

TABLE DE MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I. TERRES RARES	3
I.1. Historique :	3
I .2. Généralités :	3
I.3. Abondance des éléments des Terres rares dans la croûte terrestre	3
I .4. Structure électronique.....	4
I.5. Électronégativité et degré d'oxydation	5
I.6. Propriétés et applications des terres rares	5
I.6.1. Applications liées aux propriétés optiques	6
I.6.1.1. Luminophores (phosphors).....	6
I.6.1.2. Verre	9
I.6.2. Applications liées aux propriétés magnétiques	9
I.6.3. Applications liées aux propriétés chimique et structurale	12
I.6.3.1. Métallurgies et alliages	12
I.6.3.2. Catalyseur.....	13
I .6.3.3. Céramique	13
I .8. Réserve et production mondial de terres rares	14
I.9. Ressources de terres rares à Madagascar	15

CHAPITRE II. MONAZITE	17
II.1. Généralités	17
II.2. Propriétés physique et chimique.....	17
II.3. Traitement du minerai de la monazite	18
II.3.1. Traitement physique	18
II.3.1.1. Enrichissement de la monazite.....	18
II.3.1.2. Broyage de minerai	18
II.3.2. Traitement chimique.....	19
II.3.2.1. Principe	19
II.3.2.2. Traitement acide	19
II.3.2.3. Traitement basique de la monazite.....	20
II.3.3. Etude récente sur l'extraction de terres rares à partir de la monazite	21
 PARTIE II : MATERIELS ET METHODES	
I. Introduction	23
II. Traitement physique de la monazite	23
II.1. Matériel	23
II.2. Méthode.....	23
II.2.1. Prélèvement de l'échantillon	23
II.2.2. Caractérisation des poudres par fluorescence X.....	23
II.2.2.1. Principe	24

II.2.2.2. Appareillage et fonctionnement	25
II.2.2.3. Mode opératoire	25
II.2.2.4. Condition expérimentale	26
III. Traitement chimique de la monazite	26
III.1. Matériels et réactifs à disposition.....	26
III.2. Méthode	27
III.2.1. Préparation de la solution du sulfate de monazite	27
III-2.2) Préparation du double sulfate de sodium terres rares	28
III.2.3. Conversion du double sulfate de sodium terres rares en hydroxyde de terres rares	29
 PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
I) Résultat d'analyse de la monazite par la fluorescence X.....	32
II. Caractérisation du résidu après l'attaque chimique.....	39
III. Caractérisations des différents sels des terres rares obtenus	41
IV. DISCUSSIONS.....	47
V. Conclusions et perspectives :	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	49
ANNEXES.....	I

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1: Teneurs en pourcentage des ETR dans la bastnaésite, la Xénotime et la monazite</i>	<i>14</i>
<i>Tableau 2 : Réserve estimées par l'USGS</i>	<i>15</i>
<i>Tableau 3 : Propriété physique de la monazite</i>	<i>17</i>
<i>Tableau 4 : Condition expérimentale de l'analyse.....</i>	<i>26</i>
<i>Tableau 5 : Analyse Des oxydes de TR par XRF</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 6 : Résultats d'analyse des monazites de Madagascar.....</i>	<i>38</i>
<i>Tableau 7 : Résultats d'analyse du résidu</i>	<i>39</i>
<i>Tableau 8 : Résultats d'analyse des sels M.E/1 et M.E/2</i>	<i>41</i>
<i>Tableau 9 : Résultats d'analyse des sels M.E/3 et M.E/4</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 10 : Représentations des divers résultats obtenus</i>	<i>46</i>

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1: Abondance des éléments des Terres Rares comparée à des autres éléments dans la croûte terrestre.....</i>	<i>4</i>
<i>Figure 2: Les pourcentages des différents secteurs d'applications des terres rares dans le monde et aux Etats Unis en 2015.</i>	<i>5</i>
<i>Figure 3 : Mécanismes de l'émission lumineuse au sein d'un matériau (M) contenant des impuretés (A) (activateur) et un sensibilisateur (S)</i>	<i>6</i>
<i>Figure 4: phénomènes luminophore expliquer au niveau énergétique</i>	<i>7</i>
<i>Figure 5 : Composition et fonctionnement d'une ampoule fluo-compact</i>	<i>8</i>
<i>Figure 6 : Cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques</i>	<i>11</i>
<i>Figure 7 : Volumes comparés des différents types d'aimants permanents, à champ magnétique identique</i>	<i>12</i>
<i>Figure 8 : Principe de la spectrométrie par fluorescence X</i>	<i>25</i>
<i>Figure 9 : Image (a, b, c) les étapes lors de l'attaque humide de la monazite</i>	<i>27</i>
<i>Figure 10 : Image (a, b, c) montrent les étapes de la précipitation sélectives de la solution du sulfate de terre rare et thorium</i>	<i>28</i>
<i>Figure 11 : Image (a, b, c) montrant la conversion de terres rares double sulfate jusqu'à l'obtention de sel de TR.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 12 : différents sels des TR obtenus</i>	<i>30</i>
<i>Figure 13 : Organigramme montre les étapes de traitement chimique de la monazite.....</i>	<i>31</i>
<i>Figure 14 : Scan 1 du spectre fluorescence X de la monazite</i>	<i>32</i>
<i>Figure 15 : Scan 2 du spectre fluorescence X de la monazite</i>	<i>33</i>

<i>Figure 16 : Scan 3 du spectre fluorescence X de la monazite</i>	34
<i>Figure 17 : Scan 4 du spectre fluorescence X de la monazite</i>	35
<i>Figure 18 : Répartition des concentrations des éléments dans la monazite à l'état naturelle (brute) et la monazite après traitement chimique (residu).....</i>	40
<i>Figure 19 : Répartition de concentrations des éléments dans M.E/1et M.E/2</i>	42
<i>Figure 20 : Répartition de concentrations des éléments dans M.E/1, M.E/3 et M.E/4</i>	44
<i>Figure 21 : Répartitions de concentrations des éléments dans divers résultats</i>	46

LISTE DES ACRONYMES

HREE : Heavy Rare Earth Eléments

LREE : Light Rare Earth Eléments

REE : Rare Earth Eléments

ETR : Element de Terres Rares

X-RF : X - Ray Fluorescence

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique

Rapport-Gratuit.com

INTRODUCTION GENERALE

Dans le monde, Madagascar est reconnu par ses richesses en ressources minières : les minerais (ilménite) les pierres précieuses (Saphir, béryl,...), les métaux lourds (Plomb, Mercure,...) ainsi que les métaux classés comme métaux stratégiques (Nickel, Titane, terres rares,). L'exploitation de ce dernier est très développée actuellement pour les applications industrielles qui ne cessent de se développer. De nos jours, les principaux producteurs des terres rares sont la Chine, les Etats unis et l'Inde mais la Chine a le pouvoir de contrôler la majorité des terres rares dans le monde. Par conséquent, certains pays essaient maintenant de défier cette monopolisation en prospectant ces sources.

Il s'agit de groupe des éléments chimiques incluant tous les lanthanides, l'yttrium et le scandium qui trouvent naturellement dans divers minéraux comme la bastnaésite, la monazite, la Xénotime et beaucoup d'autres minéraux. En effet l'utilisation des terres rares devient indispensable aux technologies actuelles et elles sont indispensables dans les technologies au cœur de notre société. Elles ont aussi connu leur utilité dans les technologies vertes et sont très présentes dans les équipements de défense, dans le domaine de chimie médicale, dans les industries des verres et céramiques ainsi que dans d'autres divers domaines comme le nucléaire, l'électronique, etc.

A Madagascar, la monazite est l'un des minerais qui renferment une importante quantité de terres rares qui sont toutes presque concentrées dans les alluvions sur le socle cristallin où leurs teneurs sont notables. Les travaux scientifiques réalisés par plusieurs chercheurs montrent que le traitement chimique de la monazite peut se faire par voie acide ou par voie alcaline et notre travail qui s'intitule « **CONTRIBUTION A L'EXTRACTION DE TERRES RARES PAR VOIE ACIDE A PARTIR DE LA MONAZITE DE MADAGASCAR** » a pour objectif d'extraire des terres rares en vue de les utiliser dans le domaine de céramique comme additif à la fabrication de céramique réfractaire. Lors de ce travail, nous avons réalisé l'extraction des terres rares puis la caractérisation des produits obtenus.

Cet ouvrage comprend trois parties :

La première va aborder la synthèse bibliographique, concernant les terres rares et la monazite et dans laquelle le premier chapitre est consacré aux terres rares. Nous insisterons sur les généralités, les différentes applications liées à leur propriété ainsi que les ressources à

Madagascar. Le deuxième chapitre détaille les traitements physiques et chimiques de la monazite.

La deuxième partie sera consacrée aux études expérimentales et les méthodes et le principe de l'appareillage seront présentés.

La troisième partie est destinée à la caractérisation des différents sels obtenus lors de l'extraction suivie des interprétations, des études comparatives et des discussions. Et enfin, nous terminerons cette étude par la conclusion et la perspective

PARTIE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I. TERRES RARES

I.1. Historique :

Les terres rares qui ont été découvertes la première fois au début du XVII^{ème} siècle en Suède se trouvaient dans un terrain granité. Louis Nicolas semble intéressé par ce fameux spécifique minéral et il a fallu les identifier. Par la suite, les chimistes ont entrepris des recherches mais sans en savoir pas encore les nombres exacts des terres rares. A partir de la connaissance de la théorie des chimies quantiques, les chercheurs ont trouvé qu'il y a dans le tableau périodique dix-sept éléments qui sont appelés terres rares. Elles ont été trouvées en effet en Suède à Ytterby d'où la nomenclature de ces éléments est liée à cette île. A titre d'exemples, certains noms ont été tirés de ce nom d'île tels que l'yttrium, le terbium et l'ytterbium. [1].

I.2. Généralités :

D'après de nombreuses recherches, il a été confirmé que les éléments de terres rares (ETR) ou Rare Earth Element en anglais (REE) regroupent les 17 métaux qui ont des propriétés chimiques voisines dans le tableau périodique [2]. Ces métaux sont constitués par les 15 lanthanides qui sont le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium. Le lutécium, le scandium et l'yttrium font partie des terres rares aussi en raison de leur propriété chimique similaire [3]. En général les éléments des terres rares sont subdivisés en deux catégories : les terres rares légères (Light Rare Earth Element) appelés aussi « cérique », elles se situent entre le numéro atomique $Z=57$ à 62 c'est-à-dire du lanthane jusqu'au samarium et les terres rares lourdes (Heavy Rare Earth Element) dites terres « yttriques ». Ces dernières comprennent les autres lanthanides, de l'euporium ($Z=63$) au lutécium ($Z=71$), ainsi que le scandium ($Z=21$) et l'yttrium ($Z=39$) [4]. Les terres rares légères sont plus abondantes que les terres rares lourdes.

I.3. Abondance des éléments des Terres rares dans la croûte terrestre

En réalité, les terres rares sont ni terres ni rares. Le mot « Terres » est imposé en raison de leur apparence sous forme d'oxydes et le mot « Rares » signifie qu'ils sont très difficiles à isoler à cause de leurs propriétés chimiques très proches [5]. Ce terme rare a plus à voir aussi avec la

rareté des gisements contenant ces minéraux en vue de leurs concentrations suffisamment élevées pour être économiquement exploitables [6]. L'ETR les plus abondantes est le cérium, elle est plus répandue que le cuivre dans l'écorce terrestre et les restes de l'ETR sauf le prométhium ont une abondance moyenne mais elles sont plus abondantes que le platine ou l'or [7].

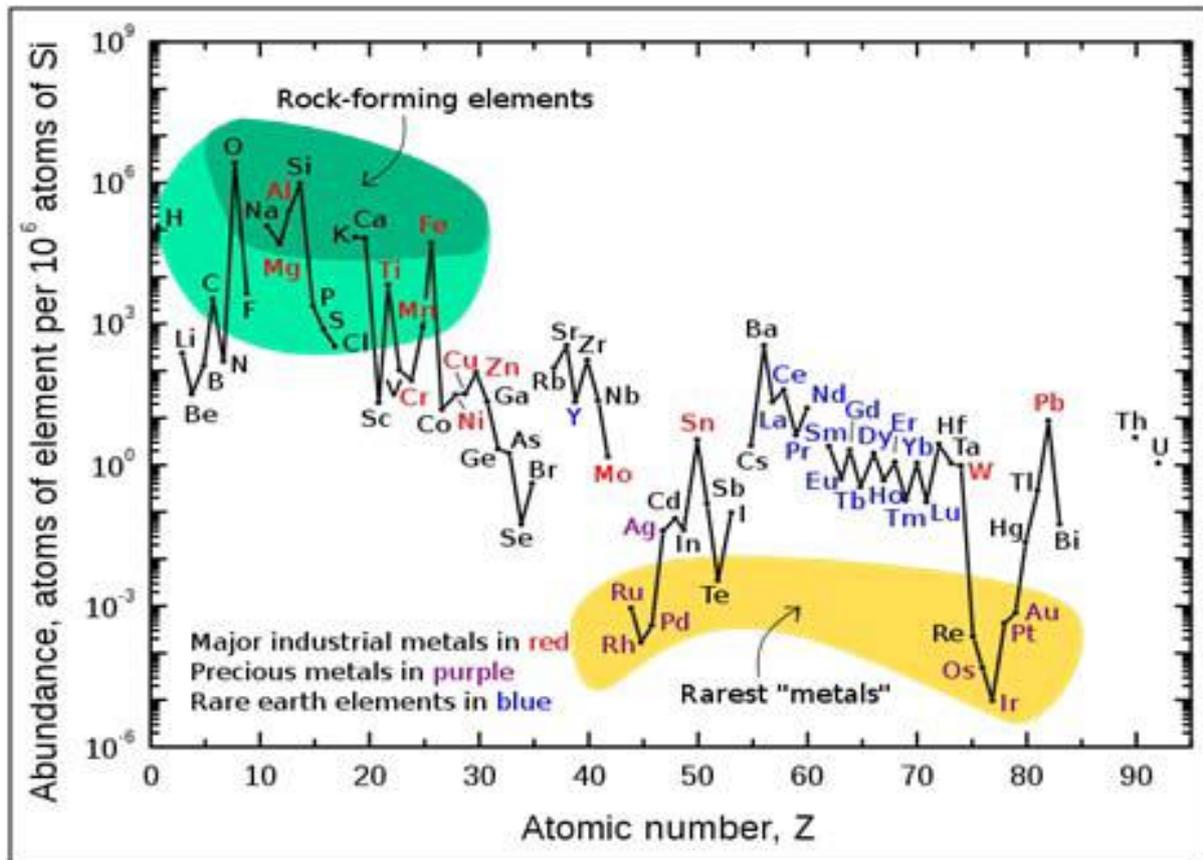


Figure 1: Abondance des éléments des Terres Rares comparée à des autres éléments dans la croûte terrestre

I.4. Structure électronique

Les configurations électroniques des couches internes de l'atome des terres rares sont symbolisées par les gaz nobles comme l'Argon pour le scandium, Krypton pour l'yttrium et Xénon pour les 15 lanthanides. Le scandium, l'yttrium et le lanthane sont les trois premières séries consécutives des éléments de transition des terres rares dont la configuration électronique de valence est $ns^2(n-1)d$ avec n varie de 4 à 6. Concernant les 14 éléments des lanthanides, la configuration électronique est $6s^25d^14f^{m-1}$ ou $6s4f^m$. Cette configuration indique que les électrons 5d et 4f ont des énergies très voisines [8].

I.5. Électronégativité et degré d'oxydation

Les éléments des terres rares sont hautement électropositifs, c'est-à-dire que l'électronégativité est très faible et essentiellement de la forme ionique dans la nature. Le degré d'oxydation des majorités des ions de la terre rare est +III. Quelques éléments se produisent et se stabilisent dans le degré d'oxydation inférieur +II par exemple l'euprimum, l'ytterbium et le samarium. De même le cérium, le praséodyme et le terbium peuvent se stabiliser au degré d'oxydation supérieur à +IV [11].

I.6. Propriété et utilisation de terres rares

Depuis leur découverte, les applications des terres rares ne cessent de croître. Ce sont des catalyseurs de développement du XXI siècle. Les ETR sont toujours utilisables en tant qu'éléments non séparés ou partiellement séparés ou totalement séparés [9]. La propriété chimique similaire provenant des trois électrons de valence quelle que soit l'ETR n'oblige pas de les faire séparer. En fait 75 à 80 % du tonnage de terres rares seraient utilisés sous une forme non séparée [10]. A ce stade, elles se trouvent sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de fluorures, de chlorures et d'oxydes. Les terres rares séparées offrent plus d'applications très importantes particulièrement dans le domaine de haute technologie. Les utilisations des ETR séparées font appel à leurs propriétés optiques, magnétiques et physiques. Or jusqu'à maintenant la séparation des éléments qui les constituent reste encore un problème mondial.

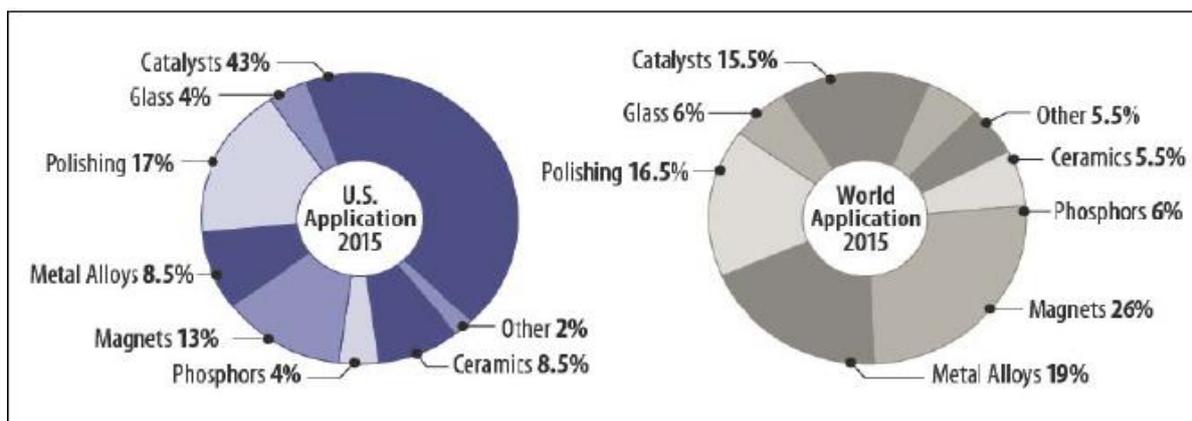


Figure 2: Les pourcentages des différents secteurs d'application de terres rares dans le monde et aux Etats Unis en 2015 (Source : [11]).

I.6.1. Applications liées aux propriétés optiques

Les propriétés optiques des TR sont liées à leur configuration électronique. Les niveaux électroniques 5p et 5s, saturés, font écran au niveau 4f, ce qui explique la quasi-insensibilité du niveau 4f aux effets du champ cristallin. En conséquence, les transitions électroniques f vers f, se produisent entre niveaux discrets, comme dans l'ion libre et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière sont quasi monochromatiques [12]. Dans certains cas particuliers, l'énergie de la bande 5d est inférieure à celle des niveaux f à l'état excité. Cette propriété rend la possibilité des émissions ou des absorptions sensibles à l'environnement atomique. Les principales utilisations de terres rares liées aux propriétés optiques sont les luminophores et les verres.

I.6.1.1. Luminophores (phosphors)

-Principe de luminophore

C'est une substance qui émet de la lumière sur des longueurs d'onde spécifiques lorsqu'elle subit une excitation extérieure par des électrons, des photons ou d'autres particules.

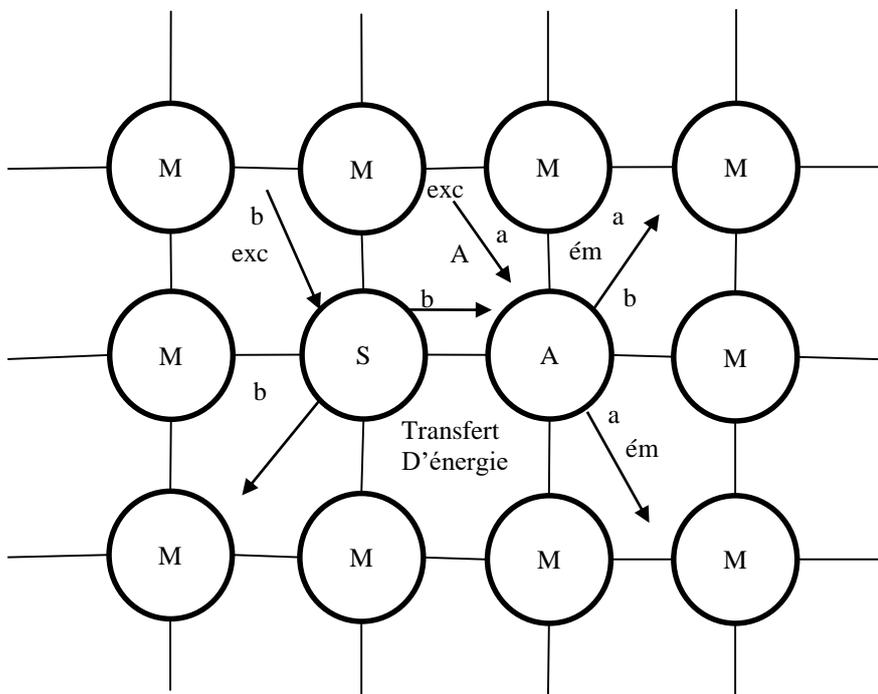


Figure 3 : Mécanismes de l'émission lumineuse au sein d'un matériau (M) contenant des impuretés (A) (activateur) et un sensibilisateur (S)

Le siège de l'émission des luminophores sont dans les défauts que ce soit défaut physique du réseau ou impureté, dit « activateur » (A) dans un matrice cristallin (M). L'activateur est alors appelé « centre luminogène ». D'autres centres dits « sensibilisateurs » interviennent également dans le phénomène de luminescence. Quel que soit le mode d'excitation : direct si le centre A absorbe directement l'énergie d'excitation (a) ou indirect si l'activateur est excité par les sensibilisateurs S et / ou M. L'activateur retourne toujours à l'état fondamental en émettant un rayonnement dont le spectre d'émissions décale vers les longueurs d'ondes plus grandes (vers la longueur d'onde de lumière visible) connues sous le nom « déplacement Stocks » [12].

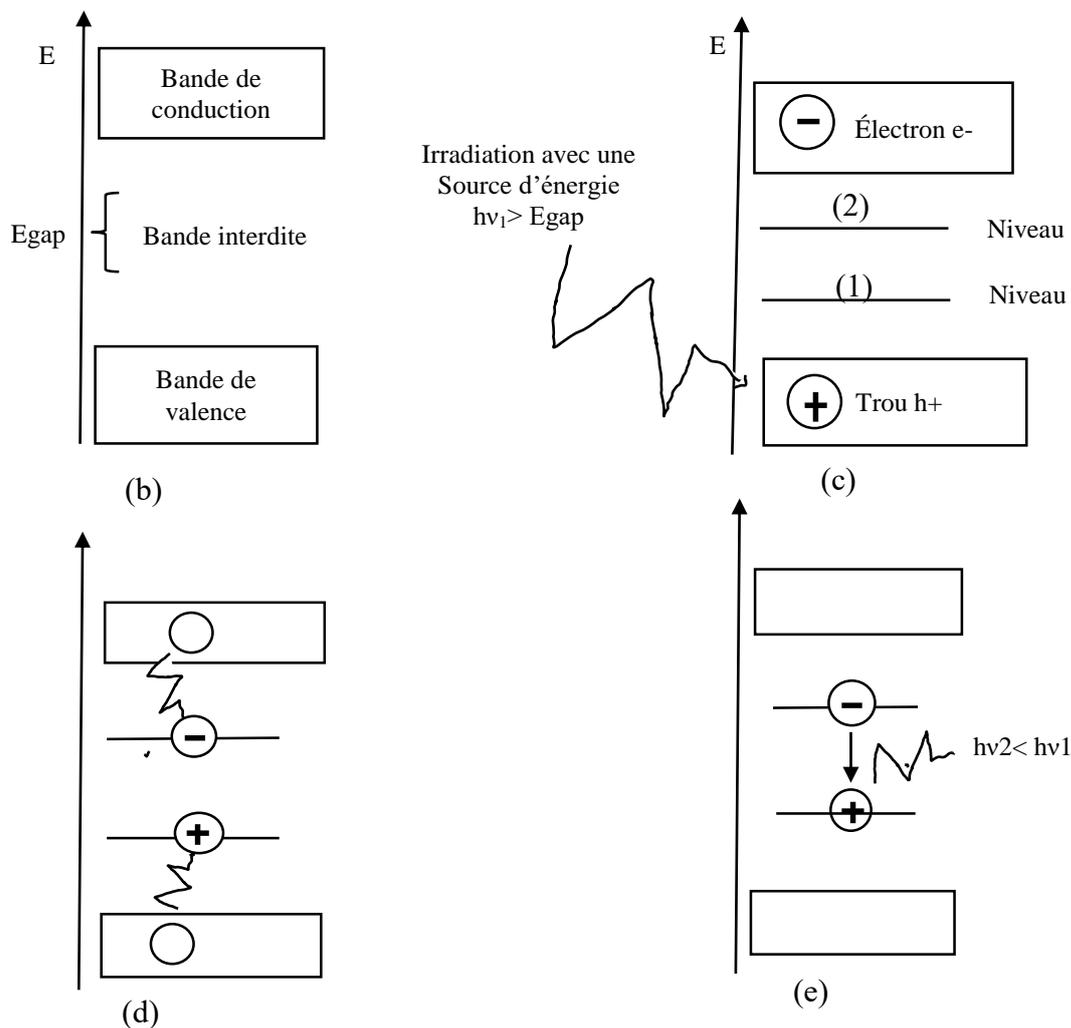


Figure 4: phénomènes luminophore expliquer au niveau énergétique

La différence énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence d'un matériau semi-conducteur parfait est grande, ce qui mène à l'impossibilité de transition électronique entre les deux bandes énergétiques (image (b)). Pour permettre la transition électronique, le matériau semi-conducteur (M) a besoin de dopage ou insertion d'autre élément activant

possédant un niveau énergétique intermédiaire entre ces deux bandes. Lors d'un bombardement par une source d'énergie, l'un de ses électrons excités voyage vers la bande de conduction en laissant un trou chargé positivement dans le réseau. Le trou se déplace vers un atome de centre luminogène (A). L'électron excité retombe de la bande de conduction dans ce trou, en émettant une énergie plus faible par rapport à l'énergie initiale. Cet phénomène convertit l'énergie incidente en énergie lumineuse.

-Utilisations de terres rares dans le domaine de luminophore

Dans ce domaine, les ETR sont utilisées pour la fabrication des écrans de télévision ou d'ordinateurs, qu'ils soient cathodiques, LCD ou plasma. La composition de l'euporium et de l'yttrium ainsi qu'éventuellement du gadolinium donne la couleur rouge. Dans les écrans LCD et plasma, le bleu utilise de l'euporium et le vert du terbium. [14]. L'utilisation de l'ETR comme luminophore a permis la réalisation des tubes fluorescents trichromatiques miniaturisés sous la forme de lampes compactes pour les applications domestiques [15]. L'euporium divalent émet le bleu, le terbium trivalent coactivé par le cérium émet le vert et l'euporium trivalent émet le rouge. Les dispositifs fluorescents trichromatiques ont des rendements lumineux environ 5 à 8 fois supérieurs et des durées de vie plus élevées par rapport à la lampe à incandescence [16].

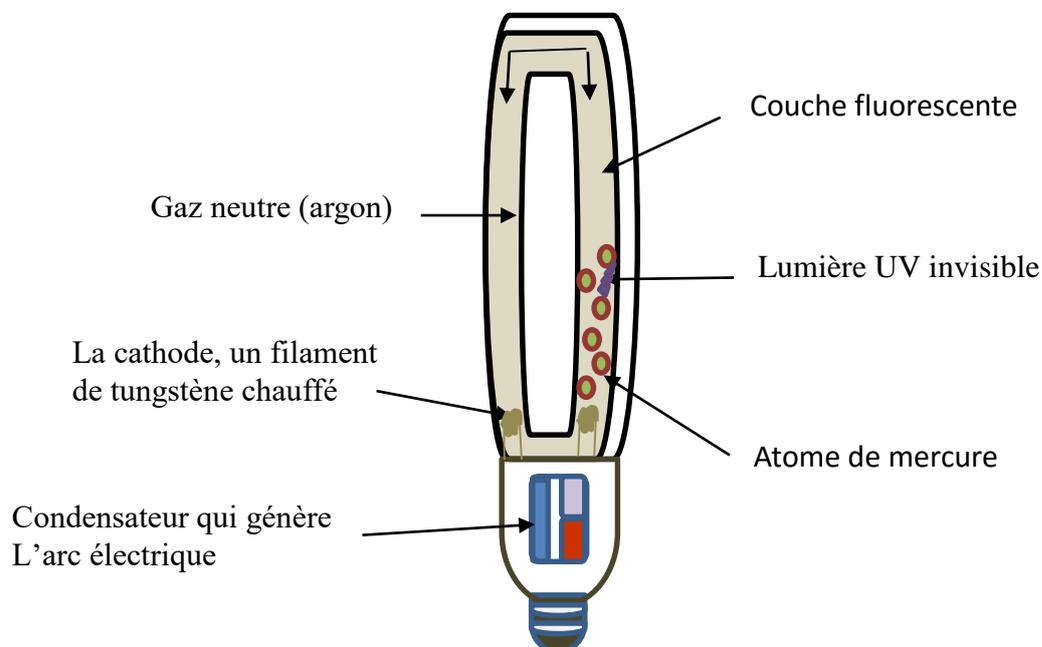


Figure 5 : Composition et fonctionnement d'une ampoule fluo-compact

Au moment où l'interrupteur est fermé, l'arc électrique généré par le condensateur provoque l'échauffement du filament de tungstène, ce qui émet des électrons. Ceux-ci se propagent et entrent en contact avec les atomes de vapeur de mercure. Dans ce cas le vapeur de mercure joue le rôle de sensibilisateur (S) décrit précédemment. Après la collision les atomes de vapeur de mercure devient excité. Lors de retour à l'état fondamental, il émet des rayonnements ultraviolets (UV). Le centre luminogène à base de terres rares absorbe à leur tour le rayonnement (UV) et réémet une énergie lumineuse dans le domaine de visible

I.6.1.2. Verre

L'utilisation des ETR dans ce domaine est liée à leur propriété optique et chimique. L'oxyde de terres rares est souvent utilisé pour le polissage et la coloration de verre [17]. Le pouvoir oxydant du cérium tétravalent peut transformer le fer divalent bleu intense en fer trivalent jaune très pâle. Le cérium (IV) est un agent anti brunissement très appliqué dans les verres soumis à des rayonnements de haute énergie : les ions Ce^{4+} , agissant comme pièges pour les électrons libérés par ces rayonnements, se changent en ions Ce^{3+} quasi incolores pour éviter ainsi la formation des centres colorés responsables du brunissement. Les oxydes des terres rares sont utilisés aussi dans la fabrication des verreries médicales et fenêtres aérospatiales car la capacité de verre dopé par le cérium empêche la lumière ultraviolette, comme exemple 2 à 4% Ce_2O_3 absorbent les radiations ultraviolet (UV) et infrarouge (IR). [18]. Le verre de silice qui contient l'oxyde du lanthane possède un haut indice de réfraction à basse dispersion est utilisé largement dans la fabrication d'appareil-photo et autres lentilles.

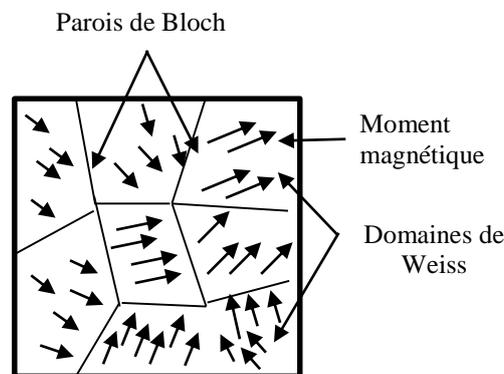
I.6.2. Applications liées aux propriétés magnétiques

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, elles possèdent une aimantation à saturation très supérieure à celle du fer et leur constante d'anisotropie magnéto-cristalline est 10 à 100 fois supérieure à celles habituellement rencontrées. Ces propriétés magnétiques sont obtenues à basse température c'est-à-dire température de Curie relativement faible de l'ordre de 293K. A température ambiante, elles peuvent être paramagnétiques ou diamagnétiques. Les propriétés électromagnétiques de terres rares proviennent de leur configuration électronique avec remplissage progressif de la sous-couche 4f, à l'origine du phénomène appelé contraction lanthanide (le rayon ionique des lanthanides décroît au fur et à mesure que le numéro atomique croît) [19]. Ce phénomène est dû à l'augmentation d'attraction coulombien entre le noyau et la

cage électronique 4f à travers la période lanthanide. L'utilisation de terres rares dans le domaine magnétique a connu son essor ces derniers temps. D'une manière générale, les terres rares sont utilisées dans la fabrication des aimants permanents [20]. Avant de donner les différents éléments des terres utilisées dans l'aimant permanent, il est important tout d'abord d'apporter une meilleure compréhension sur le terme « aimant permanent »

- Aimant permanent

Il existe des matériaux possédant une aimantation très importante même en absence du champ magnétique extérieur, ce sont les matériaux ferromagnétiques. Dans ces matériaux se trouvent de petits domaines de cristallisation appelés domaine de Weiss où les moments magnétiques atomiques sont orientés dans le même sens.



Sous l'action d'un champ magnétique assez fort, les moments magnétiques dans chaque domaine de Weiss tendent à s'orienter dans le même sens. En augmentant le champ magnétique, la limite est atteinte si tous les moments magnétiques sont orientés dans le même sens. Ces propriétés sont valables lorsque la température est inférieure à la température de Curie (T_c).

Les matériaux ferromagnétiques se présentent en deux catégories : les matériaux ferromagnétiques doux et les matériaux ferromagnétiques durs.

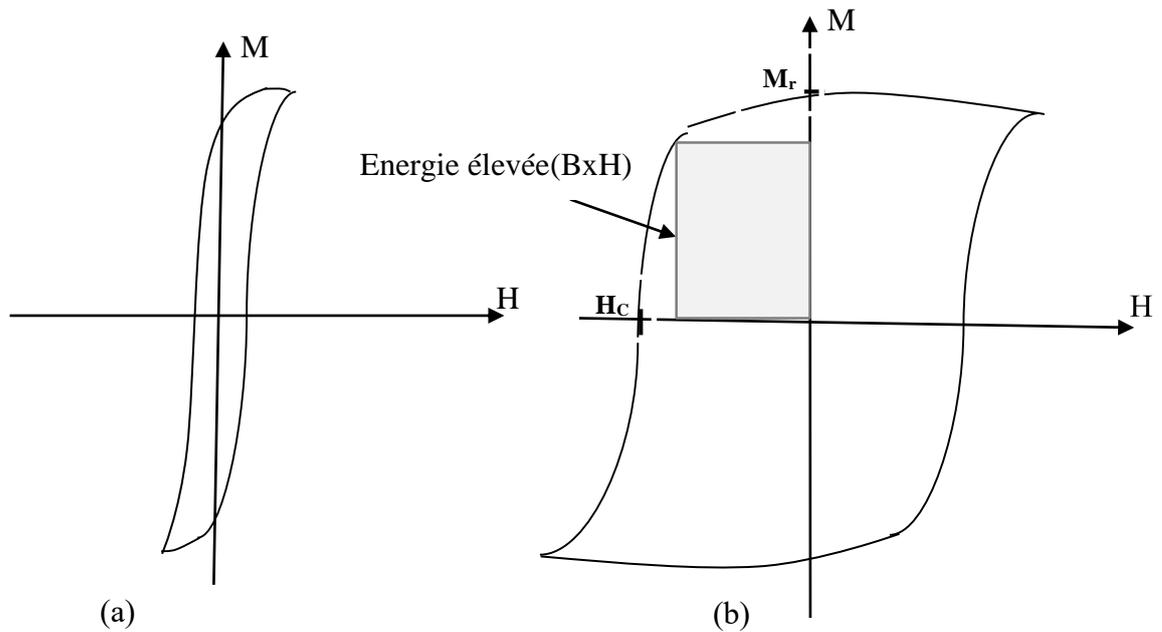


Figure 6 : Cycle d'hystérésis des matériaux ferromagnétiques

Le cycle d'hystérésis présente l'aimantation du matériau ferromagnétique en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Les matériaux ferromagnétiques doux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit et champ coercitif (H_c) faible. Par contre les ferromagnétiques durs sont caractérisés par cycle d'hystérésis étendu, champ coercitif élevé donc possédant un produit énergétique ($B \times H$) élevé. Puisque les matériaux ferromagnétiques durs nécessitent un champ magnétique extérieur B_0 très fort pour pouvoir aligner tous les moments magnétiques. Alors l'aimantation sera permanente car les domaines des Weiss resteront bloqués dans leur état aimanté et que certaine d'énergie nécessitera pour rebasculer, d'où l'appellation des matériaux ferromagnétiques durs en « aimant permanent ».

En général, il existe 4 types d'aimants permanents où l'on trouve de l'aluminium-nickel-cobalt ; ferrite ; samarium-cobalt et néodyme-fer-bore. Par rapport à ces types d'aimants que nous venons de citer précédemment, les terres rares permettent d'améliorer considérablement la capacité des aimants permanents et de les miniaturiser [21]. Pour l'aimant permanent samarium-cobalt ($SmCo 17$) ; sa température de Curie est supérieure à $700^\circ C$, possédant des énergies volumiques supérieures $0.16 MJ/m^3$ soit $20 MG Oe$ et de champs coercitifs de l'ordre de $100 kA/m$ soit $10 kOe$, contre les aimants permanents aluminium-nickel-cobalt ou ferrite dont les valeurs respectives ne dépassant pas $32kJ/m$ soit $34 MG Oe$ et $320 kA/m$ soit $4 kOe$. L'aimant permanent samarium-cobalt est utilisé pour la fabrication d'écouteur miniature.

Pour l'aimant permanent à base de néodyme-fer-bore, sa température critique est relativement basse, ce type d'aimant permanent présente la plus haute performance au niveau industriel [22]. Son produit d'énergie volumique est supérieur à 320 kJ/m³ soit 40 MG Oe et le champ coercitif H_c de l'ordre de 960 kA/m soit 12 kOe. Les Nd-Fe-Co permettent de réduire la masse des moteurs et des générateurs d'environ 40% et permet de construire des éoliennes atteignant 6 à 8 MW [23].

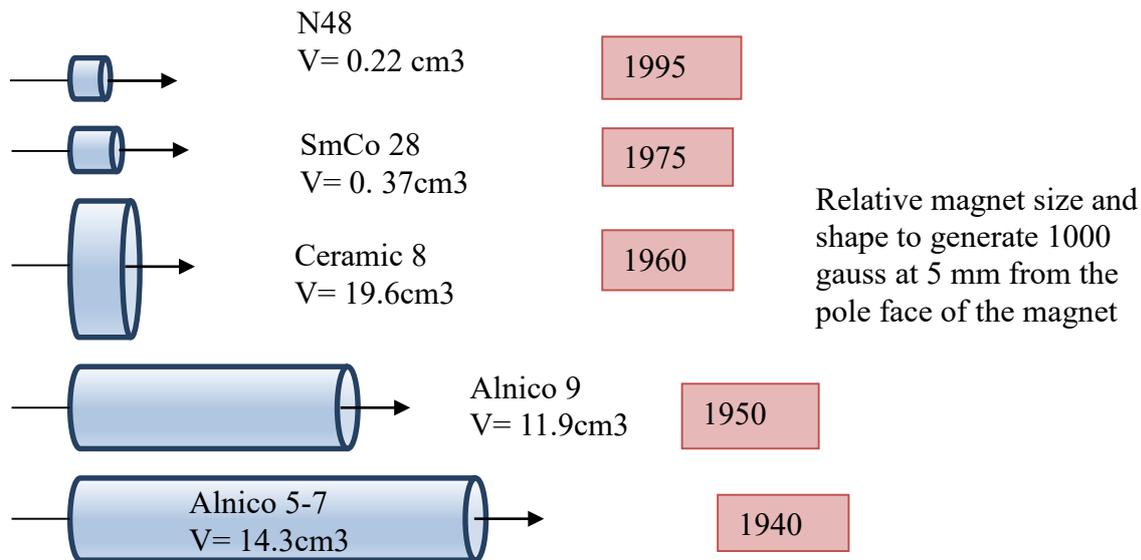


Figure 7 : Volumes comparés des différents types d'aimants permanents, à champ magnétique identique (Source : 24)

I.6.3. Applications liées aux propriétés chimique et structurale

I.6.3.1. Métallurgiques et alliages

Les terres rares sont très utiles dans les additifs métallurgiques et alliages. La production de pierres à briquet était la première utilisation des métaux de terres rares des 1903. La pierre à briquet est composée de 70% du mischmétal et 30% fer. Le nom "mischmétal" a été inventé par Auer pour l'alliage qui contient du lanthane, du cérium et du didymium avec une proportion dans laquelle ils sont ses produits dans la monazite. Le fort pouvoir réducteur des terres rares est utilisé dans cette application [30]. Par leur affinité, elles permettent la désoxydation et la désulfuration de la fonte et de l'acier. L'alliage des terres rares dans ces deux métaux augmente leur stabilité thermique et améliore leur propriété mécanique [25].

D'une manière générale, l'ajout de l'ETR à ces alliages permet d'améliorer les propriétés et la mise en forme du matériau de façon très significative [26]. L'yttrium améliore la tenue aux chocs thermiques des aciers pour pipelines. Le néodyme est employé dans les alliages utilisés pour les électrodes des batteries nickel-hydrure de métal (NiMH) des véhicules hybrides.

I.6.3.2. Catalyseur

La majorité des terres rares non séparées sont utilisés tant que catalyseur, substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans subir de changement chimique lors de la réaction. L'acidité importante des terres rares est l'une de ces propriétés influençant les réactions chimiques. elles tiennent une place importante dans le craquage des produits pétroliers (convertir la molécule lourde en molécule légère) [14] ainsi que la catalyse de plusieurs réactions organiques y compris l'hydrogénation de cétone pour former l'alcool secondaire; hydrogénation d'oléfines pour obtenir les alcanes, et aussi la déshydrogénation d'alcools et butanes. Grâce au degré d'oxydation II de cérium, il tient une grande place dans le catalyseur.

L'emploi des TR en tant que catalyseur représente les 15.5% d'utilisation mondiale en 2015.

I.6.3.3. Céramique

Les terres rares prennent un rôle important dans le domaine de la céramique surtout dans la fabrication de céramique technique. L'utilisation des ETR dans ce domaine est liée à leurs propriétés chimiques et structurales. Le cérium et l'yttrium sont utilisés comme une phase stabilisatrice dans la zircone. [30]

I.7. Les principaux minerais

Les terres rares se trouvent dans divers minerais mais les plus exploitables sont la bastnaésite, la monazite et la Xénotime [35].

-Bastnaésite: c'est un fluorocarbonate, $(TR)FCO_3$, à forte teneur en terres cériques et, relativement, en europium [35].

-Monazite: c'est un orthophosphate de terres rares et de thorium, $(TR, Th) PO_4$. C'est également le principal minerai de thorium. C'est souvent un sous-produit du traitement de l'ilménite (minerai de titane), exploitée dans les sables de plages [19].

-Xénotime: c'est un orthophosphate de terres yttriques qui renferme des teneurs d'environ 55 % d'oxydes de terres rares.

Tableau 1: Teneurs en pourcents des ETR dans la bastnaésite, la Xénotime et la monazite

Elément	Monazite	Bastnaésite	Xénotime
La	23	32	} 10.6
Ce	46	50	
Pr	5	4	
Nd	19	13	
	} 93	} 98.7	
Sm	3	0.5	} 4.8
Eu	0.01	0.1	
Gd	1.7	0.15	
	} 4.7	} 0.75	
Tb	0.5		} 36
Dy	0.09		
Ho	0.13		
Er	0.01		
Tm	0.06		
Yb	0.006		
Lu	2		
Y			
	} 0.9		

I.8. Réserve et production mondiale de terres rares

La réserve de terres rares dans le monde n'est pas encore précise. De ce fait, l'USGS a estimé les réserves à 110 000 000 tonnes. Le tableau ci-après montre l'estimation d'oxyde de terres rares mondial.

Tableau 2 : Réserve estimées par l'USGS (Source : [27])

t d'oxydes de T.R.	Réserves/ tonnes	%réserves mondiales
Chine	55 000 000	50,0%
Inde	3 100 000	2,8%
CEI	19 000 000	17,3%
Brésil	48 000	0,0%
Malaisie	30 000	0,0%
USA	13 000 000	11 ,8%
Australie	1600 000	1 ,5%
Autres pays	22 000 000	20,0%
<i>Total mondial (arrondi)</i>	<i>110 000 000</i>	<i>100,0%</i>

D'après ce tableau, la Chine dispose de 50 % des réserves mondiales, elle assure 90% de production mondiale de terres rares .Ce pays est pas seulement un simple producteur principal de TR mais c'est aussi un des pays les plus consommateurs de TR dans le monde [17]. Le plus grand gisement de mine chinois se trouve en Bayan Obo, en Mongolie Intérieure ce gisement est exploité, à ciel ouvert [27].

I.9. Ressources de terres rares à Madagascar

Madagascar possèdent divers minerais sources de terres rares en quantité exploitable. Les minerais cités précédemment existent à Madagascar.

Bastnaésite

Les indices importants de la présence de ce minerai sont situés dans la région d'Ambatofinadrahana. D'après les études géologiques, quelques centaines de tonnes de Bastnaésite ont été extraites artisanalement entre 1955 et 1968 [28].

Xénotime

Le Xénotime est l'un des minerais qui existent à Madagascar et d'où on pourra extraire les terres rares. Il a été reconnu dans le champ de Berere mais la réserve reste encore à découvrir [28]

Monazite

Puisque la monazite est la base de notre étude donc il est aussi important de connaître en détail les lieux où se situe la réserve de ce minerai. La monazite est très commune à Madagascar. Le gisement important se trouve sur les dunes anciennes du sud-sud-est, quelques indications sur le gisement ainsi que l'estimation des réserves sont données ci-dessous. Selon le CEA, l'un des réserves de monazite se trouve à Vohimbarika qui se situe 100 km au Nord de Taolagnaro, l'estimation de monazite dans cette réserve est 63940 tonnes. Le BRGM a travaillé dans les deux séries de dunes sur la côte sud-est proche de région de Manantenina :

-Les dunes flamandaises à l'est sont estimées à 51,3Millions de tonnes de sable à 0.16% de monazite, soit 82000 tonnes.

-Les dunes préflamandaises sont estimées à 35 millions de tonnes de sable à 0.27% de monazite, soit 94500 tonnes [28].

Argile ionique

La compagnie minière allemande Tantalus a prouvé la présence d'oxydes de terres rares lourdes dans la région d'Ampasindava, au nord-ouest de Madagascar, Les réserves d'une concentration de 0,08% seraient estimées à 130 millions de tonnes d'argile latéritique. Le 20% des oxydes de terres semblent être des terres rares lourdes, les plus recherchées et les plus difficiles à produire. La concession de Tantalus à Madagascar recouvre une surface de 300 km². Tantalus pourrait fournir jusqu'à 15000 tonnes par an de terres rares à Rhodia usines de séparation et de purification des terres rares.

L'argile latéritique connue sous d'autre nom « argile ionique » qui se trouve à Madagascar est semblable à celle de l'argile ionique exploitée en Chine. L'avantage de ce type de minéralisation, c'est qu'elle ne présente pas d'élément radioactif associé.

CHAPITRE II. MONAZITE

II.1. Généralités

La nomination de « monazite » vient du mot grec « monazeis » qui signifie « être seul ». Elle est un phosphate de terres rares cérique qui se trouvent souvent dans le sable de la plage et dans les alluvions de rivière. Le minerai de monazite est cristallisé sous l'aspect translucide, brillant avec des couleurs allant du jaune clair au brun rougeâtre. Comme la monazite est une terre rare légère phosphatée, sa formule est de LnPO_4 où Ln indique la série des lanthanides où l'on trouve le cérium, le lanthane, néodyme, yttrium et le thorium. En général, la monazite est utilisée comme source de terres rares et de thorium sous forme d'oxydes [32]. La monazite fait partie des terres rares cérique sous forme anhydre mais elle contient une faible proportion de terres yttriques et de quantité variable de thorium. Inde, Brésil, Afrique du sud et Madagascar possèdent d'importants gisements de sables de monazite dans le monde.

II.2. Propriétés physique et chimique

La monazite est un minerai stable chimiquement et capable de résister à l'érosion mécanique et chimique. Elle possède des vitesses de dissolution et solubilité assez faibles mais augmentent avec la température. [29]

Tableau 3 : *Propriété physique de la monazite*

Couleur	Allant du jaune au brun rougeâtre
Graviter spécifique	4.9
Dureté (mohs)	5
Structure cristalline	Monoclinique
Densité	4.6 à 5.7 g/cm ³
Température de fusion	2072°C

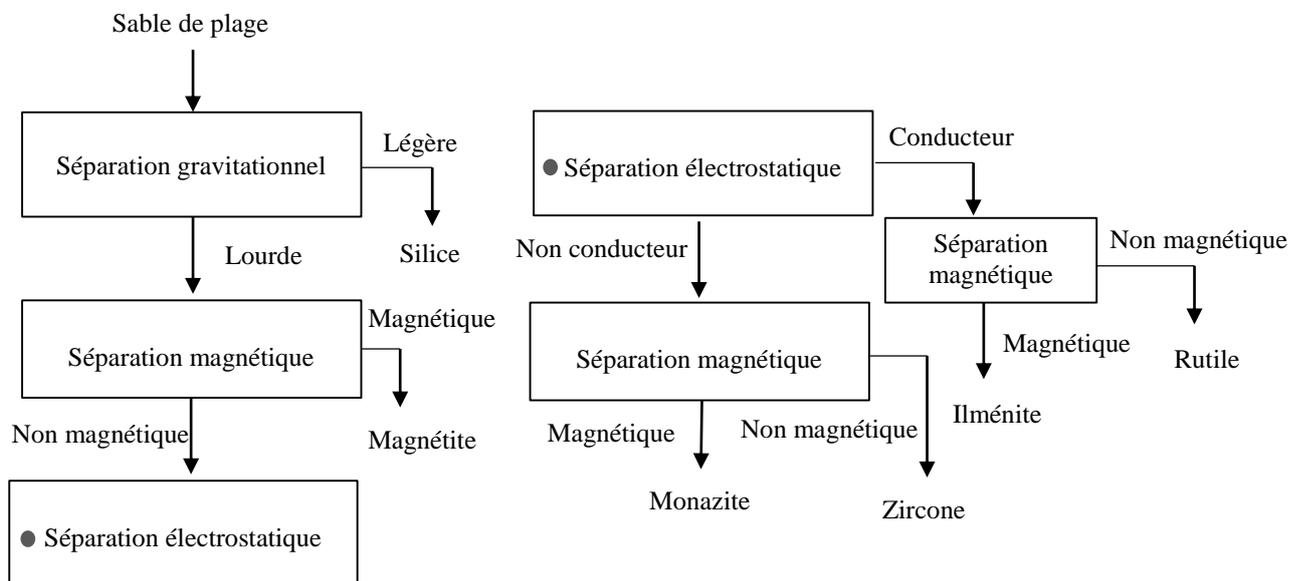
II.3. Traitement du minerai de la monazite

Le minerai de la monazite doit passer par des traitements physiques et chimiques afin d'obtenir les sels des terres rares.

II.3.1. Traitement physique

II.3.1.1. Enrichissement de la monazite

La monazite peut être enrichie en utilisant les méthodes des séparations gravitationnelles, magnétiques et électrostatiques [8,42]. Toutes les étapes sont résumées par l'organigramme suivant.



II.3.1.2. Broyage de minerai

Le broyage consiste à rendre en poudre le minerai jusqu'à l'obtention de poudre à dimension très fine. En général, le broyage de minerai de la monazite se fait en voie sèche en utilisant des matériels concasseurs comme le vibrobroyeur à disque.

II.3.2. Traitement chimique

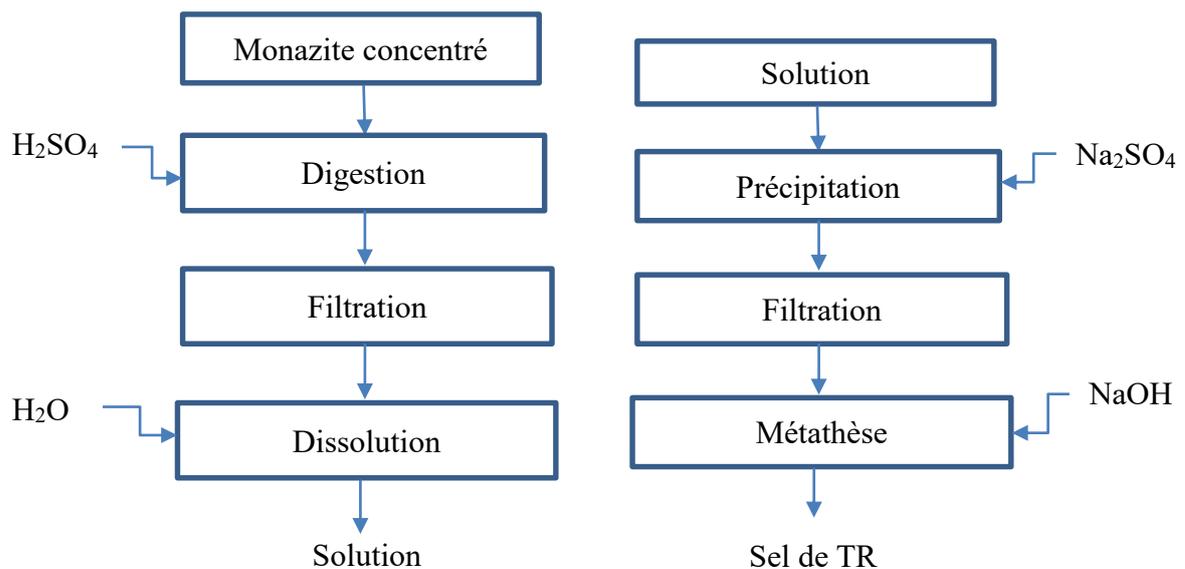
II.3.2.1. Principe

Le traitement chimique de la monazite fait appel à des procédés de traitement hydrométallurgique [30]. Cette méthode consiste à extraire des éléments métalliques dans un minerai à l'état oxydé et à le réduire sous forme d'un métal ou s'arrêtant seulement à l'obtention des sels ou oxyde possédant la pureté souhaitée. L'opération de traitement par hydrométallurgique s'effectue en milieu aqueux et à basses température [31]. De manière générale, Les principales étapes des traitements hydrométallurgiques de la monazite se présentent comme suit :

- Attaque des minerais par voie humide
- Séparation par les techniques de précipitation sélective
- Obtention des sels par calcination.

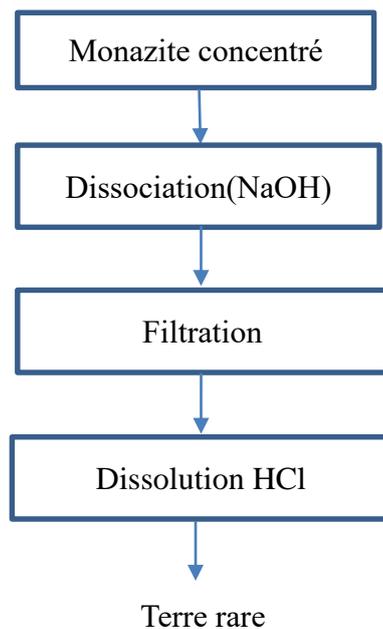
II.3.2.2. Traitement acide

Le traitement chimique de la monazite par attaque acide a été la méthode la plus utilisée dans les industries extractives des terres rares. Cette méthode consiste à digérer par l'acide sulfurique très concentré la monazite pure. Par cette méthode, les solubilisations des phosphates des terres rares et de thorium dépendent de la température dans le réacteur et du rapport acide/monazite.[42]



La digestion par l'acide sulfurique de la monazite transforme le $(TR, Th)PO_4$ en $TR_2(SO_4)_3$ et en $Th(SO_4)_2$. La filtration consiste à évacuer les gangues inattaquables connues sous le nom de résidu par décantation. La lixiviation par l'eau dissocie le $TR_2(SO_4)_3$ ainsi que le $Th(SO_4)_2$ pour les mettre en solution sous forme ionique TR^{3+} et Th^{4+} . La précipitation sélective utilise des agents capables d'augmenter le pH dans la solution, le sulfate de sodium est l'agent de précipitation le plus utilisé. Il permet de précipiter les ions métalliques présents dans la solution. Les ions TR^{3+} et Th^{4+} faisant une réaction de complexation avec le Na_2SO_4 sont transformés respectivement sous la forme de $NaTR(SO_4)_2 \cdot x H_2O$ et de $Na_2Th(SO_4)_3$. La seconde filtration met en jeu l'utilisation des filtres, matériaux poreux capables de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses. Le filtrat passe à l'étape de la métathèse réaction. Cette étape consiste à convertir le double sulfate de terre rare ($NaTR(SO_4)_2 \cdot x H_2O$) en hydroxyde de terre rare ($TR(OH)_3$).

II.3.2.3. Traitement basique de la monazite



Le traitement alcalin de la monazite consiste en une attaque par la soude caustique à 65 % à température environ $140^\circ C$ pendant quelques heures (3 ou 4h). Lors de l'attaque basique, la monazite ($TRPO_4$) se dissocie en donnant le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et l'hydroxyde de terres rares ($TR(OH)_3$). Après la lixiviation par l'eau chaude, le phosphate trisodique peut être évacué et les restes peuvent être dissociés par l'ajout d'acide chlorhydrique concentré. Les mélanges sont traités à chaud pendant 1h. Dans cette étape, l'hydroxyde de terres rares se transforme en chlorure de terres rares ($TRCl_3$). Le chlorure de terres rares doit passer à la

précipitation sélective par des agents de précipitation comme la soude, le sulfate de sodium, l'ammoniaque ou par d'autres solvants. Le produit final obtenu est l'oxyde de terres rares (TRO_3).

II.3.3. Etude récente sur l'extraction de terres rares à partir de la monazite

Depuis la découverte de TR, leur extraction ont fait l'objet d'innombrables travaux scientifiques. Ces différents travaux reposent généralement sur les études des différents paramètres qui influencent les différentes opérations unitaires lors du traitement chimique afin de les améliorer.

Dans le cas de la monazite, il existe deux traitements chimiques possibles : l'un par voie acide et l'autre par voie alcaline.

En 2010, Carlos A.Morais et D.Abreu ont fait des études sur les purifications des terres rares à partir de monazite par traitement chimique par voie acide. Dans leurs travaux, ils ont étudié les paramètres influençant les précipitations sélectives des terres rares lors la préparation du double sulfate de terres rares et lors de la conversion en hydroxyde de terres rares. Ils ont utilisé trois différents sels pour faire précipiter la solution phosphate de terres rares. Ce sont le sulfate de sodium ; l'hydroxyde sodium et le chlorure de sodium. Ils ont indiqué que le sulfate de sodium est l'agent de précipitation le plus efficace. Selon eux, la précipitation du double sulfate de terres rares peut être préparée en utilisant 2-3 fois au rapport stoichiometrique du sulfate de sodium à 70°C . Lors de la réaction métathèse, ils ont montré que la transformation du double sulfate de terres rares en hydroxyde de terres rares peut être préparée en utilisant 1.1 fois au rapport stoichiometrique de l'hydroxyde de sodium à température 70°C .

En 2013, F.Habashi a fait une étude sur la méthode de lixiviation des terres rares. Selon lui, la monazite doit digérer dans un réacteur fermé avec 93% d'acide sulfurique de rapport de 2 :1 à 200°C pendant 2h. Il a précisé que, lors de la concentration d'acide inférieur à 93% la réaction devient incomplète. Tandis qu'à la concentration supérieure à celle-ci, il y a formation d'autres réactions. Et aussi, à température inférieure à 200°C , la réaction pourra être lente et si la température est supérieure à celle-ci, l'insoluble pyrophosphate de thorium peut être formé.

En janvier 2015, Ahmed a fait l'étude sur l'évaluation de la précipitation du double sulfate de terres rares à partir de la solution de la monazite lixiviée. Il a fait digérer la monazite dans

l'acide sulfurique 93% pendant 2h50 à température 220°C. Après l'attaque chaude, il a lixivié la monazite en additionnant l'eau dans un rapport 10/1 de la masse de minerai. Il a filtré les minerais inattaqués et le fait passer à la deuxième lixiviation en additionnant quelque quantité d'acide sulfurique et de l'eau. Lors de l'analyse de la solution du sulfate de terres rares que ce chercheur a fait, il affirme que la solution obtenue dans la deuxième lixiviation contient jusqu'à 2 /3 de la terre rare totale ce qui veut dire que le thorium et l'uranium sont passés dans la première lixiviation. Lors de la précipitation du double sulfate de sodium et de terres rares, ils ont affirmé que l'efficacité de la précipitation de terres rares légère est environ 91% pour la première liqueur contre 97% pour la deuxième, en utilisant respectivement l'hydroxyde de sodium 4.5% et 7%.

Conclusion

La synthèse bibliographique nous a permis de connaître des données sur les terres rares. Elle a renseigné leurs propriétés et utilisations qui sont très importantes dans le milieu industriel et dans la vie courante. Cette étude a mentionné aussi les méthodes des traitements de la monazite. Dans la partie suivante, nous allons procéder à l'extraction de terres rares par voie acide pour obtenir des mélanges des terres rares sous forme d'oxyde. Ensuite, nous allons les caractériser à l'aide d'une spectroscopie fluorescence X.

PARTIE II

MATERIELS ET METHODES

I. Introduction

Madagascar possède des minerais sources potentielles des terres rares parmi lesquels figure la monazite qui se trouve largement dans le sable de la plage situé dans la région de Taolagnaro. Elle est l'une des minerais riche en terres rares légères (Ce, La, Nd, Pr...). La digestion de la monazite par l'acide sulfurique est la méthode classique qui a été utilisée depuis plusieurs années par de nombreux pays en raison de leur prix moins cher et leur propriété moins corrosive par rapport aux autres acides ainsi qu'à une température d'ébullition élevée. Dans cette partie, nous essayons de faire plusieurs expériences pour déterminer l'influence des paramètres et réactifs utilisés

II. Traitement physique de la monazite

II.1. Matériel

-broyeur

-Tamis

II.2. Méthode

II.2.1. Prélèvement de l'échantillon

La monazite que nous avons utilisée dans ce travail venant de Taolagnaro est collecté dans le musée de géologie d'Ampanandrianomby. La monazite est de couleur brun. Avant tout, l'échantillon est broyé à l'aide d'un vibrobroyeur à disque au Laboratoire National de Géologie, par la suite, elle est tamisée sur un tamis de 100 μ m de diamètre de pore.

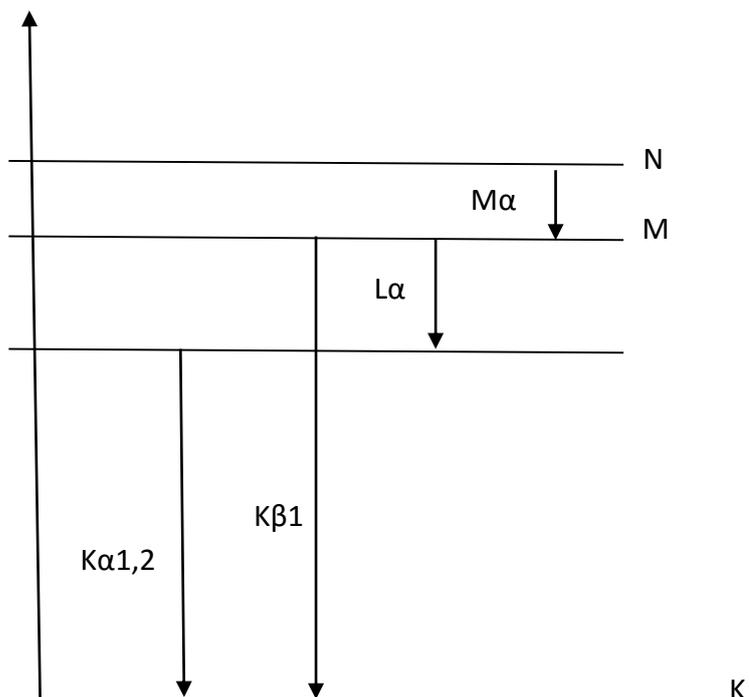
II.2.2. Caractérisation des poudres par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon de manière qualitative et quantitative. C'est-à-dire qu'elle peut identifier la nature et donner la qualité des atomes qui sont présents dans l'échantillon.

II.2.2.1. Principe

La fluorescence X est une spectroscopie qui met en jeu des transitions internes d'électrons. C'est le phénomène d'interaction lumière (photon X) et la matière (échantillon à analyser). Lorsque les atomes d'un échantillon sont irradiés par un photon X, les électrons interne de l'orbite de l'atome sont excités et expulsés, cette expulsion crée un site vacant dans la couche K ou dans une autre couche. Dans ce cas, l'énergie du photon X au moment de la collision devra être supérieure à celle d'énergie des liaisons des électrons. La retombée d'électrons d'un niveau supérieur sur un niveau vacant stabilise à nouveau l'atome et s'accompagne d'une émission X d'énergie égale à la différence d'énergie $E_L - E_K$ (si la transition a lieu de la couche L vers la couche K).

Energie des
niveaux
électroniques



Il y a plusieurs règles qui permettent de nommer les raies X et les règles suivantes sont choisies pour nommer les raies X précédentes:

-La raie adopte le nom de la couche « d'atterrissage » de l'électron où il y a présence de lacune lors de bombardement : par exemple la transition de la couche L vers la couche K donne une raie K, en d'autres termes c'est sur le couche K que la lacune apparaît.

-Un indice grec identifie la couche dont provient l'électron : par exemple, la transition de l'électron de la couche M vers la couche L se nomme $L\alpha$.

II.2.2.2. Appareillage et fonctionnement

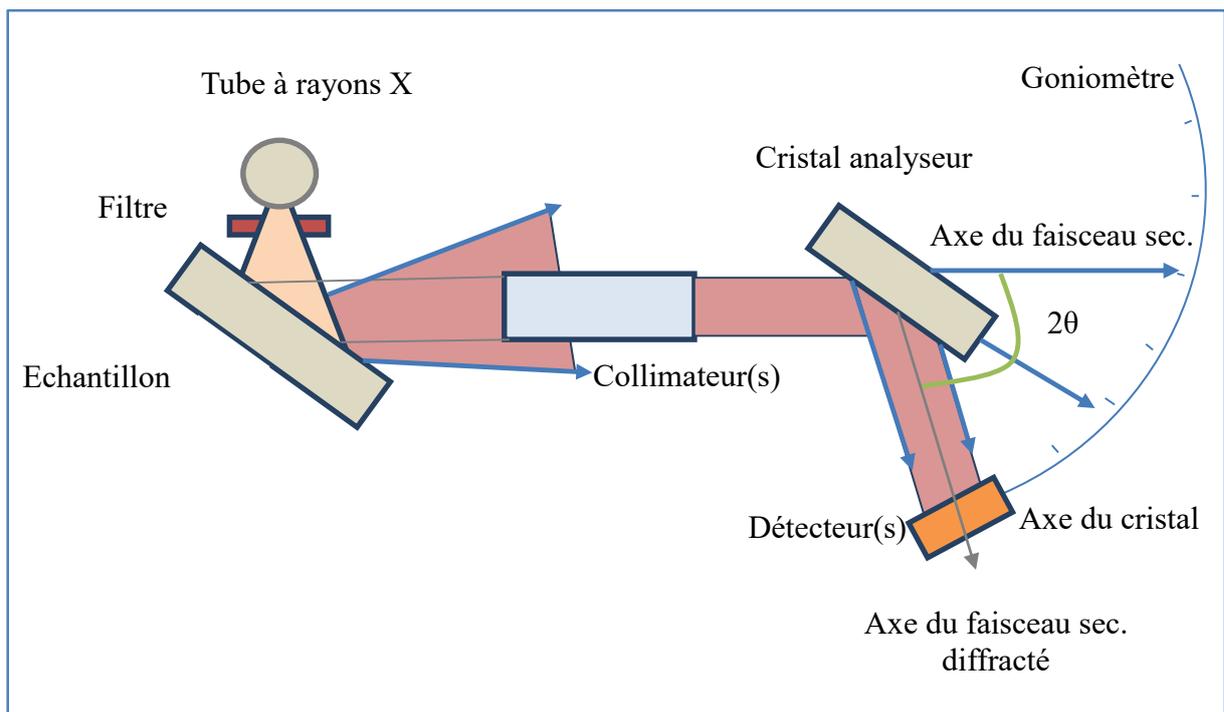


Figure 8 : Principe de la spectrométrie par fluorescence X

II.2.2.3. Mode opératoire

L'analyse par fluorescence X nécessite des préparations préalables à l'échantillon. Nous présentons comme suit les étapes de la préparation :

- Séchage dans une étuve à température 100°C pendant 2h
- Broyage jusqu'à l'obtention d'une finesse de 32μ .

Avant d'être analysé, l'échantillon a besoin d'autres éléments dits « liant/ fondant ». Dans notre cas le liant/fondant est le tétraborate de lithium (LiBr_4O_7). Toutes les préparations sont les

suivantes : 1.20 grammes des échantillons sont mélangés avec 6.0504 grammes de (LiBr₄O₇). Les mélanges sont placés dans un creuset en platine et introduits dans un four à 1060°C. Après 5 minutes dans le four, les mélanges doivent être homogénéisés par agitation. Cette opération est répétée quatre fois. Après ces opérations, le contenu est versé dans une coupelle en platine, laissés refroidir puis analysés dans la fluorescence X.

II.2.2.4. Condition expérimentale

Le tableau ci-dessous récapitule les conditions expérimentales lors de l'analyse

Tableau 4 : Condition expérimentale de l'analyse

	Unité	Min.	Max.
Température de la salle	°C	15	35
Température du réservoir du spectromètre	°C	35	39
Tension du tube à rayons X	kV	-1	1
Courant du tube à rayons X	mA	-1	1
Pression de la chambre primaire	Pa	0	3,5 e4
Pression dans le spectromètre	Pa	0	13
Nombre total de la décharge dans le tube X		0	200

III. Traitement chimique de la monazite

III.1. Matériels et réactifs à disposition

- Plaque chauffante
- Réacteur
- Filtre
- Etuve
- Acide sulfurique
- Hydroxyde de sodium
- Sulfate de sodium
- Ammoniaque

III.2. Méthode

III.2.1. Préparation de la solution du sulfate de monazite

La préparation de la solution de sulfate de monazite se fait en deux étapes : la première est la digestion puis la deuxième est la lixiviation.

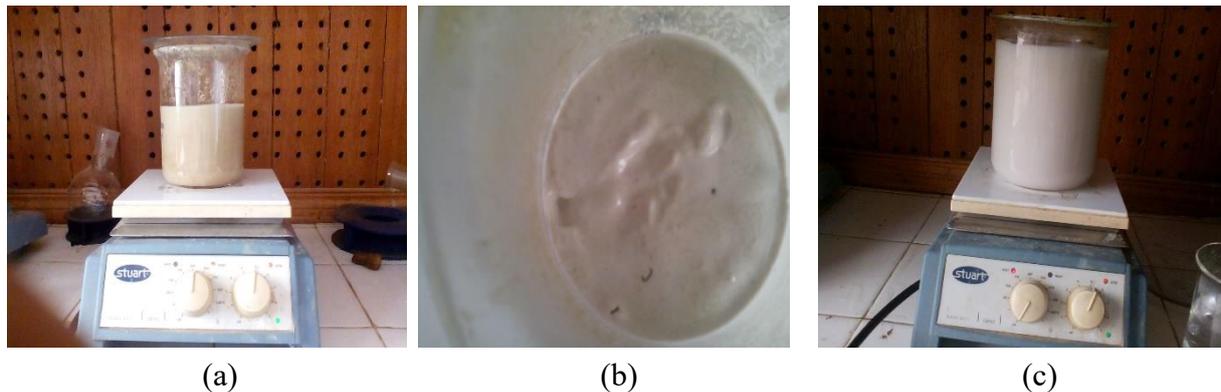
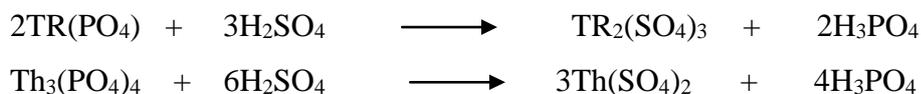


Figure 9 : Image (a, b, c) les étapes lors de l'attaque humide de la monazite

➤ Première étape : La digestion

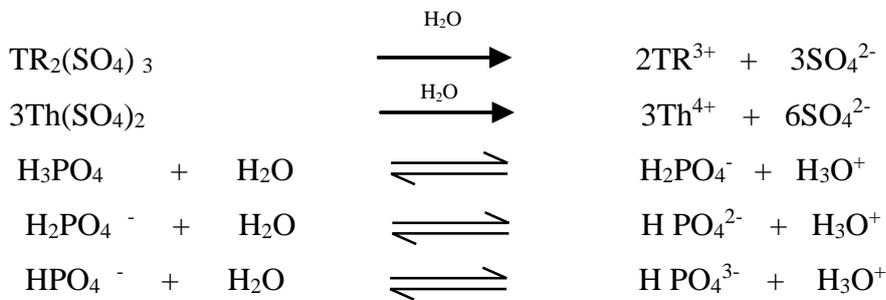
La digestion est une opération unitaire de traitement chimique en voie humide et sert à digérer les éléments valorisables dans un minerai. Dans notre cas, la digestion de la monazite est faite dans un réacteur fermé en utilisant l'acide sulfurique très concentré. Nous avons réalisé des essais avec le rapport H_2SO_4 / Monazite 2.5/1. Le mélange est maintenu à température $210^\circ C$ pendant 3 heures sous agitation magnétique (image a).

Le réacteur que nous avons utilisé dans ce travail est un bécher recouvert par un verre de montre. La plaque chauffante est utilisée comme source d'énergie. La démarche de la manipulation est la suivante, nous avons chauffé tout d'abord l'acide sulfurique à $180^\circ C$ pendant 10 minutes puis nous avons versé la monazite dans l'acide chauffé. La réaction entre la monazite et l'acide sulfurique est exothermique ce qui provoque une augmentation de température dans le réacteur, après 15 min nous avons augmenté la température de la plaque chauffante à $210^\circ C$. Voici la réaction chimique lors de la digestion :



➤ **Deuxième étape : La lixiviation**

Après la digestion, les mélanges ont été refroidis à température ambiante (image b) puis nous avons ajouté 10ml d'eau par gramme de monazite. Le type de lixiviation utilisé ici est appelé lixiviation agité comme solvant l'eau, les mélanges sont agités continuellement avec une durée de contact de 1 h 30 pour la première lixiviation (figure c). Après nous avons laissé décanter le mélange pendant 20 minutes puis enlevés la solution claire. Les résidus vont ensuite passer à la deuxième lixiviation pour dissoudre le phosphate de TR restant dans la gangue en ajoutant quelque quantité d'acide sulfurique de rapport 1 :10 (H₂SO₄ : Monazite) et H₂O de quantité 4fois par rapport au volume de la solution (acide + monazite non dissout), l'ensemble est agité pendant trois heures puis décanté et enlevé pour obtenir une solutions claire. Pour terminer cette étape, nous avons additionné les deux solutions claires obtenues. Nous présentons ci-dessous les réactions chimiques présentes durant la lixiviation :



III-2.2) Préparation du double sulfate de sodium terres rares

Dans ce travail, les agents de précipitation que nous avons utilisés sont le sulfate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque. La précipitation a été faite dans un bêcher sous agitation magnétique et à température contrôlée.

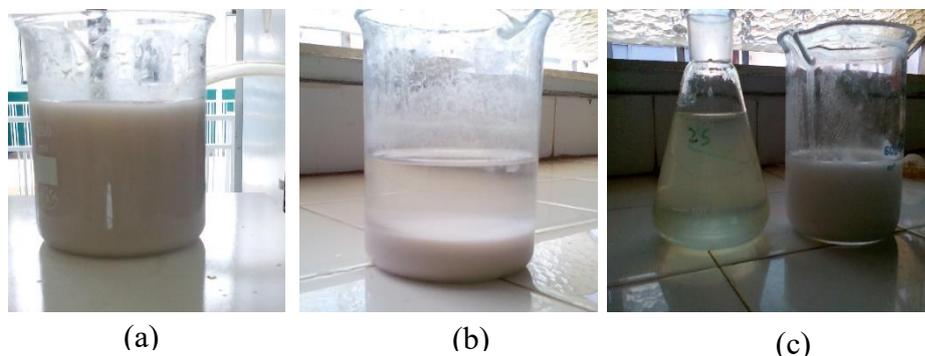
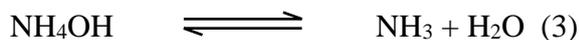
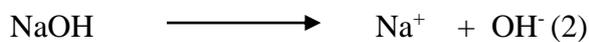
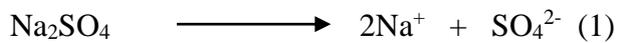


Figure 10 : Image (a, b, c) montrent les étapes de la précipitation sélectives de la solution du sulfate de terre rare et thorium

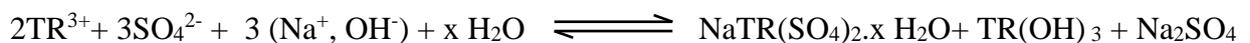
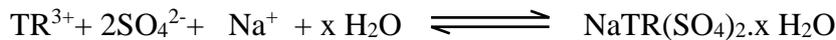
La précipitation sélective des éléments métalliques dans la solution de sulfate de monazite a été préparée en utilisant 8% de sulfate de sodium et avec une même quantité pour l'hydroxyde de sodium et quelques dizaines de millilitres pour l'ammoniaque. Le but est de déterminer l'influence de l'agent de précipitation utilisé. Nous avons laissé décanter la solution précipitée pendant la nuit. Après l'enlèvement des solutions claires, nous avons lavé les gangues par l'eau distillée.

Les réactions de précipitation dans les solutions contenant divers cations métalliques (TR^{3+} , Th^{4+}) sont les suivants :

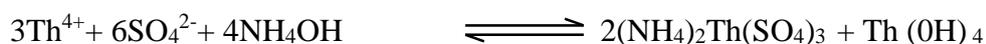
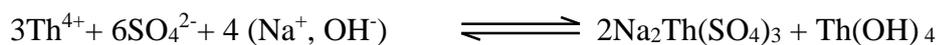
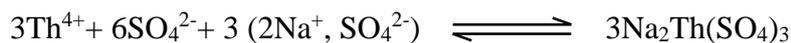
➤ Réaction de dissociation des agents des précipitations dans l'eau



➤ Réaction des précipitations de TR



➤ Réaction de précipitation de Th



III.2.3. Conversion du double sulfate de sodium terres rares en hydroxyde de terres rares

Les étapes suivantes consistent à convertir le double sulfate de sodium TR en hydroxyde de TR.

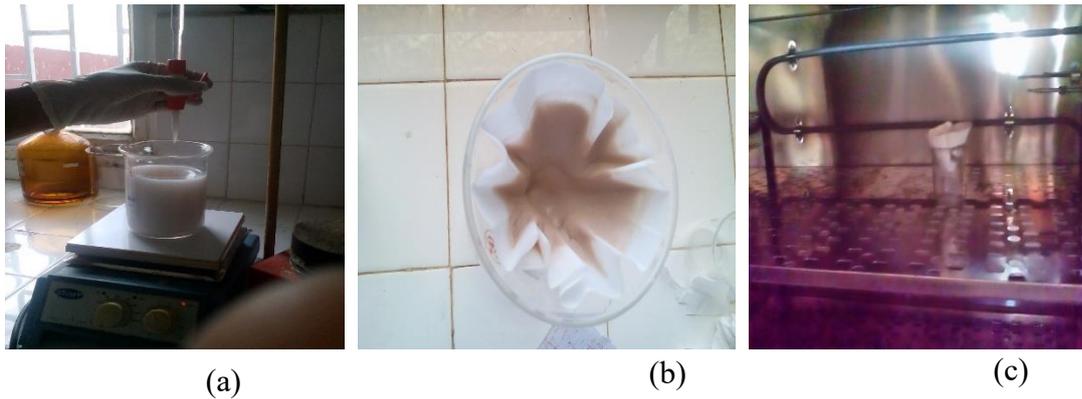


Figure 11 : Image (a, b, c) montrant la conversion de terres rares double sulfate jusqu'à l'obtention de sel de TR

La conversion de double sulfate de sodium terres rares en hydroxyde de TR a été réalisée par l'ajout de l'hydroxyde de sodium de concentration $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nous avons bien agité la solution puis laissé décanter. L'hydroxyde de TR obtenu a été lavé, filtré sur le papier filtre puis séché à température 200°C pour oxyder le cérium. Les réactions chimiques présentes lors de la réaction métathèse sont les suivantes :

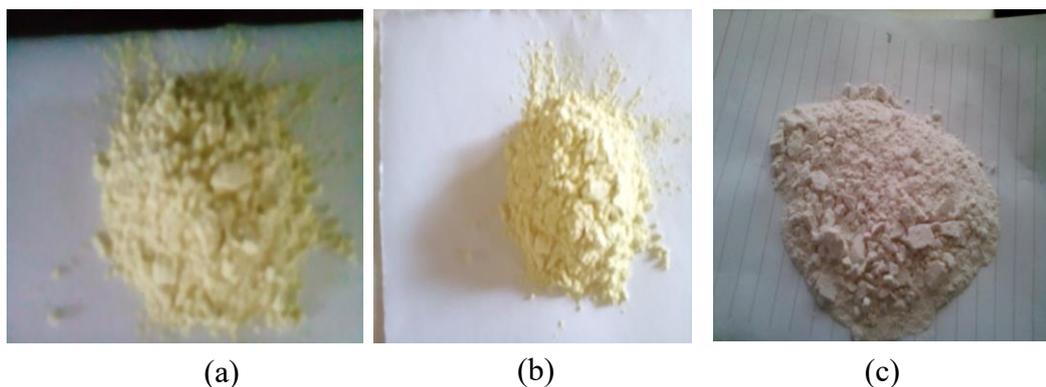
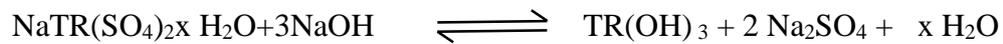


Figure 12 : différents sels des TR obtenus

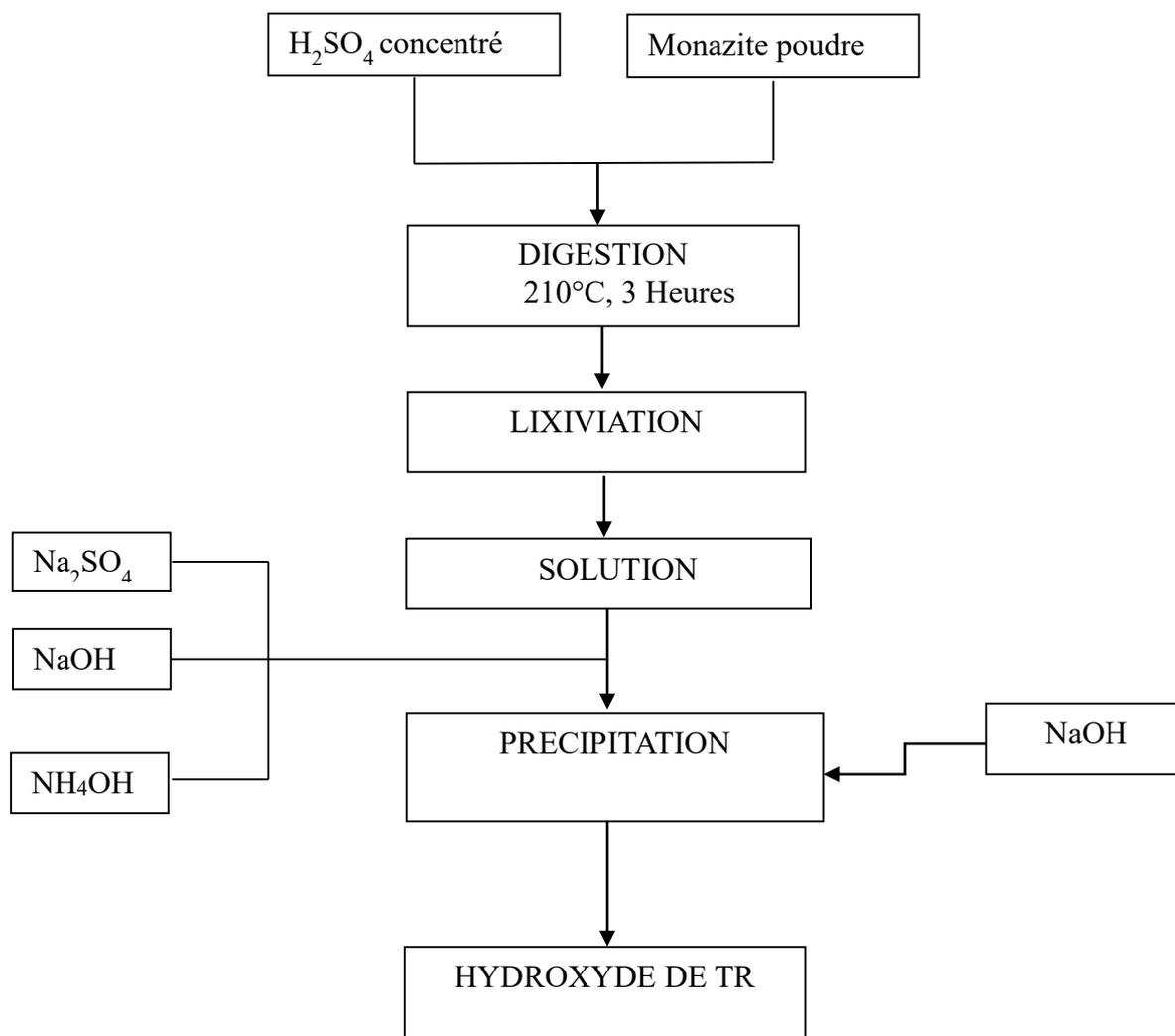


Figure 13 : Organigramme montre les étapes de traitement chimique de la monazite

PARTIE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I) Résultat d'analyse de la monazite par la fluorescence X

Nous avons présenté ci-dessous les spectres par fluorescence X de la monazite à l'état pure (monazite brute). Ce spectre est caractérisé par l'intensité (Kc/s) sur l'axe des ordonnées et l'énergie (Kev) sur l'axe des abscisses.

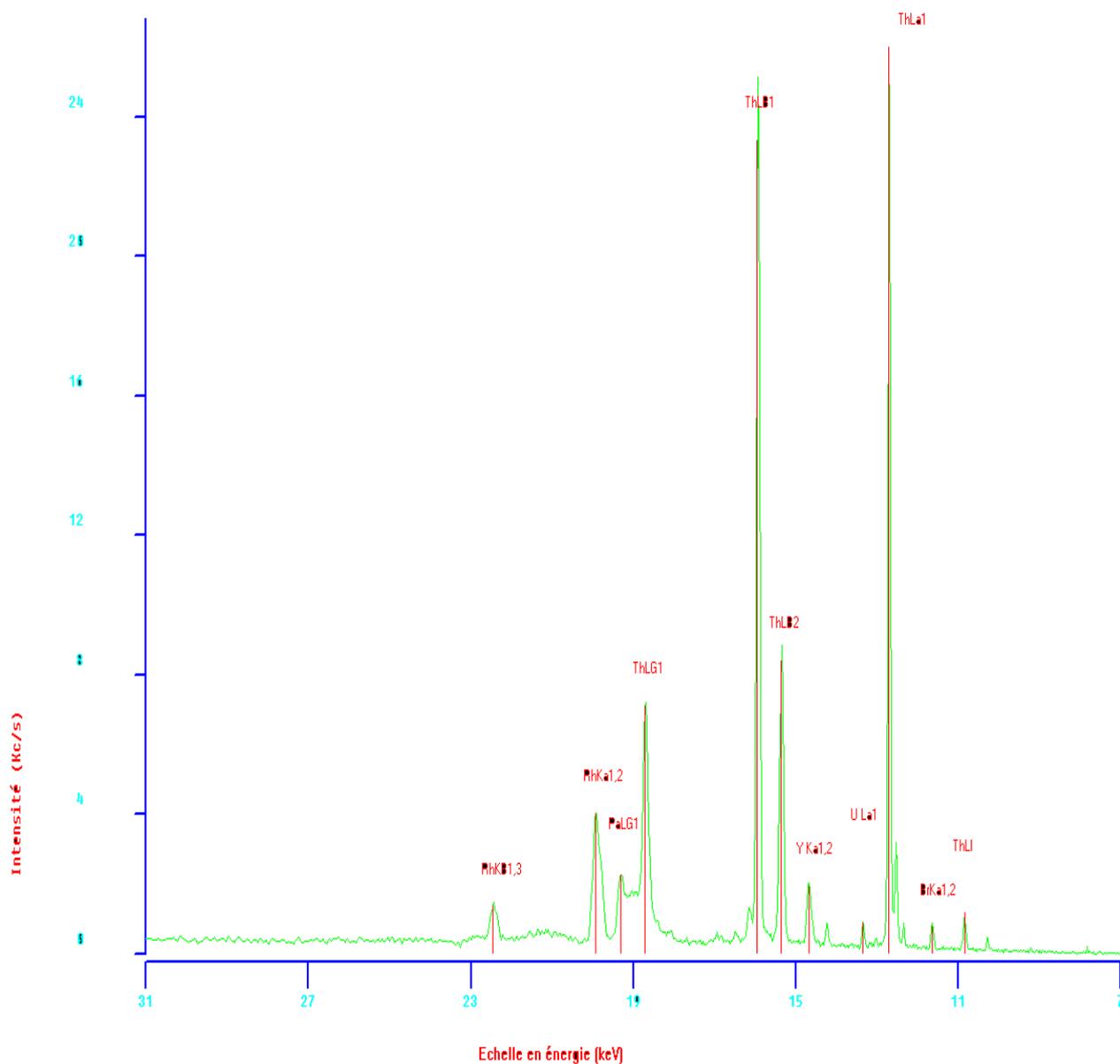


Figure 14 : Scan 1 du spectre fluorescence X de la monazite

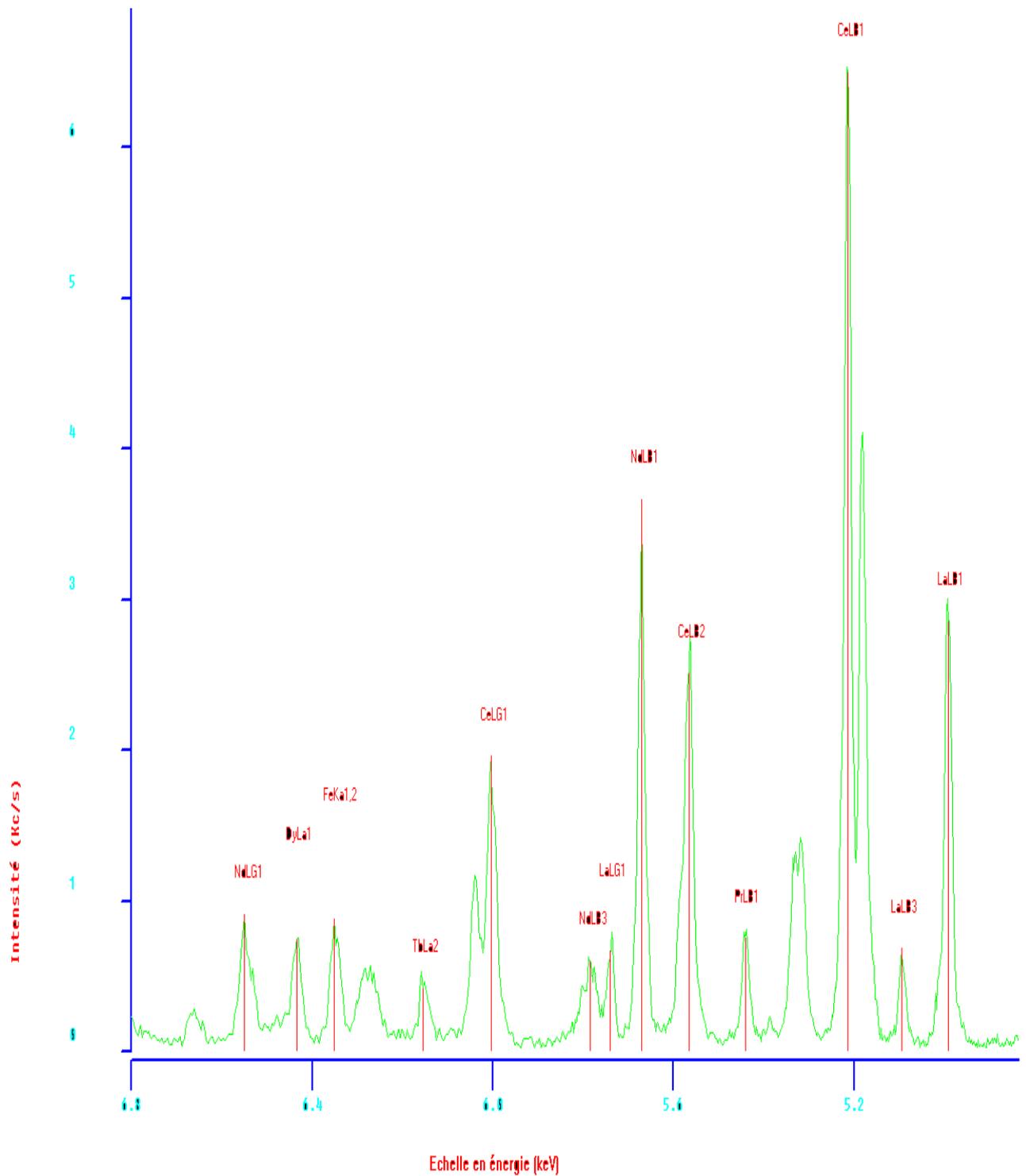


Figure 15 : Scan 2 du spectre fluorescence X de la monazite

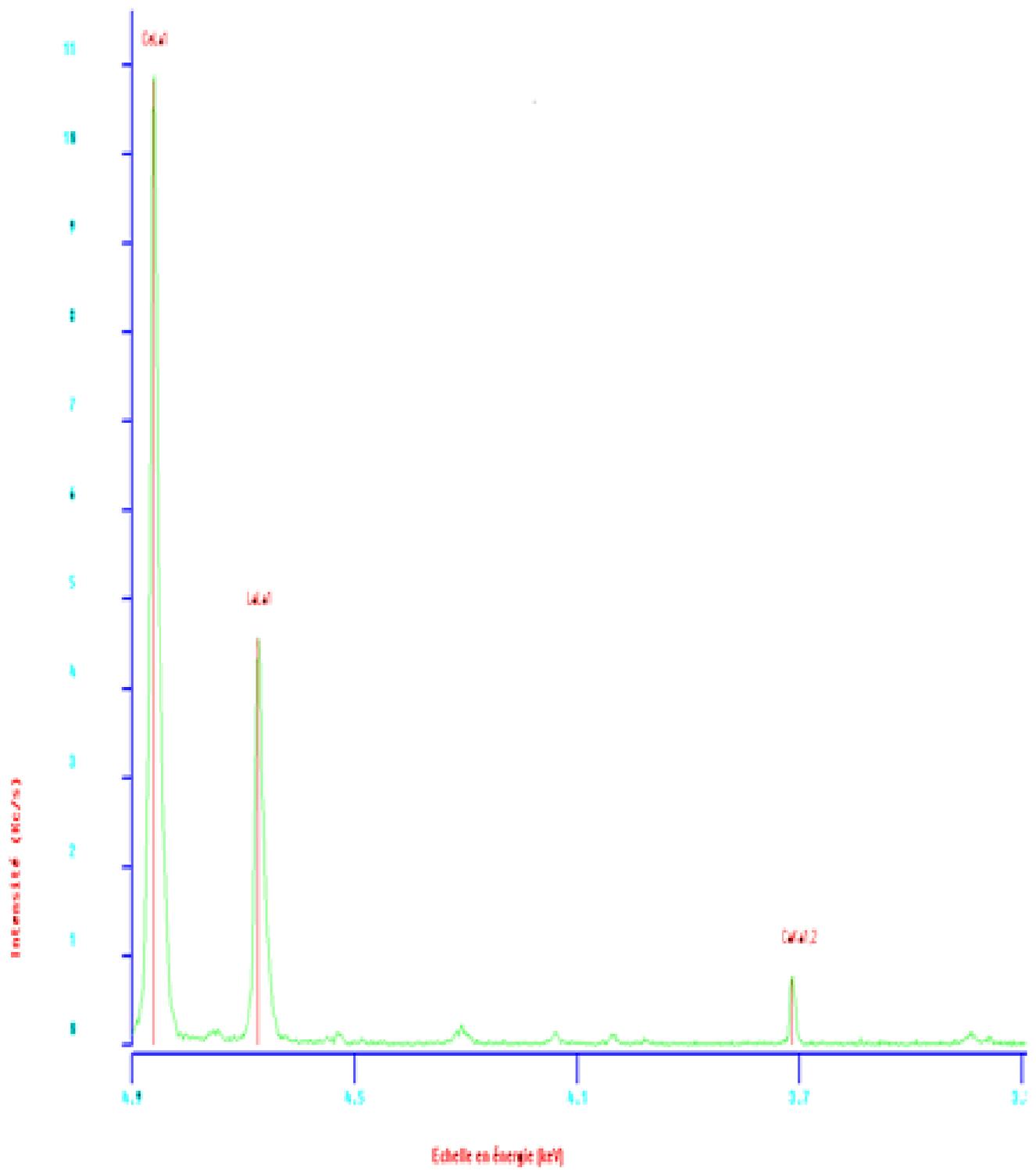


Figure 16 : Scan 3 du spectre fluorescence X de la monazite

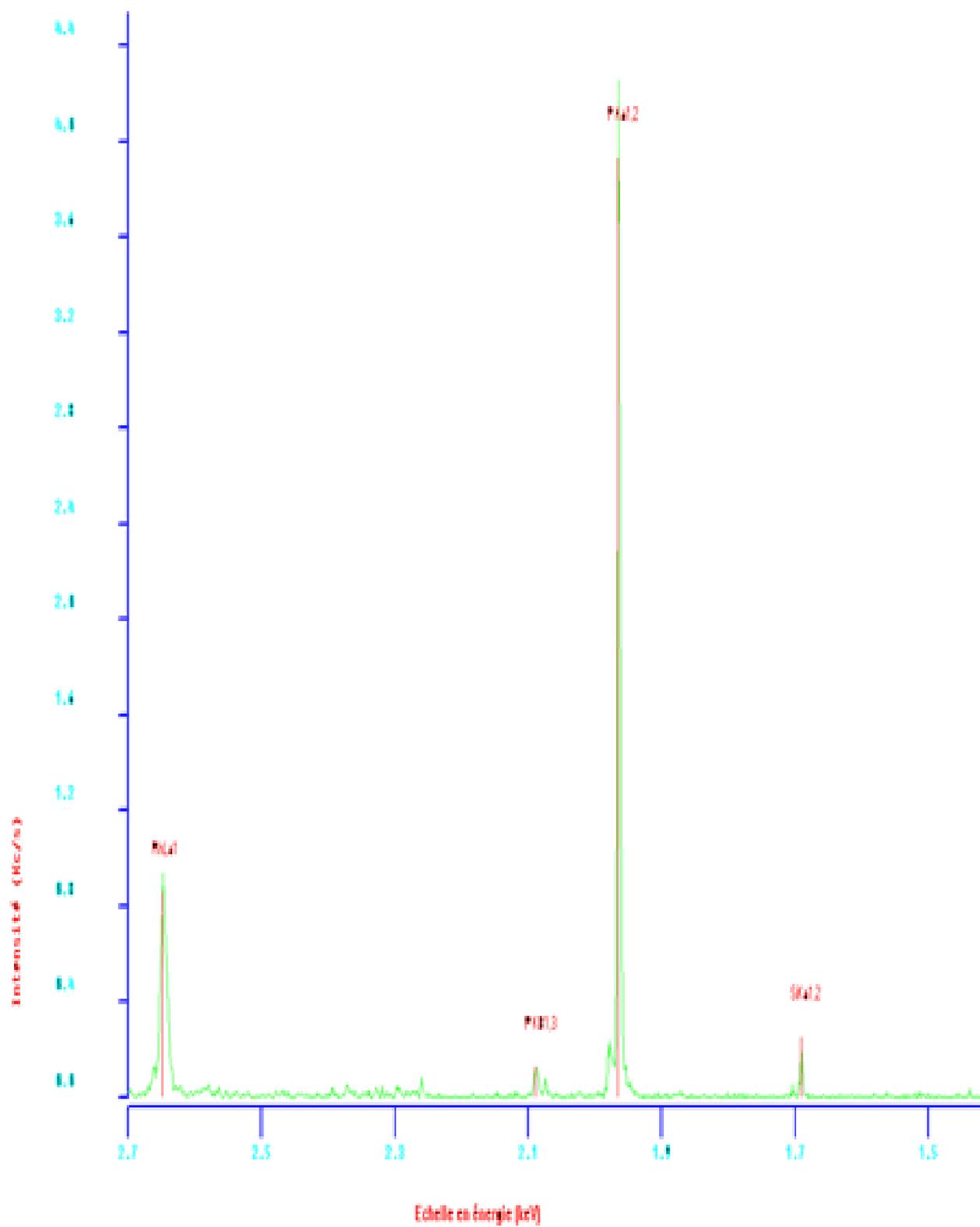


Figure 17 : Scan 4 du spectre fluorescence X de la monazite

Tableau 5 : Analyse Des oxydes de TR par XRF

No	Oxydes	Concentration en %
1	CeO ₂	31.1
2	La ₂ O ₃	14.9
3	Nd ₂ O ₃	12.2
4	Pr ₆ O ₁₁	3.57
5	Gd ₂ O ₃	1.30
6	Sm ₂ O ₃	1.61
7	Y ₂ O ₃	0.354
8	ThO ₂	23.3
9	UO ₂	0.699
10	PbO	0.492
11	HgO	0.0210
12	P ₂ O ₅	8.08
13	SiO ₂	0.811
14	CaO	1.23
15	Fe ₂ O ₃	0.37
16	ZrO ₂	0.027

INTERPRETATIONS

Les spectres fluorescences X de la monazite venant de Taolagnaro ci-dessus nous montrent les pics qui correspondent aux différents éléments chimiques existants dans ce minerai. Les deux pics très remarquables dans le spectre de la figure 14 correspondent aux pics du thorium. Le plus intense représente le pic de thorium attribué à la raie fluorescence $K\beta$ et l'autre attribué à la raie fluorescence $K\alpha$. Donc il est possible d'avoir plusieurs attributions des raies de fluorescence X dans un même atome. Le spectre contient aussi d'autres pics correspondant aux autres éléments comme le brome avec attribution de raie fluorescence $K\alpha$, l'yttrium $K\alpha$, ainsi que l'uranium $L\alpha$. Les spectres dans la figure 15 et 16 présentent les pics correspondant aux éléments des terres rares : Ce, La, Nd, Pr. Le pic le plus intense dans le spectre de la figure 15 montre le pic de cérium attribué à la raie fluorescence $L\beta$. Dans le spectre de la figure 16, c'est au cérium que la raie fluorescence $L\alpha$ est attribuée. Presque toutes les terres rares dites légères ont été attribuées à la raie fluorescence $L\alpha$. Le dernier spectre dans la figure 17 montre les éléments comme le phosphate, le calcium, le silice avec le pic le plus intense qui correspond au pic du phosphate attribué à la raie $L\alpha$.

Concernant le tableau (6) obtenu, il montre les éléments chimiques retirés à partir du spectre ci-dessus. Le tableau affiche les oxydes présents dans la monazite ainsi que leur concentration en %. Les oxydes des TR représentent 65.034 % des éléments présents dans la monazite. Ce qui explique que le minerai de la monazite est une vraie source de TR. Nous avons constaté la présence des éléments radioactifs en quantité non négligeable, nous avons l'oxyde de thorium et l'oxyde d'uranium de concentration respectives 23.3% et 0.699%. La monazite à l'état pur contient aussi des métaux lourds en faible quantité mais nous n'avons pas négligé leur présence, ce sont le plomb et le mercure. Puisque la monazite est un minerai phosphaté alors il y a la forte présence d'oxyde de phosphates (8.08 %). L'existence des autres éléments comme Silice, calcium, zirconium, fer résulte de l'impureté lors de la séparation de la monazite avec d'autres minerais comme l'illimite et le zircon et/ou conditionnée par leur formation géologique.

ETUDES COMPARATIVES

Nous avons fait quelques études comparatives concernant les éléments présentes dans la monazite de Madagascar ainsi que leur concentration en pourcentage. Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Résultats d'analyse des monazites de Madagascar

Oxydes	M1	M2	M3
CeO ₂	31.1	32,6	21,30
P ₂ O ₅	8.08	13,5	
La ₂ O ₃	14.9	14,7	15,81
Nd ₂ O ₃	12.2	11,6	13,04
Pr ₆ O ₁₁	3.57	4,32	3,30
Gd ₂ O ₃	1.30	1,09	0,73
ThO ₂	23.3	15,6	8
SiO ₂	0.811	1,43	
Sm ₂ O ₃	1.61	1,47	1,39
Fe ₂ O ₃	0.37	0,33	
Y ₂ O ₃	0.354	0,313	
TR ₂ O ₃	65.034	66.093	55.57

M1 : Nos résultats d'analyse

M2 : travail de MINO RATSIMBASAMBOSON Sedra

M3: Travaux du BETHLEHEM STEEL CORPORATION

INTERPRETATIONS

En comparant nos résultats d'analyse de la monazite à celui des autres travaux. La monazite de Madagascar plus précisément la monazite venant de la région de Taolagnaro contient des terres rares légères remarquables. Les résultats de caractérisation obtenus par M1 et M2 sont presque les mêmes, mais si nous comparons avec M3, nous trouvons beaucoup de différences. Cela peut provenir des endroits lors des récupérations des échantillons qui sont différents ou peut être causé par les méthodes d'analyse qui n'utilise pas le même appareillage d'analyse.

II. Caractérisation du résidu après l'attaque chimique

Après l'attaque par voie humide de la monazite, nous essayons de caractériser le résidu pour connaître l'efficacité de la digestion et la lixiviation. Le tableau ci-dessous nous montre les concentrations des éléments présents dans la monazite après traitement chimique.

Tableau 7 : Résultats d'analyse du résidu

No	Oxydes	Concentration en %
1	CeO ₂	29.3
2	La ₂ O ₃	14.2
3	Nd ₂ O ₃	11.7
4	Pr ₆ O ₁₁	4.91
5	Gd ₂ O ₃	1.38
6	Sm ₂ O ₃	1.38
7	Y ₂ O ₃	0.366
8	ThO ₂	22.1
9	UO ₂	0.918
10	PbO	0.492
11	HgO	0.021
12	P ₂ O ₅	7.92
13	SiO ₂	1.24
14	CaO	1.23
15	Fe ₂ O ₃	0.119

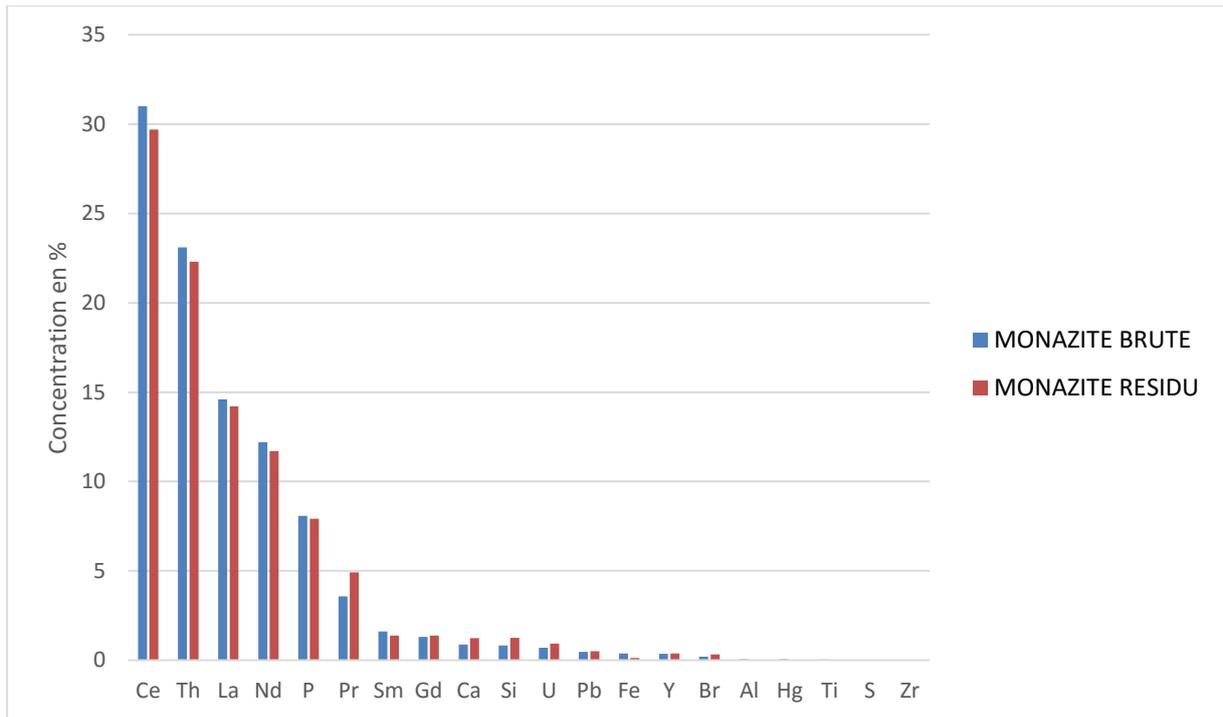


Figure 18 : Répartition des concentrations des éléments dans la monazite à l'état naturelle (brute) et la monazite après traitement chimique (residu)

INTERPRETATIONS :

En examinant les diagrammes ci-dessous, nous remarquons qu'il y a une petite variation de concentration entre les éléments présents dans la monazite à l'état naturelle (brute) et dans la monazite résidu après l'attaque humide. Ces résultats nous renseignent seulement sur les éléments les plus solubles mais non pas la quantité des éléments dissous lors de la préparation du phosphate des terres rares. Nous avons constaté que les éléments les plus dissous sont presque tous des terres rares légères (Ce, La, Nd, Sm), le thorium, et le phosphore. Les éléments les moins solubles sont le praséodyme, le gadolinium, la silice, l'uranium et les autres éléments à l'état trace. Nous pouvons déduire que la dissolution de notre échantillon est faible. Cette faiblesse peut être due à l'inefficacité de notre réacteur qui est simple et/ou à l'utilisation de plaque chauffante comme source de chaleur. Cela peut aussi résulter du grossissement de taille de notre échantillon environ 100µm de diamètre, ce qui entraîne une difficulté de la solubilisation. Donc pour augmenter les dissolutions des éléments valorisables dans la monazite, il faut étudier l'efficacité des matériels utilisés, minimiser le plus possible la taille de grain et faire plusieurs fois l'opération d'attaque humide.

III. Caractérisations des différents sels de terres rares obtenus

Nous avons obtenu 4 différents sels (M.E/1, M.E/2, M.E/3, M.E/4) lors de l'extraction de TR et nous essayons de les interpréter une à une pour pouvoir connaître l'influence des divers paramètres utilisés.

Tableau 8 : Résultats d'analyse des sels M.E/1 et M.E/2

No	Oxydes	Concentration en %		
		M. Brute	M.E/1	M.E/2
1	CeO ₂	31.1	39.4	36.6
2	La ₂ O ₃	14.9	17.1	14.4
3	Nd ₂ O ₃	12.2	15.7	13.3
4	Pr ₆ O ₁₁	3.57	4.87	6.67
5	Gd ₂ O ₃	1.30	1.14	1.04
6	Sm ₂ O ₃	1.61	1.01	1.04
7	Y ₂ O ₃	0.354	0.05	0.31
8	ThO ₂	23.3	10.2	15.1
12	P ₂ O ₅	8.08	1.37	2.94
13	SiO ₂	0.811	3.98	2.92
14	CaO	1.23	0.645	0.769

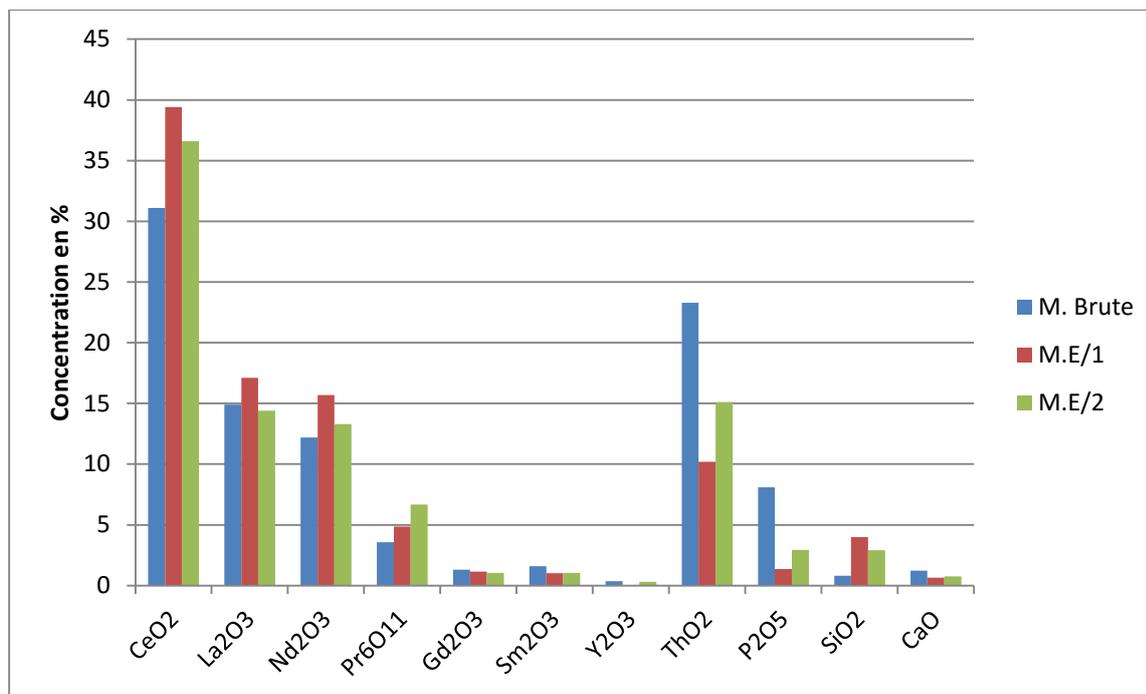


Figure 19 : Répartition de concentrations des éléments dans M.E/1 et M.E/2

INTERPRETATIONS

Pour M.E/1, nous avons utilisé comme agent de précipitation le sulfate de sodium. La réaction de précipitation a été faite à température ambiante. On a récupéré 39.1% d'oxyde de cérium lors de la réaction. Nous avons obtenu aussi d'autres éléments des TR tels que le lanthane, le néodyme, le praséodyme et samarium. La présence de 10.2% d'oxyde de thorium et quelque concentration de silice, phosphore, calcium ont été remarqué sur le tableau précédent. La concentration de silice et de calcium sont augmentés respectivement par rapport celle de la monazite brute

Pour M.E/2, nous avons employé le même agent de précipitation que M.E/1 mais la différence c'est que nous avons précipité ce dernier à température 80°C. Les résultats obtenus sont les suivants, nous avons récupéré 73.05% d'oxyde de terre rare, 15,1% d'oxyde de thorium et les 21,85% restants représentent les autres éléments comme le phosphore, la silice, le sodium et le fer.

En comparant les deux sels obtenus représentés par le diagramme ci-dessus nous constatons que dans M.E/1, la concentration en % des éléments des terres rares augmente jusqu'à 78.92% tel que le cérium présente les 39.4%. Dans M.E/2, les éléments de terres ont une concentration 73.05%, nous avons trouvé une différence de 5.87% mais l'augmentation de la concentration de praséodymes a été remarquée. Pour les autres éléments comme le thorium, nous avons

remarqué une augmentation brusque avec une différence de 4.9% de la concentration de M.E/2 par rapport à M.E/1. En ce qui concerne le phosphore, la différence est de l'ordre de 1.57%. D'après ces résultats, nous pouvons tirer que la température est l'un des paramètres qui influencent la précipitation sélective des éléments dans la solution, les plus remarquables dans notre cas sont l'augmentation de la quantité de thorium, praséodyme, phosphore et silice quand nous avons augmenté la température.

Tableau 9 : Résultats d'analyse des sels M.E/3 et M.E/4

No	Oxydes	Concentration en %		
		M.E/1	M.E/3	M.E/4
1	CeO ₂	39.4	30.4	17.2
2	La ₂ O ₃	17.1	12.6	10.6
3	Nd ₂ O ₃	15.7	12.5	10.0
4	Pr ₆ O ₁₁	4.87	4.61	3.57
5	Gd ₂ O ₃	1.14	0.808	1.05
6	Sm ₂ O ₃	1.01	1.24	1.82
7	Y ₂ O ₃	0.05	0.31	0.193
8	ThO ₂	10.2	17.6	37.1
12	P ₂ O ₅	1.37	1.77	2.70
13	SiO ₂	3.98	0.1	0.1
14	CaO	0.645	0.52	1.16
15	SO ₄	0.227	9.66	7.93
16	Na	3.96	7.90	5.58

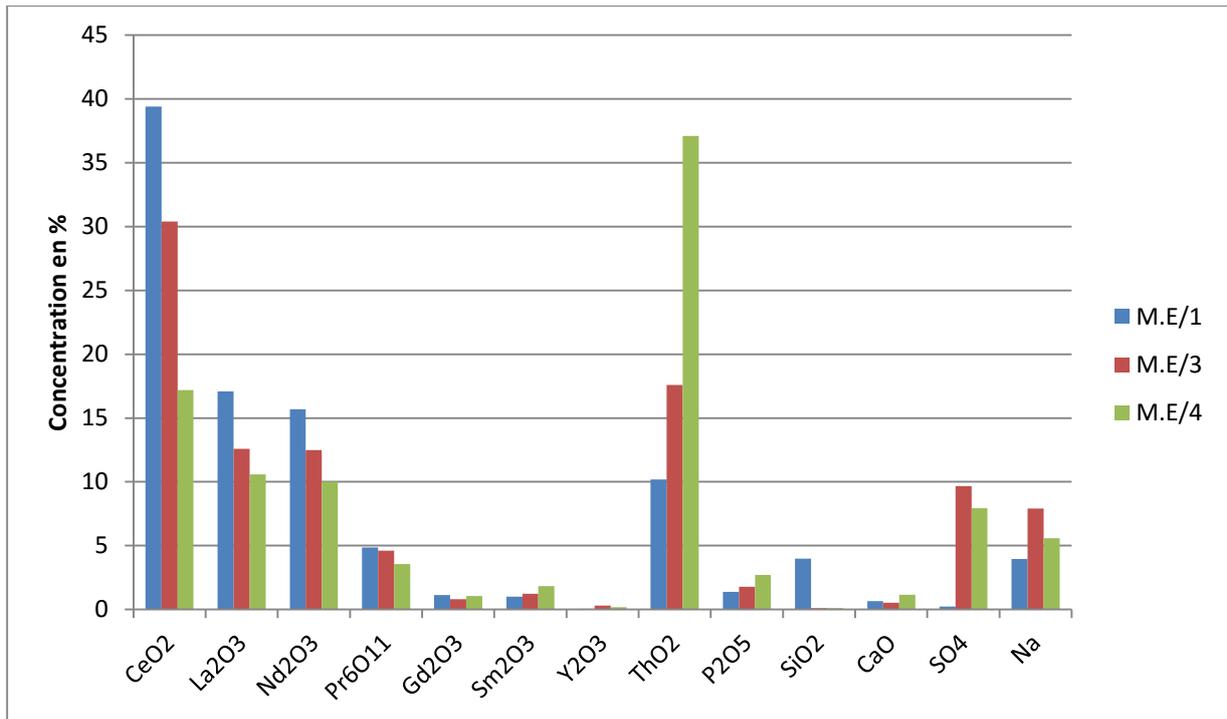
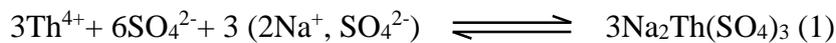


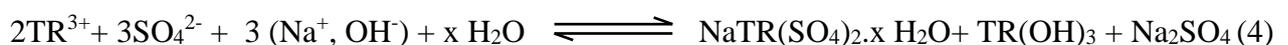
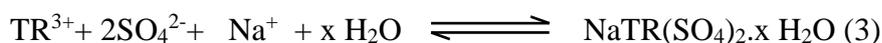
Figure 20 : Répartition de concentrations des éléments dans M.E/1, M.E/3 et M.E/4

INTERPRETATIONS

Pour M.E/3, nous avons précipité la solution de sulfate de terre rare par la soude(NaOH) et la réaction est maintenue à température ambiante (comme M.E/1). Les résultats présentés par le tableau ci-dessus montrent que nous avons récupéré 68% d'oxyde de TR dont le cérium est le plus abondant avec une concentration 30.4%. Nous avons aussi récupéré d'autres éléments tels que le thorium avec une concentration de 17.6%. On remarque une augmentation de la concentration de thorium dans M.E/3 par rapport à M.E/1, cela s'explique par la formation d'hydroxyde de thorium présentée par la réaction chimique (2)

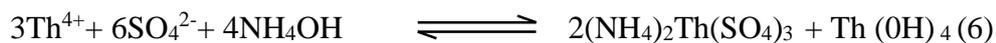
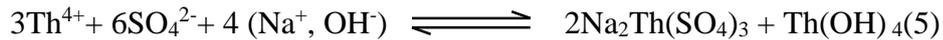


La présence de sodium et de soufre en quantité abondante résulte de la formation de sulfate de sodium lors de la réaction des précipitations que nous présentons par l'équation(4) suivante :

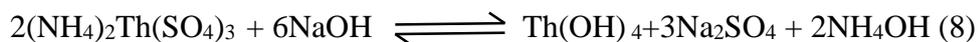
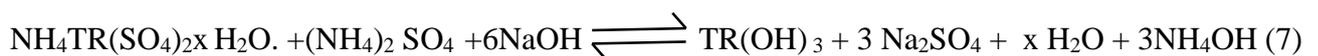


Dans ces réactions, nous avons remarqué aussi la présence de l'hydroxyde de TR mélangé avec le double sulfate de TR et le sulfate de sodium.

Pour ME/4, nous avons utilisé l'ammoniaque comme agent de précipitation. Le résultat par fluorescence x montre que le thorium est fortement précipité et allant jusqu'à 37.1%. Comme dans M.E/3, l'augmentation de thorium est due à la formation de l'hydroxyde de thorium lors de la réaction de précipitation qui est présentée par l'équation (6).



Les autres éléments comme les terres rares sont moins précipités, leur concentration est de 44.24% seulement. On trouve aussi une augmentation remarquable de la concentration de soufre et sodium provenant de la formation de sulfate de sodium lors de la réaction métathèse représentée par la réaction (8).



En comparant les réactions chimiques et les résultats obtenus lors des utilisations de sodium (NaOH) et de l'ammoniaque (NH₄OH) nous avons constaté que ces deux agents de précipitation ont presque la même fonction. Mais l'ammoniaque semble plus réactive en face de la précipitation de thorium.

ETUDE COMPARATIVE

Nous avons comparé les résultats obtenus avec d'autres travaux réalisés sur l'extraction des terres rares. Nous présentons sur le tableau ci-dessous les concentrations des oxydes de terres rares ainsi que les concentrations des éléments présents telles que les dans les sels de terres rares.

Tableau 10 : Représentations des divers résultats obtenus

	M.E/1	M.E/2	M.E/3	M.E/4	MA	MB
RE ₂ O ₃	78,92	73,05	61,858	44,24	80,2	78,81
Ce	39,4	36,6	30,4	17,2	31,7	37,39
Th	10,2	15,1	17,6	37,1		10,25
S	0,277	0,605	9,66	7,93	0,8	0,3
Na	3,96	2,34	7,98	5,58	0,13	
P	1,37	2,94	1,77	2,7	0,08	0,78

MA : Résultats d'après « D.Abreu. Renata and A.Morais. Carlos, »

MB : Résultats d'après « Ahmed, S.H.*, Helaly, O.S., Abd El-Ghany, M.S »

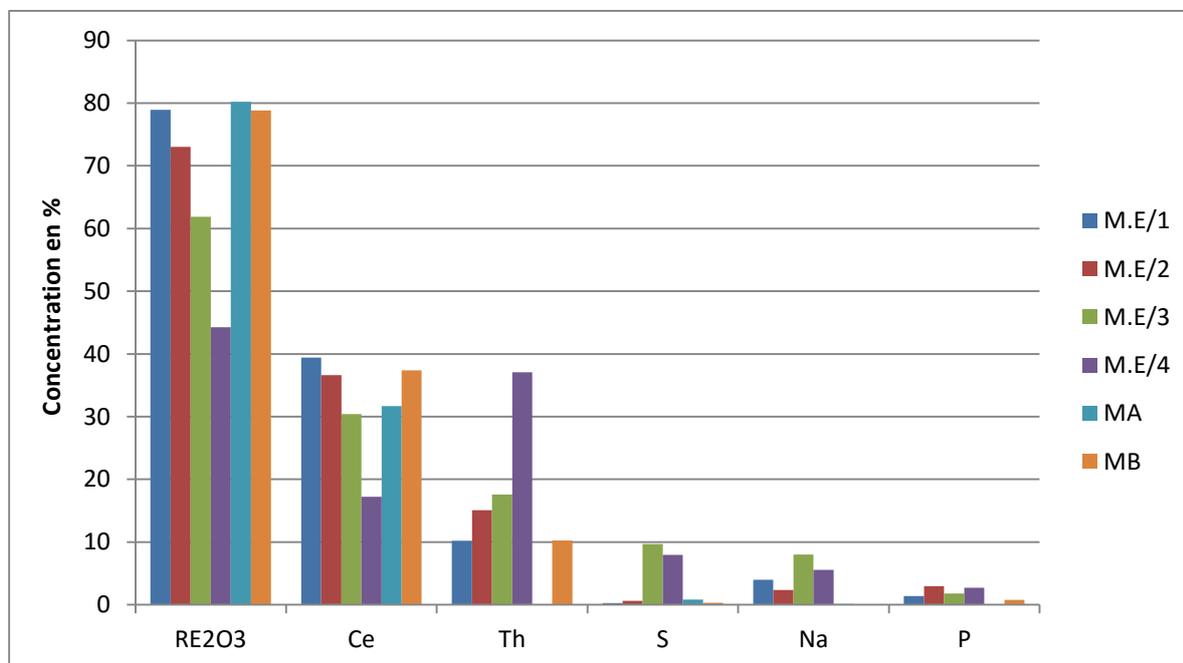


Figure 21 : Répartitions de concentrations des éléments dans divers résultats

INTERPRETATIONS

D'après le diagramme en bâton représentant les concentrations en % des éléments dans les quatre échantillons que nous avons obtenus lors de l'extraction, on constate que l'échantillon M.E/1 contient la plus haute concentration en TR et la plus basse quantité en thorium. Par contre, M.E/4 contient du thorium en quantité plus élevés et de TR en quantité faible par rapport aux autres. Cela peut résulter de la condition expérimentale ou la réactif utilisée lors de la réalisation de l'expérience. En comparant nos résultats avec d'autres travaux, nous pouvons dire qu'ils sont presque les mêmes au voisinage de 80% en concentration.

IV. DISCUSSIONS

Pour extraire l'élément valorisable dans un minerai, il faut d'abord analyser physiquement et chimiquement ce minerai. C'est pour cette raison que nous avons analysé par fluorescence X notre échantillon. Le résultat nous révèle que la monazite venant de Taolagnaro est une source prometteuse de terres rares cériques.

Lors de la première étape du traitement hydrométallurgie de TR, nous avons utilisé l'acide sulfurique 93%, avec concentration maximale d' H_2SO_4 pour mieux dissoudre la monazite.

Nous essayons de contrôler la température en maintenant les mélanges à température $220^\circ C$ puisqu' à la température inférieure à $200^\circ C$, la réaction de dissolution devient lente et à température supérieure à $220^\circ C$, de nouvelles réactions peuvent être formées, telle que la formation de gel de silice dans la solution de sulfate de terre rare. Les résidus nous montrent que la dissolution de la monazite dans le réacteur utilisé est faible, donc il faut améliorer les réacteurs et minimiser la taille du grain ou encore augmenter la durée de contact entre les mélanges lors de la lixiviation.

Lors de la précipitation sélective des éléments métalliques dissous présents dans la solution sulfate de monazite, il est préférable de mettre la solution à une température ambiante et d'utiliser le sulfate de sodium en tant qu'agent de précipitations. L'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'ammoniaque (NH_4OH) entraîne la contamination du sulfate de sodium du thorium dans les sels obtenus. Les variations de la température peuvent influencer la précipitation des divers éléments dans la solution y compris le thorium et la silice.

V. Conclusions et perspectives :

Ce travail a pour objectif d'extraire les éléments de terres rares présentes dans la monazite qui a permis d'en évaluer les rendements d'extraction.

L'analyse par fluorescence X de la monazite nous a aidé de connaître les concentrations en pourcentage des éléments présents dans ce minerai. Ces résultats d'analyse montrent la présence d'une quantité abondante des terres rares de l'ordre de 65.034%.

Nombreuses expériences ont été faites lors de l'extraction de TR à partir de la monazite. Les caractéristiques des sels obtenus dépendent des conditions expérimentales et des réactifs utilisés. L'utilisation de sulfate de sodium comme agent de précipitation semble le plus efficace et il est préférable de maintenir à 25°C la température lors de la précipitation sélective pour minimiser la précipitation de thorium. Dans ce cas, la concentration d'oxyde de terre rare obtenu peut atteindre jusqu'à 78.92%.

Comme notre travail est encore un début d'étude concernant l'extraction des terres rares à partir de la monazite alors il reste encore plusieurs recherches à faire telles que l'élimination du thorium, l'étude sur l'efficacité lors de la réaction de précipitation et les séparations des différents éléments des terres rares contenues dans les sels obtenus.

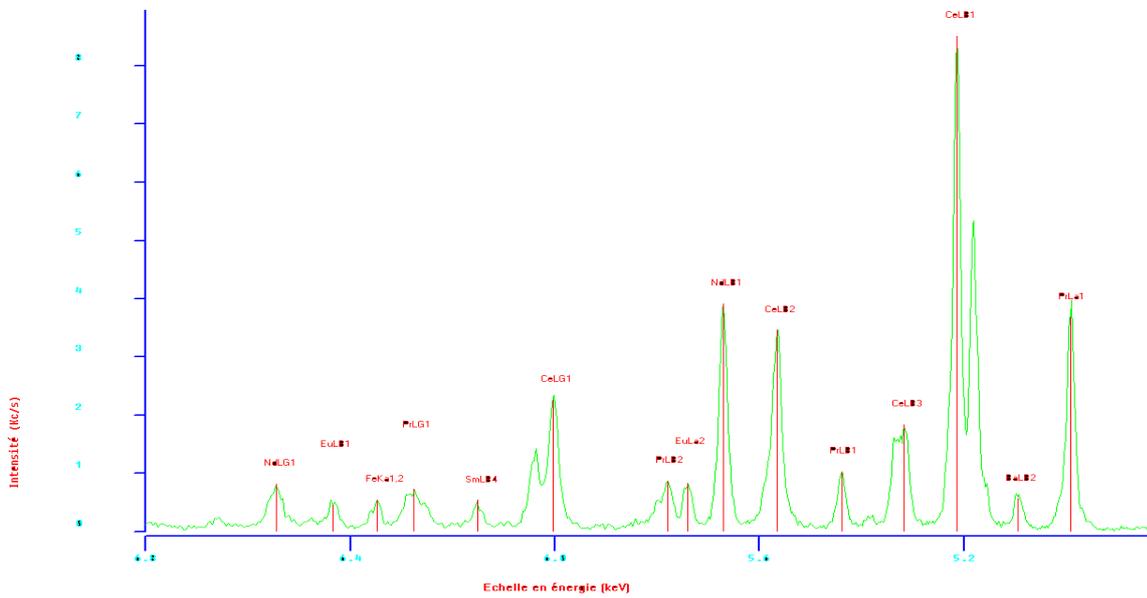
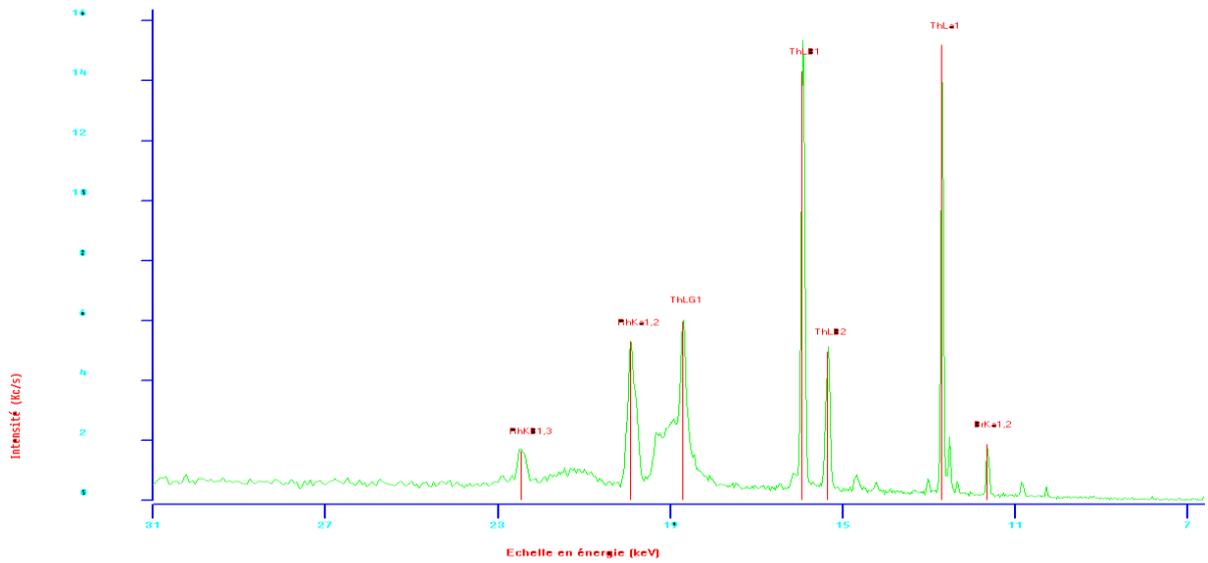
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1]-C. R. Hammond, Section 4; The Elements, in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (Internet Version 2009), David R. Lide, ed, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [2]-Nawshade Haque, Rare Earth Element :overview of mining, mineralogie, uses, sustainability and environnemental impact (2014)
- [3]-Feliks Petrovich Iesnov, Rare Earth Elements in ultramafic and mafic Rocks and their minerals . (2010)
- [4]-British Geological Survey , Rare Earth Elements. (2011)
- [5]-VS Sastri,J-C Bunzli, V-Ramachandra Rao, J-R Perumareddi , Modern aspects of Rare Earth and their complexes. (2003)
- [6]-Marc Humphries, Rare Earth Element :The Global Supplychain Congressional Research Service ;The library of congress : washington, DC, USA (2013).
- [7]-Science for a changing world ,The Rare-Earth Elements vital to modern technologies and lifestyles.
- [8]-C.K. Gupta and N. Krishnamurthy,Extractive metallurgy of rare earths. CRC PRESS Boca Raton London New York Washington, D.C. (2005).
- [9]-Georges Nurdin, Terres rares : enjeu géopolitique du XXI^E siècle.
- [10]-Terres rares , site de la société chimique de France www.société chimique France.fr.
- [11]-Christine riou, géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes, application au traçage hydrologique , Thèse de doctorat, (1999), page 9
- [12]-Robert morino ,Propriétés magnétiques et optiques de monocristaux dopés terres rares pour l'information quantique, Thèse de doctorat (2011)
- [14]-Étude de faisabilité de la saisine sur les enjeux stratégiques des terres rares, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris, 8 juillet 2014.
- [15]SMETS (B.M.J.), Phosphors based on rare earths, a new area in fluorescent lighting. Mat. Chem. Phys. (NL), 16 , p. 283 (1987).
- [16]SMETS (B.M.J.),Phosphors based on rare earths, a new area in fluorescent lighting . Mat. Chem. Phys. (NL), 16 , p. 283 (1987)

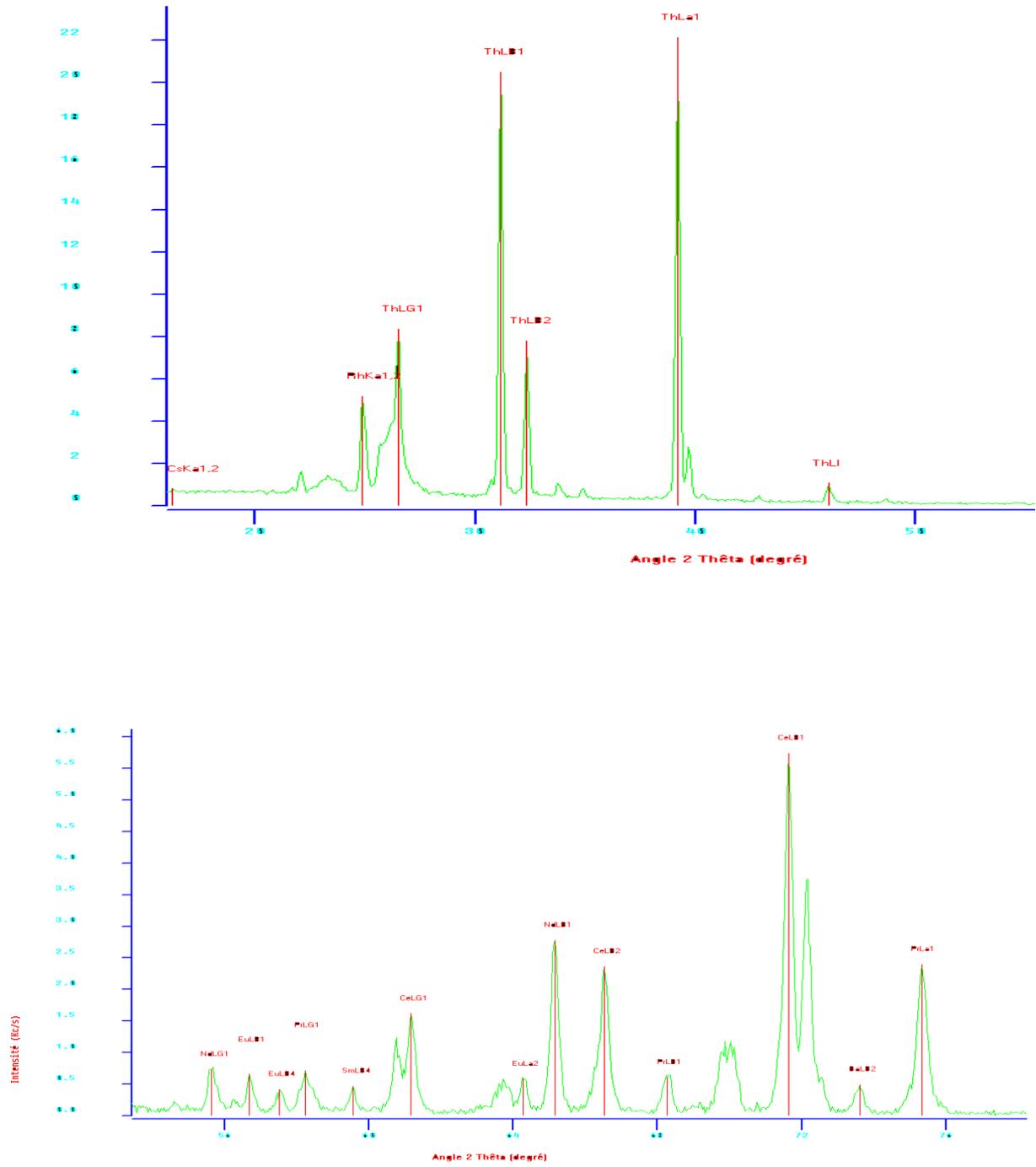
- [17]- J.-G.Bünzli and V.K.Pecharsky, Hand book on the physics and chemistry of rare earths , volume 43 (2013)
- [18]GADEA (J.C.), Les terres rares dans l'industrie du verre. L'Industrie Céramique, 854 ,(nov.1990).
- [19]STRNAT (K.), HOFFER (G.), OLSON (J.),OSTERTAG (W.) et BECKER (J.J.), A family of new cobalt based permanent magnet, material. J. Appl. Phys. (USA), 38 , no 3,p. 1001 (1967).
- [20]-Cyndi hurst, china's Rare Earth Elementsindustry : what can the west learn ? » Institut for the analysis of global security fort leaven worth, KS, USA, (2010)
- [21]SAGAWA (M.), FUJIMURA (S.), TOGAWA(M.), YAMAMOTO (H.) et MATSUURA (Y.), New materials of permanent magnets on a base of Nd and Fe. J. Appl. Phys. (USA), 55 , no 6, p. 2083 (1984).
- [104]CROAT (J.J.), HERBST (J.F.), LEE (R.W.) et PINKERTON (W.), Pr-Fe and Nd-Fe based materials: a new class of high performance permanent magnets. J. Appl. Phys. (USA), 55 , no 6, p. 2078 (1984).
- [22]-J. H, Canterford chemical engineering (1985)
- [23]-Constantinides, S, Help Needed for Clean Energy Initiatives, Rare Earth Science Community, RERC 2011,(June 2011)
- [24]LINEBARGER (H.F.) et McCLUHAN (T.K.), The role of rare earth elements in the production of nodular iron. ACS Symposium Series(USA), 164 , p. 20 (1981)
- [26] LUYCKX (L.A.), The rare earth metals in steel. ACS Symposium Series (USA), 164 ,p. 43 (1981).
- [27]-Study on Rare Earths and TheirRecycling, Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament, (January 2011)
- [28]-BESAIRIE (H.), Gites minéraux de Madagascar, Ann. Géol. de Madagascar.Serv.Mines. Vol I, Fasc. n°XXXIV, (1966)
- [29]-Elizabeth J. Catlos* Versatile Monazite , resolving geological records and solving challenges in materials science Generalizations about monazite Implications for geochronologic studies American Mineralogist, Volume 98, pages 819–832,(2013)
- [30]-Jean philibert Alain Vignes Yves bréchet pierre combrade, métallurgie.
- [31]- Jean-Louis vignes et Yves jehanne ingénieur en génie chimique, l'hydrometallurgie.(2003)

- [32]-BREGIROUX D., Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite, Application au conditionnement des actinides mineurs, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2005)
- [35]-Y. Kanazawa and M. Kamitani, “Rare earth minerals and resources in the world,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408–412, pp. 1339–1343 (Feb. 2006.)
- [36]-USGS the rare Earth Element vital to modern technologies and lifestyles (Novembre 2014)
- [40]-D.A. Renata and A.M. Carlos, Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering*, **23**(6): 536 (2010).
- [41]-DOI/USGS, Rare Earth Elements Critical Resources for High Technology, FactSheet, 087-02.
- [42]-[F. Habashi , Extractive metallurgy of rare earths , *Canadian Metallurgical Quarterly* 2013 VOL 52 NO 3
- [43]-Global EV Outlook, understanding the electric vehicle landscape to 2020 Clean Energy Ministerial (a high level dialogue among energy ministers from the world’s major economies). Electric Vehicles Initiative, with the participation of the International Energy Agency. (2013).
- [44]-James P. Willis and Edward B. McNew « An evaluation of the analysis of Monazite and REE compounds by WIXRFS: a spectroscopist’s nightmare (or challenge?) » Copyright (C) JCPDS-International Centre for Diffraction Data 1999
- [45]-Kingsnorth, D. (2012). *The Global Rare Earths Industry: A Delicate Balancing Act*. Centre for Research in Energy and Minerals Economics and Industrial Minerals Company of Australia Pty Ltd (IMCOA). (février 2012)

ANNEXES



Scan 1, 2 de l'échantillon M.E/1 (intensité en fonction en énergie)



Scan 1, 2 de l'échantillon M.E/3 (intensité en fonction de l'angle 2θ)

Rapport des intensités et des concentrations				Rapport des intensités et des concentrations			
MONAZITE M Identité de l'échantillon: BRUTE				MONAZITE M Identité de l'échantillon: BRUTE			
Type de matrice: Elément				Type de matrice: Elément			
Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]	Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]
Ce	10.675	1.91 %	31.1 %	U	0.639	430 ppm	0.699 %
Th	24.795	1.43 %	23.3 %	Pb	0.439	280 ppm	0.456 %
La	4.521	0.918 %	14.9 %	Fe	0.748	230 ppm	0.370 %
Nd	3.664	0.753 %	12.2 %	Y	1.226	220 ppm	0.354 %
P	3.728	0.497 %	8.08 %	Br	0.627	120 ppm	0.202 %
Pr	0.893	0.219 %	3.57 %	Al	0.013	34 ppm	550 ppm
Sm	0.692	990 ppm	1.61 %	Hg	0.030	27 ppm	430 ppm
Gd	0.649	800 ppm	1.30 %	Ti	0.038	22 ppm	360 ppm
Ca	0.753	540 ppm	0.880 %	S	0.012	9 ppm	150 ppm
Si	0.244	500 ppm	0.811 %	Zr	0.036	6 ppm	100 ppm
U	0.639	430 ppm	0.699 %				
Film: Facteur multipl. temps de 1.0				Film: Facteur multipl. temps de 1.0			
Liant/Fondant: Li2B4O7				Liant/Fondant: Li2B4O7			
Concentration: 83.4 %				Concentration: 83.4 %			
Masse: 6.050 [g]				Masse: 6.050 [g]			
Masse échant: 1.200 [g]				Masse échant: 1.200 [g]			
Nombre d'éléments identifiés: 20				Nombre d'éléments identifiés: 20			
Somme avant normalisation à 100%: 6.154%				Somme avant normalisation à 100%: 6.154%			

Monazite avant traitement chimique

Rapport des intensités et des concentrations				Rapport des intensités et des concentrations			
MONAZITE Résidu Identité de l'échantillon: M.E/Résidu				MONAZITE Résidu Identité de l'échantillon: M.E/Résidu			
Type de matrice: Elément				Type de matrice: Elément			
Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]	Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]
Ce	10.343	1.85 %	29.3 %	Si	0.380	780 ppm	1.240 %
Th	24.753	1.40 %	22.1 %	Ca	1.078	780 ppm	1.230 %
La	4.546	0.899 %	14.2 %	U	0.868	580 ppm	0.918 %
Nd	3.733	0.741 %	11.7 %	Pb	0.489	310 ppm	0.492 %
P	3.748	0.502 %	7.92 %	Y	1.304	230 ppm	0.366 %
Pr	1.267	0.311 %	4.91 %	Br	0.991	200 ppm	0.311 %
Sm	0.609	870 ppm	1.38 %	Fe	0.246	76 ppm	0.119 %
Gd	0.707	870 ppm	1.38 %	Zr	0.098	17 ppm	270 ppm
Si	0.380	780 ppm	1.240 %	Hg	0.015	13 ppm	210 ppm
Ca	1.078	780 ppm	1.230 %	S	0.013	10 ppm	150 ppm
U	0.868	580 ppm	0.918 %				
Film: Facteur multipl. temps de 1.0				Film: Facteur multipl. temps de 1.0			
Liant/Fondant: Li2B4O7				Liant/Fondant: Li2B4O7			
Concentration: 83.4 %				Concentration: 83.4 %			
Masse: 6.050 [g]				Masse: 6.050 [g]			
Masse échant: 1.200 [g]				Masse échant: 1.200 [g]			
Nombre d'éléments identifiés: 18				Nombre d'éléments identifiés: 18			
Somme avant normalisation à 100%: 6.335%				Somme avant normalisation à 100%: 6.335%			

Résultats Monazite après attaque humide

Rapport des intensités et des concentrations				Rapport des intensités et des concentrations			
MONAZITE M.E/1 Identité de l'échantillon: M.E/1				MONAZITE M.E/2 Identité de l'échantillon: M.E/2			
Type de matrice: Elément				Type de matrice: Elément			
Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]	Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]
Ce	15.127	2.59 %	39.4 %	Ce	13.652	2.41 %	36.6 %
La	6.155	1.12 %	17.1 %	Th	17.517	0.98 %	15.1 %
Nd	5.386	1.019 %	15.4 %	La	4.722	0.946 %	14.4 %
Th	11.980	0.670 %	10.2 %	Nd	4.335	0.876 %	13.3 %
Pr	1.364	0.320 %	4.87 %	Pr	1.808	0.438 %	6.67 %
Si	1.249	0.261 %	3.98 %	P	1.426	0.193 %	2.94 %
Na	0.926	0.259 %	3.96 %	Si	0.924	0.192 %	2.92 %
P	0.657	900 ppm	1.37 %	Na	0.548	0.154 %	2.34 %
Gd	0.622	750 ppm	1.14 %	Gd	0.559	680 ppm	1.04 %
Sm	0.484	660 ppm	1.01 %	Sm	0.485	680 ppm	1.04 %
Ca	0.614	420 ppm	0.645 %	Fe	1.962	610 ppm	0.921 %
Film: Facteur multipl. temps de 1.0				Film: Facteur multipl. temps de 1.0			
Liant/Fondant: Li2B4O7				Liant/Fondant: Li2B4O7			
Concentration: 83.4 %				Concentration: 83.4 %			
Masse: 6.050 [g]				Masse: 6.050 [g]			
Masse échant: 1.200 [g]				Masse échant: 1.200 [g]			
Nombre d'éléments identifiés: 17				Nombre d'éléments identifiés: 18			
Somme avant normalisation à 100%: 6.571%				Somme avant normalisation à 100%: 6.573%			

RESULTATS M.E/1 et M.E/2

Rapport des intensités et des concentrations				Rapport des intensités et des concentrations			
MONAZITE M.E/1 Identité de l'échantillon: M.E/1				MONAZITE M.E/3 Identité de l'échantillon: M.E/3			
Type de matrice: Elément				Type de matrice: Elément			
Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]	Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]
Ce	15.127	2.59 %	39.4 %	Ce	9.531	1.67 %	30.4 %
La	6.155	1.12 %	17.1 %	Th	17.011	0.97 %	17.6 %
Nd	5.386	1.019 %	15.4 %	Nd	3.408	0.685 %	12.5 %
Th	11.980	0.670 %	10.2 %	La	3.409	0.677 %	12.3 %
Pr	1.364	0.320 %	4.87 %	S	7.625	0.531 %	9.66 %
Si	1.249	0.261 %	3.98 %	Na	1.631	0.439 %	7.98 %
Na	0.926	0.259 %	3.96 %	Pr	1.055	0.253 %	4.61 %
P	0.657	900 ppm	1.37 %	P	0.750	970 ppm	1.77 %
Gd	0.622	750 ppm	1.14 %	Sm	0.489	680 ppm	1.24 %
Sm	0.484	660 ppm	1.01 %	Gd	0.379	440 ppm	0.808 %
Ca	0.614	420 ppm	0.645 %	Ca	0.413	290 ppm	0.520 %
Film: Facteur multipl. temps de 1.0				Film: Facteur multipl. temps de 1.0			
Liant/Fondant: Li2B4O7				Liant/Fondant: Li2B4O7			
Concentration: 83.4 %				Concentration: 83.4 %			
Masse: 6.050 [g]				Masse: 6.050 [g]			
Masse échant: 1.200 [g]				Masse échant: 1.200 [g]			
Nombre d'éléments identifiés: 17				Nombre d'éléments identifiés: 19			
Somme avant normalisation à 100%: 6.571%				Somme avant normalisation à 100%: 5.5%			

Resultats M.E/1 et M.E/3

Rapport des intensités et des concentrations

MONAZITE M.E/ 4
 Identité de l'échantillon: M.E/ 4

Type de matrice: Elément

Elément	Intensité nette [Kc/s]	Concentration [%]	Concentration normalisée [%]
Th	40.155	2.31 %	37.1 %
Ce	5.819	1.07 %	17.2 %
La	3.194	0.661 %	10.6 %
Nd	2.973	0.624 %	10.0 %
S	6.999	0.493 %	7.93 %
Na	1.268	0.347 %	5.58 %
Pr	0.881	0.222 %	3.57 %
P	1.279	0.168 %	2.70 %
Sm	0.776	0.113 %	1.82 %
Ca	0.967	720 ppm	1.16 %
Gd	0.538	650 ppm	1.05 %

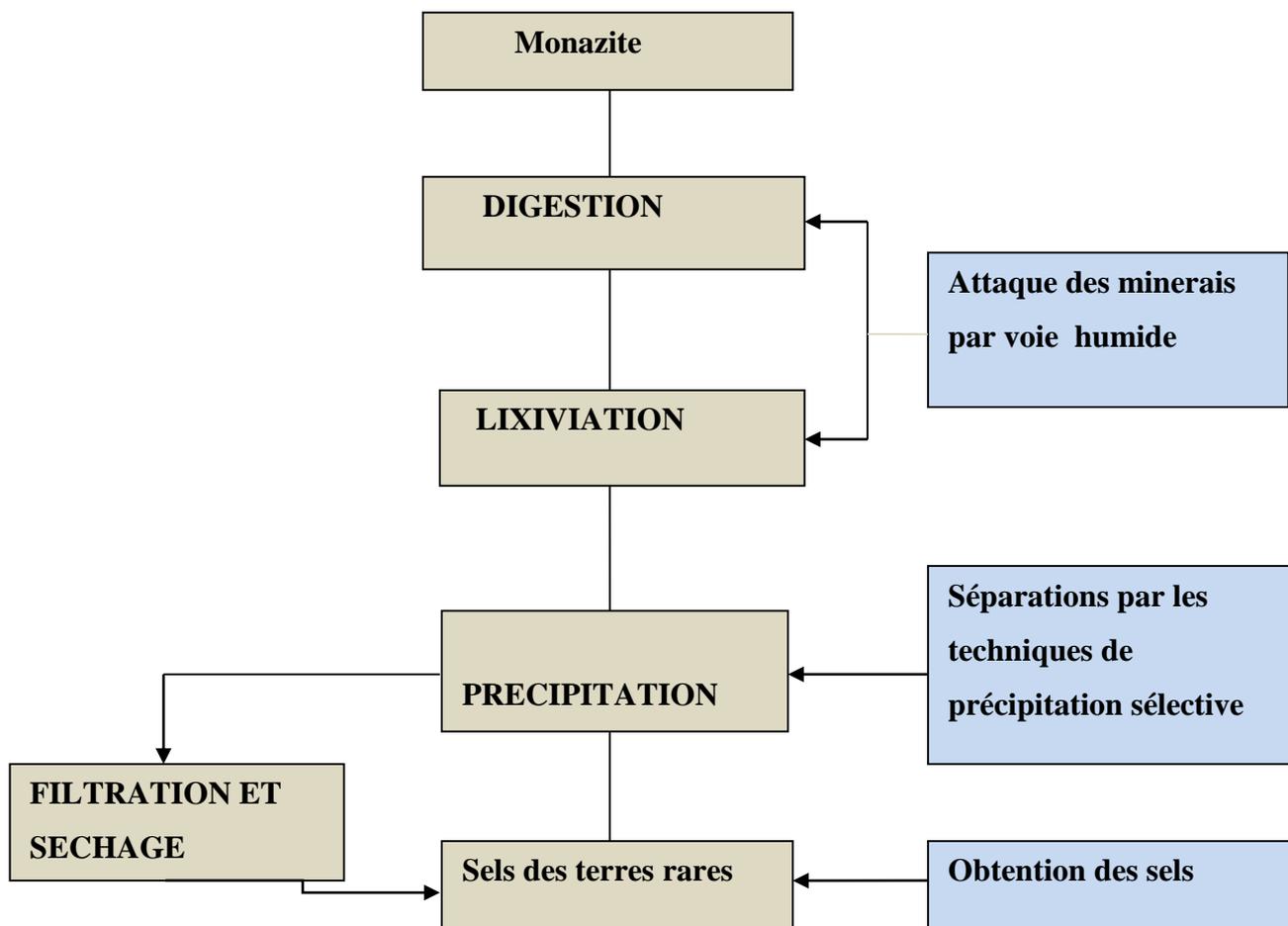
Film: Facteur multipl. temps de 1.0

Liant/Fondant: Li2B4O7
 Concentration: 83.4 %
 Masse: 6.050 [g]
 Masse échant: 1.200 [g]

Nombre d'éléments identifiés: 19
 Somme avant normalisation à 100%: 6.213%

Imprimer rapport
 Stocker résultats
 Sauver comme Standard
 Quitter

Resultat M.E/4



Principe de l'hydroméallurgie

**TITRE : CONTRIBUTION A L'EXTRACTION DE TERRES RARES PAR
VOIE ACIDE A PARTIR DE LA MONAZITE DE MADAGASCAR .**

Nombre de pages : 51

Nombre de figures :21

Nombre de tableaux :10

NOM et PRENOM :MIARINTSOA tsirinirina

E-mail : miarintsoat@gmail.com

Tél : 0338430065

RESUME

Actuellement, l'utilisation des terres rares ne cesse d'évoluer et connaît un essor dans tous les domaines de la technologie moderne. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est d'extraire les terres rares à partir de la monazite de Madagascar par traitement chimique par voie acide. Les étapes que nous avons suivies pour obtenir les terres rares étaient : (i) la digestion de la monazite par l'acide sulfurique concentré, (ii) la purification des éléments de terres rares à travers la précipitation du double sulfate de terres rares et de sodium, (iii) la conversion du double sulfate de terres rares et de sodium ($\text{NaTR}(\text{SO}_4)_3$) en hydroxyde de terres rares $\text{TR}(\text{OH})_3$ à travers la métathèse réaction, (iv) l'obtention de sels sous forme oxyde après calcination. La caractérisation par fluorescence X indique que la monazite à Madagascar contient 65,034% d'oxyde de terres rares, 23,3% d'oxyde de thorium et 8,08% de phosphate. Les résultats de la caractérisation des différents sels obtenus témoignent que le sulfate de sodium est l'agent de précipitation le plus efficace. 78,93% d'oxyde de terres rares a été récupéré. Par contre l'utilisation de l'hydroxyde de sodium et de l'ammoniaque entraîne la contamination des sels obtenus par le sulfate de sodium et par le thorium.

Mots clés : Terres rares, monazite, métathèse, diffraction rayon X

ABSTRACT

Currently, the use of rare earths does not cease to evolve and knows its development in all fields of modern technology. In this study, the objective is to extract rare earths from monazite from Madagascar by chemical treatment in acid routes. The steps for recovery REE were: (i) digestion of monazite by concentrated sulfuric acid, (ii) purification of rare earth elements throughout the precipitation of the rare earths and sodium double sulfate (iii) conversion of rare earth and sodium double sulphate ($\text{NaTR}(\text{SO}_4)_3$) into rare earth hydroxide $\text{TR}(\text{OH})_3$ through the metathesis reaction, (iv) obtaining salts oxide form after calcination. The characterization by X-ray fluorescence indicated that monazite from Madagascar contains 65,034% of rare earth oxide, 23,3% of thorium oxide and 8.08% phosphate. Results of characterization of the various salts obtained indicated that the sodium sulfate is the most efficient precipitant. 78.93% of rare earths were recupered.

Keywords: Rare earths, monazite, metathesis, X-ray diffraction

Encadrant : Professeur Pierre Hervé RAVELONANDRO