



LA SÉPARATION DES TERRES RARES PAR EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

PRINCIPE CHIMIQUE ET PROCÉDÉS INDUSTRIELS

ALAIN ROLLAT GDR PROMÉTHÉE 24 ET 25 MAI 2024

QU'APPELLE-T-ON TERRES RARES?

21 44.9559	Sc Scandium	Scandium
39 88.9058	Y Yttrium	Yttrium
57-71	Lanthanides	

Lanthanides

57 138.905	58 140.116	59 140.908	60 144.242	61 [145]	62 150.36	63 151.964	64 157.25	65 158.925	66 162.500	67 164.930	68 167.259	69 168.934	70 173.045	71 174.9668
La Lanthane	Ce Cérium	Pr Praséodyme	Nd Néodyme	Pm Prométhium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutécium

TERRES RARES LÉGÈRES (LRE) ET TERRES RARES LOURDES (HRE)

Pm n'a pas d'isotope stable
(¹⁴⁵Pm le plus stable 17,7 ans)
Séparation Nd/Sm facilitée

TR légères					Terres Rares lourdes										
57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praséodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium	

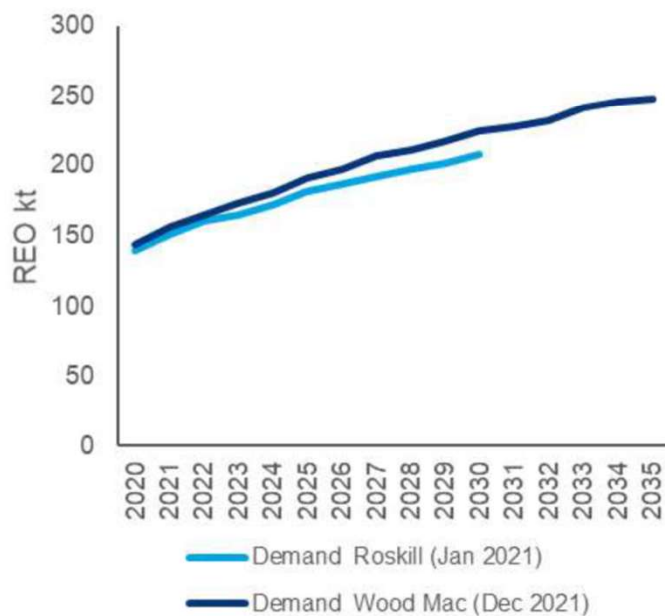
39 88.9058
Y
Yttrium

21 3d¹4s²
Sc
Scandium
44.956

LE MARCHÉ DES TERRES RARES EN 3 FIGURES

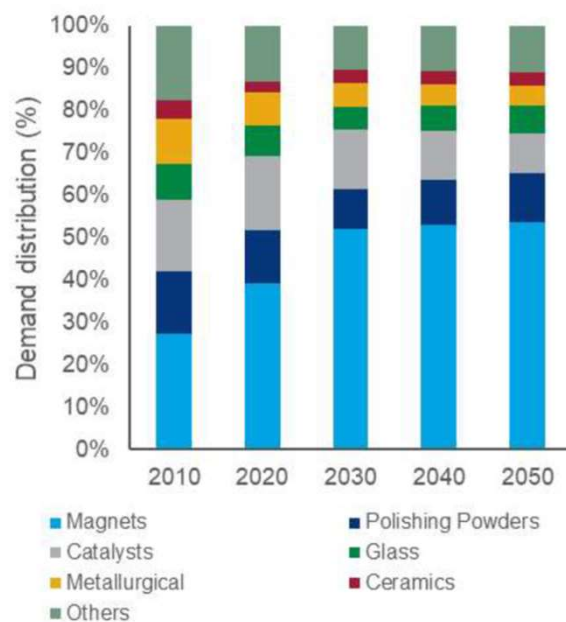
Un petit marché en forte croissance
+ 3% à 4%/an durant les 15
prochaines années

Demand outlook comparison (2020-2035)



Entièrement tirée par les besoins en
aimants permanents

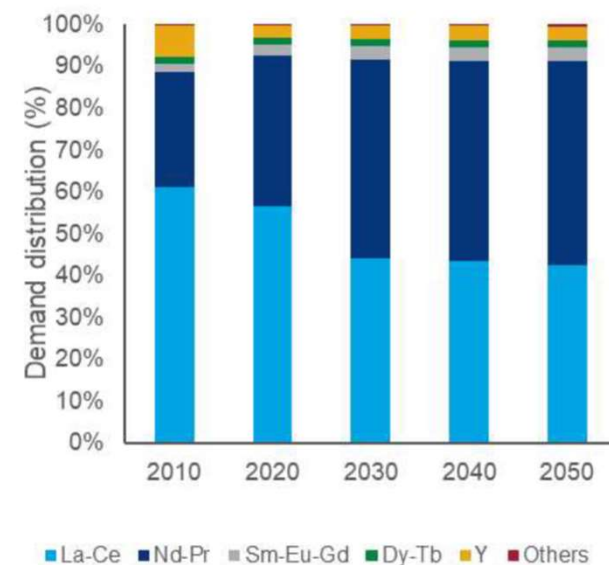
Demand distribution by end-use market



Source: Wood Mackenzie

Qui nécessitent
- 2 TR légères Pr et Nd
- 2 TR lourdes Tb et Dy

Demand distribution by element

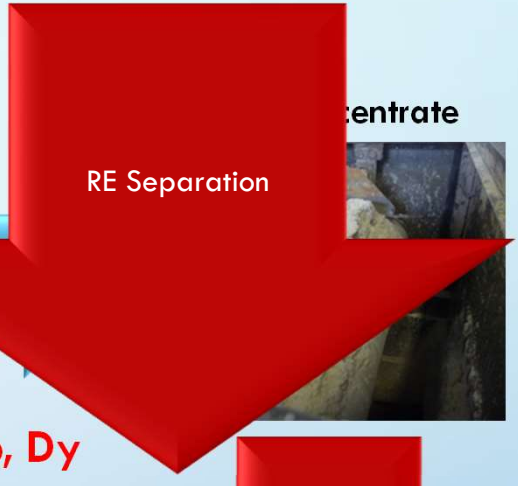


Source: Wood Mackenzie

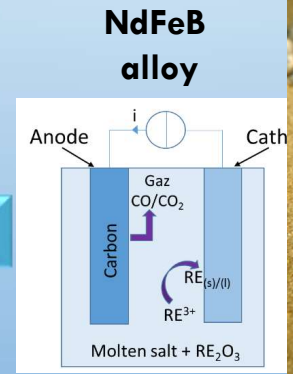
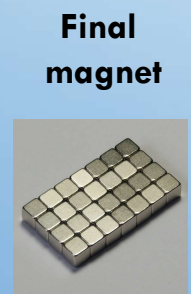
LES MINERAIS CONTIENNENT TOUTES LES TR EN PROPORTION VARIABLE

	Monazite Bastnaesite		Silicates		Xénotime		Ionic ore	
Deposit	Mountain Pass	Mount Weld Central zone	Strange lake	Norra Karr	Browns Range	Yenphu	Penco	Pela Ema
Country	USA	Australia	Quebec	Sweedeen	Australia	Vietnam	Chile	Brazil
La2O3	33.2%	23.9%	11.9%	10.0%	2.13%	17.8%	16.8%	26.1%
CeO2	49.1%	47.6%	27.6%	21.0%	5.29%	19.4%	36.6%	23.7%
Pr6O11	4.3%	5.2%	3.1%	3.00%	0.74%	4.3%	4.2%	4.9%
Nd2O3	12.0%	18.1%	9.9%	11.00%	3.36%	15.5%	15.6%	15.9%
ΣLRE	98.6%	94.7%	52.5%	45%	12%	56.9%	73.2%	70.6%
Sm2O3	0.8%	2.44%	2.8%	3.00%	2.17%	3.6%	2.5%	2.7%
Eu2O3	0.12%	0.53%	0.0%	0.40%	0.47%	0.3%	0.1%	0.2%
Gd2O3	0.17%	1.09%	0.9%	3.20%	5.85%	3.4%	2.3%	2.4%
Tb4O7		0.09%	0.9%	0.70%	1.29%	0.6%	0.4%	0.2%
Dy2O3		0.25%	4.3%	5.00%	8.61%	3.8%	2.5%	2.3%
Ho2O3		0.03%	0.9%	1.00%	1.84%	0.8%	0.5%	0.5%
Er2O3		0.06%	2.8%	3.50%	5.31%	2.7%	1.5%	1.4%
Tm2O3		0.01%	0.9%	0.50%	0.74%	0.3%	0.2%	0.2%
Yb2O3		0.03%	2.8%	3.20%	4.33%	2.0%	1.4%	1.3%
Lu2O3		0.00%	0.9%	0.50%	0.59%	0.4%	0.2%	0.2%
Y2O3	0.10%	0.76%	30.3%	35.0%	56.92%	25.2%	15.3%	18.0%
ΣHRE	1.2%	5.3%	47.5%	56%	88%	43.1%	26.8%	29.4%

LA SÉPARATION DES TR, UNE ÉTAPE CLÉ DE LA CHAÎNE DE VALEURS DES AIMANTS

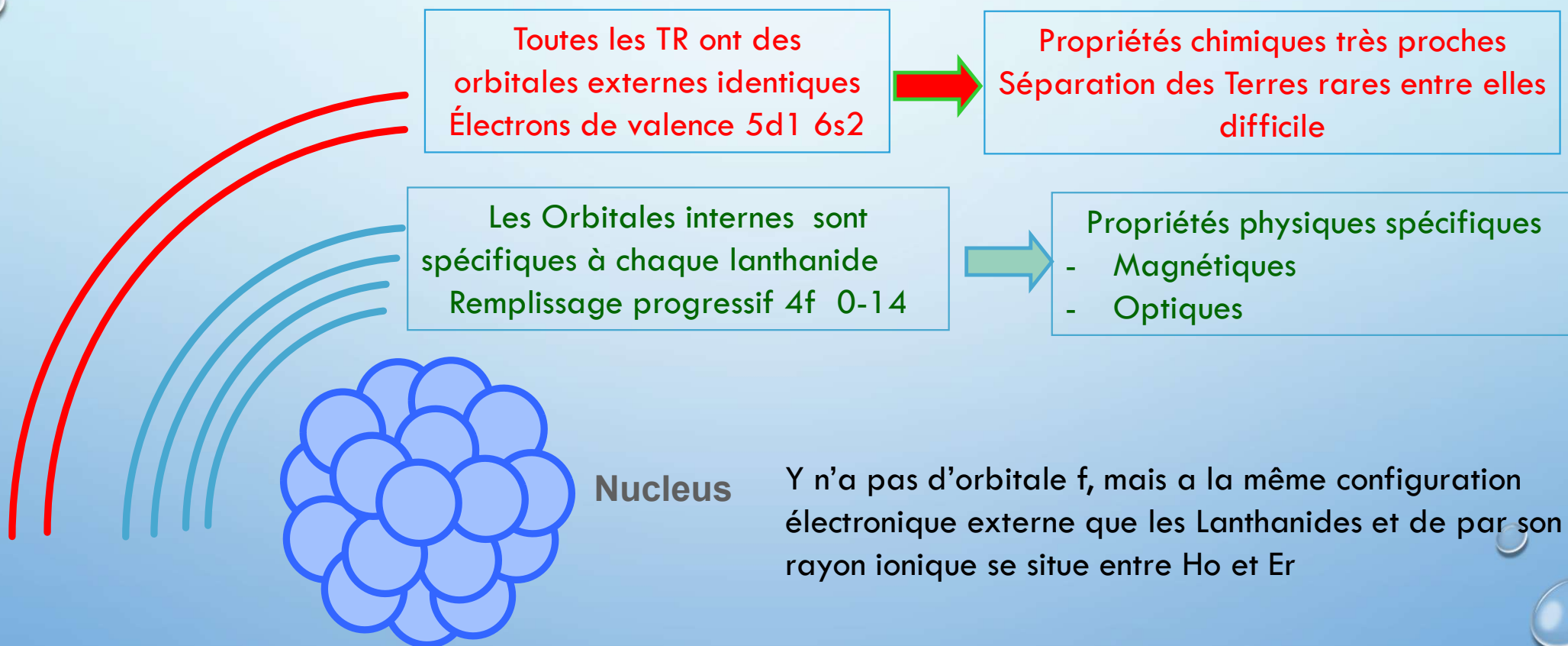


Pr, Nd, Tb, Dy



Alain Rollat

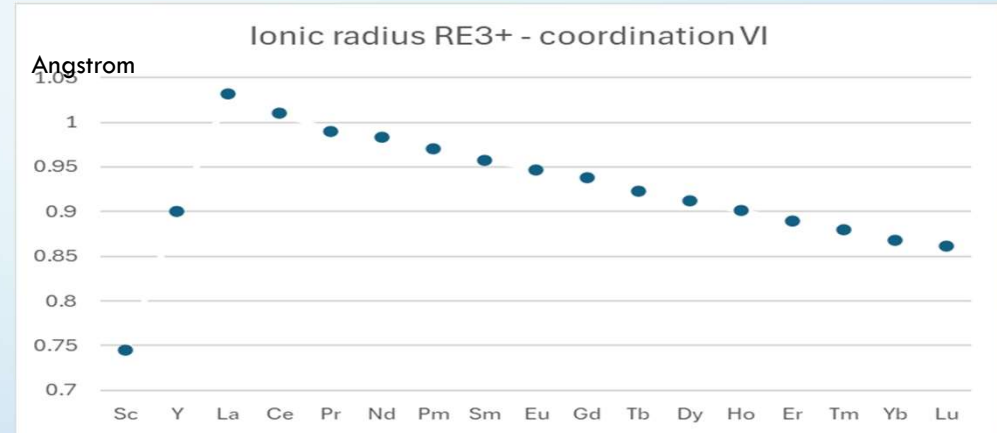
LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE EXTERNE DES TERRES RARES DÉTERMINE LEURS PROPRIÉTÉS CHIMIQUES



Le rayon ionique des TR³⁺ est à la base de la différence entre leurs propriétés chimiques et donc des procédés de separation

Toutes les TR sont stables à l'état trivalent en phase aqueuse

- Le rayon ionique des Ln³⁺ décroît le long de la série (contraction lanthanidique)
- L'électronégativité des Ln³⁺ est croissante le long de la série
- Le rayon ionique de Y³⁺ se situe entre ceux de Ho³⁺ et de Er³⁺
- Le rayon ionique de Sc³⁺ est très inférieur à celui du Lu³⁺



- L'évolution des rayons ioniques explique les électronégativités des TR et notamment le fait que Sc³⁺ n'a pas la même chimie que les lanthanides



LES PROCÉDÉS DE SÉPARATION DES TERRES RARES

1940

Cristallisation Fractionnée

- Très faible productivité
- Impossible d'obtenir des produits à haute pureté

1950

Echange d'ions

- Procédé discontinu à faible productivité
- Possibilité d'obtenir des produits à haute pureté

1960

Extraction liquide-liquide

- Procédé continu à productivité élevée
- Possibilité d'obtenir des produits à très haute pureté

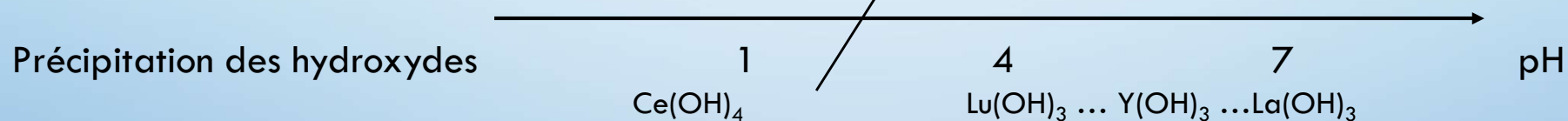
- L'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide a été développé pour la purification de l'U (projet Manhattan). C'est aujourd'hui le seul procédé utilisé industriellement pour la séparation des TR entre elles
- CeIV et EuIII peuvent être purifiés chimiquement des TRIII par précipitation
- Différentes équipes dans le monde travaillent sur d'autres procédés, notamment la séparation en phase solide (SPE) mais aucun n'est utilisé industriellement

Séparation par différences d'état d'oxydation

2 TR sont stables en phase aqueuse à des degrés d'oxydation autres que trivalent. C'est la base de séparations simples utilisées historiquement

- Ce^{4+} est stable en phase aqueuse en milieu sulfate et nitrate

Séparation possible entre le cérium et les autres TR par précipitation des hydroxydes



- Eu^{2+} stable en phase aqueuse en milieu chlorure, Chimie de type Sr^{2+}

Séparation possible entre l'euporium et les autres TR par précipitation des sulfates



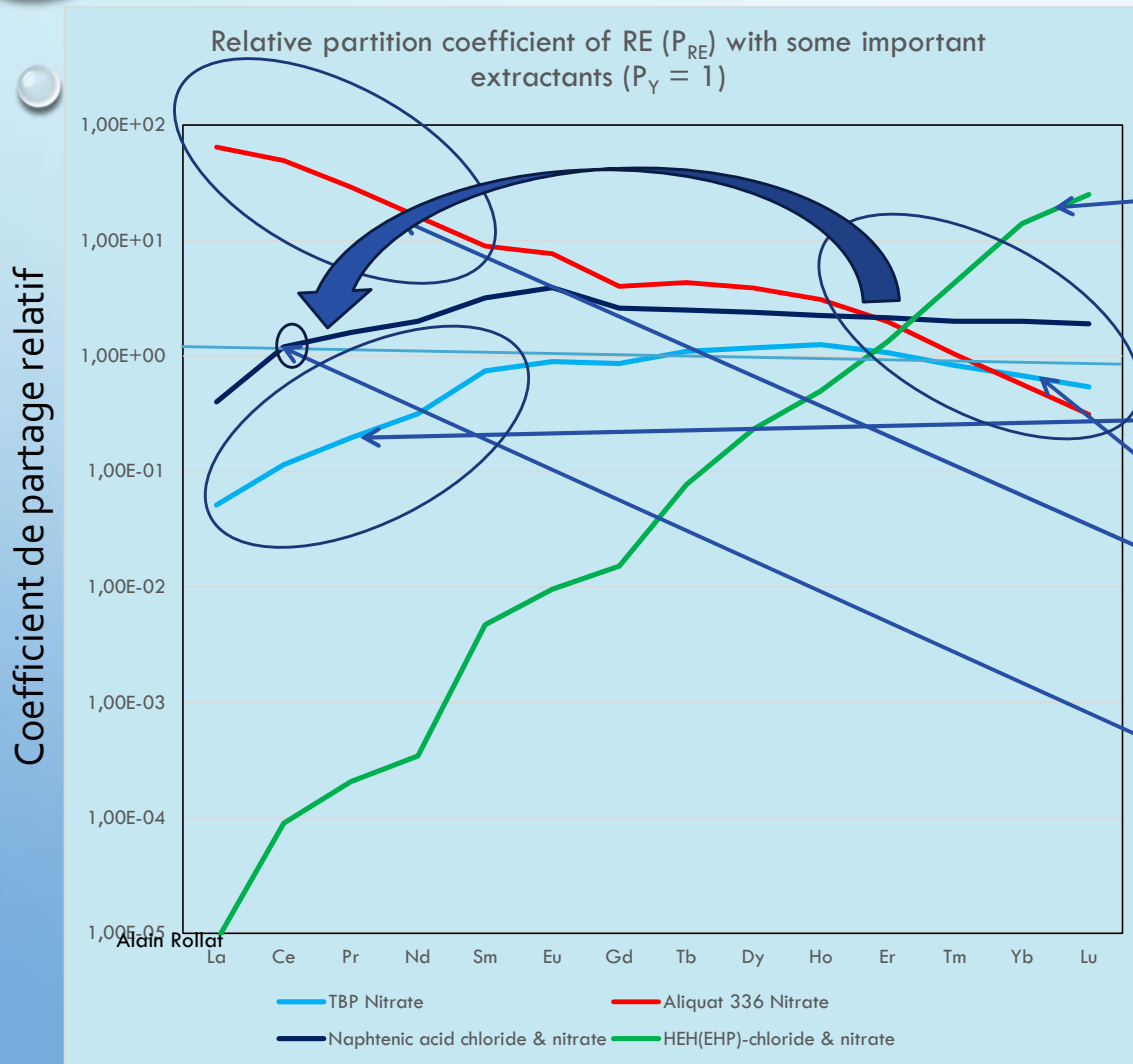
LES PRINCIPES CHIMIQUES DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES TERRES RARES

LE CHOIX DE LA MOLÉCULE EXTRACTANTE DANS LES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

3 critères permettent de choisir la molécule extractante

- La sélectivité entre les TR
- La chimie de l'extraction
- Le taux de chargement du solvant

LA SÉLECTIVITÉ DE LA MOLÉCULE EXTRACTANTE



- L'ACIDE PHOSPHONIQUE H(EH)EHP EST SÉLECTIF TOUT AU LONG DE LA SÉRIE DES LANTHANIDES ET PEUT ÊTRE UTILISÉ POUR TOUTES LES SÉPARATIONS TANT EN MILIEU CHLORURE QU'EN MILIEU NITRATE. C'EST LA MOLÉCULE UTILISÉE PAR TOUS LES PRODUCTEURS CHINOIS
- LE TBP NE PEUT ÊTRE UTILISÉ QU'EN MILIEU NITRATE ET N'EST SÉLECTIF QUE POUR LES TR LÉGÈRES
- L'ALIQUAT 336 NE PEUT ÊTRE UTILISÉ QU'EN MILIEU NITRATE ET N'EST SÉLECTIF QUE POUR LES TR LÉGÈRES ET LES TR LES PLUS LOURDES. SON ORDRE DE SÉLECTIVITÉ EST INVERSE DE CELUI DES AUTRES EXTRACTANTS
- AVEC L'ACIDE NAPHTÉNIQUE N'EST SÉLECTIF QUE POUR LES TR LÉGÈRES, MAIS L'YTTRIUM SE TROUVE AU NIVEAU DES TR LÉGÈRES

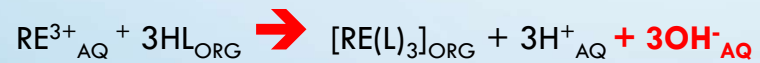
LA CHIMIE DE LA SEPARATION DES TERRES RARES – LES EXTRACTANTS CATIONIQUES

THE CHEMICAL EQUILIBRIUM OF RE EXTRACTION WITH CATIONIC MOLECULES



WHERE HL IS AN ORGANIC ACID

- EXTRACTION STEP



CONSUMPTION OF ALKALINE SOLUTION (CAUSTIC OR AMMONIA)

- STRIPPING STEP



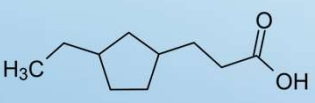
CONSUMPTION OF ACID (HYDROCHLORIC OR NITRIC)

- WASTE WATER

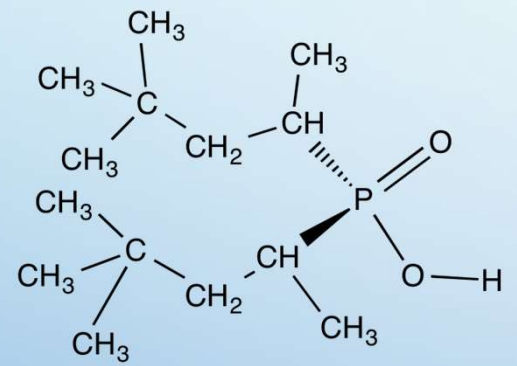
NACL OR NH₄NO₃

LES PRINCIPALES MOLÉCULES CATIONIQUES UTILISÉES DANS L'INDUSTRIE

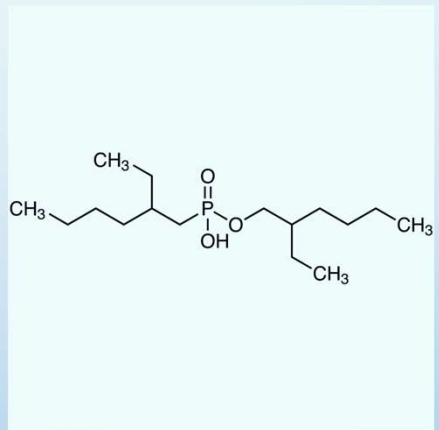
Naphtenic acid



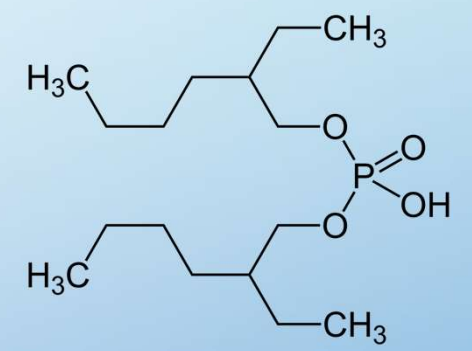
Di trimethyl,pentyl phosphinic acid
Cyanex 272



Ethylhexyl, Ethylhexyl phosphonic acid
PC88A P507



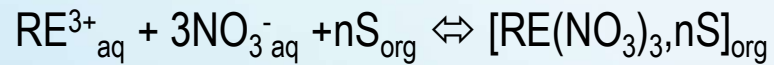
Di Ethylhexyl phosphoric acid
HDEHP P204



Increasing acidity, i.e. increasing ability to extract RE, but also stripping difficulty

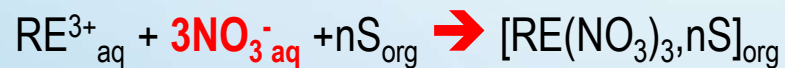
LA CHIMIE DE LA SEPARATION DES TERRES RARES – LES EXTRACTANTS NEUTRES

- The chemical equilibrium of RE extraction with neutral molecules



Where S is a neutral molecule

- Extraction step



High concentration in nitrate \Rightarrow Consumption of energy (steam)

- Stripping step



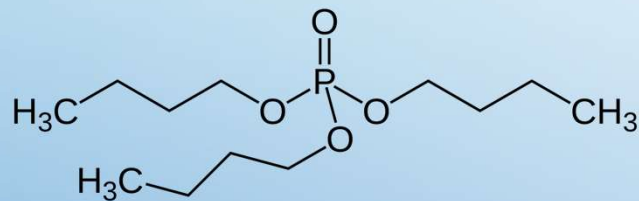
Consumption of water

- Waste water

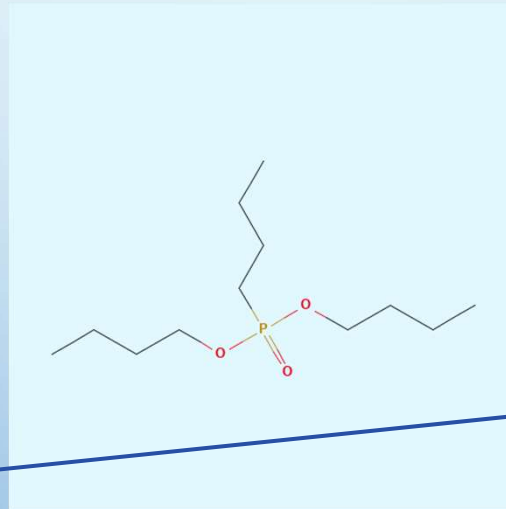
Almost no waste water from the separation step

LES PRINCIPALES MOLÉCULES NEUTRES UTILISÉES DANS L'INDUSTRIE

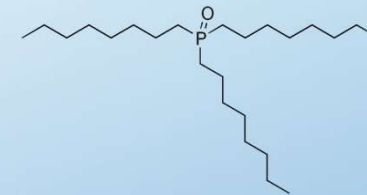
Tributyl phosphate
TBP



Di butyl butyl phosphonate
DBBP



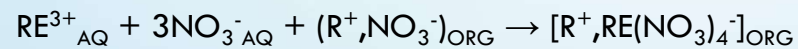
Tri octyl phosphine oxide
TOPO



Increasing basicity, i.e. increasing ability to extract RE nitrates

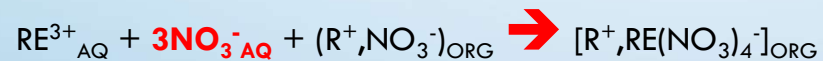
LA CHIMIE DE LA SEPARATION DES TERRES RARES – LES EXTRACTANTS ANIONIQUES

- THE CHEMICAL EQUILIBRIUM OF RE EXTRACTION WITH ANIONIC MOLECULES



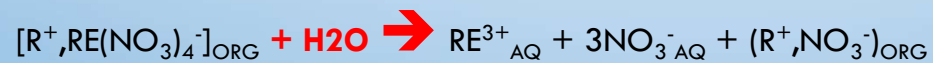
WHERE $\text{R}^+, \text{NO}_3^{-}$ IS ANIONIC MOLECULE

- EXTRACTION STEP



HIGH CONCENTRATION IN NITRATE \Rightarrow CONSUMPTION OF ENERGY (STEAM)

- STRIPPING STEP



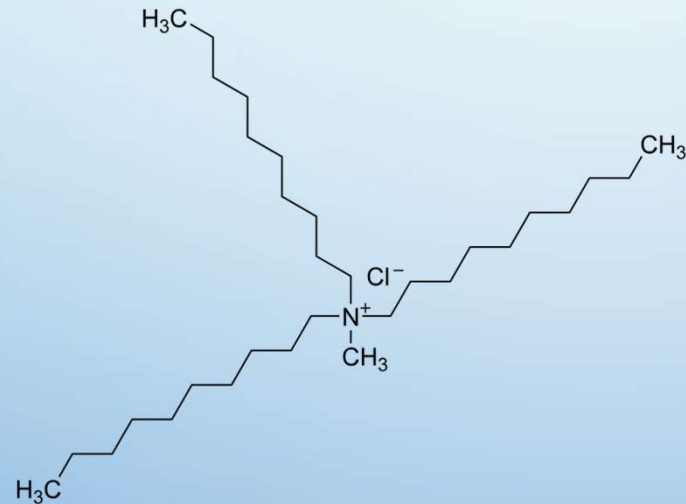
CONSUMPTION OF WATER

- WASTE WATER

ALMOST NO WASTE WATER FROM THE SEPARATION STEP

LA PRINCIPALE MOLÉCULE ANIONIQUE UTILISÉE DANS L'INDUSTRIE

Aliquat 336™ or Adogen 464™



The product is sold under chloride form it must be converted into nitrate form before use

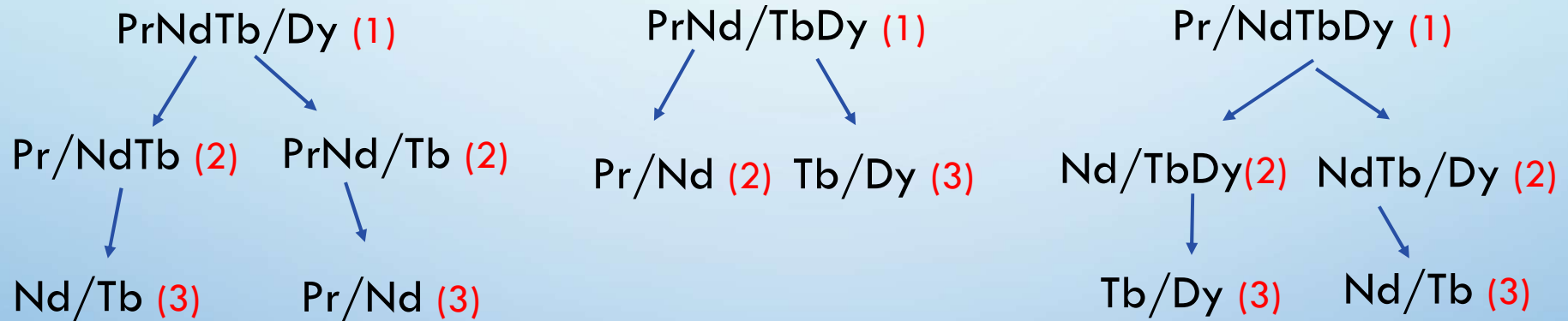
LE TAUX DE CHARGEMENT DU SOLVANT ET LA PRODUCTIVITÉ DE LA SÉPARATION

	Aqueous phase	Organic phase	Productivity
Cationic HEH(EH)P	50g/l to 150g/l	10g/l to 40g/l	Medium
Neutral TBP	350g/l to 450g/l	100g/l to 150g/l	High
Anionic Aliquat 336	150g/l to 350g/l	20g/l to 50g/l	Medium

LES PROCÉDÉS INDUSTRIELS DE SÉPARATION DES TERRES RARES

LA SÉPARATION DE N TR NÉCESSITE N-1 UNITÉS DE SÉPARATION

Exemple théorique de la séparation du mélange des 4 TR issues du recyclage des aimants (Pr Nd Tb Dy)



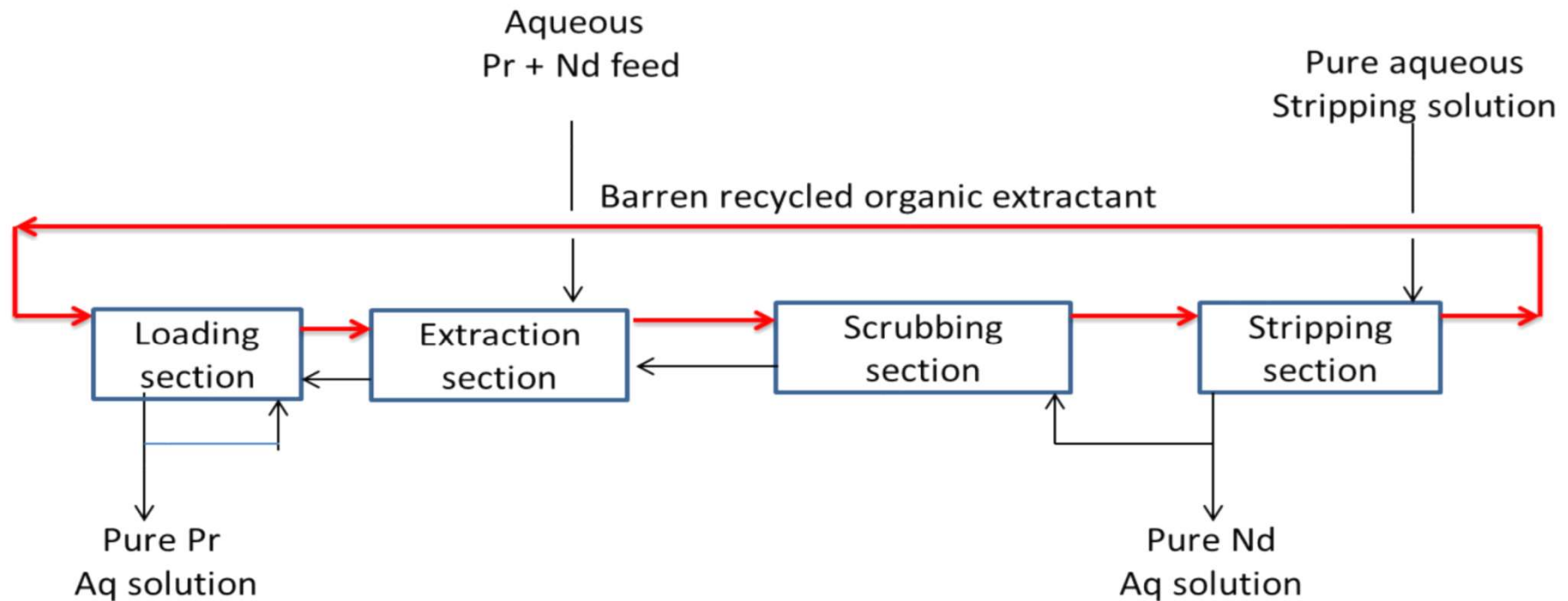
6 combinaisons possibles de 3 unités d'ELL.

L'ordre des séparations est un choix purement économique

L'UNITÉ DE SÉPARATION DES TERRES RARES

50 à 90 étages théoriques dans lesquels les phases organique et aqueuse circulent à contre-courant capable de séparer un mélange de TR en 2 mélanges

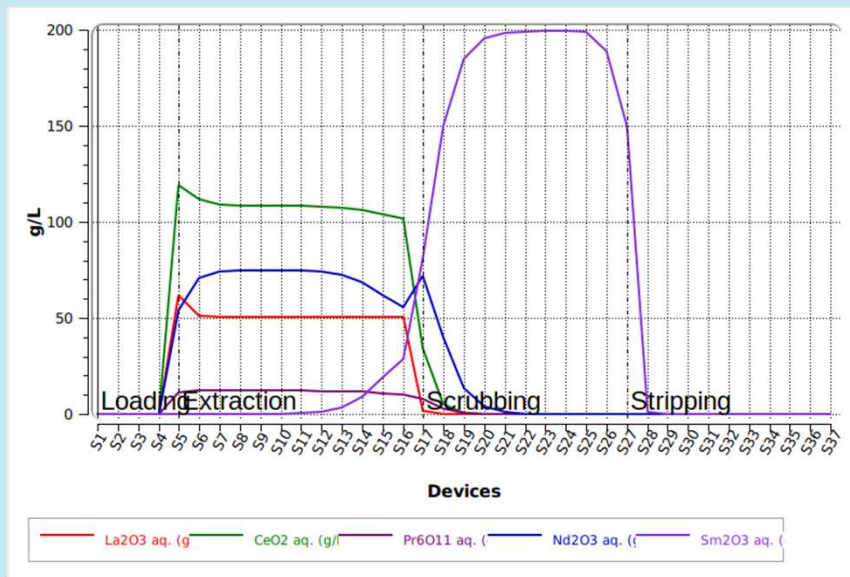
Schéma d'une séparation de 2 TR (ou d'un ensemble de TR en 2 sous-ensembles)



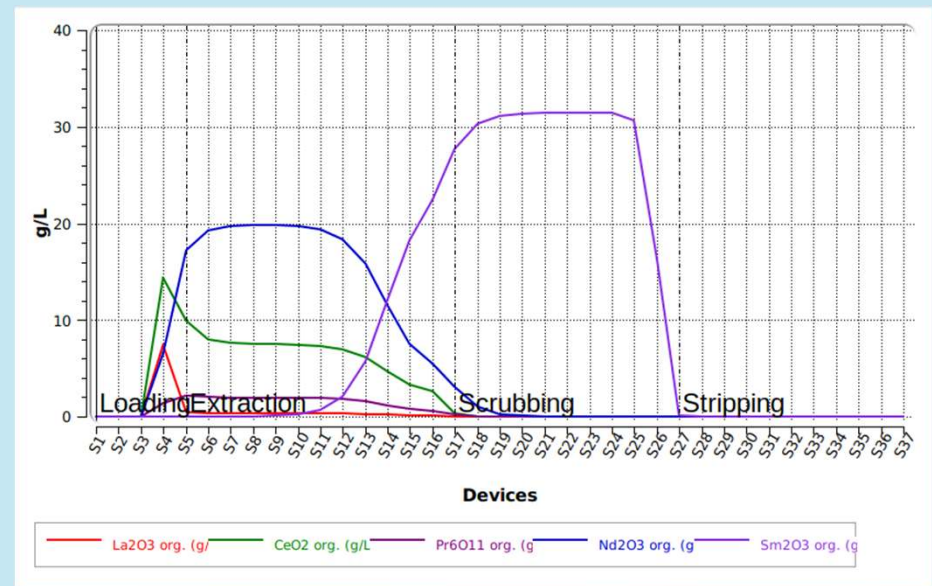
DESIGN DES SÉPARATIONS DE TR – LE MODÈLE STATIQUE

- La complexité des séparations de TR nécessite un modèle mathématique pour définir une séparation
- Un modèle statique permet de prévoir la composition des étages théoriques pour tout état stationnaire
 1. Débit et composition de chaque sortie
 2. Composition en phase organique et en phase aqueuse de chaque étage

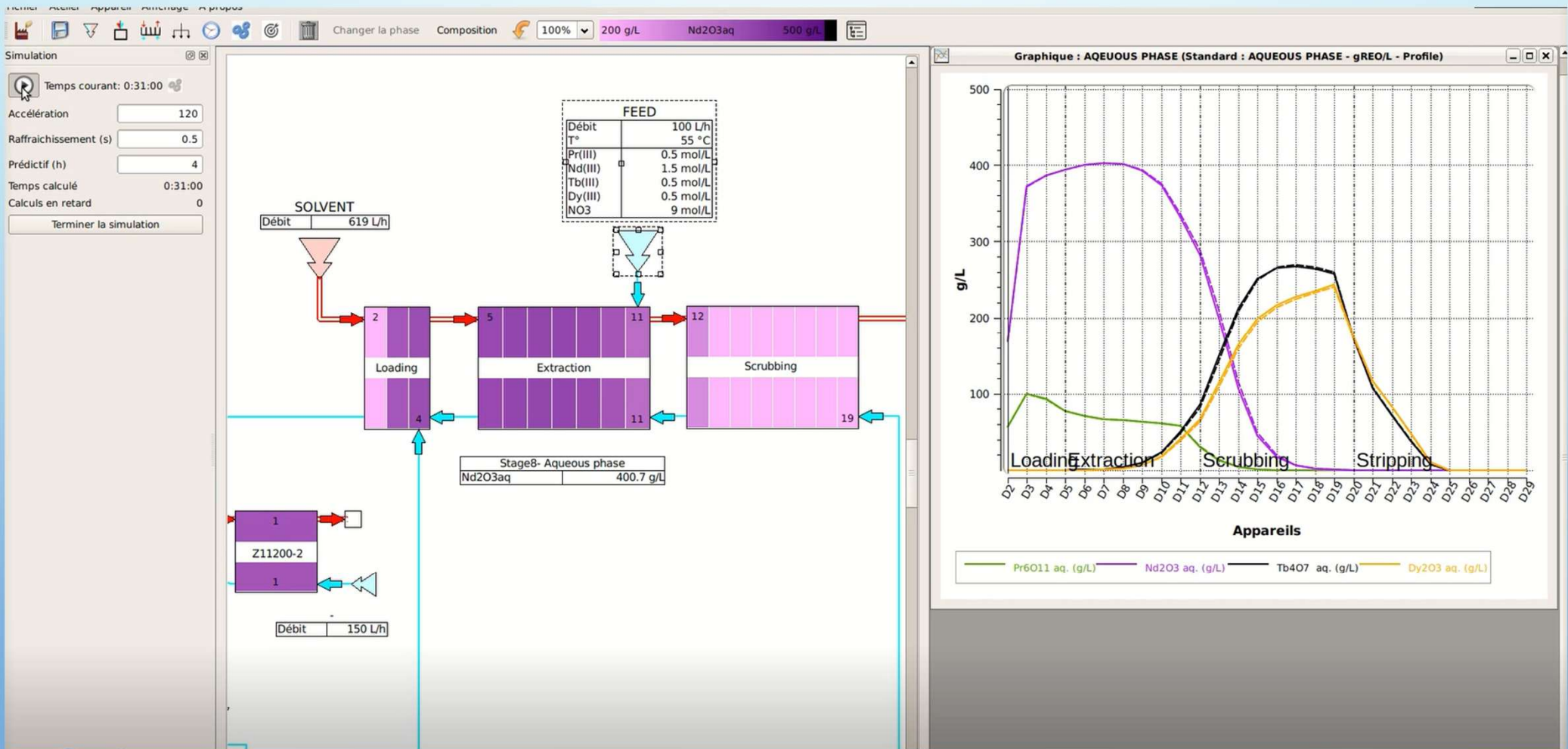
RE profile in Aqueous phase



RE profile in Organic phase



PRÉVISION ET CONDUITE DES SÉPARATIONS DE TR – LE MODÈLE DYNAMIQUE



L'APPORT DE L'INTELLIGENCE ARTIFICIELLE

Exemple: Séparation PrNd/TbDy

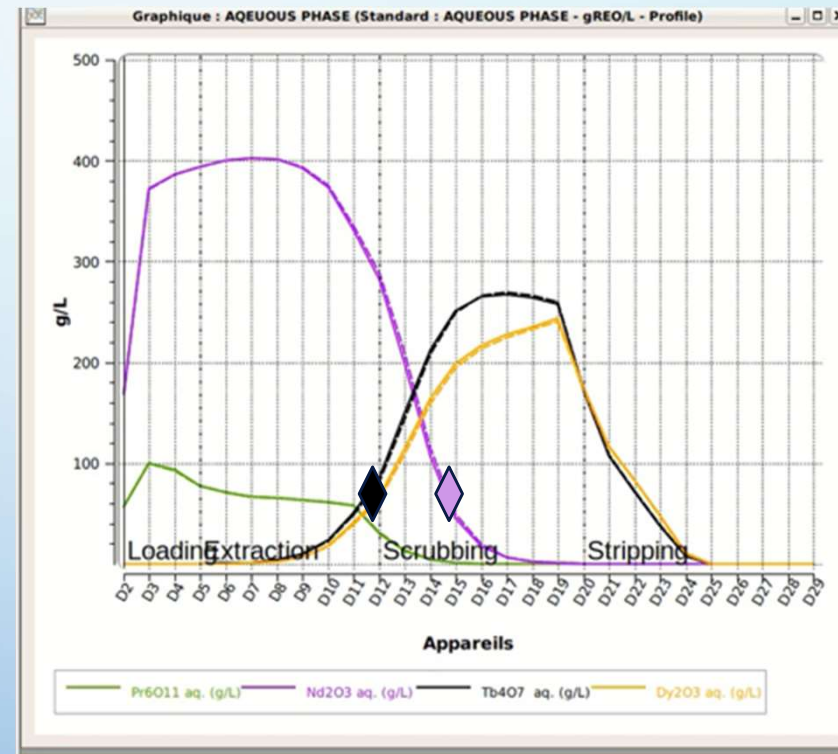
Analyse en ligne de Tb dans un étage de la section extraction

Analyse en ligne de Nd dans un étage de la section scrubbing

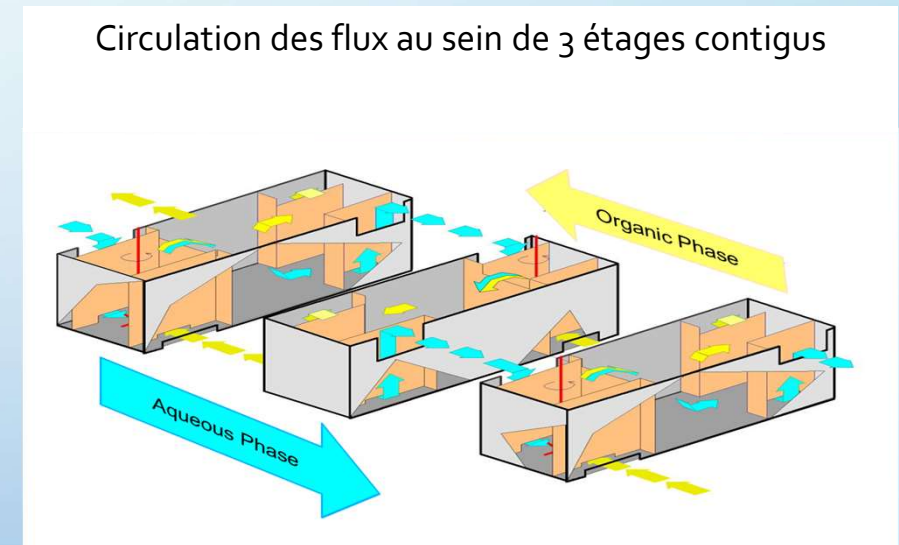
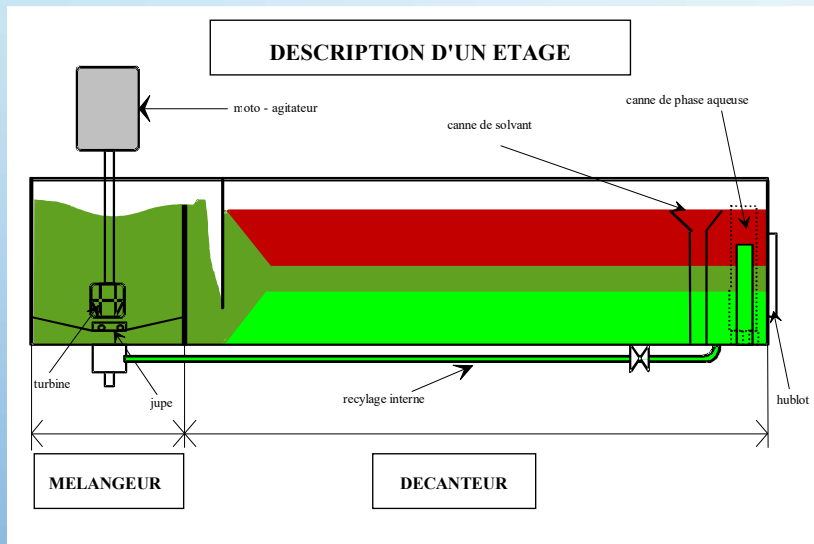
Maintien du profil par action

- Sur le débit de scrubbing
- Ou sur le débit de solvant

=> Remplacement de l'action humaine sur les débits par l'IA



PRINCIPE ET MISE EN ŒUVRE INDUSTRIELLE DE LA SÉPARATION DES TR LA TECHNOLOGIE DES MÉLANGEURS-DÉCANTEURS





LE PROJET CAREMAG

RECYCLAGE DES AIMANTS ET HUB DE SÉPARATION DES TERRES RARES LOURDES

CARESTER – LE RELANCE DE L'INDUSTRIE FRANÇAISE DES TERRES RARES

En Janvier 2019, 7 anciens ingénieurs et tchinciens de l'usine de La Rochelle décident de créer une nouvelle société , Carester, pour maintenir et transmettre l'expertise industrielle française dans le domaine des terres rares à partir d'un business model basé sur 3 piliers :

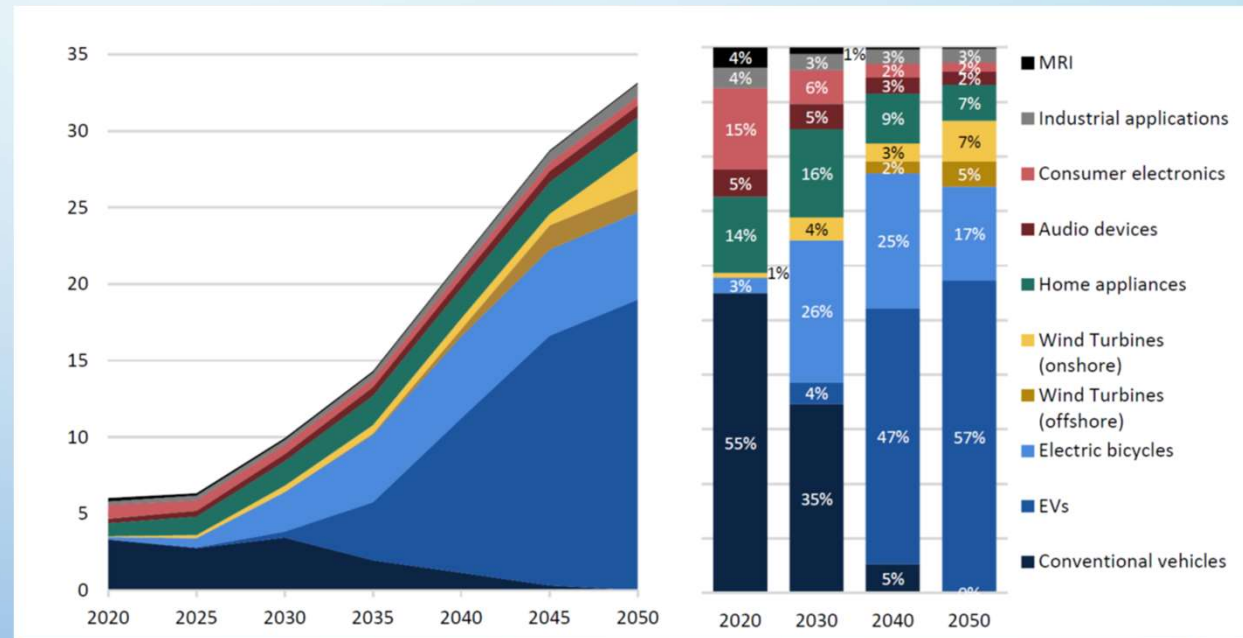
- Fournir des services techniques aux sociétés dans le domaine des Terres Rares
- Digitaliser l'étape de séparation des Terres Rares par extraction par solvant
- Recycler les Terres Rares à partir des aimants en fin de vie



CAREMAG – RECYCLAGE DES AIMANTS

- Indispensable à long terme pour préserver les ressources naturelles
- A court terme une solution pour améliorer l'indépendance de l'Europe
- Un gisement existant dès maintenant

- 5000t d'aimants en fin de vie sont accessibles dès maintenant. Notre objectif est d'en capturer 20%.
- Ce gisement devrait atteindre 25000t en 2045 (#9000 tREO) principalement en raison de la croissance des véhicules électriques



Source: CEPS In depth analysis, December 2022

➤ Carester a décidé de construire une unité de recyclage d'aimants

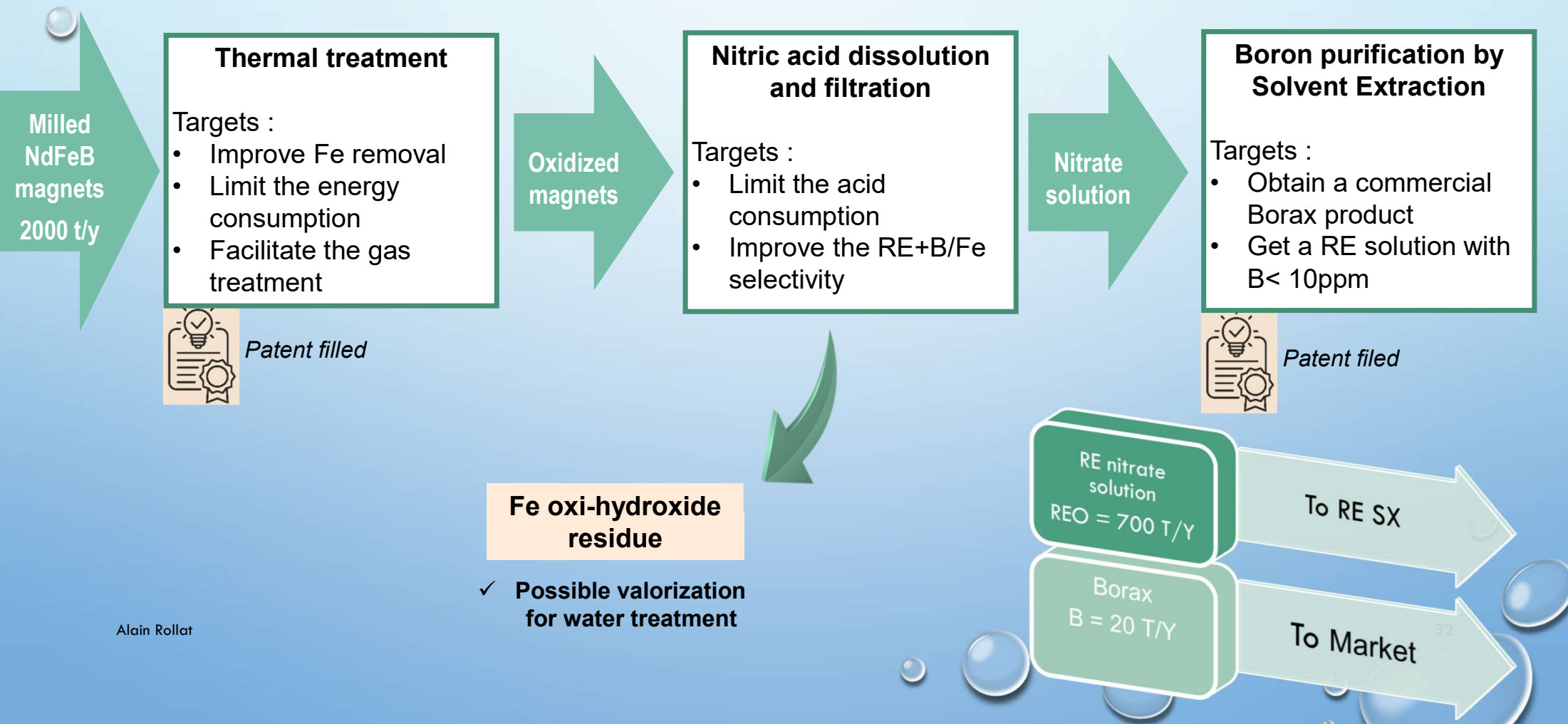
CAREMAG – HUB DE TERRES RARES LOURDES

- ✓ Toutes les études de marché montrent la nécessité d'ouvrir de nouvelles mines de TR
- ✓ La plupart des projets miniers actuels sont basés sur des gisements contenant essentiellement des LRE avec des taux faibles de HRE
- ✓ Ces projets incluent des séparations de LRE focalisées sur la production de Pr et Nd alors que les HRE ne sont pas séparées et produites en tant que concentré. La raison de ce choix est économique, pour la plupart de ces projets une séparation de HRE ne serait pas rentable en raison de la faible teneur en HRE.
- ✓ Tous ces concentrés de TR Lourdes seront vendus à des sociétés chinoises qui sont les seules actuellement à posséder des unités de séparation de HRE
- ✓ La conséquence de cette situation est paradoxale. En même temps que les sociétés occidentales développent leur indépendance vis à vis de la Chine pour les LRE, elles accroissent leur dépendance pour les HRE



Carester a décidé de proposer à ces sociétés de traiter leurs concentrés de HRE en construisant un Hub de HRE

CAREMAG – LE RECYCLAGE DES AIMANTS NDFEB



CAREMAG – LA PRODUCTION DE TB ET DY À PARTIR DE CONCENTRÉS DE TR LOURDES

2 types of concentrés de HRE avec des distributions en TR très différentes

- **Concentrés de HRE provenant de minerais de LRE:**

Dans la miniraux de LRE (Monazite et Bastnaesite) les SEG (Sm, Eu, Gd) représentent plus de 80% des HRE

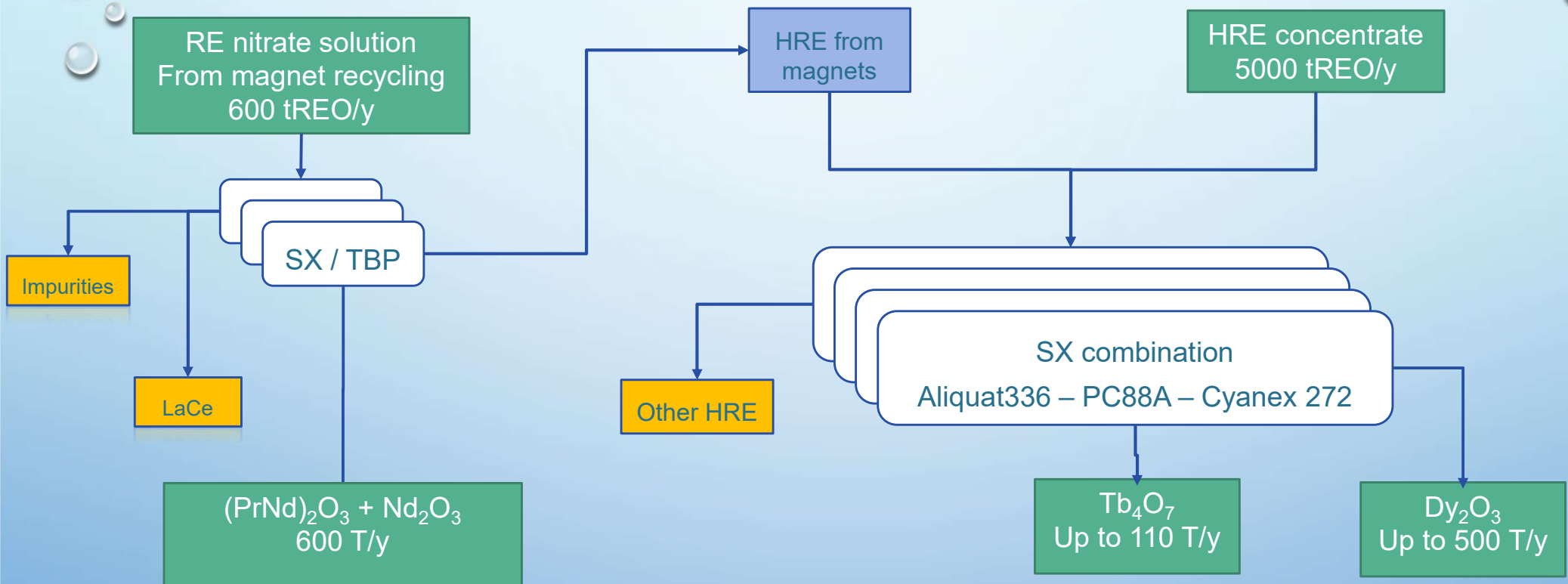
- **Concentrés de HRE provenant de minerais de HRE:**

Dans les minéraux de HRE (Xénotime et argiles ioniques) l'yttrium à lui seul représente plus de 60% des HRE

Le procédé de séparation doit être capable de traiter ces 2 types de concentrés

	Typical LRE deposits		Typical HRE deposits	
	USA	Australia	Brazil	Australia
Country	USA	Australia	Brazil	Australia
Company	MCP	Lynas	Serra Verde	Northern Minerals
Deposit	Mountain Pass	Mount Weld Central zone	Pela Ema	Browns range
Bearing mineral	Bastnasite	Monazite	Ionic ore	Xenotime
	%/HREO	%/HREO	%/HREO	%/HREO
Sm2O3				
Eu2O3	90.8%	86.1%	17.7%	9.6%
Gd2O3				
Tb4O7				
Dy2O3	3.4%	5.4%	9.0%	11.2%
Ho2O3				
Er2O3				
Tm2O3	0.6%	0.4%	11.4%	14.5%
Yb2O3				
Lu2O3				
Y2O3	5.2%	8.0%	62.0%	64.6%

LE PROJET CAREMAG – LA SÉPARATION DES TR (AIMANTS ET CONCENTRÉS DE TR LOURDES)



Flexible Solvent Extraction unit Capacity 5600 T REO/y

- ✓ The HRE separation optimization is possible only with the nitrate route and is a Carester proprietary process
- ✓ There is no waste waters, all the liquid effluents are valorized as NH₄NO₃ solution in the fertilizer market.

CAREMAG – UN JALON CLÉ POUR BÂTIR UN ÉCOSYSTÈME EUROPÉEN

CAREMAG & THE « MAGNET VALLEY »

