, de la manière suivante :

- dans une première étape, on réalise une extraction de TR_1 dans la phase organique, TR_2 restant essentiellement en phase aqueuse
- dans une deuxième étape, on effectue le lavage sélectif de la phase organique contenant TR_1 et une faible quantité de TR_2 à l'aide d'une solution aqueuse contenant de l'acide (nitrique, chlorhydrique ou sulfurique) permettant d'éliminer TR_2 de la phase organique par passage dans la phase aqueuse ;

- on sépare ensuite la phase organique de la phase aqueuse ;
- dans une troisième étape, on effectue la désextraction de TR₁ et on régénère le solvant d'extraction par mise en contact de la phase organique avec une phase aqueuse appropriée.

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

La réalisation pratique de ce procédé peut être effectuée selon la technique classique à contre-courants, mais aussi par les techniques de co-courants et de courants croisés.

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

Les dispositifs de séparation peuvent être établis horizontalement ou verticalement. Dans les appareils horizontaux avec récipients individuels à agitation, le liquide est mis en mouvement par des agitateurs qui, fonctionnant un peu comme des pompes, produisent des différences de niveau. Les phases séparées passent par des siphons ou des trop-pleins, et des vases de dépôt dans les vases de mélange de l'étage suivant. On peut également opérer avec des pompes qui agissent en même temps comme des mélangeurs.

La plupart des installations de répartition horizontales peuvent être arrêtées à tout moment et remises en marche par la simple intervention des agitateurs sans que l'équilibre stationnaire en soit détruit. On peut séparer un mélange en une fois en ses différents composants.

Les installations de répartition verticales et horizontales peuvent en principe fonctionner en continu, lorsque la substance est introduite au centre ou, suivant sa

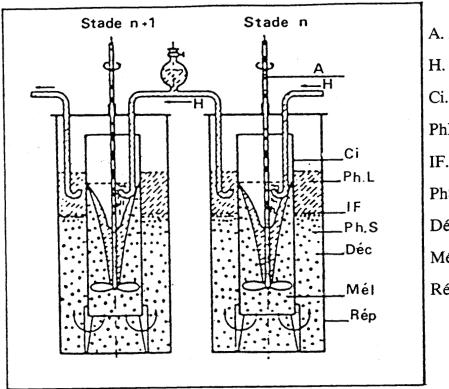
composition, dans l'un des étages intermédiaires. Mais il n'est alors possible de procéder à la séparation que de deux composants. L'un des composants suit la phase légère, l'autre la phase lourde. En général, on opère en soutirant d'un côté, par exemple dans la solution aqueuse, une phase très pure, tandis que de l'autre côté, par exemple ici dans la phase organique, on récupère toutes les impuretés. On obtient ainsi le praséodyme pur, en le séparant de ses impuretés tels que le néodyme, le samarium, l'europium, etc.

Le procédé continu exige un certain temps de démarrage jusqu'à ce que l'équilibre stationnaire soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'appareillage soit rempli de telle façon que la quantité de TR sortant des deux côtés soit égale à la quantité introduite au milieu. En faisant varier :

- le nombre d'étages,
- la quantité et la vitesse de passage,
- la quantité de produit d'alimentation au départ,
- le rapport de la phase lourde à la phase légère, on déterminera, de façon précise, la combinaison qui fournit une séparation complète avec un rendement maximal par passage. La fixation des valeurs optimales permet aux appareils de travailler avec une forte production et de fournir des produits très purs.

La figure III.19. représente, à titre d'exemple, deux étages de l'appareillage de W. Fischer et de ses collaborateurs (Brevets DBP 957 478/1957).

On donne dans le tableau III.25. une liste de quelques exemples représentatifs de l'utilisation de l'extraction liquide-liquide pour la séparation des terres rares à l'échelle industrielle.



A. Agitateur

H. Siphons

Ci. Cylindre intérieur

PhL. Phase légère

IF. Interface

PhS. Phase lourde

Déc. Espace décantation

Mél. Espace de mélange

Rép. Cuve de répartition.

Figure III.19. Deux étages d'un appareillage de séparation d'après W. Fischer et ses collaborateurs (1957).

Tableau III.25. Exemples de l'utilisation de l'extraction liquide-liquide pour la séparation des terres rares à l'échelle industrielle.

EXTRACTION		SOLUTION	EXTRACTANTS (publications)
		HCl	Dimethylheptyl-methyl phosphonate(DMHMP)+TBP2241
Solvatation	1	HN03	0x. Phosphine [13, 14, 15, 16]
borvacacion	[[Tributyl phosphate (TBP) [8, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 24]
		H2S04	Tributyl phosphate (TBP) [12]; autres [11]
			Acide 2-ethylhexyl phosphonique(MEHPNA)(23)
			Ac. di(ethyl-e-hexyl)phosphorique(D2EHPA)(9, 33-37, 42)
	[HCl	Ac di(2.4.4-trimethylpentyl)phosphinique(DTMPPA) [38]
	Echange de	1.02	Ac. aminopolyacetiques(EDTA, DTPA, HEDTA)(39, 41, 42, 43)
	cations		Thènoyltrifluoroacètone(TTA, HTTA)(51)
Echange de	000.012	HN03	(D2EHPA)(8, 12, 22, 30, 32, 34, 35); autres(31)
Particules			(D2EHPA)(8, 10, 29); DTPA, EDTA, PDDPA(27, 28)
I al ticulos		H2S04	Ac.Naphtèniques271
			TTA [47, 48]
		нсі	N-benzoyl-N-phenyl hydroxylamine(HBPHA)(461
	Echange	HN03	Ammonium quaternaire(Aliquat 336)(17, 45)
	d'anions	12.00	Amines Tertiaires(Alamine 336)(50)
	danois	H2S04	Amines Primaires(Priméne JTM)(10, 44, 491
		110001	

- A) Extraction des terres rares par solvatation
- a) Système TR + HNO₃ + TBP

Le Tributyl phosphate (TBP) est utilisé comme agent d'extraction en vue de la séparation et de la purification de métaux des terres rares en milieu nitrique.

Les extractions utilisant le TBP sur des solutions nitriques, décrites la première fois par Walf et Peppard (1953), apportèrent un progrés notable. Ces auteurs indiquèrent qu'il était possible, en utilisant le TBP sur des solutions fortement nitriques (12N) d'obtenir des facteurs de sélectivité dépassant 2 pour deux terres rares adjacentes, et que les coefficients de distribution étaient suffisants pour envisager des séparations rentables avec des appareils d'extraction de type courant.

L'équilibre d'extraction peut être décrit par la réaction :

$$M^{3+}_{aq} + 3 NO_{3aq} + 3 TBP_{org} ---> [M(NO_3)_3,3TBP]_{org}$$

On remarque que, pour obtenir la valeur maximale d'extraction, il faut une concentration élevée de l'ion nitrate (figure III.20). L'extraction, dépend en fait de :

- la concentration de l'ion nitrate
- l'extraction de HNO3 par le TBP, en compétition avec l'extraction des terres

rares.

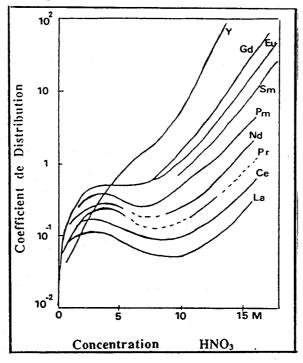


Figure III.20. : Coefficients de distribution des terres rares (légères) avec le TBP pur, en fonction de la concentration de l'acide nitrique en phase aqueuse.

Leveque et Le Loarer [20] ont développé un procédé de séparation de terres rares contenues dans des minerais ou des concentrés riches en fluocarbonates de terres rares notamment de bastnaésite. Plus précisément, le procédé a pour objet la séparation du néodyme, éventuellement en association avec le praséodyme et d'autres terres rares, contenu dans la bastnaésite. Les solutions de néodyme obtenues conformément au procédé de l'invention constituent des matières premières de choix pour la production de carbonates et de chlorures, notamment dans la fabrication des matériaux pour aimants.

Le concentré de bastnaésite défini dans le tableau III.26., est calciné dans un four à moufle pendant 3 heures à 700°C, puis soumis à une opération de lixiviation ménagée. Sa composition après calcination est donné dans le tableau III.27, (pour 100g de concentré calciné, il faut 120 cm³ d'acide nitrique 6,5 M). La lixiviation est effectué sous agitation à 60°C pendant une heure.

Tableau III.26. : Composition pondérale d'un concentré de minerai de bastnaésite.

Composition Pondérale		Répartition d'oxydes de Terres Rares			
CaO	0,25 %	CeO ₂	51,0 %		
P ₂ O ₅	1,9 %	La ₂ O ₃	32,0 %		
BaO	1,75 %	Pr ₆ O ₁₁	4,2 %		
F-	5,0 %	Nd ₂ O ₃	11,8 %		
Fe ₂ O ₃	0,3 %	Sm ₂ O ₃	0,8 %		
SiO ₂	0,1 %	Eu ₂ O ₃	0,1 %		
Al ₂ O ₃	0,05 %	Gd ₂ O ₃	0,2 %		
TR.Ox	74,5 %	Y ₂ O ₃	0,2 %		
		ThO ₂	0,3 %		

Tableau III.27. : Composition du concentré de bastnaésite.

Composition Pondérale				
CaO	0,3 %			
P ₂ O ₅	2,3 %			
BaO	2,1 %			
F-	5,9 %			
Ox.TR	89,6 %			
On obtient 831g de calciné à partir de 1Kg				

En fin de traitement, on sépare par filtration le résidu solide contenant essentiellement le cérium de la solution aqueuse de nitrates de TR ayant une concentration exprimée en oxydes de TR égale à 370g/l, en fluor de 4,8g/l et en Fe₂O₃ de 0,35 g/l. Sa répartition en terres rares est la suivante :

CeO ₂ :	6,0 %
La ₂ O ₃ :	60,3 %
Pr ₆ O ₁₁ :	8,3 %
Nd ₂ O ₃ :	22,6 %
Sm ₂ O ₅ :	1,6 %
Autres terres rares:	1.2 %

On élimine le cérium tétravalent et les traces de thorium présentes dans la solution par addition d'une solution aqueuse d'ammoniaque 10 M jusqu'à obtention d'un pH égal à 3,5.

Après filtration, on sépare un résidu solide contenant tout le cérium tétravalent et le thorium. Il renferme également 86 % du fluor et la presque totalité du fer solubilisé et 5 % des terres rares trivalentes.

La solution de nitrates de terres rares récupérée a une concentration exprimée en oxydes de terres rares égale à 337 g/l, et contient 0,7 g/l de fluor, moins de 10 mg/l de Fe₂O₃ et finalement moins de 10 mg/l de ThO₂. Sa répartition en terres rares est la suivante :

 La₂O₃:
 63,0 %

 CeO₂:
 1,8 %

 Pr₆O₁₁:
 8,7 %

 Nd₂O₃:
 23,6 %

 Sm₂O₃:
 1,7 %

 Autres terres rares:
 1,3 %

Cette solution, par évaporation, est concentrée jusqu'à 490 g/l exprimée en oxydes des terres rares.

On soumet ensuite cette solution concentrée aux opérations successives d'extraction liquide-liquide conduites en suivant le mode de mise en oeuvre illustré par la figure III.21.

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

- une première batterie d'extraction liquide-liquide à plusieurs étages du type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant est constituée d'une section d'extraction (a) et de lavage (a') comportant 40 étages théoriques et une section de contre-extraction (b) des terres rares extraites dans la phase organique comportant 10 étages théoriques ;
- une deuxième batterie d'extraction liquide-liquide constituée d'une section d'extraction (c) et une section de contre-extraction (d) des terres rares extraites dans la phase organique comportant 10 étages théoriques.

L'agent d'extraction utilisé est le TBP, mis en solution dans le kérosène à raison de 75 % en volume.

On choisit comme entrée et sortie des unités d'extraction-lavage et de contreextraction, le sens de circulation de la phase organique.

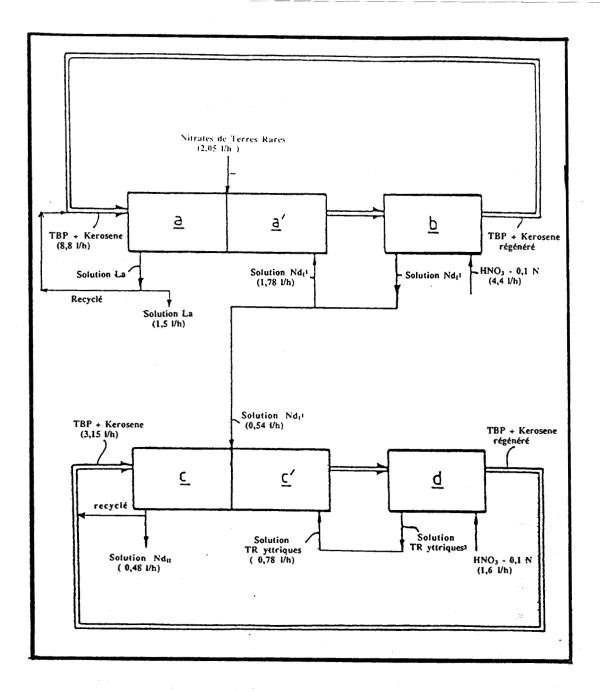


Figure III.21. : Schéma du procédé de séparation de procédé Leveque et Le Loarer [20]

- 1) Solution Nd_I 88,4% de Nd₂O₃ ; O,5 % de Pr_2O_{11} ; 6,3 % Sm_2O_3 et 4,9 % autres TR.
- 2) Solution La 85,9 % de La₂O₃ ; 2,4 % de CeO₂ ; 11,7 % de Pr₆O₁₁ et < 0,01 % de Nd₂O₃
- 3) Solution TR yttriques 56,2 % de Sm_2O_3 ; 43,7 % d'autres TR et 0,12 % de Nd_2O_3
- 4) Solution NdII 99,4 % Nd2O3 ; 0,6 % de Pr $_6$ O11 et moins de 0,1 % d'autres TR.

Les solutions appelées: Solution NdI, Solution La, Solution TR yttriques et Solution NdII sont concentrées par évaporation jusqu'à une concentration de 490 g/l exprimée en oxydes des terres rares. Les compositions de ces solutions sont aussi données sur la figure III.21.

La pureté du néodyme produit est la suivante :

99,4 % de Nd_2O_3 , 0,6 % de Pr_6O_{11} et moins de 0,1 % des autres terres rares.

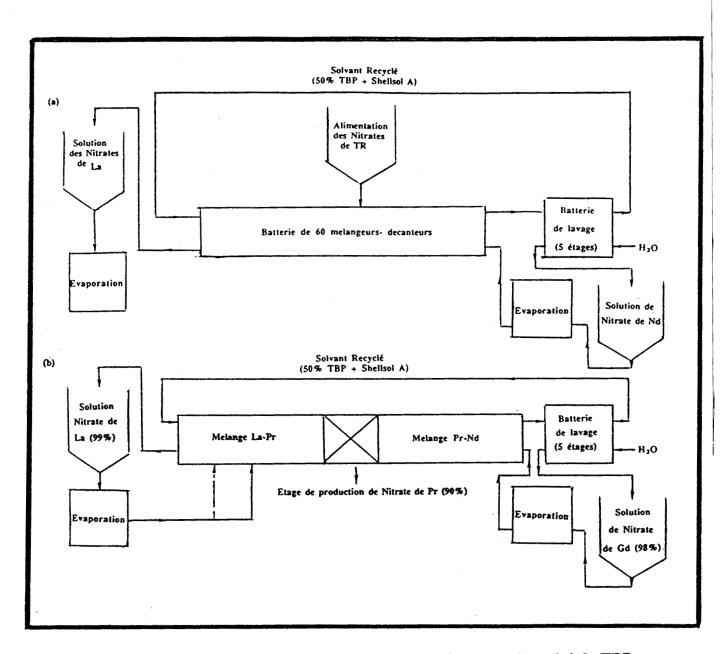


Figure III.22. Schéma de séparation de La, Pr et Nd fondé sur l'emploi de TBP et de Shell-sol A de la société Thorium Ltd. a) Schéma de la méthode d'alimentation forcée; b) Schéma de la méthode de reflux total.

Pour l'extraction de terres rare des solutions nitriques, la société Thorium Ltd en Grande-Bretagne (Figure III.22.), utilise comme agent d'extraction le TBP mis en solution dans le Shell-Sol A à raison de 50 % en volume[9].

L'appareillage utilisé pour la séparation des TR comprend une batterie du type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant, comportant 50 étages théoriques. On choisit comme entrée et sortie des unités, les sens de circulation de la phase organique.

La pureté des concentrés produits est la suivante :

- concentré de La 99 % (sortie des étages 1-6)
- concentré de Pr 90 % (sortie des étages 14-20)
- concentré de Nd 98 % (sortie des étages 40-44).

Le TBP peut être utilisé de façon efficace pour la séparation des terres rares légères, comme par exemple le lanthane, le néodyme et le praséodyme, mais il présente moins de possibilités pour la séparation des terres rares lourdes (Sm-Yb).

b) Système TR + HNO₃ + DEHEPO

Delloye T.[15] a développé un procédé de séparation des terres rares par extraction liquide-liquide entre une phase aqueuse contenant les nitrates de terres rares à séparer et une phase organique contenant un agent d'extraction constitué par un composé organophosphoré.

Les agents d'extraction utilisés dans ce procédé, comme par exemple l'oxyde de bis(éthyl-2 hexyl)éthylphosphine (DEHEPO) et l'oxyde de bis(triméthyl-2,4,4 pentyl) noctylphosphine, sont généralement liquides à température ambiante et miscibles aux diluants classiques en toutes proportions. Ils présentent une très bonne sélectivité vis-àvis de l'ensemble des terres rares et en particulier de l'yttrium et des terres rares yttriques, notamment du gadolinium au lutécium, contrairement aux agents d'extraction organophosphorés neutres plus classiques.

Les facteurs de séparation F(Ln/Y) pour les couples lanthanide (Ln)/yttrium, qui sont rapportés dans le tableau III.28, permettent de calculer les conditions nécessaires

pour séparer l'yttrium des autres terres rares selon les techniques classiques d'extraction liquide-liquide.

Le tableau III.29 donne les facteurs de séparation F(Ln/Y) des couples lanthanides (Ln)/yttrium ainsi que la charge du solvant d'extraction, à l'équilibre, exprimée en g d'oxyde de terre rare par litre. On remarque que le DEHEPO est bien adapté à une séparation yttrium/terres rares les plus lourdes.

Tableau III.28. Facteurs de séparation F(Ln/Y) des couples lanthanide (Ln)/yttrium, à l'aide de DEHEPO mis en solution dans un hydrocarbure aromatique, coupe pétrolière SOLVESSO 150 (à raison de 1 mole/litre)

Agent d'extraction	La	Ce	Pr	Nd	Sa	.Eu	64	75	Dy	Но	Er ,	Tag	Yb	Lu
DEHEPO	0,25	0,75	1,12	1,25	1,75	2,00	1,50	1.87	1,75	1,62	1,62	2,25	1,50	1,37

Tableau III.29. Facteurs de séparation F(Ln/Y) des couples lanthanide (Ln)/yttrium, à l'aide de DEHEPO mis en solution dans le kérosène (hydrocarbure aliphatique) à raison de 75 % en volume.

Agent d'extraction	Мф	Sa	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tn	Yb	Ĺu	charge du solvant g/l
DEHEPO	0,97	1,41	1,12	1,12	1,26	1,26	1.28	1,59	2.79	1,59	1,97	108.6

Le procédé de séparation de l'yttrium d'un mélange contenant des nitrates de thulium, ytterbium et lutécium présenté par Delloye [13,15], a été réalisé en suivant le mode opératoire illustré par la figure III.23.

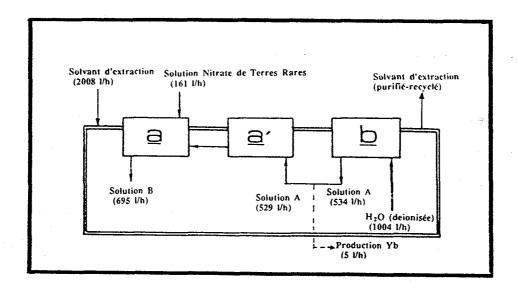
L'appareillage utilisé pour la séparation de ces terres rares comprend :

- une première batterie d'extraction liquide-liquide à plusieurs étages du type mélangeur-décanteur fonctionnant à contre-courant et constituée d'une section d'extraction (a) comportant 47 étages théoriques et d'une section de lavage (a') comportant 16 étages théoriques,
- une section de régénération-récupération du solvant d'extraction (b) comportant 10 étages théoriques.

Le mélange initial de terres rares à séparer est une solution de nitrate de terres rares présentant une acidité 0,1N et une concentration exprimée en oxydes de terres rares de 270 g/l répartis de la façon suivante :

Y₂O₃: 95,0 %, Tm₂O₃: 0,8 %, Yb₂O₃: 3,8 %, Lu₂O₃: 0,4 %

Le DEHEPO est mis en solution dans le kérosène à raison de 75 % en volume. On met en contact la phase aqueuse et la phase organique à 50°C (température d'extraction-10 à 80°C).



Solution A: après concentration par évaporation jusqu'à 450 g/l. Répartition: 8,0 % de Y₂O₃; 15 % de Tm₂O₃, 70 % Yb₂O₃ et 7,0 % de Lu₂O₃.

Solution B: solution aqueuse de nitrate d'yttrium, à une concentration de 61 g/l Y_2O_3 et moins de 10^{-4} % des autres terres rares.

Figure III.23. : Schéma du procédé de séparation de l'yttrium d'un mélange contenant des nitrates de Tm, Yb et Lu. [15]

Le recyclage du solvant d'extraction (extractant + diluant organique) est essentiel pour des raisons économiques.

Le procédé tel qu'il est décrit permet d'obtenir de l'yttrium à partir d'un mélange de terres rares avec un excellent rendement d'extraction puisqu'il est de 99,8 % et d'une très grande pureté puisqu'elle est de 99,9999 %.

Depuis 1964, dans l'usine de la Rochelle (France), Rhône-Poulenc Industries (1975) n'a cessé de développer des méthodes modernes de séparation des terres rares par extraction liquide-liquide.

La figure III.24. présente le schéma de production de cette usine.

Depuis l'attaque du minerai jusqu'à la séparation de la dernière TR, il faut compter 6 à 7 semaines, ce qui impose un stock important en cours de fabrication. La production de terres rares comprend les phases suivantes :

- broyage du minerai (sous-traité à l'extérieur)
- attaque par la soude ; opération discontinue, se fait à l'autoclave et correspond à la réaction :

NaOH

$$(TR, Th)PO_4$$
 -----> $Na_3PO_4 + TR(OH)_3 + Th(OH)_4$

Les hydroxydes de Th et TR sont redissous en milieu nitrique ou chlorhydrique pour alimenter les deux chaînes de purification de TR.

- purification:
- . en milieu chlorhydrique-chlorure de TR déshydraté ----> production de mischmetall par électrolyse.
- en milieu nitrique ----> conduit aux TR séparées par extraction liquide-liquide selon les procédés cités précédement [12 à 20] et développés par Leveque, Le Loarer, Delloye et autres.
 - finition : précipitation, calcination et éventuellement mise en forme physique.

Jusqu'au début des années 60, la méthode utilisée fut la cristallisation fractionnée (fastidieuse et longue); elle fut supplantée par l'échange d'ions sur colonnes de résine (abandonné pour des raisons économiques et techniques). Industriellement, l'extraction

liquide-liquide est le seul procédé permettant d'atteindre un prix de revient suffisamment bas.

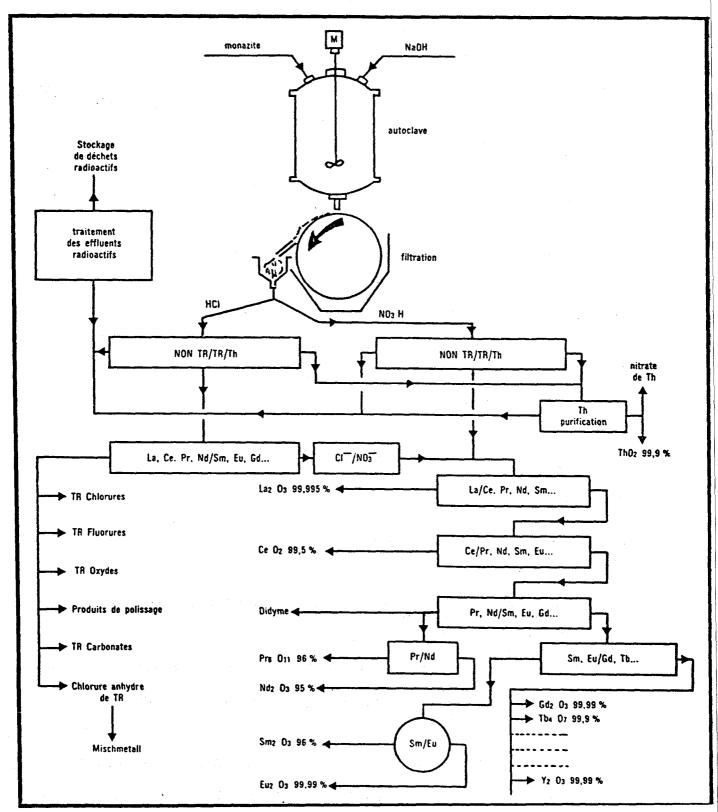


Figure III.24. : Schéma de production des terres rares à l'usine de la Rochelle (Rhône-Poulenc Ind.)

La gamme des extracteurs utilisés est très variée. Sont utilisés, par exemple, comme extractants des composés organophosphorés, des amines, des acides carboxyliques.

Les facteurs de séparation entre les différentes TR sont en général faibles. Il est donc nécessaire de multiplier les étages d'extraction. De nombreuses coupures nécessitent au moins 50 étages (Figure III.21 et 22) pour atteindre des puretés de 99,99% à 99,999%.

- B) Extraction des terres rares par échangeurs de particules
- a) Système TRCl3 HCl MEHPNA

Le solvant organique contenant l'ester mono-2-éthylhexylique de l'acide 2éthylhexylphosphonique (MEHPNA) est utilisé comme milieu efficace d'extraction en vue de la séparation et de la purification de métaux des terres rares par extraction par solvant.

Cet agent d'extraction répond à la formule :

dans laquelle R est le groupe 2-éthylhexyle. Il est en général utilisé en dilution avec un solvant organique tel que le kérosène. Lors du contact par mélange du solvant d'extraction et de la solution aqueuse contenant les métaux des terres rares, la réaction d'échange ionique entre des protons (H⁺) de MEHPNA et les cations des métaux des terres rares dans la solution aqueuse donne un complexe insoluble dans l'eau de MEHPNA et de TR. Ce complexe est extrait dans la phase organique.

Le composé MEHPNA est un agent d'extraction du type échangeur de cations acide. Comme nous l'avons vu précédemment, le rendement d'extraction dépend donc de l'acidité de la phase aqueuse. Ainsi :

- l'extraction est réalisée à une faible concentration en ions H⁺ dans la phase aqueuse tandis que la désextraction doit être effectuée en milieu plus acide.

La figure III.25. fait apparaître la relation qui existe entre la concentration (moles/litre) en HCl dans la phase aqueuse et le rapport de distribution (log D) des terres rares (Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y et Er) entre la phase aqueuse et MEHPNA à 1 mole/l dans le n-heptane.

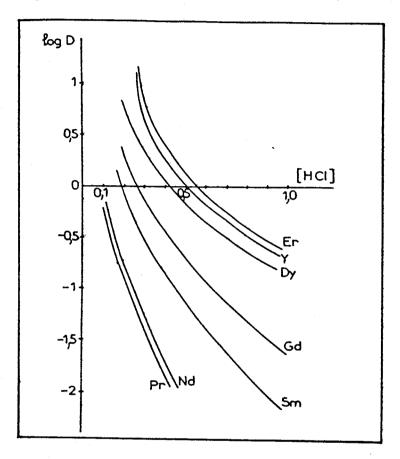


Figure III.25.: Effet de la concentration en HCl (moles/l) dans la phase aqueuse sur le coefficient de distribution (log D) des diverses terres rares, entre la phase aqueuse et une solution de MEHPNA (1mole/l)dans le n-heptane.

Pour séparer ou isoler des métaux des TR, on exploite la différence entre les coefficients de distribution de ces métaux en opérant dans un extracteur à étages multiples.

L'avantage de l'extraction par solvant avec le composé MEHPNA est qu'elle peut être effectuée en milieu beaucoup moins acide (figure III.25 et 27) que dans le cas de l'extraction par le D2EHPA (figure III.26.) qui est aussi un échangeur de cations acide.

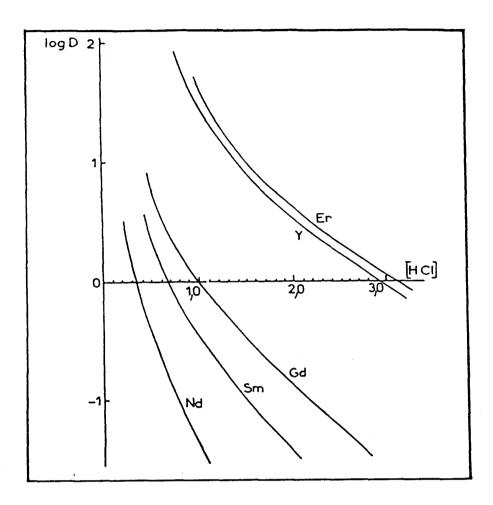


Figure III.26.: Effet de la variation de la concentration en HCl (moles/l) dans la phase aqueuse sur le coefficient des distribution (log D) de diverses terres rares entre la phase aqueuse et une solution de D2EHPA (1mole/l) dans le n-heptane.

Le procédé de séparation de métaux des terres rares par extraction par solvant, développé par DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO LTD. (Japon), dans lequel le MEHPNA est utilisé comme l'agent d'extraction, est illustré par un exemple de séparation par desextraction des terres rares de la phase organique [23].

Cet exemple porte sur l'yttrium, élément appartenant aux métaux lourds des terres rares qui sont considérés comme très faciles à extraire et qui nécessitent donc une forte concentration et une grande quantité d'acide chlorhydrique pour leur désextraction de la phase organique.

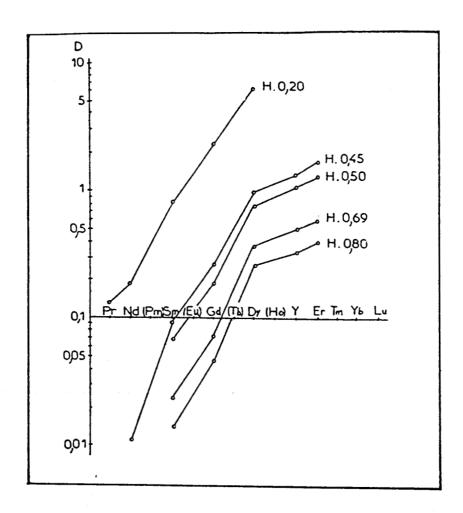


Figure III.27. : Effet de la concentration en HCl (moles/l) dans la phase aqueuse sur le coefficient de distribution de diverses terres rares entre la phase aqueuse et une solution de MEHPNA (1 mole/l) dans le n-heptane.

La phase organique contenant l'yttrium est préparée par contact sous agitation par secousses d'une solution de MEHPNA à 1 mole/l ou à 0,28 mole/l (10 % en volume) dans le kérosène avec une solution aqueuse contenant YCl₃.

On effectue la désextraction par contacts répétés, sous agitation par secousses, de la phase organique avec une solution d'acide chlorhydrique (3,8 moles/l) ou 5,7 moles/l). La durée de chaque contact sous agitation est de 5 minutes et la température est égale à 20°C.

Les résultats ainsi obtenus sont reproduits sur le tableau III.31. (a) et (b), qui indique, à des fins de comparaison, les résultats obtenus dans un essai similaire dans lequel on a utilisé le D2EHPA comme agent d'extraction.

Comme le font apparaître les résultats, la concentration et la quantité d'acide chlorydrique nécessaires à l'extraction par épuisement des métaux de la phase organique peuvent être moindres avec le MEHPNA qu'avec le D2EHPA.

Tableau III.32 A : Résultats obtenus pour la séparation de l'yttrium avec MEHPNA (1 mole/l) et D2EHPA (1 mole/l).[23]

Solvant d'extraction	MEHP	NA 1 mole/1	D2EHPA 1 mole/1
Concentration de l'yt- trium extrait dans la phase organique		2 mmoles/l	96,5 mmoles/l
Concentration en HCl utilisée	3,8 moles/l	5,7 moles/1	5,7 moles/1
Rapport en volume de HCl à la phase or- ganique	1/2 v/v	1/2 v/y	1/2 v/v
N° d'ordre des épui- sements	concentration en Y	dans la phase aqueuse d	'épuisement (mmoles/1)
ler	120,4	181,2	49,8
2ème	33,4	4,8	36,6
3ème	11,3	0,1	19,1
4ème :	7,1	0,0	17-0
Concentration rési- duelle en Y dans la phase organique	5,5 mmoles/l	O,OO mmole/l	34,3 mmoles/l

Tableau III.32 B : Résultats obtenus pour la séparation de l'yttrium avec MEHPNA (0,28 mole/l) et D2EHPA (0,28 mole/l).[23]

Solvant d'extraction	менрі	D2EHPA O, 28 mole/1	
Concentration de l'yt- trium extrait dans la phase organique	37,:	39,5 mmoles/1	
Concentration en HCl utilisée	3,8 moles/l	3,8 moles/1	
Rapport en volume de HCl à la phase or- ganique	1/4 v/v	1/4 v/v	1/4 v/v
N°. d'ordre des épui- sements	concentration en Y	dans la phase aqueuse	d'épuisement (mmoles/1)
ler	142,2	148,2	65,6
2ème	6,0	1,5	24,7
3ème :	0,5	0,06	17,7
4ème	0,06		11,9
. Sème			9,2
Concentration rési- duelle en Y dans la phase organique	. O,00 mmole/1	0,00 mmole/1	-6,95 mmoles/1

b) Système TRCl₃ + HCl + D2EHPA

Thomas et Smutz [36] ont réalisé une série d'études portant sur le système TRCl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA. Ils ont ainsi obtenu des données d'équilibre sur les systèmes MCl₃ - HCl - H₂O - D2EHPA, où M désigne les lanthanides trivalents Gd, Dy, Er et Yb, sur un large intervalle de concentration de ces chlorures en solution aqueuse. Ils ont remarqué que pour une acidité particulière et une concentration donnée, l'extraction de ces éléments s'accroît avec l'augmentation du numéro atomique des lanthanides. L'influence de la concentration d'acide (HCl) a été un paramètre pour l'élaboration des courbes d'équilibe d'extraction des terres rares.

Les réactions dont ont doit tenir compte sont :

- l'extraction des ions trivalents du métal considéré par échange d'ions.
- l'extraction de complexes MCl₃
- et l'extraction de HCl.

Les auteurs ont obtenu les résultats rapportés sur les figures III.28, 29, 30 et 31.

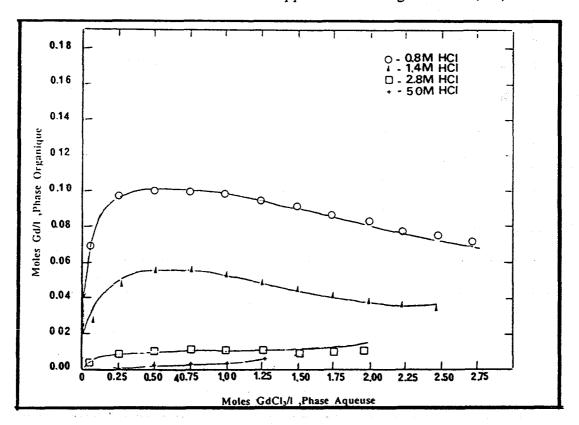


Figure III.28. : Effet de la concentration de HCl sur l'isotherme de partage de Gd dans le système GdCl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA [36]

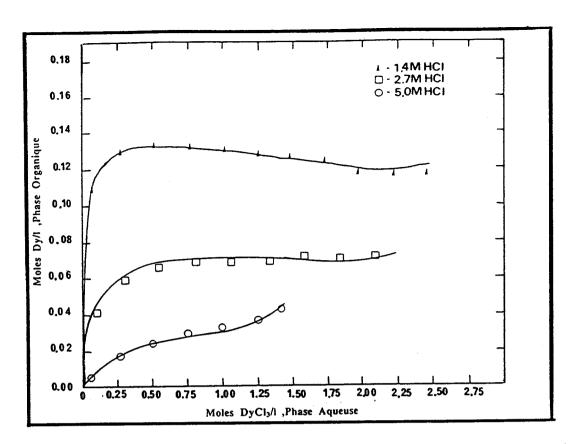


Figure III.29. : Effet de la concentration de HCl sur l'isotherme de partage de Dy dans le système DyCl₃-HCl-H2O-1M D2EHPA [36]

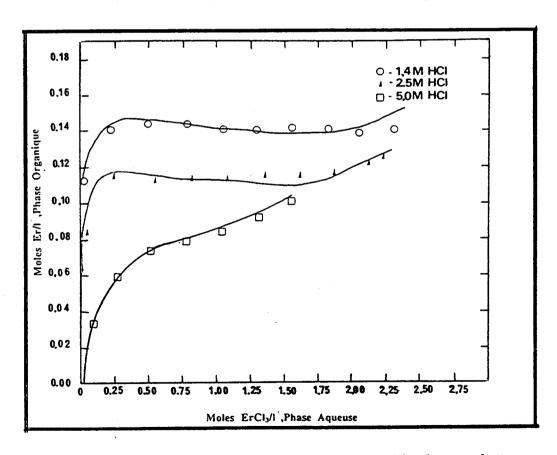


Figure III.30. : Effet de la concentration de HCl sur l'isotherme de partage de Er dans le système ErCl₃-HCl-H₂O-1M D2EHPA [36]

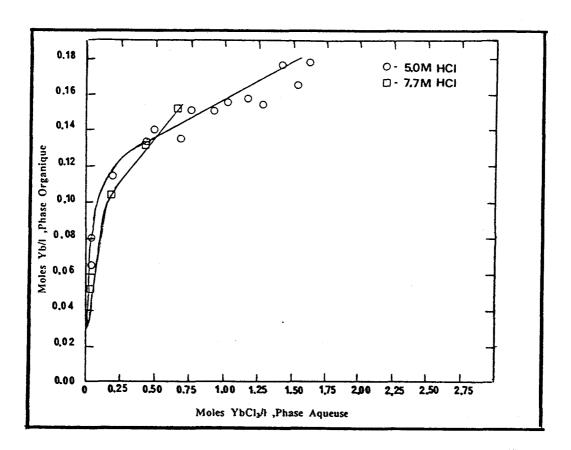


Figure III.31. : Effet de la concentration de HCl sur l'isotherme de partage de Yb dans le système YbCl₃-HCl-H₂O-1M D2EHPA [36].

Ces figures montrent que:

- à faible acidité (0,8 et 1,4M), la concentration du soluté dans la phase organique s'accroît, jusqu'à une valeur maximale, et qu'elle diminue ensuite lentement.
- à acidité égale ou supérieure à 1.4M HCl, la concentration dans la phase organique s'accroît rapidement jusqu'aux valeurs maximales et reste pratiquement constante en fonction de la concentration dans la phase aqueuse.

Les figures III.28, 29, 30 et 31 montrent aussi que pour une concentration donnée de MCl₃ et de HCl dans la phase aqueuse, la concentration du soluté dans la phase organique augmente avec le numéro atomique des lanthanides.

On peut observer clairement ce phénomène sur la figure III.32.

Michelsen et Smutz [37] ont obtenu, à partir des investigations sur les coefficients de distribution et les facteurs de séparation dans le système YCl₃-HoCl₃-ErCl₃-HCl-H₂O-D₂EHPA, des résultats présentés dans les tableaux III.33 A. et B. et figure III.33.

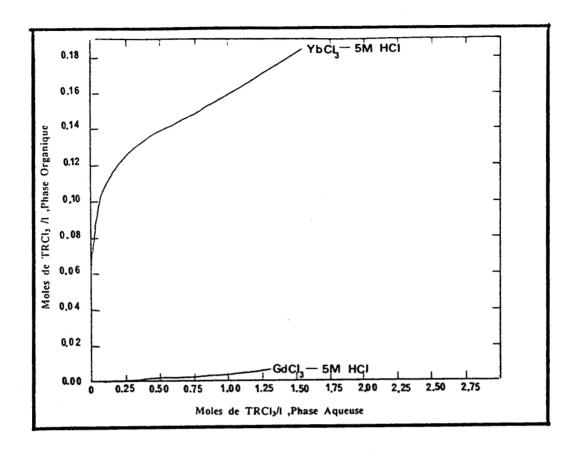


Figure III.32. : Courbes d'équilibre à 5,0M HCl des systèmes YbCl₃-HCl-H₂O-1M D2EHPA (N°A Yb = 70) et GdCl₃-HCl-H₂O-1M D2EHPA (N°A Gd = 64).

Ces auteurs ont conclu que:

- les coefficients de distribution sont fonction de l'acidité ;
- les facteurs de séparation tendent à décroitre aux fortes acidités, à l'exception du couple Er/Y qui bénéficie d'une augmentation significative (figure III.33. et tableau III.33 B)

Tableau III.33.A : Coefficients de Y, Ho et Er en milieu HCl, obtenu avec le D2EHPA.

Acidité finale	Coefficient de distribution					
(moles/l)	Y	Но	Er			
1.03	16.2	8.0	22.5			
2.00	3.02	1.49	4.14			
3.06	1.07	0.54	1.45			
3.97	0.57	0.29	0.79			
4.76	0.35	0.19	0.50	:		
5.63	0.24	0.12	0.34			
7.52	0.12	0.074	0.20			
9.40	0.21	0.17	0.38			
11.24	1.15	1.10	2.38			

Tableau III.33.B.: Facteurs de séparation pour les couples Er/Y, Y/Ho et Er/Ho,

en milieu HCl obtenus avec le D2EHPA

Acidité finale	Facteur de séparation					
(moles/l.)	Er/Y	Y/Ho	Er/Ho			
1.03	1.39	2.02	2.81			
2.00	1.37	2.02	2.77			
3.06	1.36	1.98	2.69			
3.97	1.38	1.98	2.75			
4.76	1.43	1.94	2.78			
5.63	1.43	1.92	2.74			
7.52	1.62	1.66	2.69			
9.40	1.80	1.26	2.26			
11.24	2.07	1.05	2.17			

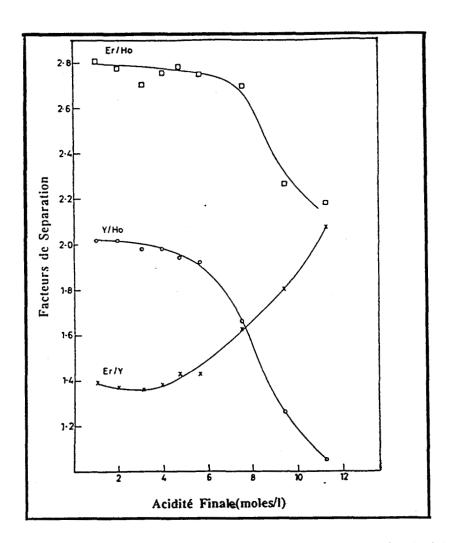


Figure III.33. : Facteurs de séparation pour les couples Er/Y, Y/Ho et Er/Y, en fonction de l'acidité, en milieu HCl obtenu avec le D2EHPA.

Le système MCl₃-HCl-D2EHPA, est utilisé par la société Molybdenum Corporation of America, à Mountain Pass (Californie) depuis 1965. Cette société produit 6.000 Kg/an de Eu₂O₃ de grande pureté (>99,9 %) et trois autres sous-produits : l'oxyde de cérium, un concentré de La, Pr et Nd et un concentré de Sm et Gd.

A partir du procédé Molycorp, un concentré de bastnaésite peut être transformé comme suit :

- le minerai brut, qui contient 7 à 10 % d'oxydes des TR, est concassé, amené à une granulomètrie maximale de 1,5 mm environ, puis ensuite flotté à chaud ;
- les terres rares s'enrichissent dans la masse (flottation) jusqu'à environ 60 % d'oxydes totaux (Tableau III.34.)

Tableau III.34. : Rapport des oxydes de Terres rares sur le total d'oxydes de Terres rares dans le concentré de flottation.

La ₂ O ₃	32.5 %
CeO ₂	50.0 %
Pr ₄ O ₁₁	4.0 %
Nd ₂ O ₃	12.5 %
Sm ₂ O ₃	0.6 %
Eu ₂ O ₃	0.105 %
Gd ₂ O ₃	0.2 %
Tb ₄ O ₇	0.017 %
Er ₂ O ₃	0.015 %
Tm ₂ O ₃	0.0016 %
Yb ₂ O ₃	0.006 %
Lu ₂ O ₃	0.0009 %
Y ₂ O ₃	0.053 %
Dy ₂ O ₃	0.027 %
Ho ₂ O ₃	0.009 %

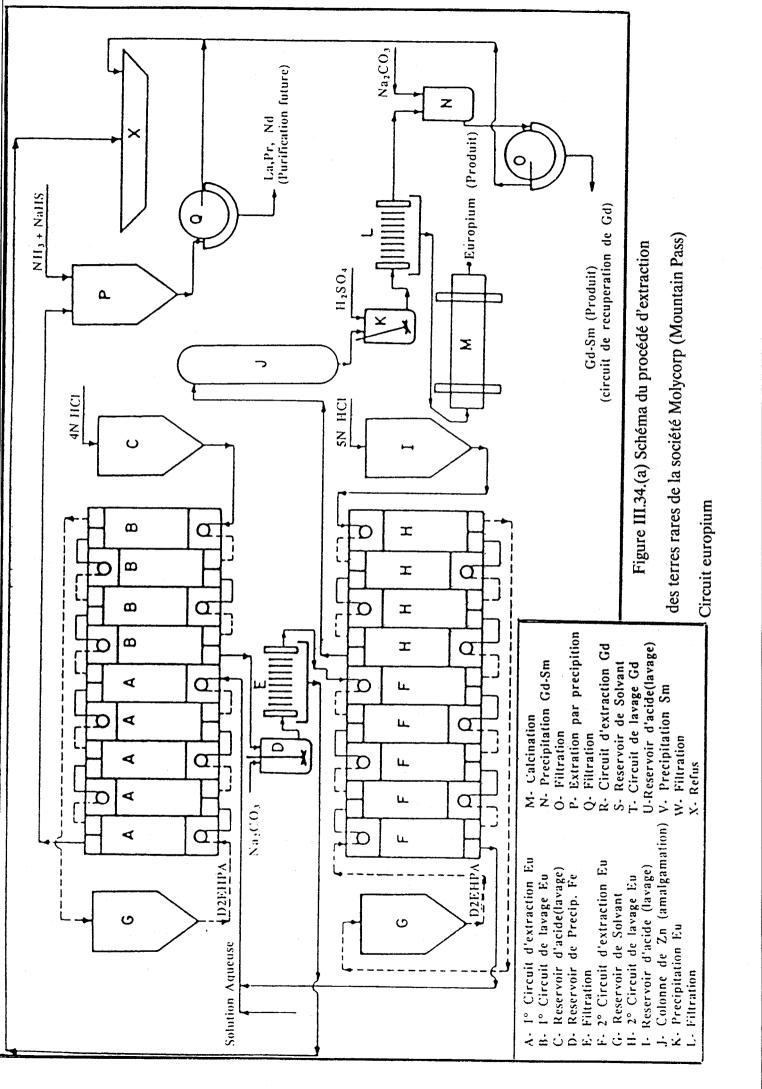
- Ce concentré est calciné à 480°C pendant 3 h (oxydation de Ce₂O₃ en CeO₂).
- Le produit calciné est traité avec de l'acide chlorhydrique (à 30 %) lequel solubilise toutes les terres rares à l'exception du cérium.
- après décantation, on sépare le solide de la solution dans un épaississeur. Le résidu est lavé et la solution de lavage recyclée ;
- la solution de lixiviation (tableau III.35), "over flow" de l'épaississeur, contient 100g/l d'oxydes de terres rares. L'excés d'acide est neutralisé avec Na₂CO₃ jusqu'à pH voisin de 1,0. Cette solution, qui contient 0,2 g/l de Eu, est introduite dans le circuit d'extraction de l'europium (Figure III.34.)
- l'extraction est réalisée avec 10 % de D2EHPA mis en solution dans le kérosène, en

cinq étages d'extraction ((A)-mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant). On obtient une récupération de 98 % de l'europium. Le solvant d'extraction est régénéré, avec une solution acide chlorhydrique 4M à 50°C dans des mélangeurs-décanteurs ((B) quatre étages) et ensuite recyclé.

Tableau III.35. : Analyse des concentrés de bastnaésite.

	Concentré de	Solution de	
	flottation	lixiviation	
R ₂ O ₃	60.0 %	72.0 %	
BaSO ₄	0.4 %	0.5 %	
SiO ₂	0.4 %	0.5 %	
Fe ₂ O ₃	0.3 %	0.3 %	
F	4.4 %	5.2 %	
CaO + SrO	9.5 %	0.5 %	
ThO ₂	< 0.1 %	< 0.1 %	

- la solution, contenant 10 à 20 g/l de Eu et de Fe (séparé par précipitation avec Na₂CO₃ à pH = 3,5) est introduite dans le deuxième circuit d'extraction (F), comportant 5 étages de mélangeurs-décanteurs où le rapport des volumes de la solution organique et de la solution aqueuse est de 1.2 (O/A = 1.2). La solution ensuite traitée dans une colonne de Zn ((J) amalgamation-réduction) où l'europium est sélectivement précipité et séparé des autres terres rares.
- le solvant d'extraction est régénéré avec HCl 5M en quatre étages de mélangeurs-décanteurs (H) avec un rapport O/A = 8, et ensuite recyclé.
- à la solution purifiée d'europium, on additionne H₂SO₄, lequel précipite Eu₂SO₄ (K). Après filtration (L), ce produit est calciné et on obtient de l'oxyde d'europium à 99,95 %.



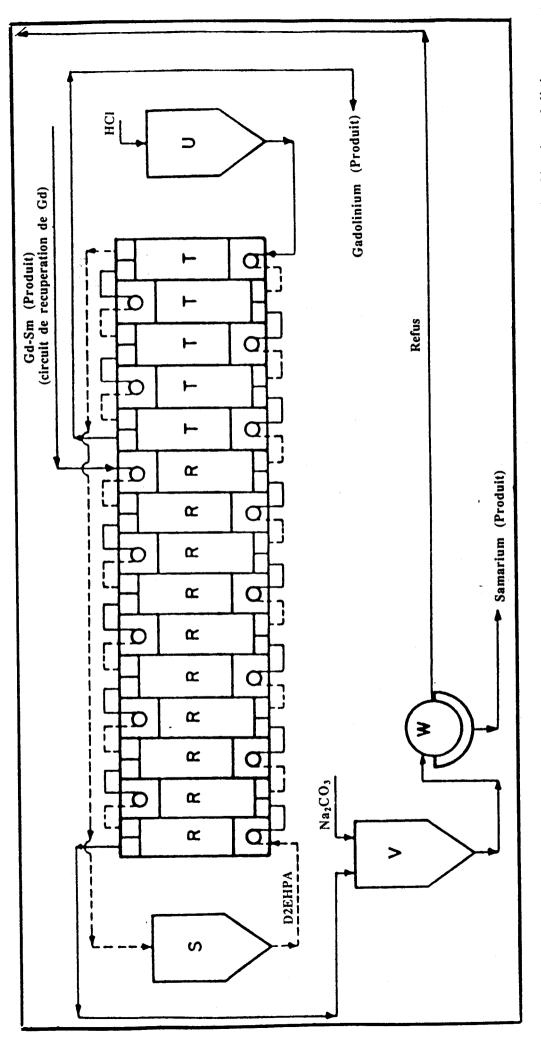


Figure III.34.(b) Schéma du procédé d'extraction des terres rares de la société Molycorp (Mountain Pass) Circuit gadolinium-

samarium

- La solution, résultant de la filtration, contient Gd, Sm et d'autres terres rares. Cette solution est introduite dans le système d'extraction de Gd, qui est composé de 10 étages d'extraction (R) et de 5 étages de lavage (récupération); on utilise comme extractant le D2EHPA. Le produit d'extraction est neutralisé avec Na₂CO₃, précipité et stocké pour un traitement futur.

Le schéma d'extraction de la société Molybdenum Corporation of America (Molycorp) est présenté dans les figures III.34 (a) et (b)

c) Système TR(NO₃)₃ + HNO₃ + D2EHPA

Michelsen et Smutz [37] ont étudié le système Y(NO₃)₃-Ho(NO₃)₃-Er(NO₃)₃-HNO₃-H₂O-D2EHPA est obtenu les résultats présentés dans les tableaux III.36, 37 et sur la figure III.35.

Tableau III.37. : Coefficients de distribution de Y, Ho et Er en milieu HNO₃ obtenus avec le D2EHPA.

Acidité finale	Coefficient de distribution				
(moles/l.)	Y	Но	Er		
1.00	25.3	11.1	32.9		
1.86	5.07	2.22	6.64		
3.69	1.24	0.56	1.58		
5.51	0.66	0.36	0.84		
7.36	0.60	0.35	0.73		
9.23	0.71	0.45	0.82		
11.14	1.02	0.68	1.14		
13.07	1.71	1.07	1.80		
14.97	3.38	2.00	3.30		

Ces auteurs ont conclu que:

- les coefficients de distribution sont fonction de l'acidité de la phase aqueuse.
- les facteurs de séparation des terres rares diminuent lorsque l'acidité augmente (Tableau III.37, et figure III.35.).

Tableau III.38. : Facteurs de séparation pour les couples Er/Y,Y/Ho et Er/Ho, en milieu HNO3 obtenu evec le D2EHPA.

Acidité finale	Facteur de Séparation			
(moles/l.)	Er/Y	Y/Ho	Er/Ho	
1.00	1.30	2.29	2.97	
1.86	1.31	2.28	2.99	
3.69	1.27	2.22	2.84	
5.51	1.27	1.85	2.35	
7.36	1.23	1.68	2.07	
9.23	1.17	1.56	1.81	ļ
11.14	1.12	1.51	1.68	:
13.07	1.05	1.59	1.68	:
14.97	0.98	1.70	1.66	

L'extraction des terres rares en milieu nitrique est semblable au modèle d'extraction observé en milieu chlorhydrique. La formation des complexes mixtes, c'est-à-dire des complexes contenant à la fois le groupe nitrate et le D2EHPA, est observée en milieu faiblement acide.

L'effet de la température sur l'extraction des terres rares dans le système TR(NO₃)₃-HNO₃-D2EHPA est rapporté dans le tableau III.38. On remarque que l'extraction des éléments diminue avec l'augmentation de la température de 10°C à 40°C. Les facteurs de séparation des terres rares voisines diminuent aussi lorsque la température augmente.

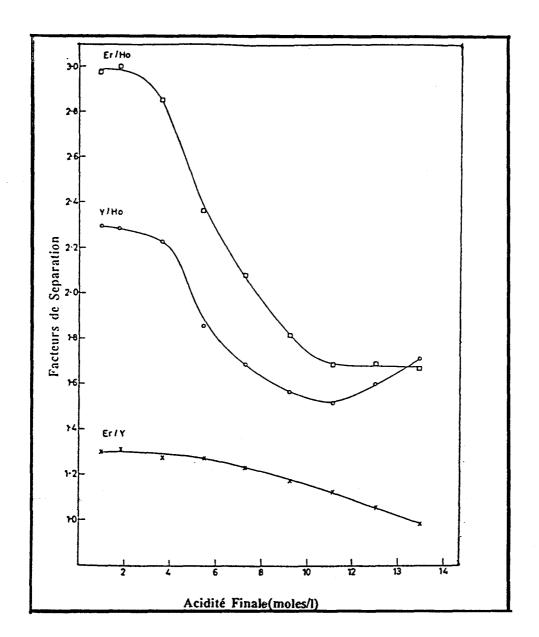


Figure III.35. : Facteurs de séparation pour les couples Er/Y, Y/Ho et Er/Ho en milieu HNO3 obtenus avec le D2EHPA

La société Megon Company (Norvège) utilise le système TR(NO₃)₃-HNO₃-D2EHPA pour la production industrielle des terres rares. Cette société produit de l'yttrium de haute pureté (99,999 % Y), à partir d'un concentré de xénotime (à faible teneur), depuis 1969.

Tableau III.38. : Effet de la température sur les coefficients de distribution des terres rares dans le système TR(NO₃)₃-HNO₃-D2EHPA.

		Températur	re (°C)	
Terres Rares	10	17	25	40
La	.109	.100	.092	.084
Се	.218	.201	.184	.160
Pr	.349	.320	.291	.250
Nd	.445	.400	.360	.298
Pm	.800	.702	.622	.501
Sm	1.64	1.42	1.22	.94
Eu	2.81	2.42	2.01	1.49
Gd	4.03	3.40	2.84	2.09
Ть	9.22	7.60	6.21	4.44
Dy	13.8	11.2	8.99	6.21
Но	18.0	14.5	11.3	7.58
Er	24.9	19.9	15.2	10.0
Tm	40.2	31.4	23.8	15.2
Yb	57.0	44.2	32.8	20.0
Lu	69.0	55.0	40.0	24.1

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- attaque du concentré de xénotime avec H_2SO_4 à 250-300°C, pendant 1 à 2 heures. On obtient des sulfates solubles.
- le résidu (< 10 % du xénotime) est séparé par sédimentation et la solution est clarifiée dans un filtre rotatif à vide.

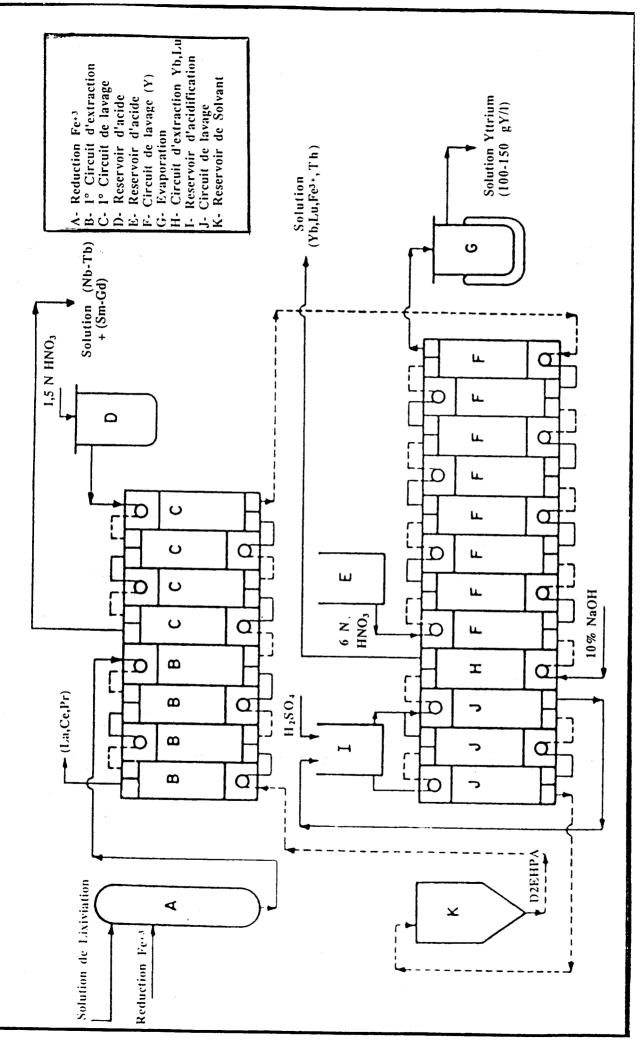


Figure III.36 Schéma d'extraction des terres rares selon le procédé de la société Megon Company (Norvège)

- le Fe^{3+} contenu (10g/l) dans la solution est amené, après passage de cette solution au contact d'un tambour magnétique rotatif, à 1 g Fe^{3+} /l. ((A) réduction du fer).

-la solution purifiée est ensuite mise en contact avec le solvant d'extraction (30 % D2EHPA dans Shell-sol T) selon le schéma de la figure III.36.

- On utilise 4 étages de mélangeurs-décanteurs (B) pour l'extraction du Nd, des terres rares lourdes et de l'yttrium. Les terres rares légères restent en solution (Tableau III.39).

Tableau III.39. : Distribution des terres rares dans les produits intermédiaires et le concentré initial.

Element	Concentration	% de TR	% de TR
(TR)	Solution de	Total	Concentré
	Lixiviation(g/l)		Initial
Yttrium	174	75.2	57.2
Ytterbium	12.5	5.4	7.6
Thulium	2.0	0.9	
Erbium	16.6	7.2	7.7
Holmium	3.7	1.6	1.9
Dysprosium	18.9	8.2	8.3
Terbium	1.5	0.6	1.1
Gadolinium	1.9	0.8	3.4
Samarium			1.3
Neodyme			2.6
Praseodyme			0.6
Cerium			6.2
Lanthane			1.9

Tableau III.40. Analyse des impuretés dans le produit final du procédé Megon Compagny (99,999 % Y)

Impuretés	ppm	Impuretés	ppm
La	<1	Al	20
Се	<1	Ca	< 10
Pr	<1	Cr	< 10
Nd	<1	Cu	< 5
Sm	< 1	Fe	< 10
Eu	< 0.1	Mg	30
Gd	<3	Mn	< 10
Tb	<1	Mo	< 10
Dy	<1	Ni	< 10
Но	<1	Pb	< 50
Er	3	S	80
Tm	<1	Si	< 50
Yb	2.5	Sn	<50
Ag	<5	Ti	<20

- après lavage de cette phase organique avec HNO₃ 1,5 M en 4 étages de mélangeurs-décanteurs (C), on obtient une solution contenant une fraction de Nd-Tb et une grande quantité de Sm et Gd. Ce produit est stocké pour une extraction ultérieure.
- l'yttrium contenu dans la phase organique (< 60-75 %), est récupéré (avec d'autres terres rares lourdes) dans la deuxième étape d'extraction qui comprend huit étages de mélangeurs-décanteurs (F), où on utilise HNO₃ 6M.
- l'évaporation (G) de cette solution permet une concentration de 100 à 150 g Y/l, et ce produit est traité ultérieurement (avec des ammoniums quaternaires, des solutions d'acides et d'oxalates) par précipitation et ensuite calciné. Le produit final contient

99,999 % de Y (Tableau III.40)

- Yb et Lu sont partiellement séparés avec HNO3 et l'extraction de ces éléments est réalisée en un simple étage de mélangeur-décanteur avec 10 % NaOH. L'addition de 20 % de HF et 50 % de H₂SO₄ est aussi efficace (H).
- le solvant d'extraction est régénéré avec H₂SO₄ en 3 étages mélangeursdécanteurs et ensuite recyclé (J).

d) Système TR₂(SO₄)₃-H₂SO₄-D2EHPA

Le U.S. Bureau of Mines [10] a étudié la récupération de l'yttrium par le D2EHPA, à partir de sulfates résultants du traitement de minerais (baryte, fluorite et traces de biotite, hornblende et xénotime) du Colorado (USA), qui contiennent aussi du Th et du Fe.

La figure III.37. représente schématiquement ce procédé. En bref, les étapes suivantes sont réalisées :

- 1.Lixiviation des minerais (a), évaporation de l'acide pour rendre le thorium insoluble et solubilisation de l'yttrium et des lanthanides (b); attaque à chaud (200°C). Ensuite une deuxième lixiviation du minerai dans une solution acide diluée.
- 2. Le résidu de lixiviation est séparé de la solution dans un système de décantation à contre-courant (DCC)
- 3. La solution aqueuse est envoyée aux deux circuits d'extraction par solvant, en mélangeurs-décanteurs à contre-courant, pour la récupération du thorium et de l'yttrium. Le thorium est séparé par une amine primaire (Primene JM-T).

La solution purifiée est traitée dans un lit de charbon actif pour la réduction du fer (Fe²⁺) par SO₂.

Les terres rares lourdes (Y, Dy, Er et Yb) sont extraites par D2EHPA 0,24 N, tandis que les terres rares légères restent en solution (Gd, Eu, Sm, Nd et Ce).

Après 10 étages d'extraction, la phase organique contient, en g/l : 2,60 de Y₂O₃, 0,33 de Dy₂O₃, 0,21 de Er₂O₃, 0,14 de Yb₂O₃ et 0,006 de Fe₂O₃. Cinq étages de lavage avec HCl 6M desextraient les terres rares de la phase organique.

Un précipité d'yttrium est obtenu par ajout d'acide oxalique. Ce précipité est récupéré par filtration, puis calciné à 900°C. Ce produit contient 76,8 % de Y₂O₃, 9,8 % de Dy₂O₃, 5,6 % de Er₂O₃, 3,6 % de Yb₂O₃, 2,5 % de Ho₂O₃, 0,8 % de Tm₂O₃, 0,5 % de Lu₂O₃ et 0,4 % de Tb₂O₃ (Figure III.37).

L'effet du pH et celui de la concentration d'extractant sur l'extraction et la séparation des terres rares en milieu sulfurique (Figure III.38 et 39) ont été étudiés [8, 9, 10].

Il a été montré que, dans certains cas, la séparation entre terres rares voisines peut être réalisée alors que dans d'autres cas la séparation est impossible. Par exemple, la séparation de Nd/Pr semble être très difficile. En revanche, la séparation de l'yttrium et des terres rares lourdes (Tb et Lu) du groupe cérique est réalisable. Les paramètres à prendre en considération sont :

- le pH et la concentration de H₂SO₄
- la concentration de solvant (D2EHPA)
- le nombre des étages de contact.

L'effet du nombre d'étages de contact, dans le système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - D2EHPA, est représenté sur la figure III.40.

Les sociétés Rio Algon Mines et Denison Mines [51-54], à Elliot Lake (Ontario), ont développé un procédé de récupération et séparation des terres rares, à partir de minerais d'uranium (silicates) mettant à profit le système TR₂(SO₄)₃-H₂SO₄-D2EHPA

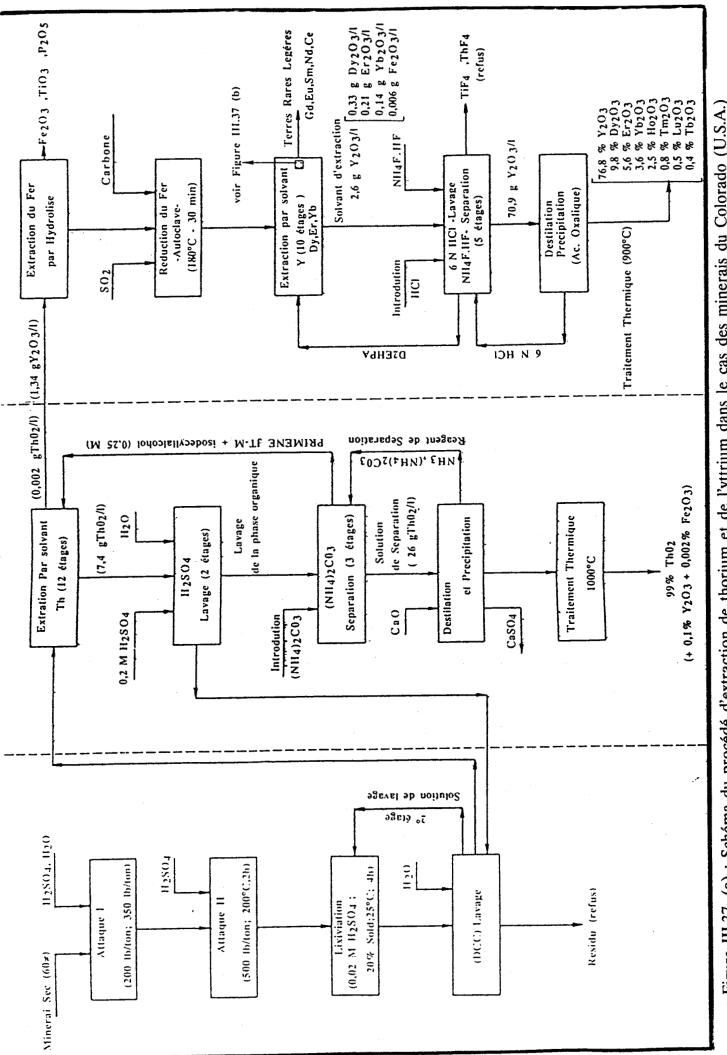


Figure III.37. (a) : Schéma du procédé d'extraction de thorium et de l'yttrium dans le cas des minerais du Colorado (U.S.A.)

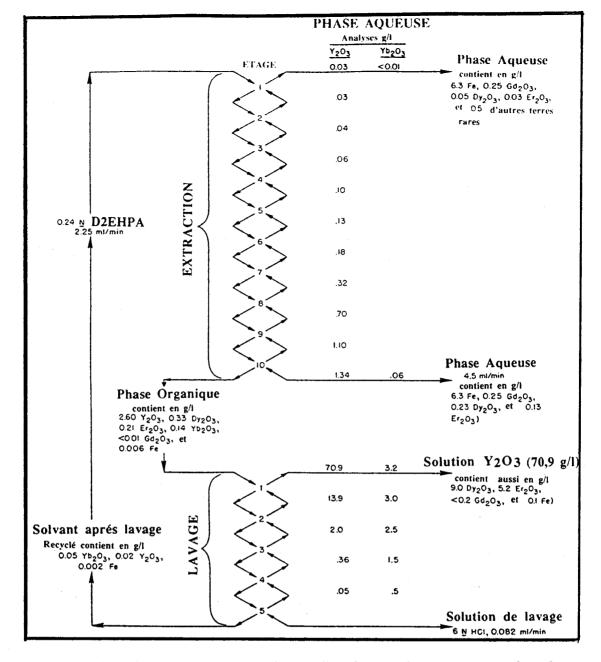


Figure III.37. (b) : Schéma d'extraction de l'yttrium et des terres rares lourdes par le D2EHPA.

La lixiviation de ce minerai (silicates) permet à 20 % des oxydes des terres rares et à environ 75 % de l'yttrium d'être solubilisés.

Le thorium est récupéré par des amines primaires (Primene 81-R, Primene JTM) et secondaires.

La figure III.41. donne le schéma du procédé, qui est exploité depuis 1967.

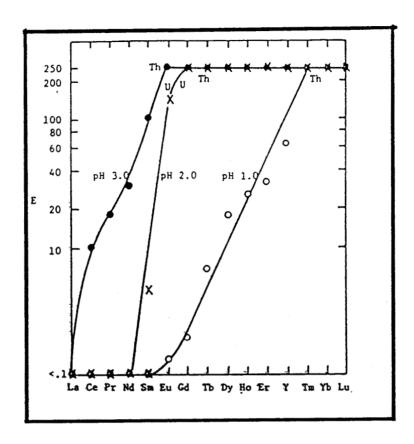


Figure III.38. : Effet du pH sur l'extraction et la séparation des terres rares dans le système $TR_2(SO_4)_3$ - H_2SO_4 - 0.1M D2EHPA

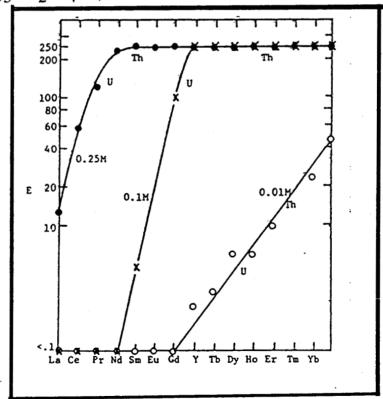


Figure III.39. : Effet de la concentration du D2EHPA sur la séparation des terres rares a pH 2.0, dans le système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - D2EHPA

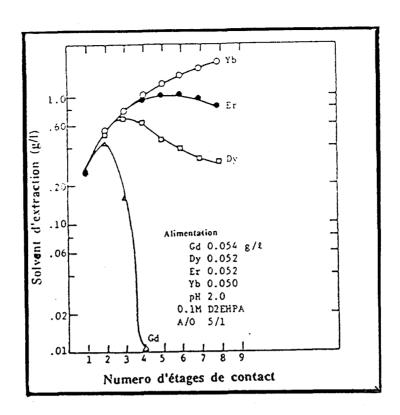


Figure III.40. : Effet du nombre d'étages de contact sur l'extraction de Yb, Er, Dy et Gd dans le système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - 0,1 M D2EHPA.

Le procédé comprend les étapes suivantes :

- la solution des terres rares, provenant de l'extraction de l'uranium (pH = 2), est traitée dans des réservoirs "pachucas" par la chaux et l'air. Le contrôle du pH est très important, car :
- . à faible valeur du pH, une grande quantité du Th reste en solution et cela entraînera une grande consommation de D2EHPA dans le circuit d'extraction ;
- . pour les fortes valeurs du pH, on observe une perte inacceptable de Y₂O₃, provenant de la précipitation de cet élément.

L'addition de l'air est nécessaire pour réaliser l'oxidation du fer et ultérieurement la précipitation de l'hydroxyde ferrique.

- la solution purifiée est ensuite introduite dans des épaississeurs et le "overflow" filtré (filtre à tambour (c)). Après filtration, la solution est envoyée à l'étape de clarification ((D) extraction des particules solides en suspension).

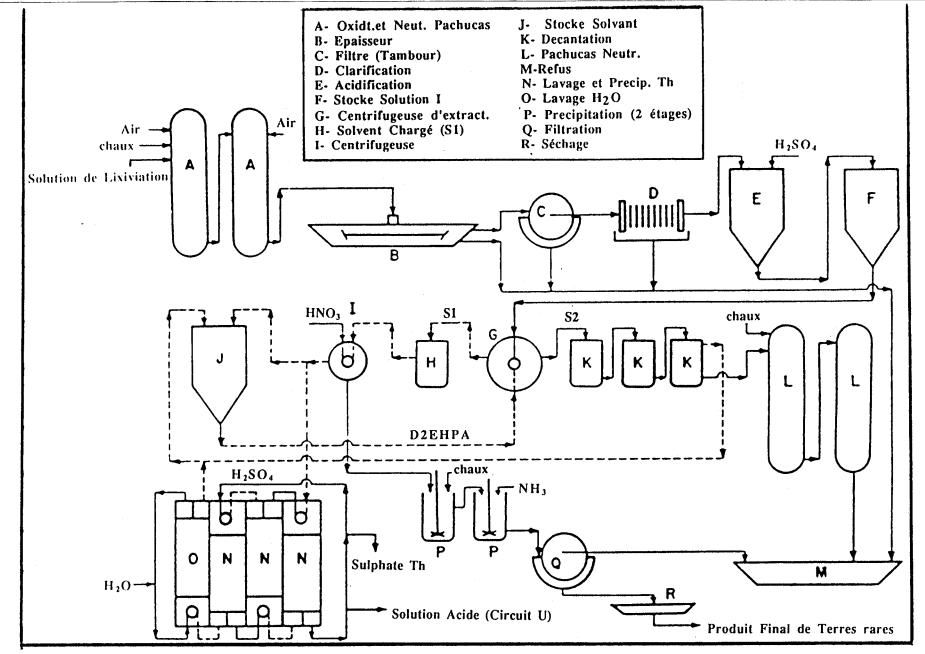


Figure III.41. : Schéma du procédé industriel de Rio Algon et Denison Mines.

- le filtrat est traité avec H_2SO_4 ((pH = 4,2 (E)). Le but de cette opération est de maintenir le calcium dans la solution aqueuse pendant l'extraction des terres rares.

- pendant l'étape d'extraction, réalisée dans une centrifugeuse d'extraction à contre-courant (G), le rapport entre le volume de la phase aqueuse et celui de la phase organique est d'environ 4 (A/O = 4), et le solvant d'extraction est constitué de 10 à 12 % de D2EHPA en solution dans le kérosène. Le temps de contact est d'environ 10 secondes et le pH = 2,4. On obtient, une extraction de 97 % de l'yttrium (Tableau III.41.).

Tableau III.41. Résultats de l'extraction des terres rares.

Métal	Solution Initiale (g/l)	Circuit d'extraction par solvant Solution Finale 51 (g/l)	Extraction (%)
La	0.0024	0.0010	61
Ce	0.0221	0.0024	89
Pr	0.0067	0.0009	86
Nd	0.0227	0.0014	94
Sm	0.0143	0.0004	97
Eu	0.0021	0.0002	92
Gd	0.0188	0.0005	97
Tb	0.0055	0.0002	97
Dy	0.0246	0.0007	97
Ho	0.0058	0.0001	99
Er	0.0127	0.0007	95
Tm	0.0038	0.0005	87
Yb	0.0128	0.0007	95
Lu	0.0035	0.0014	60
Y	0.0907	0.0027	97
Th	0.0042	0.0009	98
U	0.0062	0.0006	90
pН	2.38	1.82	

- Après la séparation des phases, la phase organique S2 est envoyée dans des réservoires de décantation (K) en vue de sa régénération et de son recyclage. Le solvant d'extraction, chargé des terres rares (S1), est traité avec HNO3, dans une centrifugeuse de contact (I). Pendant cette étape, l'yttrium et les terres rares sont

séparées du Th et U.

- L'yttrium et les terres rares sont ensuite traités par la chaux et précipités par le gaz ammoniac (P). Ce produit est filtré (Q) et séché (R). Il contient 30 à 35 % de Y₂O₃ et 60 à 70 % des terres rares totales (Y inclus). La précipitation par la chaux et l'ammoniac permet une filtration plus facile du produit.
- le solvant "appauvri" est envoyé dans trois étages de mélangeursdécanteurs (N), avec l'acide sulfurique. L'acide utilisé, qui contient le Th précipité et des terres rares dissoutes est récupéré et recyclé à la lixiviation des minerais et à l'extraction de l'uranium (Th). Le solvant est traité par l'eau dans un mélangeurdécanteur (O) et postérieurement recyclé dans le circuit d'extraction.

e) Système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - Amine (Primene 81-R)

Bien que les amines primaires soient inefficaces pour l'extraction des lanthanides des solutions de nitrates et chlorures, l'extraction à partir de solutions de sulfate est considérée satisfaisante.

Rice, AC et Stone C.A [49] ont décrit l'utilisation d'une amine primaire (Primene 81-R) pour l'extraction des terres rares.

Ces auteurs montrent que:

- Les amines sont efficaces pour l'extraction des terres rares, par exemple, le Primene 81-R; la N-benzylheptadecylamine (BHDA), et le Primene JM-T en milieu sulfate. En revanche l'extraction à partir de solutions chlorures ou nitrates est mauvaise. (Tableau III.42)
- Les facteurs de séparation et les coefficients de distribution des terres rares dépendent :
 - . du type d'amine utilisé (tableau III.42)
 - . du pH (Figure III.42. et 43.)
- . de la concentration (%) d'amine dans le solvant d'extraction. (Figure III.44. et 45.)
 - . du type de diluant organique (Tableau III.43.)

. de la concentration de terres rares dans la solution aqueuse (Figure III.46. et 47.)

Tableau III.42. : Extraction du Ce^(III), La et Y dans le système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - Amines, avec différentes amines et diluants.

AMINE	DILUANTS	EXTRACTION (%)		(%)	
	-	CeIII	<u>La</u>	Y	REMARQUES
Heptadecylamine	Benzéne	37	24	-	
Heptadecylamine	Chloroforme	51	11	_	
Heptadecylamine	Kerosene	85	84	23	
Dodecylamine	Chloroforme	64	50	-	Précipitation dans la phase organique
Di-2-ethyl hexyl amine	Benzéne	14	31	12	
Di-butyl amine	Benzéne	22	-	3	
Primene 81-R	Kérosène	95	96	_	Forme "gel" dans la phase organique
Primene JT-R	Kérosène	75	80	_	
Primene 81-R	Chloroforme	75	77	-	
N-benzylheptadecylamine	Benzène	24	-	-	
Alanine 6	Kérosène	26		-	
Armeen 12D	Kérosène	49	-	_	Précipitation dans la phase organique
Armeen CD	Kérosène	36	-	_	
Armeen OD_	Kérosène	10	_	-	

On peut surtout retenir que:

- l'extraction des terres rares à l'aide de Primene 81-R (amine primaire), est optimale lorsque
- 1) la concentration d'amine dans le solvant d'extraction est d'environ 0,1 à 0,3 molaire
- 2) la concentration des terres rares dans la phase aqueuse est d'environ 0,01 à 0,05 molaire
 - 3) le pH d'extraction est compris entre 1 et 7.

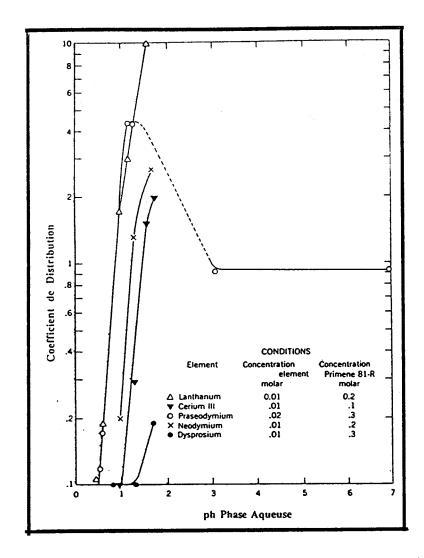


Figure III.42. : Effet du pH sur l'extraction des terres rares du groupe cérique dans le système $TR_2(SO_4)_3$ - H_2SO_4 - Primene 81-R.

Tableau III.43. : Effet de la nature du diluant dans le solvant d'extraction dans le système $TR_2(SO_4)_3$ - H_2SO_4 - Primene 81-R (0.2 M Primene 81-R et pH 1.1 à 1.2)

Terres Rares	Facteur de Séparation			
(couples)	Kérosène	Benzène	lsopropyl—éther	
Pr/Nd	1, 2	1, 0	1, 1	
La/Ce	2, 7	1, 3	1, 5	
La/Sm	26, 2	1, 9	5, 6	
Ce/Pr	1, 3	0, 7	1, 0	
Ce/Sm	9, 8	1, 7	3, 9	

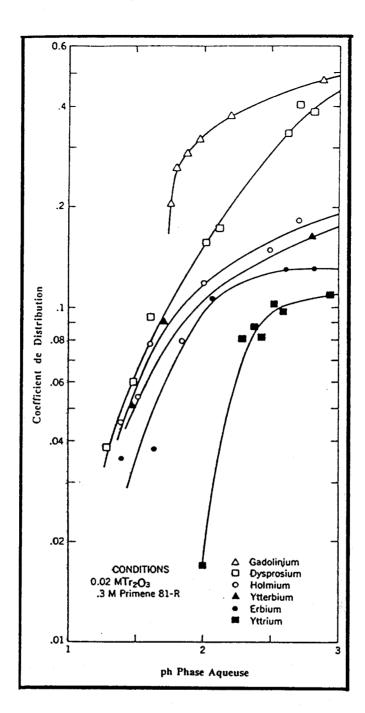


Figure III.43. : Effet du pH sur l'extraction des terres rares du groupe yttrique dans le système TR₂(SO₄)₃-H₂SO₄-Primene 81-R

Les facteurs de séparation de l'extraction de terres rares, avec le Primene 81-R en solution dans le kérosène, sont donnés dans le tableau III.44. La moyenne des facteurs de séparation des éléments voisins dans ce système est d'environ 1.5. Ces valeurs (Tableau III.44.) sont du même ordre de grandeur que les facteurs de séparation obtenus par Scargill, Hesford et al. [49] en utilisant le Tri-n-butyl phosphate (T.B.P) comme l'agent d'extraction.

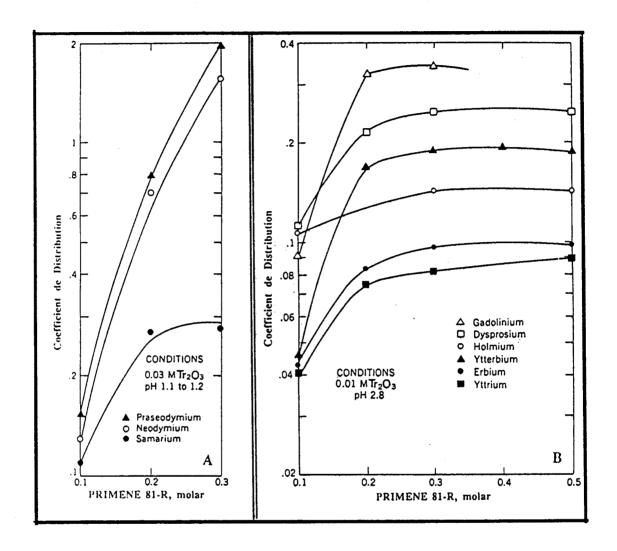


Figure III.44. : Effet de la concentration de Primene 81-R dans le système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - Primene 81-R sur l'extraction des :

- A Terres rares du groupe Cérique
- B Terres rares du groupe Yttrique.

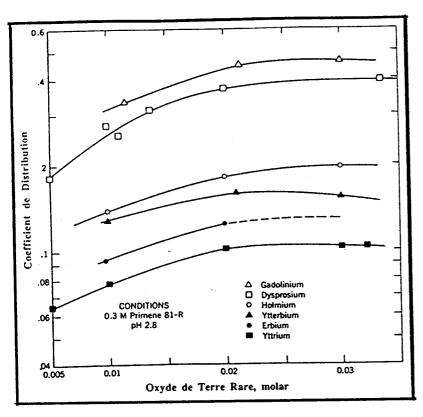


Figure III.45.: Effet de la concentration des terres rares (phase aqueuse) dans le système TR₂(SO₄)₃-H₂SO₄-Primene 81-R, sur l'extraction de terres rares du groupe yttrique.

Figure III.46.: Effet de la concentration des terres rares (phase aqueuse) dans le système TR₂(SO₄)₃-H₂SO₄-Primene 81-R, sur l'extraction de terres rares du groupe cérique.

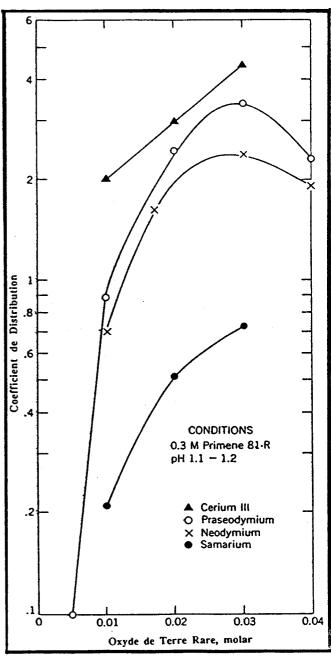


Tableau III.44. : Facteurs de séparation des terres rares voisines dans le système Primene 81-R-kérosène, (Facteur de séparation moyen 1,5)

Terres Rares (couples)	рН	Facteurs de Séparation
Gd/Dy	2, 8	1, 1
Dy/Ho	2, 7	2, 2
Ho/Er	2, 7	1, 4
Ho/Yb	2, 7	1, 5
Yb/Er	2, 8	1, 8
Er/Y	2, 6	1, 3
Pr/Nd	1, 5	1, 4
Nd/Sm	1, 5	1, 4
la/CeIII	1, 5	1, 5

Il est à remarquer que la moyenne des facteurs de séparation obtenus par Peppard [51] pour la séparation des terres rares avec des alkyl orthophosphates est d'environ 2,2.

L'utilisation de kérosène, pour la mise en solution de Primene 81-R, offre plusieurs avantages :

- côut peu élevé
- maniement facile
- et miscibilité faible.

Lorsqu'on utilise le kérosène comme diluant, le lanthane est le premier élément extrait, suivi par les autres terres rares dans l'ordre des numéros atomiques, à l'exception de l'ytterbium (extrait entre l'holmium et l'erbium) et l'yttrium (extrait après l'erbium).

Cependant, l'emploi du kéroséne pose le problème de la formation de précipités, quand la concentration de La et Ce est élevée, dans la phase organique. Ce phénomène parasite peut être réduit par la substitution au kérosène d'un autre diluant (isopropyléther).

Les terres rares lourdes, telles que l'yttrium, ne sont pas séparées, en utilisant le Primene 81-R comme extractant et le kérosène comme diluant lorsque le pH est égal à 1.0. Le praséodyme peut être extrait, mais la séparation n'est pas sélective, c'est-à-dire, qu'une quantité considérable d'autres terres rares, par exemple l'yttrium, est aussi extraite.

Dans cette étude [49], l'efficacité d'extraction des éléments du groupe yttrique se situe autour de 50 %. Il est possible d'avoir des valeurs plus élevées en amenant le pH autour de 6 à 7 (Tableau III.45.).

Tableau III.45. : Extraction de l'yttrium (0.01 M) dans le système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - Primene 81-R (0.3 molaire) dans des conditions de pH élevées.

pН	Coefficient de distribution	Extraction (%)
5, 29	0, 18	13
5, 38	0, 19	18
6, 78	1, 80	66
6, 96	1, 90	70

f)Système TR₂(SO₄)₃ - H₂SO₄ - TTA (Thénoylfluroacétone)

Au cours d'une recherche consacrée à l'étude de la concentration et de la valorisation métallurgique des minerais de thorium, Collée R.[47,48] a entrepris l'étude expérimentale de la concentration des monazites par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique.

Les résultats mettent en évidence le grand intérêt du Thénoyltrifluoroacetone (TTA) et des complexes de chélation qui permettent une excellente séparation du thorium et du cérium en milieu acide sulfurique.

La possibilité, très intéressante, de la concentration des minerais de thorium (monazite) apparaît sur la figure III.47.

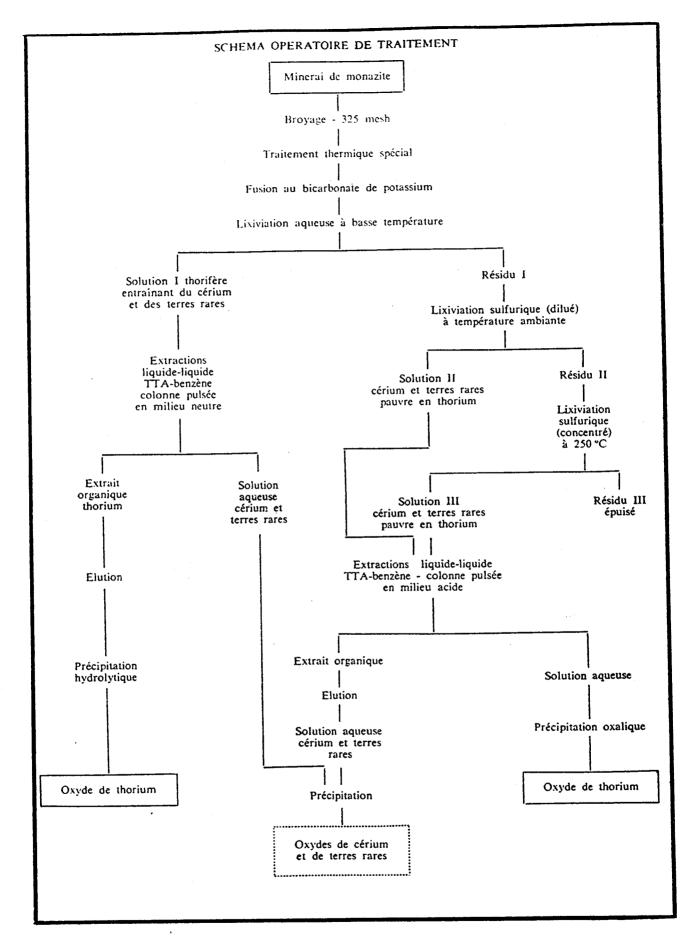


Figure III.47. Représentation schématique du procédé d'extraction du thorium, cérium de d'autres terres rares dans le système TR(SO₄)₃ - H₂SO₄ - TTA

Parmi les différents milieux organiques testés, le mélange thénoyltrifluoroacétone (TTA) - benzène a effectivement donné les résultats les plus intéressants. Pour des concentrations de TTA dans le benzène variant de 1 à 10 %, le thorium a été extrait dans de très grandes proportions, le pourcentage de Th trouvé dans l'extrait allant de 65 à 90 %, tandis que les essais relatifs aux solutions de cérium ont mis en évidence une très faible extraction car plus de 95 % du Ce reste dans la solution aqueuse. Les coefficients de distribution varient de 2 à 50 dans le cas du Th et de 0,02 à 0,05 dans le cas de Ce, bien que la sélectivité de la séparation des sulfates soit moins élevée que celle mise en évidence antérieurement pour les nitrates.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'acidité sur la distribution du Th et Ce montrent que le cérium reste quantitativement dans la solution aqueuse lorsque l'extraction est réalisée en milieu faiblement acide. Toutefois, le coefficient de distribution augmente légèrement, comme le montre la figure III.48.(A). En revanche, l'extraction du thorium par TTA dans le benzéne diminue très sensiblement lorsque la solution aqueuse d'alimentation devient nettement acide (Figure III.48.(B)). Les coefficients de partage des deux métaux restent néanmoins très différents et permettent leur séparation.

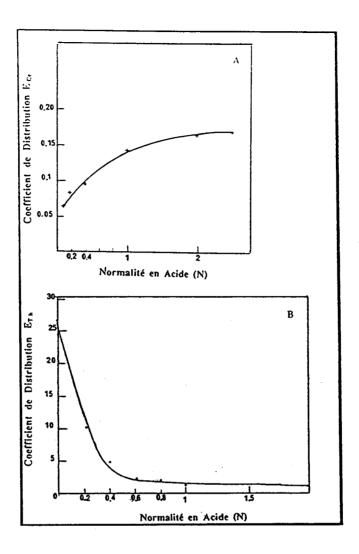


Figure III.48. : Influence de l'acidité sur le coefficient de distribution du cérium (A) et du thorium (B) lors de leur extraction par TTA à 2 %. E_{Ce} et E_{Th} coefficients de distribution.

Des études complémentaires sont nécessaires pour extrapoler les résultats, d'abord à des solutions mixtes de Ce et de Th, ensuite à des solutions de lixiviation de minerais réels et enfin à l'utilisation d'appareillages de types industriels.

La chute prononcée du coefficient de distribution du thorium en présence d'acide sulfurique libre peut résulter de la destruction du complexe de chélation, ce qui serait le cas pour une réaction : $n HLn + M^{n+} ---> MLn + n H^+$

Le pH optimum opératoire serait donc limité vers le bas par les conditions de stabilité de ce complexe et vers le haut par la précipitation du thorium.

En ce qui concerne l'interprétation des phénomènes, la complexation par le TTA peut toutefois ne pas être la seule en cause et il convient éventuellement de tenir compte de complexes sulfuriques.

L'étude entreprise montre que le thorium peut être extrait sélectivement avec un rendement élevé et sans entraînement appréciable de cérium lorsque les solutions aqueuses de lixiviation sont faiblement acides. Les résultats de la recherche [47, 48] mettent donc en évidence le grand intérêt de la concentration des minerais de monazites pauvres en thorium par extraction liquide-liquide en milieu sulfurique au moyen de plusieurs appareillages et plus particulièrement par l'emploi d'une colonne pulsée.

III.3.3. Conclusion

- 1. Le problème de la séparation des terres rares est difficile à résoudre car les ions lanthanides présentent des propriétés chimiques très peu différentes, leurs rayons ioniques sont voisins et la plupart des complexes formés à partir de lanthanides ont un caractère ionique marqué.
- 2. Les procédés de séparation des terres rares qui ont été utilisés jusqu'alors présentent de nombreux inconvénients car ils nécessitent un contrôle des paramètres très précis (pH, température, concentration de réactifs, etc), ce qui conduit, quelquefois, à des difficultés de mise en oeuvre.
- 3. Les procédés qui ont pris une importance particulière dans la séparation des terres rares, principalement au niveau industriel, sont les procédés d'extraction liquide-liquide. Ils sont fondés sur l'extraction sélective de l'une des terres rares à partir de la solutions dans laquelle elles sont contenues à l'aide d'un solvant d'extraction qui est non miscible à l'eau.
- 4. Les procédés d'extraction liquide-liquide peuvent être mis en oeuvre dans des appareils classiques d'extraction tels que des batteries de mélangeurs-décanteurs, des colonnes pulsées, des extracteurs centrifuges, etc...
- 5. Ces procédés présentent un inconvénient majeur : le faible rendement d'extraction qui implique la multiplication des étages d'extraction ; il faut de plus compléter le procédé par un cycle de régénération du solvant, également à plusieurs étages. Enfin, se pose le problème de la perte des réactifs (par entrainement ou solubilité) et de la contamination des produits obtenus.

6. Le choix d'un milieu organique destiné à des opérations de concentration de minerais par extraction liquide-liquide doit en principe se faire en fonction de plusieurs facteurs importants.

Tout d'abord il importe que les séparations soient particulièrement sélectives en vue de permettre un traitement en un minimum d'étages. Les coefficients de distribution des constituants doivent donc être ou bien très élevés ou bien très faibles.

D'autres exigences relatives au choix des milieux organiques sont :

- un point d'inflammation élevé
- une vitesse appréciable d'extraction
- une faible volatibilité
- une fluidité suffisante
- une densité suffisamment différente de celle de l'eau permettant une bonne séparation gravimétrique,
- la non utilisation d'un réactif diluant ou relarguant, ou si ces réactifs sont nécessaires, que ces diluants offrent des avantages tels que coûts peu élevés, maniement facile et faible miscibilité.
 - très faibles miscibilités respectives des solvants et des solutions aqueuses
- et dans le cas de matières radioactives, une bonne stabilité chimique et physique sous irradiation.
- 7. Le traitement, comme dans toute opération industrielle, doit être économique et cet impératif ne se limite évidemment pas au coût proprement dit des réactifs, dont l'incidence est parfois négligeable, mais dépend largement de nombreux autres facteurs tel que :
 - la complexité et le nombre de recyclages,
- l'importance des volumes liquides par rapport au poids de métaux à séparer;
 - le choix des matériaux de construction des appareillages ;
 - le rendement global et la pureté des produits obtenus.

- 8. Industriellement, l'extraction liquide-liquide est le seul procédé permettant d'atteindre un prix de revient suffisamment bas. Très automatisé, ce procédé demande peu de main d'oeuvre mais exige un personnel qualifié.
- 9.La récupération de terres rares à partir des concentrés de faible teneur de ces élément, peut être économiquement rentable quand cette production est associé à :
 - la production de Th et U (monazite, uraninite etc).
 - la production d'engrais (apatites, phosphates, etc).

Dans le cas de la production d'engrais, par exemple, deux procédés peuvent être utilisés:

- a. Neutralisation, précipitation à partir de solution nitrique, purification et extraction par solvant (TBP), lorsque la concentration de départ de minerai est inférieure à 5 % d'oxyde de TR.
- b. Extraction par solvant (TBP) (directement) à partir de la solution nitrique, lorsque la concentration de départ de minerai est comprise entre 5 et 15 % d'oxyde de TR.

La récupération totale dans le premier procédé est de 47 %, avec un produit à 90-99 % de pureté. En revanche la récupération par le second procédé est d'environ 63 % mais la pureté ne se situe qu'entre 50 et 80 %.

Les considérations économiques sont importantes. Ainsi le premier procédé demande un investissement de 2 200 000 US \$ et le coût de production des oxydes de terres rares est de 2,98 US \$/Kg mais réalise en parallèle la production d'engrais. A l'inverse, le deuxième procédé demande 3 850 000 US \$ d'investissement et le coût de production des oxydes de terres rares est de 4,68 US \$/Kg.

Cet aspect montre que:

la production d'oxydes de terres rares est économiquement rentable, à partir de concentré de faible teneur, quand elle est associée à une autre production (engrais, Th, U).

- 10. En vue de valoriser le thorium en partant de ses minerais, il importe notamment de séparer ce métal du cérium et des terres rares. Une constatation particulièrement importante du point de vue pratique est l'hérédité thermique des produits et des minerais étudiés. A cet égard, un traitement thermique particulier permet de modifier le comportement du thorium au cours des opérations de concentration.
- 11. En général, l'éfficacité des agents d'extraction est fonction d'un ensemble de paramètres, tel que :
- la nature de la phase aqueuse, constituée par des acides minéraux (HCl, HNO3, H2SO4), c'est-à-dire, la forme sous laquelle se présentent les terres rares (TRCl3 TR(NO3)3 TR2(SO4)3)
 - l'acidité de la phase aqueuse (pH)
 - la concentration de l'agent d'extraction dans la phase organique,
 - le type de diluant utilisé pour la mise en solution de l'agent d'extraction,
 - la concentration des terres rares dans la phase aqueuse,
 - le nombre des étages de contact pendant l'extraction.
 - 12. Les agents d'extraction les plus utilisés pour l'extraction industrielle sont :
- <u>le tributyl phosphate</u> (TBP), en solution dans le kérosène ou le Shellsol A (50-75 %) en milieu nitrique (TR(NO₃)₃), à des concentrations élevées d'ion nitrate. Il est efficace pour la séparation des terres rares légères (La, Nd et Pr), mais il présente moins de possibilités pour la séparation des terres rares lourdes (Sm-Yb). On utilise environ 50 étages d'extraction.
- Les <u>composés organophosphorés</u> (l'oxyde de bis(ethyl-2-hexylethylphosphine-DEHEPO), en solution dans le kérosène(75 %) en milieu nitrique (TR(NO₃)₃). Ces composés sont généralement liquides à température ambiante et miscibles aux diluants classiques en toutes proportions et présentent une très bonne

sélectivité vis-à-vis de l'ensemble des terres rares et en particulier de l'yttrium et des terres rares yttriques, notamment du Gd au Lu, contrairement aux agents d'extraction organophosphorés neutres plus classiques tels que le TBP. L'extraction avec ces composés, est réalisée, en général, à des températures de 10 - 80°C (industriellement : 50°C) et on utilise environ 50 étages d'extraction et de séparation.

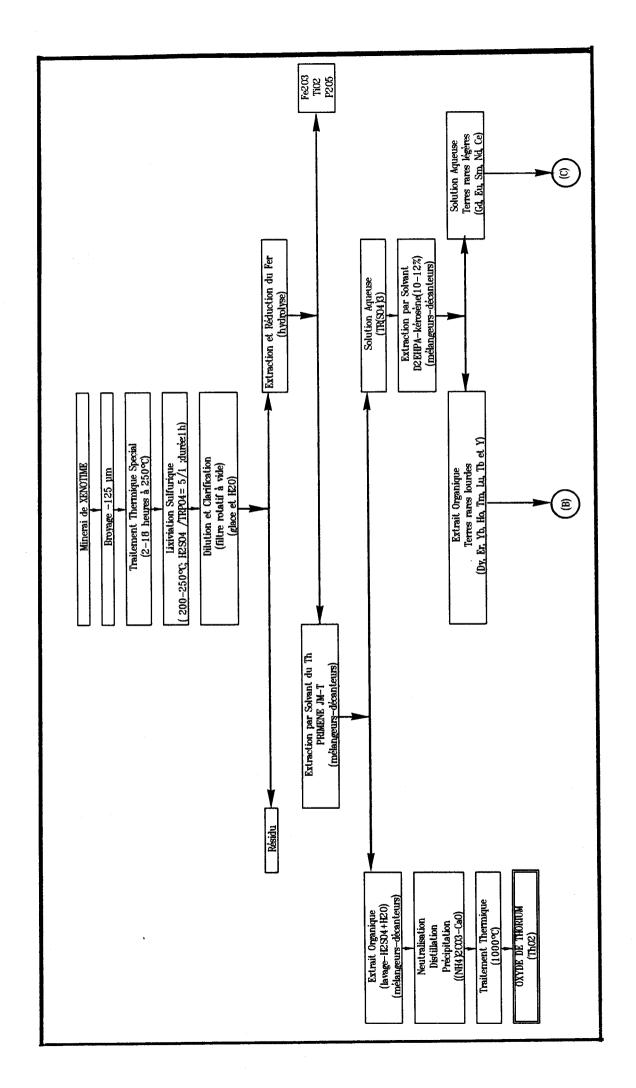
- le <u>MEHPNA</u> (l'ester mono-2-ethylhexylique de l'acide 2-ethylhexylphosphonique) en solution dans le kérosène (10 % volume) en milieu chlorure (TRCl₃). L'extraction peut être effectuée en présence d'un acide minéral à faible concentration et avec une quantité d'extractant (MEHPNA) beaucoup plus faible que dans l'extraction par solvant avec le composé D2EHPA. L'extraction est réalisé à 20°C, et la durée de contact est d'environ 5 minutes. On remarque une bonne efficacité au niveau de l'extraction des terres rares lourdes et de l'yttrium.

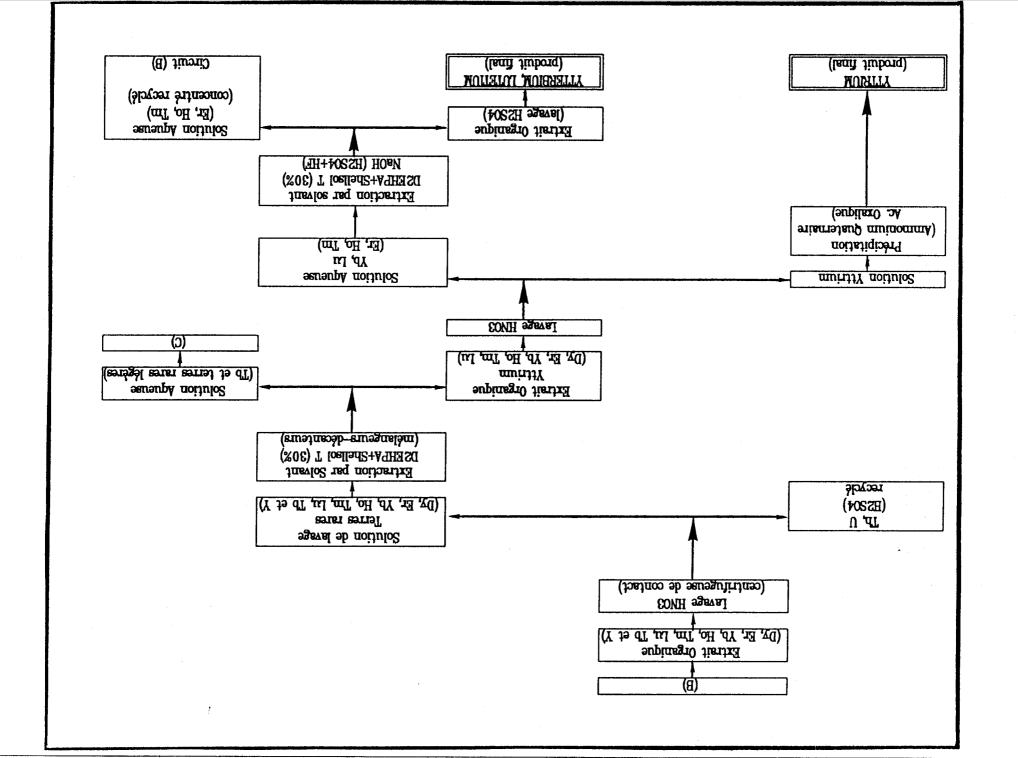
le <u>D2EHPA</u> (acide di(ethyl-2-hexyl) phosphorique) en solution dans le kérosène (10 %) et Shellsol T (30 %), est utilisé en milieu chlorure, nitrique et sulfurique. En milieu chlorure, l'extraction est réalisée avec environ 10 à 20 étages et cet agent est très efficace pour l'extraction de Eu, Gd et Sm, mais aussi pour la séparation Er/Y. Dans le système TR(NO3) - HNO3 l'efficacité de cet agent est sensiblement affectée par la variation de température (Tableau III.38.). A partir d'une solution de faible acidité et faible concentration en TR(NO3)3, il est efficace pour la séparation des TR lourdes et de l'yttrium des TR légères. Il faut utiliser de 10 à 20 étages d'extraction et séparation; il est possible de concentrer l'yttrium, l'ytterbium et le lutecium tout en ayant un haut degré de pureté. En milieu sulfurique, le D2EHPA est aussi efficace pour la séparation de terres rares lourdes des TR légères, 10 à 20 étages doivent alors être mis en oeuvre. Le système est très affecté par la variation de pH (solubilité des sulfates des TR). Il est utilisé en association à d'autres procédés de séparation des terres rares telle que la précipitation avec l'acide oxalique et le gaz ammoniac.

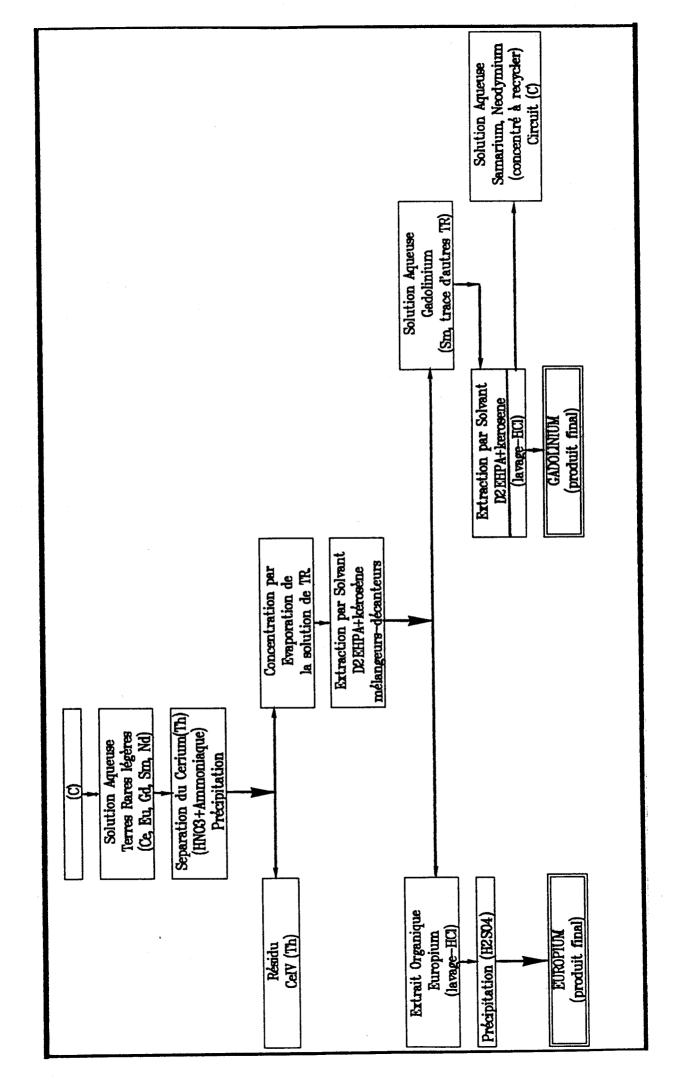
- Les <u>amines</u> (Primene 81-R et JMT) sont inefficaces pour l'extraction des terres rares des solutions de nitrates et chlorure, mais l'extraction à partir de solutions de sulfate est bonne. L'efficacité d'extraction de cet agent sur les éléments du groupe

yttrique se situe autour de 50 %, mais il est possible d'avoir des valeurs plus élevées dans des conditions de pH de 6 à 7.

13. A la lumière de l'ensemble de notre étude, un flow-sheet de traitement du minerai de xénotime du PITINGA peut être proposé. Il comprend une attaque acide préalable ainsi qu'un schéma de concentration des terres rares par extraction par solvant (Figure III.49).







III.4. BIBLIOGRAPHIE

- [1]. CHARLOT "Chimie Minérale 3"; Chap VII; p. 419-456 Editeurs Masson et C^{ie} Paris (1974)
- [2]. Informations chimie n°168-Juin/Juillet (1986) p. 107-115
- [3]. O'DRISCOLL, M.; <u>Industrial Minerals</u> p.21-35, Novembre 1988
- [4]. SAOUD, M.; Thèse ENSC de Lille N°d'ordre 417 p. 1-16 (1989)
- [5]. PASCAL, P. "Nouveau Traité de Chimie Minérale Tome VII (fascicules 1 et 2) Editeurs Masson et C^{ie} Paris (1958)
- [6]. "Handbook of Chemistry and Physics" 66Th Edition 1985-1986 CRC PRESS
- [7]. BIST, Commissariat à l'Energie Atomique (1973) 7-18
- [8]. HANSON, C.; "Recent advances in liquid-liquid extraction" Pergamon Press, Oxford, (1971).
- [9]. AMEZAGA, S.A. <u>Ingenieria Quimica</u> p. 115-129, Janvier 1985
- [10]. BORROWMAN, S.R, U.S. Bureau of Mines R.I. 6457

- [11]. WETERINGS, C.A.M.; RAMAKERS, L.H.M.; JANSSEN, J.A.; European Patent 0054993, 30.06.82
- [12]. HANSEN, R.D. Canadian Patent 793.234, Aug. 27, 1968
- [13]. DELLOYE, T.; SABOT, J.L; European Patent 0.284.504, 28.09.88
- [14].SABOT J.L.; ROLLAT, A; European Patent 0.156.735, 02.10.85
- [15]. DELLOYE, T.; SABOT, J.L; European Patent 0.284.503, 28.09.88
- [16]. LEVEQUE, A.; European Patent 0.298.843; 11.01.89
- [17]. LEVEQUE, A.; TRIOLLIER, M.; European Patent 0.021.990.; 07.01.81
- [18]. JUDIN, V.P.; SUND, H.E; Hydrometallurgy 1981 F4/1-14
- [19].FLOREANCIG, A.; MARTINEZ, B.; Brevet Français, 2.584.092.A1, 27 Juin 1987
- [20]. LEVEQUE, A.; LELOARER, J-L; European Patent 0.238.402, 23.09.87
- [21]. SALEH, F.A.; HILAL, O.M.; <u>J. Chem. U.A.R.</u>, 8, No3, 339-353 (1965)

- [22].FIROUSSI, R.; MUSIKAS, C.; RANARIVELLO, H.; European Patent E.P.O. 043.765 A1; 13.01.82
- [23]. DAIHACHI CHEMICAL IND.C.O. Ltd, Brevet Français, 2.460.275 29 Juin 1979
- [24]. ZHOU, DONG; DING, JINWEN; Int. Conf. Rare Earth Dev. Appl., Volume 1, 497-8 Beijing. Peop. Rep; China
- [25]. MATHUR, J.N.; KHOPKAR, P.K.; J. of Radioanalytical and N. Chem Articles, Vol 109, No2 329-335, (1987).
- [26]. SABOT, J.L.; BURGARD, M.; DELLOYE, T.; European Patent 0.188.394.A1
- [27]. BAUER, D.J ; LINDSTROM, R.E. ; U.S. Bureau of Mines R.I.6396,(1964)
- [28]. EISELE, J.G.; BAUER D.J.; US. Bureau of Mines R.I.6601 (1965)
- [29]. TEDESCO, P.H.; RUMI, V.B; QUINTANA J.A.G.; <u>J. Inorg.</u> nucl. Chem. Vol 29. pp.2813-2817,(1967).
- [30]. MANDIL, M.A.; FARAHAT, M.M.; Mining and Minerals

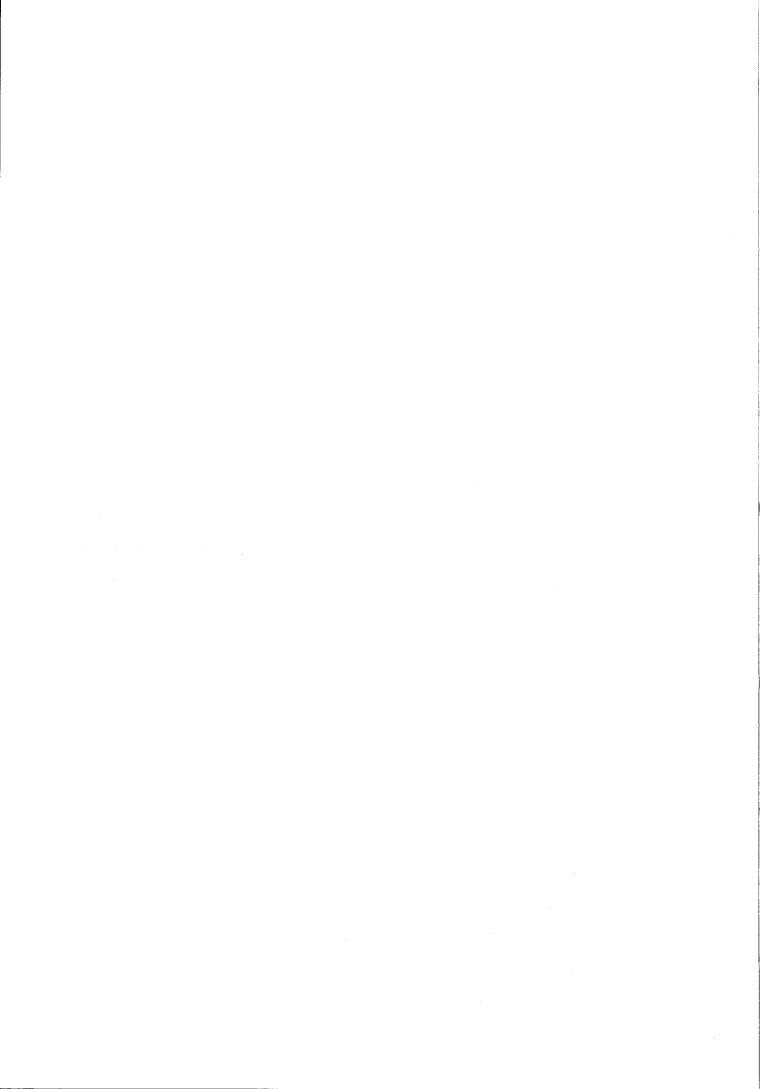
 Engineering p 28-32, May 1970.
- [31]. ASAMI, TADAO ; SUEHIRO, TETSURO ; ICHIJO, HISAO ; YAMAUCHI, AIZO ; OGAWA, SHIGEO ; SUZUKI, MITSUO ; UZUMAKI, MITSUTAKA ; U.S. Patent 4514367,25 May 1983.

- [32].KOLARIK, Z.; PANKOVA, H.; <u>J.Inorg. Nucl. Chem</u>, Vol 28 pp. 2325-2333,(1966)
- [33]. MINAGAWA, Y. et AL.; "Rare Earths Mod. Sci, Technol., 2,139-45,(1978).
- [34]. TAICHI SATO; Hydrometallurgy, 22. 121-140, (1989).
- [35]. MIKHAILI CHENKO, A.I.; PIMENOVA, R.M. . Russian Journal of Inorganic Chemistry, 14 (6), (1969).
- [36]. OWENS, T.C.; SMUTZ, M.; <u>J. Inorg. Nucl. Chem</u>; Vol 30 pp 1617-1633,(1968)
- [37]. MICHELSEN, O.B.; SMUTZ, M.; <u>J. Inorg. Nucl. Chem.</u> Vol 33 pp. 265-278,(1971).
- [38]. MATSUYAMA, H.; OKAMOTO, T.; MIYAKE, Y.; TERAMOTO, M.; J. of Chemical Engineering of Japan Vol 22 N°6 p 627-635,(1989).
- [39]. HEYTMAIJER, R.H.; U.S. Patent 4.386.056; May 31, 1983.
- [40]. YING-MAO CHEN; NAN-KUAN Y. SUNG; J. Chinese Chem. Soc; 22, p 113-127 (1975).
- [41]. RAO, G.S.; PHATAK, G.M.; <u>Bull. Mater. Sci</u>, Vol 2, N°3, Aug 1980.

- [42]. PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; MAIER, J.L.; DRISCOLL, J.; J. Inorg. Nucl. Chem., Vol 4 p. 334-343, (1957)
- [43]. JDID, E.A.; BLAZY, P.; BESSIERE, J.; TRACEZ, J.C.; HAICOUR, P.; European Patent 0.108.015; 09.05.84.
- [44]. AMORIM, H.A.L.; BLATT, V.; Interam. Conf. Mater. Technol [Proc], 3 rd, p 257-66 Cent. Res. Ayuda Tec, Mexico City, Mex.
- [45]. GAUDERNACK, B.; HANNESTAD, G; HUNDERE, I.; U.S. Patent 3,751,553 (Aug, 7, 1973).
- [46]. MATHUR, J.N.; KHOPKAR, P.K.; Radiochimica Acta 39, p
 77-79 (1986).
- [47]. COLLEE, R.; Rev. Universelle Mines Met. Mec., 114(3), p
- [48]. COLLEE, R.; Chim. Ind. Genie. Chim., 98(5), p719-733.
- [49]. RICE, A.C., STONE, C.A.; U.S. Bureau of Mines R.I. 5923,(1962).
- [50]. BAUER, D.J.; U.S. Bureau of Mines R.I. 6809 (1966)
- [51]. PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; DRISCOLL, W.L.; SIRONEN, R.J. J. Inorq. Nucl. Chem., Vol 7 p. 276-285, (1958)

- [52]. KAIMAN, S.; Canada Mines Branch, Ohawa, Report IR 68-53 (1968).
- [53]. SIMARD, R.; Canada Mines Branch, Ottawa, Report TB 13 (1960)

CONCLUSION



Au cours de ce travail, nous avons étudié la caractérisation physico-chimique des pré-concentrés et de concentrés de zircon, columbo-tantalite et xénotime provenant de PITINGA (Brésil).

A la lumière de cette caractérisation, nous avons pu déterminer que la concentration purement physique de ces minerais donne des résultats convenables, mais que les concentrés obtenus contiennent encore une assez forte quantité d'autre minéraux.

Cette analyse se révèle très intéressante au point de vue d'un flow-sheet de traitement du minerai de PITINGA, et permet d'envisager de nombreuses améliorations.

Dans un premier temps, ce flow-sheet comprendra une étape d'attaque acide superficielle préalable, destinée à éliminer les oxy/hydroxydes de fer, observés sous la forme de pellicule sur les grains des minéraux. Une classification granulométrique plus serrée (coupure à 125μ m) permettra une réduction en masse traitée d'environ 6 %, mais surtout une élimination considérable du fer (- 57 % environ) et du thorium (moins 40 %). On observe, de plus, que cette fraction granulométrique (< 125μ m) contient les niobotantalates métamictes, préjudiciables à la séparation par voie magnétique.

Dans un deuxième temps, il conviendra d'appliquer des technologies nouvelles comme la séparation magnétique à champs élevés (tri-magnétique ALSTHOM) et le procédé de flottation, afin d'améliorer la production actuelle ou de fabriquer de nouveaux produit à haute valeur ajoutée.

Dans le cas de la concentration du xénotime par flottation (à l'échelle du laboratoire), il y a été possible d'obtenir un facteur d'enrichissement d'environ 4 fois la teneur initiale du concentré par un unique étage de flottation. Ce procédé à l'échelle industrielle (étages multiples), permettra d'obtenir un concentré de xénotime de haute pureté (environ 60 % de Y₂O₃), utilisable dans les procédés de concentration chimique.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'extraction des terres rares à partir de ce concentré de xénotime provenant de la flottation.

Nous avons pu développer et mettre au point une méthode d'analyse des terres rares par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage inductif (I.C.P). Cette analyse a permis de déterminer avec précision la composition chimique du xénotime et mettre en évidence que la xénotime du PITINGA posséde notamment une concentration des terres rares lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) plus importante que les xénotimes de Cable Sands et de Malaisie. Cette différence de composition est très intéressante du point de vue économique, en tenant compte des prix de vente des terres rares lourdes plus élevé que celui des terres rares légères (La, Ce, Nd, Pr, Sm et Eu).

Dans le cas du mineral xénotime, de formule [(Y,TR)PO4], la composition en yttrium et en terres rares peut varier. Un concentré pur a pu être préparé sur lequel nous avons vérifié la structure cristalline du xénotime. Cette étude structurale a permis de caractériser l'isotypie avec la structure du type zircon (ZrSiO4) et de vérifier le fait que les phosphates de terres rares LnPO4 (Ln = Dy - Lu) peuvent présenter des compositions trés diverses dans le rapport molaire (Y + TR): P égal à 1.

La définition précise de la composition et de la structure du xénotime, à partir de la mise au point d'une méthode d'analyse, a pu évidemment assurer avec précision le contrôle des résultats (teneurs respectives en terres rares, Y, P et Th) des produits obtenus au cours des opérations de séparation. Il sera donc possible d'établir un bilan métallurgique précis des étapes de concentration du xénotime.

Enfin, le chapitre réservé à l'étude de l'extraction des terres rares à partir d'un concentré du xénotime, par voie hydrométallurgique, a permis de définir un procédé de lixiviation du minerai par H₂SO₄, mais aussi d'identifier les conditions les plus favorables à la solubilisation maximale des terres rares et les facteurs susceptibles d'influencer les résultats. Les résultats de lixiviation se révèlent très intéressants au point de vue sélectif. Les terres rares légères (Ce, Nd, Pr, Sm et Eu) ont présenté un comportement distinct des terres rares lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu) et de l'yttrium.

Sur la base des données obtenues au laboratoire (lixiviation) et dans la bibliographie, il y a été possible d'examiner et de décrire les procédés utilisés pour la séparation de terres rares par extraction liquide-liquide à l'échelle industrielle et d'envisager de nombreux développements.

L'ensemble de notre étude a permis de proposer un flow-sheet de traitement du minerai de xénotime du PITINGA. Il conviendra d'étudier et d'examiner les différents facteurs susceptibles d'influencer le procédé d'extraction proposé.

L'étude expérimentale de ces facteurs n'a malheureusement pu être menée à bien pour des raisons indépendantes de notre volonté. La réalisation de cette étude devrait constituer la suite logique de ce travail.

LEXIQUE

<u>Albitisation</u>: phénomène de transformation de certaines roches éruptives riches en Albite (minéral du groupe feldspaths, c'est un silicate naturel d'aluminium et de sodium).

Andésite: Roche éruptive extrusive; ce sont des roches grises (<50 % de feldspaths calco-sodique), porphyriques (gros cristaux nageant dans une pâte), microlitiques (microlite dans les roches hypocristallines) ou vitreuses

<u>Aquamollin</u>: agent régulateur (effet déprimant) développé pour la flottation des minerais de terres rares (Allemagne - Chine)

Attrition: procédé de nettoyage superficiel des minéraux. Dans une pulpe très épaisse (≥ 70 % de solide), et une agitation à haute vitesse, il est possible de modifier progressivement l'aspect des minéraux, par l'impact entre les grains et sur l'agitateur. Habituellement, on utilise un réactif (ex: HCl 3N) pour aider le nettoyage superficiel.

<u>Augite</u>: c'est une variété de pyroxène (silicates à tétraèdres en chaînes) très fréquente. L'augite est un pyroxène calco-ferromagnésien [(SiO₃)₂] (Ca, Mg, Fe)₂.

Baddelevite: Zr O2 dioxyde de zirconium (minéral naturel).

<u>Batholite</u>: un massif en profondeur, enraciné largement dans les couches profondes de l'écorce terrestre. Enorme masse magmatique consolidée.

<u>Calcul ZAF</u>: programme de correction des analyses utilisée par la microsonde de Castaing, où l'intensité relative K mesurée pour un élément A est:

$$K_a = \frac{(I_A - BF)}{(I_{(a)} - BF)}$$
 (Intensité émergente sur l'échantillon - bruit de fond)

Cette concentration apparente est reliée à la concentration réelle C_A de l'élément A par :

$$K_A = C_A * (Z.A.F.)$$

Inversement un calcul intératif permet de calculer les Ci par :

$$Ci = Ki * (Z.A.F.)^{-1}$$

Les fonctions Z A F sont

Z : correction de numéro atomique

A: correction d'absortion

F: correction de fluorescence.

 $\underline{d50}$: abscisse du point d'ordonnée 50: c'est la densité de partage : d_p . Etant donnée une opération de lavage (concentration par gravimétrie - méthode de concentration par nappe pelliculaire fluante) donnant deux produits sortants, on appelle courbe de partage relative à cette opération la courbe obtenue en portant :

- en abscisse la densité d,

- en ordonnées la proportion du poids de la tranche densimétrique du brut $(d - \epsilon)$, $(d + \epsilon)$ qui passe dans le schiste. On peut également dire que l'ordonnée de la courbe de partage donne la probabilité de passage dans le schiste d'un grain de densité d.

La densité de partage d_p est l'abscisse du point de cette courbe d'ordonnée 50; c'est la densité de la tranche qui se sépare également entre le lavé et le schiste.

<u>Deschlamage</u>: Opération de classement dimensionnel des grains de matière, de formes et dimensions variées pour séparer (éliminer) les plus petits fragments et classer les produits en vue de traitements mécaniques ou physicochimiques.

<u>Drague</u>: engin destiné à enlever, du fond d'un cours d'eau ou de la mer, du sable, du gravier, de la vase, etc. (IHC - modèle déposé hollandais).

Diorites: Roche éruptive de massif, grenue, aux feldspaths calciques.

<u>Eluvion</u>: Produit non évacué de la décomposition sur place des roches. Les éluvions se distinguent des dépôts transportés par les cours d'eau appelés alluvions.

<u>Gneiss</u>: Roche métamorphique constituée de cristaux de mica, de quartz et feldspath, disposés en lits parallèles.

<u>Granophyriques</u>: Structure d'un gisements de roches en filons dans la famille des granites, défini par Fouqué et Michel-Lévy.

<u>Gnéisenisation</u>: Phénomène d'altération du granite. Il est caractérisé par l'orientation des minéraux et leur groupement en lits clairs et sombres, provoqué par des fluides hydrothermaux de haute température.

<u>Isotypie</u>: (isos, égal, et tupos, empreinte, traits caractéristiques) forme générale autour de laquelle oscillent les variations d'une espèce, d'une race, d'une structure.

Jigs: appareil utilisé pour la concentration du minerai par gravité, par accélération différentielle. Les particules sont soumises, pendant des cycles brefs, à des courants ascendants et descendants. Les pulsations sont données au liquide par un piston ou un diaphragme.

Mag 5T ; Mag 1T) : fractions magnétiques d'un produit après traitement par un séparateur magnétique sous un champ magnétique appliqué de 5 Tesla ou 1 Tesla

<u>Malacon</u>: minéral provenant de l'hydratation du zircon, qui lui fait perdre sa limpidité. Il présente presque toujours une structure amorphe en raison de l'auto-désintégration du réseau cristallin (métamictisation).

MEB: Microscope Electronique à Balayage.

<u>Métamictisation</u>: procédé de l'auto-désintégration du réseau cristallin d'un minéral sous l'influence des éléments radioactifs présents.

<u>Migmatites</u>: roche métamorphique résultant de l'introduction de matériel magmatique entre les feuillets de sédiments.

M.S.E: Microsonde Electronique (CAMEBAX MBX)

<u>Néphélino-syénites</u> : (du gr. nephelê : nuage) Roche éruptive, de texture grenue, sans quartz, formée de feldspath potassique et amphiboles, qui présente une légère opacité.

<u>Niobotantaliféres</u>: venant des éléments niobium et tantale. (Niobotantalates métamictes). Nous regroupons sous cette rubrique un grand nombre d'oxydes à formules complexes (essentiellement Nb, Ta, Ti, Terres rares, U et Th) et à structure presque toujours amorphe en raison de l'auto-désintégration du réseau cristallin (métamictisation).

<u>Pegmatiques</u>: structure associée à la pegmatite (variété de granite à gros éléments : quartz, feldspath, mica blanc, mica noir, tourmaline).

<u>Plutonites</u>: roches éruptives qui sont mises en place en profondeur..

Procol CA-540: collecteur anionique utilisé dans la flottation (Brevet anglais).

<u>Protérozoïque</u>: subdivision du précambrien: période de temps qui s'est écoulée avant le début de l'ère paléozoïque (570 Ma).

<u>Pyroclastiques</u> : se dit de roches formées de débris d'autres roches à très hautes températures.

<u>Ouartzo-monzonites</u>: Familles de roches dont le total des feldspaths varie de 60 à 40 % de l'indice feldspathique.

$$(I_F = \frac{F \text{ alcalin}}{F \text{ alc} + Plag}$$

<u>Ouartzo-syénitiques</u>: Classification des granitoïdes, roches syénites, éruptives, de texture grenue, formées de feldspath potassique et amphiboles qui présente aussi du quartz. (de + 10 à +5 d'indice de saturation qui est le rapport:

Rapakivi : signifie, en finnois, "pierre pourrie". Lié au célèbre granite de Rapakivi, dans le sud de la Finlande, renferme de l'amphibole et du pyroxène, de grands cristaux d'orthose (microcline) rose, et du feldspath calcosodique. Des granites de ce type ont été décrits en Bretagne.

<u>Syénites</u>: roche éruptive, de texture grenue, sans quartz, formée de feldspath potassique et amphiboles.

ANNEXES

<u>Annexe l</u>

```
DIM A(17.17).D(17.17).B(17.17),C(17),R(17),M(17),Z(17),E$(17)[2] INPUT "Masse de concentre brut",Mb
   INPUT "Masse de concentre brut-residu", Mx
   INPUT "Diluition en litre", My
   FOR 1=1 TO 17
     FOR J=1 TO 17
       READ \mathcal{D}(1,J)
       A(I,J) = D(I,J)/1000
     NEXT J
   NEXT I
   MAT B= INV(A)
   FOR I=1 TO 17
   DISP "Concentration apparents element n'"; I;
   INPUT C(I)
   NEXT I
   FOR I=1 TO 17-
   READ E#(I)
   NEXT I
   MAT R= B*C
                                                          ppm corrg
   DUTPUT 701;"
                        Elem.
                                      oom mes
apport";
   OUTPUT 701 USING "/,80A"; "-----
   IMAGE 8X, 2A, 10X, DDDD. DD, 14X, MDDDD. DD, 14X, MDDDD. DD
   FOR I=1 TO 17
   OUTPUT 701 USING 79; E$(I), C(I), R(I), R(I)*100/C(I)
   NEXT I
   OUTPUT 701 USING "/,80A";"**********************************
 *********
                                                               % YP04
                                                                             P(a
   OUTPUT 701;
                                                 %C.brut
                        Elem.
                                     oramme
       P04(q) ":
   IMAGE 8X,2A,10X,DD,DD,8X,DD,DD,8X,DD,DD,8X,DD,DD,8X,DD,DD
   Mt =O
   Mp=0
   Mpo=0
   FOR I=1 TO 17
   READ Z(I)
   M(I) = R(I) * My/1000
   IF R(I) < 0 THEN M(I) = 0
   Mt = Mt + M(I)
   M_D=M_D+M(I)*30.9737/Z(I)
   Mpo=Mpo+M(1)*94.9713/2(1)
   OUTPUT 701 USING 85;E*(I),M(I),M(I)*100/Mb,M(I)*100/Mx,M(I)*30.9737/Z(I),M
)*94.9713/Z(I)
   NEXT I
   DUTPUT 701 USING "/,80A"; "--
   IMAGE 20X,DD.DD,34X,DD.DD,8X,DD.DD
   OUTPUT 701 USING 99; Mt. Mp. Mp.
   DATA 1000,.75,2.55,2.31,1.49,1.92,.49,.77,.66,.53,.49,.49,.48,.48,2.41,1.0
.73
   DATA .52,1000,2.41,6.44,1.97,1.05,.29,3.64,.91,0,.25,0,0,0,0,.74
   DATA .32,3.38,1000,10.78,8.37,.64,7.07,12.23,1.77,.34,.23,.21,.21,0,.11,0,
   DATA .5,1.57,64.26,1000,1.06,2.07,1.8,1.85,2.65,0,.63,.29,0,0,.68,0,.56
   DATA 1.12,11.57,3.01,3.29,1000,.7,.58,1.21,.69,1.31,.52,.59,.11,0,.5,.2,1.
   DATA .04,.09,.46.3.45,.37,1000,.08,.13,.09,.14,.16,.03,0,0,.01,.01,.13
    DATA .19,.62,.72,.84,8.05,.22,1000,.82,4.74,2.66,1.64,.75,.28,0,.4,4.87,5.
   DATA 0,0,2.73,2.88,10.22,0,0,1000,15.35.1.77,4.03,.43,.55,0,0,0,2,73
    DATA .06,.21,.86,.79,4.52,.29,2.47,8.26,1000,3.13,5.27,.84,0,0,0,.23,2.81
    DATA .58,.33,2.66,1.35,1.05,.33,.78,4.22,1.61,1000,.7,1.22,.27,.03,.2,1.17
84
    DATA 0,.17,2.44,1.34,1.65,.64,.25,2.01,.66,.04,1000,.61,14.98,0,.35,.54,.8
    DATA 0..36,1.29,.17,.57,.04,0,1.45,1.11,.27,5.26,1000,0,0,0,0,2.1
    DATA .08,.09..3,.08,.32,.08,.09,.1,.6,.09,.05,.26,1000,.04,.06,.04,.17
    DATA .02,.03,.01,.01,.03,0,0,.06,0,.04,.04,.02,.19,1000,0,.07,.06
    DATA .71,.04,.19,.21,3.39,0,3.48,.04,0,.41,.13,0,.04,0,1000,.12,.04
   DATA 4.74,13.43,9.83,110.01,8.48,1.85,1.43,4.72,1.72,3.23,1.06,1.18,.76,0,
4,1000,4.55
   DATA .33,3.57,26.02,39.62,15.80,24.51,2.15,5.88,60.38,5.26,1.92,1.24,0,0,0
.39,1000
    DATA La.Ce, Pr.Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, U
    DATA 138.90.140.12,140.91,144.24,150.36,151.96,157.25,158.92,162.5,164.93,
7.26,168.93,173.04,174.97,88.91,232.04,238.03
```

0

j.

2

3 51

5

6

7 8

8

c)

O

1

3

4

5

6

8

1

END

ACQ 10-17-89 AT 16:31:33 RT : 1001.2 **MCB # 2** LT: 1000.0 Annexe II No detector description was entered No sample description was entered Th 232 RDI # 1-1 212 - Ph SHAPE : Fwhm = 0.87 keV Fwtm = 1.52 keV ID : No close library match RANGE: 313 = 84.91 keV to 330 = 89.23 keV AREA: Gross = 845 Net = 365 +/- 36 CENTROID: 321.98 = 87.19 keV RDI # 1-2 SHAPE: Fwhm = 1.05 keV Fwtm = 1.66 keV ID : TB-160 at 86.79 Corrected Net = 365.000 86.79 keV 232 212 RANGE: 907 = 236.15 keV to 924 = 240.48 keV AREA: Gross = 1356 Net = 1084 +/- 40 CENTROID: 915.77 = 238.39 keV ROI # 1-3 SHAPE: Fwha = 0.98 keV Fwta = 1.74 keV ID : No close library match ROI # 1-4 U238 10 → PB-214 at 351.92 keV Corrected Net = 459.000 +/- 29.0 7 l 208 ROI # 1-5 232 ID : No close library match 238 214 RANGE: 2360 = 606.12 keV to 2385 = 612.49 keV ROI # 1-6 ARRA : Gross = 374 Net = 283 CENTROID : 2372.08 = 609.20 keV SHAPE : Fwhm = 1.56 keV Fwtm = ID : BI-214 at 609.31 keV Corrected Net = 283.000 +/- 24.0 228 232 RANGE: 3545 = 907.85 keV to 3571 = 914.47 keV AREA: Gross = 399 Net = 350 +/- 23 CENTROID: 3557.69 = 911.09 keV ROI # 1-7 SHAPE: Fwhm = 1.84 keV Fwtm = 3.23 keV ID: No close library match 228 232 RANGE: 3773 = 965.91 keV to 3799 = 972.53 keV AREA: Gross = 265 Net = 240 +/- 18 CENTROID: 3785.80 = 969.17 keV RDI # 1-8 SHAPE : Fwhm = 0.87 keV Fwtm = 3.47 keV ID : No close library match ROI # 1-9 RANGE: 5704 = 1457.59 keV to 5727 = 1463.45 keV AREA : Bross = 67 Net = 45 CENTROID : 5712.95 = 1459.87 keV SHAPE : Fwhm = 1.15 keV Fwtm = 3.28 keV ID: K-40 at 1460.75 keV Corrected Net = 45.000 +/- 11.0

PPN 036116563

Une caractérisation physico-chimique des échantillons de concentrés de zircon, columbo-tantalite et xénotime provenant des gisements d'étain situé à Pitinga-Amazonas (Brésil) a été effectuée. Cette étude a permis de proposer des modifications sur le schéma de valorisation classique qui sera mis en oeuvre à Pitinga.

Ce travail est particulièrement concerné par la valorisation des terres rares à partir du concentré de xénotime $[(Y,TR) PO_{\lambda}]$.

Une étude de flottabilité des minéraux a permis de déterminer les conditions optimales pour obtenir un concentré de xénotime de haute pureté (60 % Y_2O_3)

Un protocole d'analyse des 18 éléments (terres rares, Y, Th, U et P) sur le concentré de xénotime par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma à couplage inductif (I.C.P.) a été développé et mis au point. L'étude structurale du xénotime a été aussi réalisée. L'ensemble des analyses a permis d'élaborer la formule chimique moyenne de ce minéral.

Enfin, une étude de la valorisation des terres rares à partir d'un concentré de xénotime a été initiée. Elle a mis en évidence les conditions les plus favorables à une solubilisation maximale des terres rares par $\rm H_2SO_4$. Un examen bibliographique des séparations des terres rares par extraction liquide-liquide au niveau industriel a été effectué. L'ensemble de l'étude a permis de proposer un possible "flow sheet" de traitement du minerai de xénotime de Pitinga.

MOTS-CLES

XENOTIME	FLOTTATION
TERRES RARES	ANALYSE CHIMIQUE PAR ICP
CARACTERISATION MINERALOGIQUE	EXTRACTION: LIQUIDE-LIQUIDE
CONCENTRATION PHYSIQUE	PROCEDES INDUSTRIELS