

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

22 Date de dépôt : 09.04.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.10.22 Bulletin 22/41.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : BRGM (EPIC) — FR, Centre National de la Recherche Scientifique (EPST) — FR, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (EPIC) — FR, Université de Montpellier (EPSCP) — FR et ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER Etablissement public national d'enseignement — FR.

72 Inventeur(s) : BELFQUEH Sahar, MENAD Nour-Eddine, SERON Alain et CHAPRON Simon.

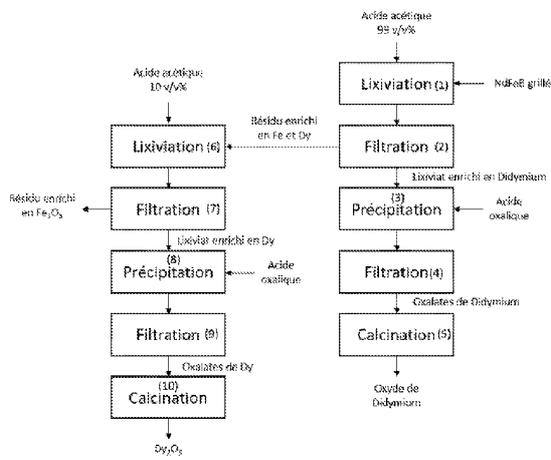
73 Titulaire(s) : BRGM (EPIC), Centre National de la Recherche Scientifique (EPST), Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (EPIC), Université de Montpellier (EPSCP), ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER Etablissement public national d'enseignement.

74 Mandataire(s) : LLR.

54 Procédé d'extraction sélective de terres rares sous forme d'oxydes.

57 Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare, comprenant :- une étape de dissolution dudit premier oxyde de terre rare dans un premier liquide comprenant un acide à partir d'un mélange solide comprenant ledit premier oxyde, un deuxième oxyde d'une terre rare et un oxyde de fer, dans laquelle le premier oxyde de terre rare est dissout à un taux supérieur à 95 %, et le deuxième oxyde de terre rare est dissout dans ledit liquide à un taux inférieur à 6 % ; et - une étape de séparation où un résidu solide d'oxydes ainsi obtenu est séparé dudit liquide comprenant ledit premier oxyde de terres rares dissout.

Figure pour l'abrégié : figure 7



FR 3 121 686 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé d'extraction sélective de terres rares sous forme d'oxydes**

- [0001] 1 – Domaine technique de l'invention
- [0002] L'invention concerne un procédé d'extraction d'un oxyde d'une terre rare à partir d'un mélange comprenant un autre oxyde de terre rare et un oxyde de fer, notamment l'extraction de praséodyme (Pr) ou de néodyme (Nd), ou d'un mélange de ceux-ci (Didymium), à partir d'un mélange comprenant également du dysprosium (Dy) ou d'autres terres rares.
- [0003] 2 – Etat de l'art
- [0004] Les terres rares (TRs), ou métaux de type terres rares, sont des éléments métalliques qui ont servi de catalyseurs au développement de technologies innovantes lors des dernières décennies. De ce fait, ces éléments sont considérés comme des métaux stratégiques dont l'importance vitale croît avec l'évolution technologique. De nombreuses applications dépendent grandement des propriétés physiques des TRs. Elles sont particulièrement indispensables dans les applications liées aux technologies des énergies vertes comme les éoliennes et les batteries des véhicules électriques. Elles sont également utilisées dans la plupart des appareils électroniques grand public tels que les ordinateurs et les appareils ménagers.
- [0005] Les TRs sont également considérées comme des métaux critiques dans les pays européens, car ces pays détiennent peu de gisements primaires de ces éléments. La Chine monopolise le marché des TRs en assurant environ 79% de la production mondiale des oxydes de TRs. Ce pays étant le fournisseur mondial principal des TRs, il peut contrôler le volume des exportations, en fonction de son intérêt politique et économique. Par conséquent, en raison de la haute importance économique des TRs et des risques liés à leur approvisionnement, la commission européenne a désigné en 2010 les TRs comme des éléments critiques. Dans ce contexte géopolitique, les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) représentent un gisement permettant de compenser, au moins partiellement, le manque de ressources en TRs dans les pays européens. Ces déchets sont issus de la mine urbaine, c'est-à-dire de la collecte des déchets post-consommation, ou sont des déchets industriels c'est-à-dire des déchets de production.
- [0006] Les aimants permanents représentent l'application qui consomme le plus important tonnage de TRs et génère la plus forte valeur marchande. L'aimant de type NdFeB est le type d'aimant à base de TRs le plus utilisé en raison de ses performances magnétiques élevées. Ces aimants contiennent les TRs suivantes : Nd, Pr et Dy,

auxquelles se rajoute parfois le niobium, le scandium, le cérium, le lanthane, le samarium, .... Dans ces aimants, la teneur totale des trois premiers éléments est d'environ 30% massique, valeur beaucoup plus élevée que celle de la teneur contenue dans les minerais naturels de TRs.

- [0007] L'aimant NdFeB est considéré comme secteur prioritaire pour le recyclage des TRs en se basant sur la taille actuelle du secteur, la future demande, la valeur potentielle du flux de déchets des aimants, la difficulté à trouver un substitut et la criticité des TRs utilisés.
- [0008] Les aimants NdFeB se trouvent dans les générateurs d'éoliennes, les disques durs d'ordinateurs, les compresseurs des climatiseurs, etc... La quantité de NdFeB dans le produit varie considérablement en fonction de l'application. Les disques durs d'ordinateurs sont classés en tête de la liste des DEEE prioritaires pour le recyclage des aimants NdFeB. Le classement tient compte de la disponibilité et de la quantité des produits en fin de vie, la quantité de TRs dans le produit et la facilité de leur récupération. Pour toutes les raisons citées ci-dessus, les aimants NdFeB provenant des disques durs d'ordinateurs en fin de vie sont de plus en plus ciblés en vue du recyclage des TRs.
- [0009] Diverses méthodes de recyclage des TRs provenant des aimants NdFeB ont été étudiées. Ces méthodes peuvent être classées dans les catégories suivantes : réutilisation directe, décrépitation, méthodes pyrométallurgiques et méthodes hydrométallurgiques.
- [0010] En général, le traitement hydrométallurgique consiste à dissoudre des aimants NdFeB (lixiviation) puis à séparer les cations métalliques présents dans les lixiviats par précipitation, extraction liquide-liquide ou une combinaison des deux, voire par extraction liquide/solide. Ces méthodes offrent de grands avantages ; en particulier elles sont adaptables à tous les types de déchets contenant des aimants NdFeB. Elles sont, par ailleurs, applicables aux aimants présentant potentiellement de grandes variations de composition et permettent la séparation de tous les métaux avec un très haut niveau de pureté.
- [0011] Dans la littérature, une attention particulière a été prêtée à la lixiviation des aimants NdFeB prétraités lors d'une étape de grillage oxydant. L'intérêt de ce prétraitement est d'améliorer la sélectivité de récupération des TRs vis-à-vis du Fe au cours du processus de lixiviation. En plus de l'amélioration de la sélectivité du procédé, le grillage oxydant des aimants permet aussi de limiter la génération de l'hydrogène pendant le processus de lixiviation (Eq. 1).
- [0012] [Math 1]
- [0013]  $M_2O_3(s) + 6H^+(aq) \rightarrow 2M^{3+}(aq) + 3H_2O(aq)$  M : Métal Eq. 1
- [0014] Les aimants de type NdFeB se composent de deux phases principales : la phase

matrice  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  à l'origine des propriétés magnétiques des aimants et une phase inter-granulaire riche en TRs se composant essentiellement d'oxydes de néodyme ( $\text{NdO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) et des oxydes des autres TRs (Pr, Dy...). Lors de l'étape de grillage oxydant de la poudre  $\text{NdFeB}$ , la phase inter-granulaire s'oxyde en formant  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  selon Eq 2 tandis que la matrice se décompose selon l'Eq 3 pour former du fer métallique qui subit à son tour une oxydation selon l'Eq 4 pour former l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dont la solubilité semble très réduite dans les conditions mises en œuvre pour la lixiviation des TRs. Pour des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$  une partie de l'hématite se combine avec les oxydes de TRs selon l'Eq 5 pour former des oxydes mixtes de fer et de TRs. Ces oxydes étant difficilement solubles, leur formation doit être évitée pour ne pas entraver la mise en solution des TRs pendant le processus de la lixiviation.

[0015] [Math 2]

[0016]  $2\text{NdO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$  Eq. 2

[0017] [Math 3]

[0018]  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow 14 \alpha\text{-Fe} + \text{h-Nd}_2\text{O}_3 + \text{B}$  Eq. 3

[0019] [Math 4]

[0020]  $2\alpha\text{-Fe} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Eq. 4

[0021] [Math 5]

[0022]  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{h-Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NdFeO}_3$  Eq. 5

[0023] Il a été montré qu'un grillage oxydant à  $950^\circ\text{C}$  sous conditions atmosphériques de l'aimant  $\text{NdFeB}$  suivi par une lixiviation dans l'acide chlorhydrique (1.7 M) permet d'augmenter la sélectivité de la mise en solution des TRs (Nd et Dy) par rapport au Fe, en comparaison d'une lixiviation de l'aimant  $\text{NdFeB}$  non traité. En effet, le pré-traitement oxydant des aimants  $\text{NdFeB}$  permet d'obtenir des lixiviats ayant une pureté en TRs supérieure à 90%. Cette différence de comportement à la lixiviation s'explique par le fait que pendant le processus de lixiviation du  $\text{NdFeB}$  grillé dans l'acide chlorhydrique, le fer passe en solution sous forme de chlorures de Fe(III) qui sont instables à l'hydrolyse dans des conditions de pH supérieure à 2. A contrario, la lixiviation de la phase  $\text{NdFeB}$  non-grillée conduit à la lixiviation du fer sous forme de chlorures de Fe(II) qui sont stables à l'hydrolyse dans ces conditions, conduisant ainsi à la formation de lixiviats contenant un mélange de TRs et de fer. A l'issue de l'étape de lixiviation sélective, les lixiviats riches en TRs et ne contenant pas de Fe, sont traités par la technique d'extraction liquide-liquide en utilisant le liquide ionique chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium afin d'éliminer le Co. Ensuite, les TRs sont précipitées en ajoutant aux lixiviats de l'acide oxalique afin de générer des oxydes mixtes de TRs par traitement thermique des oxalates à l'issue du procédé pouvant être réutilisés dans la production d'aimants  $\text{NdFeB}$ .

[0024] On sait aussi que le grillage à  $850^\circ\text{C}$  pendant 6h de la poudre  $\text{NdFeB}$  améliore la

lixiviation des TRs (Nd, Pr et Dy) et permet une lixiviation sélective des TRs par rapport au Fe dans l'acide chlorhydrique (0,5M) à 95°C, avec un ratio S/L de 10% pour une durée de lixiviation de 5h. Les TRs contenues dans le lixiviat ont ensuite été précipitées en utilisant l'acide oxalique, puis calcinées pour obtenir à l'issue du procédé des oxydes mixtes de TRs avec une pureté de 99%.

- [0025] L'efficacité du grillage dans l'augmentation de la sélectivité de lixiviation des TRs (Nd et Dy) par rapport au Fe a également été montrée dans d'autres conditions. Le pré-traitement mis en œuvre consiste en un co-broyage des aimants NdFeB avec de l'eau et du NaOH suivi d'un grillage à 400°C pendant 2h. Après le pré-traitement, la poudre est majoritairement constituée de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La lixiviation de la poudre dans l'acide acétique (1M) à 90°C et à un ratio S/L de 1% a ainsi permis la lixiviation de 94%, 93%, 1% de Nd, Dy, Fe respectivement.
- [0026] Il a également été montré que la lixiviation d'une poudre NdFeB grillée à 900°C dans l'acide oxalique à 2M, pendant 6h, à 90°C permet la séparation entre le Fe et les TRs. En effet, 94% du Fe est récupéré dans le lixiviat tandis que 93% des TRs précipitent sous forme d'oxalates et sont ainsi récupérées comme résidu de lixiviation.
- [0027] Afin d'éviter la formation d'oxydes mixtes de type NdFeO<sub>3</sub>, une technique de grillage a été développée, qui permet de séparer les phases contenant le Fe de celles qui contiennent les TRs dans le but d'améliorer la sélectivité de l'étape de lixiviation. La poudre d'aimant NdFeB a ainsi été grillée à 1400°C pendant 2h dans une atmosphère constituée d'argon et d'oxygène avec une pression partielle  $p_{O_2} \leq 10^{-20}$  atm. Le carbone a été ajouté à la poudre d'aimant (5% massique) pour jouer le rôle d'agent réducteur pour le Fe. Ce traitement résulte en la formation de deux phases : une phase à base de Fe métallique et une phase non métallique à base de B-Dy-Nd. La poudre d'aimants grillée a ensuite été lixiviée dans de l'eau contenant le liquide ionique betainium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, [Hbet][Tf2N]. Une durée de lixiviation de 20 min a été suffisante pour la mise en solution quantitative des TRs. Dans les lixiviats, le ratio massique des TRs/Fe a été 50 fois plus grand par rapport au ratio TRs/Fe initial dans le mélange d'oxydes ce qui indique l'amélioration de la sélectivité de la lixiviation grâce au grillage.
- [0028] Ainsi, le grillage oxydant de l'aimant NdFeB suivi de la lixiviation dans des conditions spécifiques, que ce soit en utilisant des acides minéraux ou organiques, permet d'obtenir une mise en solution sélective des TRs par rapport au Fe.
- [0029] Il est cependant également bénéfique de séparer les TRs entre elles, afin d'obtenir des TRs de haute pureté, ou bien leurs oxydes. Ainsi par exemple, le Didymium (mélange de Nd et de Pr) et l'oxyde de Dy, ont une haute valeur marchande et sont hautement valorisables. En effet, le Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est utilisé dans de nombreuses applications. On peut citer, à titre d'exemple, la production d'aimants permanents NdFeB, les cé-

ramiques, le verre, les luminophores ou les lampes halogénures métalliques (redmetlitas). Quant au Didymium, outre sa réutilisation dans les aimants NdFeB, il peut aussi être utilisé dans la fabrication de lunettes de sécurité pour les souffleurs de verre, dans les filtres photographiques, comme matériau d'étalonnage de spectromètres et dans la fabrication du catalyseur utilisé dans le craquage de pétrole.

[0030] Pour séparer les TRs (Nd, Pr et Dy) présents dans les lixiviats, on a souvent recours à l'extraction liquide-liquide.

[0031] L'extraction liquide-liquide repose sur la répartition des ions entre deux phases non miscibles : une phase aqueuse (le lixiviat des aimants NdFeB) et une phase organique. La phase organique contient des agents d'extraction sélectifs purs ou en mélange, souvent dissous dans un diluent organique adéquat. Les ions d'intérêt sont extraits dans la phase organique, ils peuvent ensuite être récupérés dans une phase aqueuse propre en utilisant une technique similaire appelée dés-extraction. Le rapport de distribution,  $D$ , défini comme le rapport entre la concentration totale d'un élément dans la phase organique et sa concentration totale dans la phase aqueuse, est un paramètre qui caractérise l'efficacité du processus.

[0032] Des extractants organophosphorés acides commerciaux (HA) sont connus pour être efficaces pour la séparation entre les TRs. Par exemple, la séparation du Nd et du Dy est possible en utilisant le D2EHPA à partir de solutions d'acide chlorhydrique. Par ailleurs, la séparation des TRs adjacentes, dans le tableau périodique, comme le Nd et le Pr est plus efficace en utilisant le Cyanex 272, cependant, le rendement d'extraction reste faible avec cet agent. Par conséquent, un mélange de Cyanex et d'amines tertiaires (ex : Alamine 336) est souvent utilisé pour assurer une séparation efficace et des rendements d'extraction élevés.

[0033] Le processus d'extraction liquide-liquide en utilisant un extractant acide (HA) peut être décrit par l'équation Eq 6. Les protons, étant impliqués dans la réaction, la séparation entre les TRs dépend fortement du pH d'équilibre pendant l'extraction. Par conséquent, l'extraction est favorisée par l'augmentation du pH dans la phase aqueuse alors que leur dés-extraction est favorisée par la diminution du pH dans la phase aqueuse.

[0034] [Math 6]

[0035]  $TR^{3+}(aq) + 3HA(org) \rightleftharpoons TRA_3(org) + 3H^+(aq)$  Eq. 6

[0036] Généralement, le processus est plus compliqué que ce qui est représenté dans l'Eq 6. En effet, les extractants acides s'agrègent souvent sous formes d'oligomères dans les solutions organiques apolaires et les complexes de TRs formés pendant l'extraction peuvent donc contenir de l'acide organique non dissocié comme représenté dans l'Eq 7.

[0037] [Math 7]

[0038]  $TR^{3+}(aq) + 3H_2A_2(org) \rightleftharpoons TR(HA_2)_3(org) + 3H^+(aq)$  Eq. 7

[0039] Ainsi, ce procédé d'extraction d'une terre rare à partir d'un mélange comprenant une autre terre rare, est long et complexe et nécessite la mise en œuvre de nombreuses étapes. En effet, après l'extraction liquide-liquide, les TRs doivent être dissociées de l'extractant acide par une étape supplémentaire de dés-extraction, suivie des étapes de précipitation, filtration et calcination afin d'obtenir un oxyde de terre rare.

### **Description de l'invention**

[0040] L'invention a pour but de proposer un procédé alternatif, ne présentant pas tout ou partie de ces inconvénients, et permettant l'extraction sélective d'une terre rare à partir d'un mélange comprenant possiblement plusieurs terres rares et du fer voire d'autres métaux de transition (par exemple Ni et Co).

[0041] A cet effet l'invention a pour objet un procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare, comprenant :

- une étape de dissolution dudit premier oxyde de terre rare dans un premier liquide comprenant un acide à partir d'un mélange solide comprenant ledit premier oxyde, un deuxième oxyde d'une terre rare et un oxyde de fer, dans laquelle le premier oxyde de terre rare est dissout à un taux supérieur à 95 %, de préférence supérieur ou égal à 98 %, et le deuxième oxyde de terre rare est dissout dans ledit liquide à un taux inférieur ou égal à 6 %, de préférence inférieur ou égal à 3 %, et de préférence inférieur à 3 % ; et

[0042] - une étape de séparation où un résidu solide d'oxydes ainsi obtenu est séparé dudit liquide comprenant ledit premier oxyde de terre rare dissout.

[0043] Les procédés hydrométallurgiques de l'état de la technique procèdent tout d'abord à la dissolution sélective des terres rares par rapport au fer, par lixiviation, obtenant ainsi un mélange liquide de terres rares, et procèdent ensuite à l'extraction spécifique des terres rares à partir de ce mélange liquide. Ces procédés nécessitent donc une étape de séparation des terres rares à partir d'un mélange liquide, ce qui nécessite l'utilisation de nombreux réactifs au cours d'un procédé long, complexe et coûteux. Le procédé selon l'invention se distingue de l'état de la technique en ce que la sélectivité entre les terres rares est obtenue en même temps que la sélectivité par rapport au fer, sur un mélange solide comprenant des oxydes de terres rares et de l'oxyde de fer. Ce mélange d'oxydes est soit intrinsèque au solide à traiter, soit généré au préalable par un traitement de préparation de la matière. Les inventeurs ont développé ce procédé simple et rapide alors que l'état de la technique incitait à séparer les terres rares entre elles après les avoir séparées dans leur ensemble du fer.

[0044] Ainsi, une première étape de lixiviation permet la mise en solution sélective de certaines terres rares. On entend par « lixiviation » une opération qui consiste à solubiliser une substance présente au sein d'un mélange de corps solides, en faisant

circuler un solvant à travers cet ensemble de corps solides. La récupération sélective des terres rares ne nécessite pas d'avoir recours à la technique d'extraction liquide-liquide. Par conséquent, ce procédé comporte moins d'étapes comparé à un procédé hydrométallurgique classique de séparation des TRs issues par exemple des aimants NdFeB. Cette réduction du nombre d'étapes conduit à une importante réduction des installations, des réactifs et des dépenses énergétiques nécessaires à la mise en solution et la séparation des TRs. Bien que des procédés existants de séparation entre des terres rares comprenaient déjà une étape de lixiviation dans une solution acide, il n'avait pas été identifié que l'étape de lixiviation pouvait à elle-seule permettre la dissolution sélective entre différentes terres rares, en particulier, le Didymium et le Dysprosium. Les inventeurs ont imaginé de mettre à profit cette étape pour procéder à une extraction sélective des terres rares.

- [0045] On comprend que l'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare permet la mise en solution sélective de substantiellement la totalité d'une première terre rare par rapport à substantiellement la totalité d'une deuxième terre rare.
- [0046] Le procédé permet dans la même étape la dissolution sélective du premier oxyde d'une terre rare par rapport à un oxyde d'autre terre rare et la mise en solution sélective de ce premier oxyde par rapport au fer.
- [0047] Suivant d'autres caractéristiques optionnelles du procédé d'extraction d'une première terre rare à partir d'un mélange comprenant une deuxième terre rare, prises seules ou en combinaison :
- [0048] - Le premier oxyde de terre rare est différent du deuxième oxyde de terre rare.
- [0049] - Le procédé comprend en outre une étape préalable d'obtention des oxydes des terres rares par traitement thermique dans des conditions oxydantes, des déchets d'équipements électriques et électroniques contenant des terres rares non oxydées. De façon avantageuse, le traitement thermique est réalisé à une température inférieure à 600°C. Ainsi, la formation d'oxydes mixtes, de fer et de terres rares, est évitée. Ces oxydes étant difficilement solubles, il est avantageux d'en empêcher la formation.
- [0050] - Les oxydes des terres rares proviennent d'aimants permanents de type NdFeB ou de tout autre déchet d'équipements électriques et électroniques contenant des terres rares, en particulier de type néodyme, dysprosium et praséodyme.
- [0051] - Le premier liquide comprend un acide organique. Un acide organique est avantageux en terme de toxicité. En effet, il génère peu de gaz toxiques, est aisément manipulable, et est facilement biodégradable. Par exemple, le premier liquide comprend de l'acide acétique. En dépit de cette faible toxicité des acides organiques, leur utilisation pour l'extraction liquide-liquide des TRs est très peu documentée. On peut supposer que la mise au point d'un procédé basé sur l'extraction liquide-liquide à l'aide d'acides organiques, qui présenterait des avantages par rapport aux autres

procédés, est difficile. L'état de la technique n'incitait donc pas à s'intéresser à l'utilisation d'acides organiques pour la récupération sélective de TRs entre elles.

- [0052] - L'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare est réalisée en respectant un ratio solide / liquide d'environ 10 %.
- [0053] - Le premier oxyde de terre rare est de l'oxyde de praséodyme ou de néodyme, ou un mélange de ceux-ci, le deuxième oxyde de terre rare est de l'oxyde de dysprosium, et le premier liquide comprend de préférence de l'acide acétique à une concentration supérieure à 15 M, de préférence égale à environ 16 M. L'usage d'une solution saturée d'acide acétique (16 M) permet une bonne récupération sélective du Nd et / ou Pr par rapport au Dy, permettant l'obtention d'une solution de Nd et / ou Pr, et d'un résidu enrichi en Dy.
- [0054] - L'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare est effectuée pendant une durée allant de 50 à 125 minutes, de préférence de 60 à 90 minutes, plus préférentiellement pendant environ 60 minutes. Une durée de 60 minutes permet d'obtenir un rendement maximal de lixiviation pour le Nd et/ou le Pr, alors que le rendement de lixiviation du Dy est limité.
- [0055] - L'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare est effectuée à une température allant de 40 à 60 °C. A ces températures, le rendement de lixiviation du Nd et du Pr est maximal. De préférence, la lixiviation est effectuée à une température d'environ 40°C. A cette température d'environ 40°C, le rendement de lixiviation du Nd et Pr est maximal et le rapport massique de Nd/Dy est plus favorable que dans le reste de la gamme de températures allant de 40 à 60°C. C'est donc la température à laquelle on récupérera sélectivement au mieux Nd et/ou Pr par rapport à Dy, tout en assurant le meilleur rendement possible en Nd et/ou Pr.
- [0056] - La dissolution du premier oxyde de terre rare est réalisée à une pression au moins égale à la pression atmosphérique, et préférentiellement à la pression atmosphérique.
- [0057] - Le procédé comprend en outre une étape ultérieure de dissolution du deuxième oxyde de terre rare à partir d'un mélange solide comprenant un oxyde de fer, dans laquelle le deuxième oxyde de terre rare est dissout à un taux supérieur à 95 % dans un deuxième liquide comprenant un acide. Cette étape est réalisée de manière à obtenir la mise en solution sélective de substantiellement la totalité de la deuxième terre rare par rapport à substantiellement tout le fer présent dans ladite phase solide. Cette étape simple et rapide permet donc d'extraire la deuxième terre rare. Ainsi ce procédé simple et rapide permet d'extraire successivement, et de façon sélective, deux terres rares.
- [0058] - La deuxième solution acide comprend un acide organique. Par exemple, la deuxième solution acide est une solution d'acide acétique.
- [0059] - L'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare est réalisée en respectant un ratio solide / liquide d'environ 10 %.

- [0060] - Le deuxième liquide comprend de l'acide acétique dont la concentration est comprise entre 0,8 et 1,6 M, de préférence égale à environ 1,6 M. Cette concentration permet d'obtenir le rendement de lixiviation du Dy le plus élevé.
- [0061] - L'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare est effectuée pendant une durée supérieure ou égale à 2 heures. Cette durée permet d'obtenir un rendement maximal (environ 96 % en Dy), alors que le fer reste dans la phase solide.
- [0062] - L'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare est effectuée à une température d'environ 60 °C.
- [0063] - L'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare est réalisée à une pression au moins égale à la pression atmosphérique, et de façon optionnelle à la pression atmosphérique.
- [0064] L'invention a également pour objet un procédé de recyclage incorporant un procédé d'extraction tel que décrit ci-avant, dans lequel les oxydes de terres rares et l'oxyde de fer sont issus d'aimants permanents de type NdFeB ou de tout autre déchet d'équipements électriques et électroniques contenant des terres rares, en particulier de type néodyme, dysprosium et praséodyme, ou de déchets provenant de l'industrie.

### **Brève description des figures**

- [0065] L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux dessins annexés dans lesquels :
- [0066] [fig.1] la [fig.1] montre la variation du rendement de lixiviation du Nd, Dy et Fe en fonction de la concentration de la solution d'acide acétique ;
- [0067] [fig.2] la [fig.2] présente l'évolution des rapports massiques Nd/Dy initiaux dans le mélange d'oxydes, et finaux dans les lixiviats en fonction de la concentration de la solution d'acide ;
- [0068] [fig.3] la [fig.3] montre la variation du rendement de lixiviation du Nd, Dy et Fe en fonction de la durée de lixiviation ;
- [0069] [fig.4] la [fig.4] compare l'évolution des rapports massiques Nd/Dy initiaux dans le mélange d'oxydes, et finaux dans les lixiviats en fonction de la durée de lixiviation ;
- [0070] [fig.5] la [fig.5] montre les rendements de lixiviation pour le Nd (figure 5a) et le Dy (figure 5b) en fonction du temps à différentes températures ;
- [0071] [fig.6] la [fig.6] compare l'évolution des rapports massiques Nd/Dy initiaux dans le mélange d'oxydes, et finaux dans les lixiviats en fonction de la durée de lixiviation à différentes températures ;
- [0072] [fig.7] la [fig.7] schématise le procédé d'extraction selon un mode de mise en œuvre de l'invention.

### **Exemples**

- [0073] Des essais de lixiviation ont été réalisés sur des mélanges d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),

oxyde de néodyme ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), oxyde de dysprosium ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) et oxyde de praséodyme ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ), purs de qualité laboratoire, respectant la composition d'un aimant NdFeB oxydé, c'est-à-dire que cette composition est similaire à celle qui serait obtenue à l'issue d'une étape de grillage oxydant pratiquée dans des conditions permettant d'empêcher la formation d'oxydes mixtes de fer et de TRs (par exemple à une température inférieure à  $600^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique), et mettant en œuvre les équations Eq. 2, Eq. 3 et Eq. 4.

- [0074] La lixiviation a été réalisée dans des réacteurs thermostatés et agités afin d'ajuster la température au besoin de chaque expérience. 30 ml d'une solution d'acide acétique à la concentration souhaitée ont été ajoutés dans le réacteur, le mélange des oxydes étant ensuite ajouté dans la solution respectant un ratio S/L (solide / liquide) de 10%.
- [0075] Une fois le temps de lixiviation requis atteint, le lixiviat a été filtré. Les concentrations de métaux dans les lixiviats ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique à plasma micro-ondes (MP-AES).
- [0076] Les différents tests pratiqués ont visé à étudier individuellement la lixiviation dans l'acide acétique du Nd, du Pr, du Dy et du Fe, en fonction de différents paramètres. Il faut noter que le Nd et le Pr ont un comportement similaire lors de la lixiviation dans l'acide acétique, pour cette raison, seuls les résultats relatifs à la mise en solution du Nd sont présentés et comparés à ceux du Dy et du Fe.
- [0077] Lixiviation en fonction de la concentration en acide acétique
- [0078] Les essais de lixiviation ont été menés à l'aide de solutions d'acide acétique de concentration comprise entre 0M et 16M en maintenant l'étape de lixiviation pendant 1h à une température de  $60^\circ\text{C}$ . La concentration 16M correspond à une solution d'acide acétique saturée. Les figures 1 et 2 montrent les résultats de ces tests. La [fig.1] montre la variation des rendements de lixiviation du Nd, Dy et Fe en fonction de la concentration de la solution d'acide acétique. La [fig.2] présente l'évolution des rapports massiques Nd/Dy initiaux dans le mélange d'oxydes, et finaux dans les lixiviats, en fonction de la concentration de la solution d'acide.
- [0079] La lixiviation du Nd est totale pour une concentration de la solution d'acide acétique de 1.6M, ce rendement reste ensuite stable jusqu'à saturation (16M) pour cet élément. Concernant le rendement de lixiviation du Dy, il atteint une valeur maximale de 62% lorsque la concentration de la solution d'acétique atteint 1.6M, puis chute au-delà pour atteindre 5,7% pour une solution d'acide saturée (16M). Par ailleurs, ces résultats montrent que le rendement de lixiviation du Fe, présent sous forme d'hématite, quelle que soit la concentration d'acide, est proche de zéro.
- [0080] Ainsi, on dissout dans un premier liquide comprenant un acide, l'acide acétique saturé (16M), un premier oxyde de terre rare, le néodyme, à partir d'un mélange solide comprenant ledit premier oxyde, un deuxième oxyde d'une terre rare (le dysprosium)

et un oxyde de fer. Le premier oxyde de terre rare (Nd) est dissout à un taux supérieur à 95 %, alors que le deuxième oxyde de terre rare est dissout dans le liquide à un taux inférieur ou égal à 6 % et que le fer reste insoluble. On effectue donc la dissolution sélective de substantiellement la totalité du premier oxyde de terre rare par rapport à substantiellement la totalité du deuxième oxyde de terre rare. Autrement dit la dissolution permet de récupérer sélectivement le premier oxyde de terre rare par rapport au deuxième oxyde de terre rare. Le praséodyme potentiellement présent dans le mélange solide a le même comportement que le néodyme. On effectue ensuite une étape de séparation où un résidu solide d'oxydes ainsi obtenu est séparé dudit liquide comprenant ledit premier oxyde de terre rare dissout.

[0081] La [fig.2] représente le rapport massique Nd/Dy initial (mesuré avant la lixiviation), et final (mesuré après 1 heure de lixiviation), selon la concentration en acide acétique dans la solution de lixiviation. Le rapport massique est maximal pour une solution d'acide saturée (16 M) dans laquelle la masse de Nd est environ 340 fois plus importante que celle de Dy. Sachant que le mélange d'oxydes obtenu après oxydation ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ), avant la lixiviation, contient seulement 20 fois plus de Nd que de Dy, la lixiviation du mélange dans l'acide acétique saturé permet donc d'enrichir le lixiviat 17 fois en Nd relativement au Dy.

[0082] Ainsi, la concentration de la solution d'acide acétique constitue un paramètre important pour la dissolution sélective du Didymium (Nd + Pr) par rapport au mélange (Dy + Fe).

[0083] Il apparait donc clairement que l'usage d'une solution saturée d'acide acétique permet la dissolution sélective du Nd par rapport au Dy, conduisant en présence de Pr à l'obtention d'une solution de Didymium et d'un résidu enrichi en dysprosium.

[0084] Influence de la durée de lixiviation

[0085] Des essais de lixiviation ont été menés en variant la durée de lixiviation de 5 min à 300 min en utilisant des solutions saturées (16 M) d'acide acétique à 60°C. La [fig.3] montre la variation du rendement de lixiviation du Nd, Dy et Fe en fonction de la durée de lixiviation. La [fig.4] compare l'évolution des rapports massiques Nd/Dy initiaux, dans le mélange d'oxydes, et finaux dans les lixiviats en fonction de la durée de lixiviation.

[0086] Comme le montre la [fig.3], la lixiviation du Nd dans une solution d'acide acétique 16 M est rapide par rapport à celle du Dy. En effet, le rendement de lixiviation du Nd atteint ainsi 97% au bout de 60 min alors que le rendement du Dy ne dépasse pas 6%. Le rendement du Dy continue ensuite à augmenter lentement et atteint environ 27% au bout de 24h (non représenté sur la [fig.3]). Cette différence de cinétique de lixiviation permet donc d'accentuer la dissolution sélective du Nd par rapport au Dy obtenue lors du traitement par des solutions saturées d'acide acétique. La récupération sélective du

Nd par rapport au Dy est maximale après 60 à 90 min ([fig.4]) de traitement. La durée optimale pour récupérer sélectivement le Nd par rapport au Dy est donc voisine de 60 min. L'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare (Nd) est donc effectuée pendant une durée allant de 50 à 125 minutes, plus précisément entre 50 et 125 minutes et plus précisément pendant environ 60 minutes.

[0087] Les essais montrent que, dans l'acide acétique, le Fe provenant de la phase hématite reste insoluble malgré l'augmentation de la durée de traitement jusqu'à 24h (non représenté) alors que la lixiviation du Dy est limitée par la concentration de la solution d'acide (voir [fig.1]) et la durée de lixiviation (environ 27 % au bout de 24h, non représenté). Le résidu obtenu à l'issue de la lixiviation dans l'acide saturé est enrichi en Dy et en Fe. Il peut donc être lixivié dans des conditions favorisant la mise en solution du Dy afin d'extraire sélectivement le Dy par rapport au Fe ; par exemple, en utilisant une solution d'acide acétique 1.6 M, à 60°C, environ 96% du Dy sont lixiviés après 2 h (non représenté). Dans ce mode de réalisation, l'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare (Dy) est effectuée pendant une durée supérieure ou égale à 2 heures. De plus, cette étape est menée à une température d'environ 60°C.

[0088] Ainsi, le procédé selon ce mode de mise en œuvre de l'invention, comprend en outre une étape ultérieure de dissolution du deuxième oxyde de terre rare, Dy, à partir d'un mélange solide comprenant un oxyde de fer, dans laquelle le deuxième oxyde de terre rare est dissout à un taux supérieur à 95 % dans un deuxième liquide comprenant un acide, l'acide acétique à une concentration de 1,6 M.

[0089] Lixiviation en fonction de la température

[0090] Des essais ont été menés entre 10°C et 60°C, afin de voir l'influence de la température sur la lixiviation des terres rares présentes dans le mélange considéré. La [fig.5] représente les rendements de lixiviation du Nd (figure 5a) et Dy (figure 5b) en fonction de la température de lixiviation, en utilisant une solution d'acide acétique saturé (16 M) et des durées de lixiviation de 1h, 2,5h et 5h. Pour une durée de lixiviation égale à 1h, la [fig.5] montre que l'abaissement de la température de 60°C (courbe sans marque) à 40°C (courbe avec triangles) entraîne une baisse de rendement d'extraction d'environ 2% pour le Nd et 3% pour le Dy. Par conséquent, à 40°C on obtient un rapport massique Nd/Dy dans le lixiviat ([fig.6]) de 638 comparé à 338 obtenu en utilisant une température de lixiviation de 60°C. Autrement dit la lixiviation du Dy est freinée de façon plus importante à 40°C, améliorant ainsi la récupération sélective du Didymium (Nd et Pr) par rapport au Dy. Par ailleurs, on note que le Fe sous forme hématite (non représenté) reste insoluble dans ces conditions de lixiviation, quelle que soit la température utilisée. La température optimale pour récupérer sélectivement le Nd par rapport au Dy est donc voisine de 40°C.

[0091] Ainsi dans ce mode de réalisation, l'étape de dissolution du premier oxyde de terre

rare est effectuée à une température allant de 40 à 60°C, plus précisément à environ 40°C.

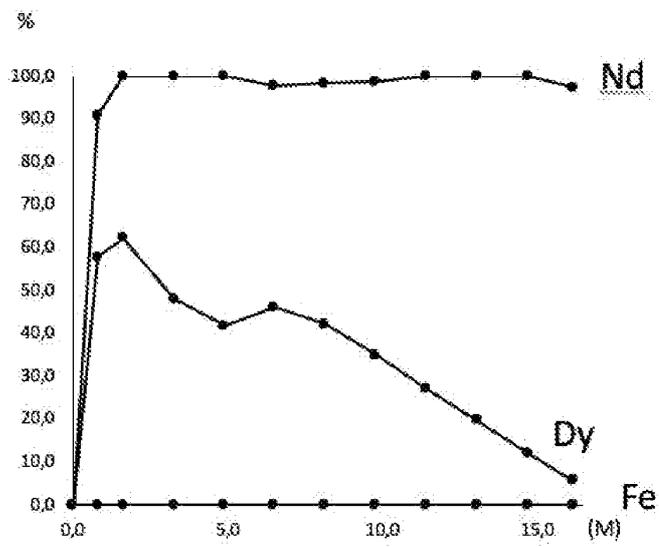
- [0092] La [fig.7] schématise le procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon un mode de mise en œuvre de l'invention.
- [0093] Une première série d'étapes permet de purifier des oxydes de Didymium (oxydes de Pr et de Nd). La poudre d'aimants grillée (qui se compose principalement d'un mélange d'oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) est lixiviée (Etape 1) dans l'acide acétique saturé (16 M) pendant 60 min à 40°C. Après filtration (Etape 2), un lixiviat enrichi en Didymium est obtenu. Ce dernier peut ensuite être précipité (Etape 3) sous formes d'oxalates en ajoutant de l'acide oxalique au lixiviat. Après filtration (Etape 4), les oxalates sont ensuite calcinés (Etape 5) pour récupérer à l'issue du procédé un oxyde de Didymium.
- [0094] Par ailleurs, le résidu solide de la première étape du procédé est lixivié (Etape 6) dans une solution d'acide acétique dilué (10% v/v, 1,6 M) pendant 2h, à une température de 60°C. A l'issue de l'étape de filtration (Etape 7), un lixiviat enrichi en Dy est obtenu. Le Dy est ensuite précipité (Etape 8) en utilisant l'acide oxalique. Après filtration (Etape 9), les oxalates de Dy sont ensuite calcinés (Etape 10) pour obtenir l'oxyde de Dy ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ). Le résidu solide de cette deuxième lixiviation est constitué très majoritairement de Fe sous forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pouvant être valorisé dans la production de pigments.
- [0095] L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation présentés et d'autres modes de réalisation apparaîtront clairement à l'homme du métier.

## Revendications

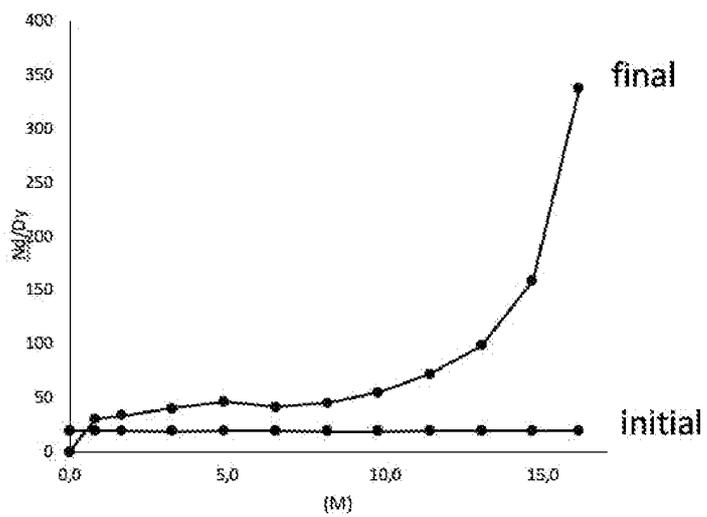
- [Revendication 1] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare, comprenant :
- une étape de dissolution dudit premier oxyde de terre rare dans un premier liquide comprenant un acide à partir d'un mélange solide comprenant ledit premier oxyde, un deuxième oxyde d'une terre rare et un oxyde de fer, dans laquelle le premier oxyde de terre rare est dissout à un taux supérieur à 95 %, de préférence supérieur ou égal à 98 %, et le deuxième oxyde de terre rare est dissout dans ledit liquide à un taux inférieur ou égal à 6 %, de préférence inférieur ou égal à 3 %, et de préférence inférieur à 3 % ; et
  - une étape de séparation où un résidu solide d'oxydes ainsi obtenu est séparé dudit liquide comprenant ledit premier oxyde de terre rare dissout.
- [Revendication 2] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon la revendication précédente, dans lequel le premier oxyde de terre rare est de l'oxyde de praséodyme ou de néodyme, ou un mélange de ceux-ci, le deuxième oxyde de terre rare est de l'oxyde de dysprosium, et le premier liquide comprend de préférence de l'acide acétique à une concentration supérieure à 15 M, de préférence égale à environ 16 M.
- [Revendication 3] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon la revendication précédente, dans lequel l'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare est effectuée pendant une durée allant de 50 à 125 minutes, de préférence de 60 à 90 minutes, plus préférentiellement pendant environ 60 minutes.
- [Revendication 4] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon la revendication 2 ou 3, dans lequel l'étape de dissolution du premier oxyde de terre rare est effectuée à une température allant de 40 à 60 °C, de préférence à une température d'environ 40°C.
- [Revendication 5] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape ultérieure de dissolution du deuxième oxyde de terre rare à partir d'un mélange solide comprenant un oxyde de fer, dans laquelle le deuxième oxyde de terre rare est dissout à un taux supérieur à 95 % dans un deuxième liquide comprenant un acide.
- [Revendication 6] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon la revendication précédente, dans lequel le deuxième liquide comprend de l'acide acétique dont la concentration est comprise entre 0,8 et 1,6 M, de

- préférence égale à environ 1,6 M.
- [Revendication 7] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon la revendication précédente, dans lequel l'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare est effectuée pendant une durée supérieure ou égale à 2 heures.
- [Revendication 8] Procédé d'extraction d'un premier oxyde d'une terre rare selon la revendication 6 ou 7, dans lequel l'étape de dissolution du deuxième oxyde de terre rare est effectuée à une température d'environ 60 °C.
- [Revendication 9] Procédé de recyclage incorporant un procédé d'extraction selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les oxydes de terres rares et l'oxyde de fer sont issus d'aimants permanents de type NdFeB ou de tout autre déchet d'équipements électriques et électroniques contenant des terres rares, en particulier de type néodyme, dysprosium et praséodyme, ou de déchets provenant de l'industrie.

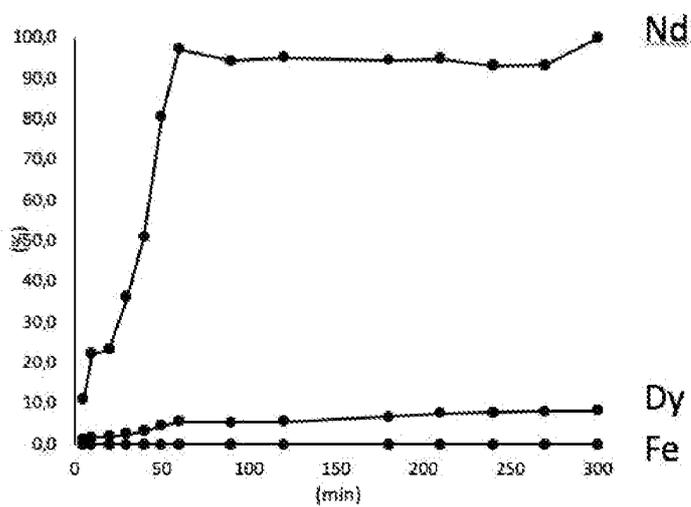
[Fig. 1]



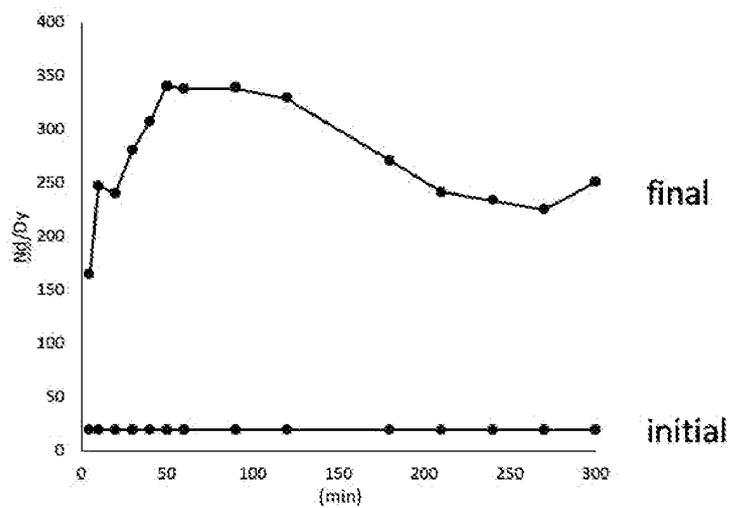
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

Fig. 5a

Nd

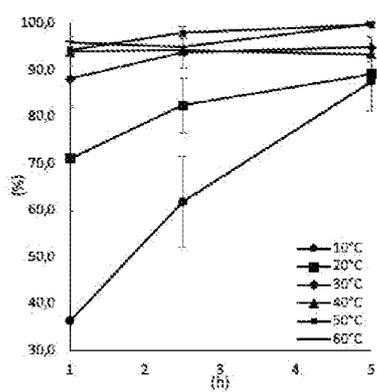
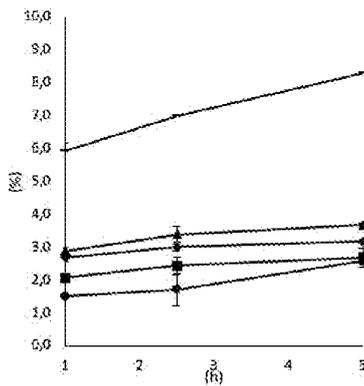
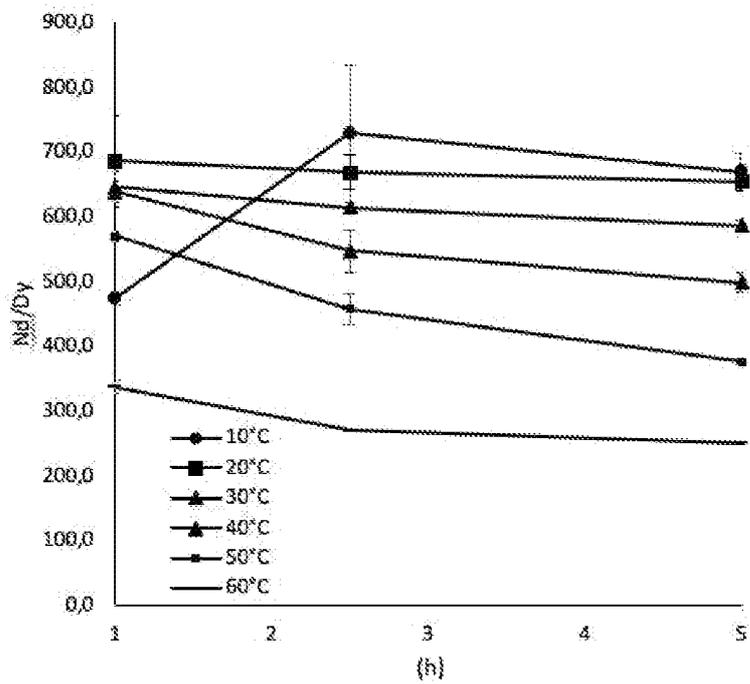


Fig. 5b

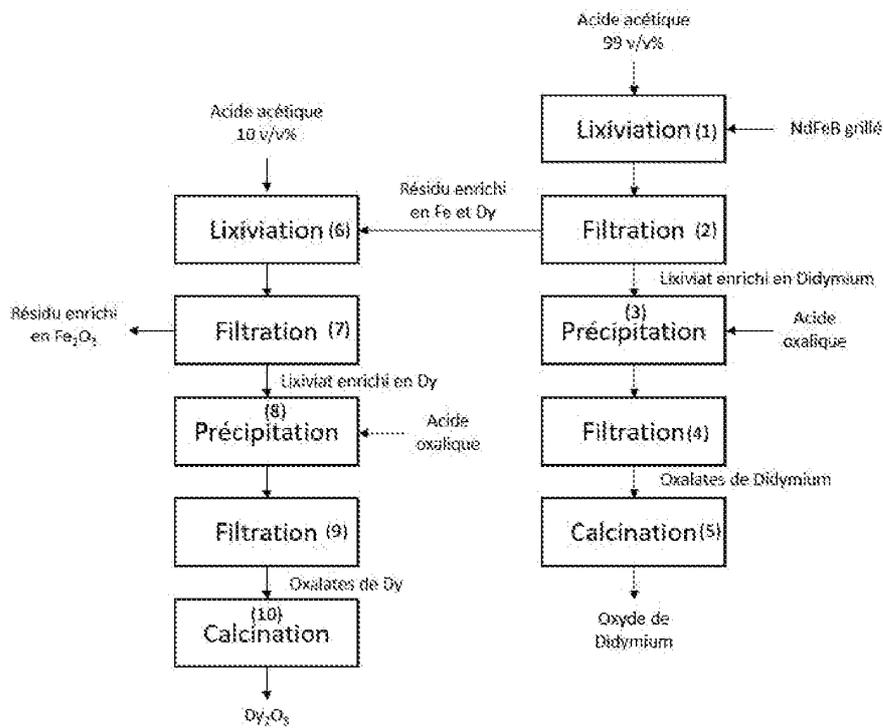
Dy



[Fig. 6]



[Fig. 7]



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 891490**  
**FR 2103621**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A A A	<p><b>KR 2006 0040162 A (KOREA INST GEOSCIENCE &amp; MINERA [KR]) 10 mai 2006 (2006-05-10)</b> * page 2, ligne 25 - page 6, ligne 10; figures 1,2 *</p> <p>-----</p>	<p>1-5, 9</p> <p>6-8</p>	<p><b>C22B3/16</b> <b>C22B59/00</b> <b>B09B3/00</b></p> <p><b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b></p> <p><b>C22B</b></p>
	<p><b>WO 2017/207947 A1 (BRGM [FR])</b> 7 décembre 2017 (2017-12-07) * page 3, ligne 13 - page 8, ligne 12; revendications 1-4; exemple 2 *</p> <p>-----</p>	<p>1-9</p>	
	<p><b>YOON HO-SUNG ET AL: "The Effect of Grinding and Roasting Conditions on the Selective Leaching of Nd and Dy from NdFeB Magnet Scraps",</b> <b>METALS,</b> vol. 5, no. 3, 17 juillet 2015 (2015-07-17), pages 1306-1314, XP055872477, DOI: 10.3390/met5031306 * page 1307 - page 1311; figure 4 *</p> <p>-----</p>	<p>1-9</p>	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
<b>13 décembre 2021</b>		<b>Panitz, J</b>	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2103621 FA 891490**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-12-2021**.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>KR 20060040162 A</b>	<b>10-05-2006</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>WO 2017207947 A1</b>	<b>07-12-2017</b>	<b>CA 3022190 A1</b>	<b>07-12-2017</b>
		<b>EP 3464655 A1</b>	<b>10-04-2019</b>
		<b>FR 3052171 A1</b>	<b>08-12-2017</b>
		<b>US 2019169710 A1</b>	<b>06-06-2019</b>
		<b>US 2021363608 A1</b>	<b>25-11-2021</b>
		<b>WO 2017207947 A1</b>	<b>07-12-2017</b>
-----			

EPO FORM P0465