

PROCEDE D'EXTRACTION SELECTIVE DU BORE PAR UN SOLVANT ORGANIQUE A PARTIR DE SOLUTIONS ISSUES DE L'ATTAQUE ACIDE D'AIMANTS PERMANENTS COMPRENANT DES TERRES RARES

5 DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention s'inscrit dans le domaine général du recyclage du bore, issu notamment d'aimants permanents usagés ou rebutés. Plus précisément, elle concerne un procédé d'extraction par solvant du bore contenu dans une solution issue de l'attaque acide d'aimants permanents
10 comprenant des éléments terres rares.

ETAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE

L'usage des aimants à base de terres rares est en hausse du fait de leur application dans les
15 moteurs de voitures électriques, les trottinettes électriques ou bien les éoliennes. Parmi les aimants à base de terre rares les plus exploités, figurent les aimants permanents néodyme-fer-bore (NdFeB). Toutefois, la rareté des éléments chimiques constitutifs de ces aimants et la pollution émise lors de leur extraction ont fait de leur recyclage un enjeu critique.

20 Ainsi, la récupération des terres rares entrant dans la constitution des aimants en fin de vie ou encore présentes dans les chutes de production de ces aimants, est un élément déterminant au regard de la raréfaction des sources traditionnelles d'approvisionnement en terres rares.

En vue de récupérer ces terres rares, il est essentiel de les séparer du bore lors des opérations
25 de retraitement des aimants. Le recyclage du bore suivi par sa remise sur le marché, est donc une opération importante. De plus, le bore étant un élément toxique, cette opération évite la gestion coûteuse de résidus qui le contiennent et qui sont produits lors du recyclage des aimants.

30 Les techniques actuelles de recyclage se basent essentiellement sur deux procédés :

- d'une part un procédé dit « en boucle courte », procédé dans lequel les aimants permanents sont réduits en poudre, puis reformés directement à partir de cette poudre,
- d'autre part, un procédé dit « en boucle longue », qui consiste en la dissolution des aimants, puis la séparation des différents éléments constitutifs de l'aimant.

La présente invention s'inscrit dans le cadre de cette seconde catégorie de procédé.

Pour commencer, le recyclage débute par la démagnétisation des aimants permanents récupérés à partir d'appareils en fin de vie, en les chauffant à une température supérieure à
5 leur température de Curie. Ils sont par la suite broyés en poudre, puis oxydés thermiquement.

La poudre oxydée est alors attaquée à l'aide d'un acide, par exemple l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, faisant passer tout ou partie des éléments en solution.

10 La solution acide d'attaque ainsi obtenue comprend les constituants des aimants permanents, à savoir dans le cas d'aimants NdFeB, le néodyme, le fer, le bore et ses traces d'autres constituants mineurs, par exemple d'autres éléments terres rares et/ou des éléments comme le fer, l'aluminium, le cobalt, le cuivre, le zinc.

15 A partir de cette solution, la récupération du bore est basée sur la technique d'extraction liquide-liquide.

Ce procédé de dissolution est décrit, par exemple, dans le document WO 96/00698, dans lequel l'aimant est oxydé par traitement thermique, puis dissous dans une solution d'acide
20 chlorhydrique.

D'autre part, il est connu de l'état de la technique actuel des procédés dans lesquels le bore est extrait de solutions aqueuses exemptes de terres rares, à l'aide d'un solvant organique composé d'au moins un alcool, ou d'un diol, dilué dans un mélange liquide d'hydrocarbures.

25 Un tel procédé est par exemple décrit dans le document « *Boron extraction from aqueous medium using novel hydrophobic deep eutectic solvents* », Almustafa et al., 2020, qui détaille l'extraction de bore à partir de solutions aqueuses issues d'eaux usées, exemptes de terres rares et de fer, à l'aide de solvants eutectiques comprenant un diol et un monoalcool.

30 De la même manière, dans le document « *Recovery of boron from unacidified salt lake brine by solvent extraction with 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol* », Peng et al., 2021, l'extraction de bore est réalisée à partir d'une solution aqueuse issue de saumure exempte de terres rares et de fer, à l'aide de 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol.

Un tel système extractant à base de diol a été appliqué au retraitement des aimants. Après la mise en solution, il est décrit une étape d'extraction du bore qui est précédée par la récupération des terres rares présentes dans la solution d'attaque des aimants.

- 5 Ce procédé est exposé dans le document « *Recovery and separation of rare earths and boron from spent Nd-Fe-B magnets* », Liu et al., 2020, qui décrit l'extraction du bore à l'aide d'un solvant composé de 2-ethyl-1,3-hexanediol et de kérosène sulfoné, après précipitation totale des terres rares en solution sous forme d'oxalate.

- 10 Ce procédé d'extraction de bore s'applique à des solutions ne contenant pas de terres rares.

- Le document « *Separation of fission and corrosion products from boric acid solutions by solvent extraction* », Narbutt J. et al., 1979, décrit un procédé d'extraction liquide-liquide d'acide borique dissous dans des solutions aqueuses issues de la corrosion radioactive et de
15 produits de fission. Il ne concerne pas l'extraction de bore issu d'aimants permanents usagés ou rebutés.

- Il existe donc un besoin de mettre au point un procédé permettant d'extraire sélectivement le bore à partir d'une solution aqueuse résultant de l'attaque d'aimants et contenant
20 principalement des terres rares, avec quelques traces d'autres éléments.

- Selon l'invention, le bore est extrait à partir d'une solution d'attaque contenant les terres rares, ce qui donne toute liberté dans le choix des procédés mis en œuvre par la suite pour récupérer et séparer les terres rares sans les perturbations possibles qui seraient dues à la présence du
25 bore. En effet certains des procédés de l'art antérieur peuvent présenter un risque de contamination des terres rares par le bore et par ailleurs l'acide borique a dans ces solutions une solubilité faible comparé aux sels de terres rares ce qui peut limiter les paramètres de mise en œuvre de tels procédés.

30 EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention, en éliminant le bore réputé toxique, permet une gestion plus aisée des résidus solides qui sont générés par le recyclage des aimants à base de terres rares. Elle contribue ainsi davantage au respect des contraintes écologiques.

L'invention concerne donc un procédé d'extraction du bore contenu dans une solution aqueuse A1 comprenant des éléments terres rares, la solution aqueuse A1 étant issue de la dissolution d'une poudre d'aimants NdFeB, ou de déchets d'usinage résultant de la fabrication d'aimants permanents. Dans le procédé de l'invention, la solution aqueuse A1 est mise en contact et mélangée avec un solvant organique comprenant au moins un composé d'extraction constitué d'un alcool, comportant une chaîne de 6 à 18 atomes de carbone, aliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifiée, la mise en contact et le mélange de la solution aqueuse A1 et du solvant organique entraînant le transfert du bore de ladite solution aqueuse A1 vers ledit solvant organique.

10

La présente invention n'est réalisable qu'avec des composés comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 6, ou inférieur ou égal à 18. En effet, en dessous de 6 atomes de carbone, les hydrocarbures sont gazeux, tandis qu'au-dessus de 18 atomes de carbones, ce sont des cires ou des goudrons solides.

15

Les étapes de mise en contact et de mélange de la solution aqueuse A1 et du solvant organique entraînent le transfert du bore de ladite solution aqueuse A1 vers ledit solvant organique.

Par « bore », on inclut tout composé comprenant au moins un atome de bore, présent en phase aqueuse ou organique. Par exemple, l'acide borique est inclus dans la définition de « bore » selon l'invention.

20

Au sens de l'invention, on désigne par « alcool » tous les composés comprenant au moins une fonction alcool, ceci inclut les monoalcools et les diols.

25

Dans la présente invention, on désigne par « borate » un composé moléculaire comprenant au moins un atome de bore et au moins un atome d'oxygène. Par exemple et de manière non limitative, les ions métaborate BO_2^- et tétraborate $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ sont des borates.

Par « sel de bore », on inclut les sels de borate. Par exemple et de manière non limitative, le métaborate de sodium NaBO_2 et le tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ sont des sels de bore. Le tétraborate de sodium pentahydrate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou décahydrate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qui sont également appelés borax, sont des sels de bore.

30

De préférence, le composé d'extraction est choisi dans le groupe comprenant :

- les 1-3 diols, de préférence parmi le 2-éthyl-1,3-hexanediol (EHD), 2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diol (BEPD), 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol (TMPD), 2-chloro-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-méthylol-phénol (CTMP), et leurs mélanges ;
- 5 - les monoalcools de 6 à 18 atomes de carbone, à chaîne aliphatique ramifiée ou linéaire, de préférence parmi le 2-éthylhexanol (2-EH), 2-propylheptanol (2-PH), 2-butyloctanol, isodecanol, octanol, et leurs mélanges.

Par « 1-3 diol », on désigne un composé chimique qui comprend deux fonctions alcool portées
10 par deux atomes de carbone séparés l'un de l'autre par un autre atome de carbone. Ces composés sont également nommés « β -diols ».

Par « monoalcool », on désigne un composé chimique qui comprend une seule fonction alcool.

15 Outre le composé d'extraction, le solvant organique peut comprendre également au moins un composé diluant. Le composé diluant est de préférence constitué d'une chaîne hydrocarbonée de 6 à 18 atomes de carbone, aliphatique ou aromatique.

De préférence, le composé diluant est choisi dans le groupe comprenant : le décane et ses
20 isomères, le dodécane et ses isomères, le kérosène, le toluène, les hydrocarbures ayant entre 6 et 18 atomes de carbones, aliphatiques ou aromatiques, les paraffines, les cycloparaffines, et leurs mélanges. Comme composé diluant, on peut citer par exemple, le Shellsol[®]D70 (hydrocarbure aliphatique), le Solvesso[®]150 (hydrocarbure aromatique).

25 Préférentiellement, le composé diluant est une substance liquide dans lequel le composé d'extraction est dissous.

Selon un mode de réalisation, le solvant organique comprend en outre un composé modificateur, différent du composé d'extraction. Le composé modificateur est de préférence
30 constitué d'un alcool comportant une chaîne aliphatique de 6 à 18 atomes de carbone.

De préférence, le composé modificateur est choisi dans le groupe comprenant les monoalcools, de préférence parmi le decan-1-ol, l'octan-1-ol, l'isodecan-1-ol, l'hexan-1-ol, le dodecan-1-ol, le 2-propylheptanol, le 2-éthylhexanol, et leurs mélanges.

Au sens de l'invention, on désigne par « composé modificateur » une espèce chimique autre que le composé d'extraction et le composé diluant, susceptible de modifier certaines propriétés du solvant organique.

- 5 Par exemple, le composé modificateur peut retarder l'apparition d'une troisième phase ou aider à la décantation du solvant organique et de la solution aqueuse.

Il peut être dissous dans le composé diluant.

- 10 Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le solvant organique comprend :

- 10% à 100% d'au moins un composé d'extraction,
- 0% à 90% d'au moins un composé diluant,
- 0% à 70% d'au moins un composé modificateur,

en poids par rapport au poids total du solvant organique, le total étant égal à 100%.

15

Selon un mode de réalisation, le solvant organique comprend au moins 5%, voire 20%, voire 30%, voire 40%, voire 50%, d'au moins un composé d'extraction. Le solvant organique peut comprendre au plus 90%, voire 80%, voire 70%, voire 60% d'au moins un composé d'extraction.

20

Selon un mode de réalisation, le solvant organique comprend au moins 5%, voire 20%, voire 25%, voire 30%, voire 40%, voire 50%, d'au moins un composé diluant. Le solvant organique peut comprendre au plus 95%, voire 80%, voire 70%, voire 60%, voire 55% d'au moins un composé diluant.

25

Selon un mode de réalisation, le solvant organique comprend au moins 5%, voire 10%, voire 20%, voire 25%, voire 30%, voire 40%, d'au moins un composé modificateur. Le solvant organique peut comprendre au plus 80%, voire 70%, voire 60%, voire 50% d'au moins un composé modificateur.

30

Selon l'invention, le solvant organique est mis en contact avec la solution aqueuse A1 comprenant des éléments terres rares et du bore.

Selon l'invention, cette solution aqueuse A1 est une solution issue de l'attaque acide d'aimants permanents néodyme-fer-bore (NdFeB) démagnétisés ou de déchets d'usinage résultant de la fabrication d'aimants permanents, réduits en poudre et oxydés. De préférence, elle a un pH compris entre 0.5 et 3.5.

5

Par « solution issue de l'attaque acide d'aimants », on désigne une solution obtenue à la suite de la dissolution d'une poudre d'aimants, notamment d'aimant NdFeB, dans une solution d'acide, par exemple l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Cette poudre résulte de la démagnétisation, du broyage et de l'oxydation d'aimants permanents.

10

Par « déchets d'usinage » on désigne les chutes de matières créées lors de la fabrication d'aimants permanents. Ils comprennent les mêmes constituants que les aimants, c'est-à-dire du fer, du bore et des éléments terres rares.

15 En particulier on trouve majoritairement en masse du Nd (de 14% à 26%), puis du Pr (de 0% à 9%), du Dy (de 0% à 6%), du Tb (de 0% à 1 %), du Ce (de 0% à 6%). On ne retrouve pas de Sc, Y, Tm, Yb, Lu, dans les aimant NdFeB. Une composition typique d'un aimant NdFeB est par exemple, en masse, est : 65% de Fe, 24% de Nd, 2.5% de Pr, 4.25% de Dy, 1% de B, 5% de Co.

20

Cette solution aqueuse A1 comprend de préférence :

- de 20 à 450 g/L d'éléments terres rares sous forme de sel dissous,
- de 1 à 9 g/L de bore sous forme d'acide borique,
- de 0 à 20 g/L de fer sous forme de sel dissous, et
- 25 - de 0 à 5 g/L d'éléments métalliques sous forme de sel dissous appartenant au groupe comprenant le cobalt, l'aluminium, le zinc, le cuivre, le manganèse et le nickel.

30

Selon l'invention, ces éléments terres rares sont choisis dans le groupe comprenant : lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, et leurs mélanges.

En particulier, la solution A1 peut comprendre entre 0 g/L et 1 g/L de cobalt, entre 0 g/L et 1 g/L de cuivre, entre 0 g/L et 1 g/L d'aluminium et/ou entre 0 g/L et 0.5 g/L de zinc sous forme de sel dissous.

En particulier, les sels dissous d'éléments terres rares appartiennent au groupe comprenant les nitrates de terres rares, les chlorures de terres rares, les sulfates de terres rares, et leurs mélanges.

- 5 Idéalement, le procédé selon l'invention comprend donc une étape de mise en contact du solvant organique et de la solution aqueuse A1, de préférence avec un rapport entre leurs volumes respectifs compris entre 1 et 10.

10 La mise en contact et le mélange sont mis en œuvre dans un appareil d'extraction liquide-liquide. De préférence, la durée du mélange est comprise entre 1 et 15 minutes, préférentiellement entre 3 et 5 minutes.

Le mélange est suivi par une étape de séparation faite, par exemple, par décantation de la solution aqueuse A1 et du solvant organique.

15

La mise en contact et le mélange sont préférentiellement réalisés à une température comprise entre 20°C et 70°C, de préférence entre 40°C et 60°C.

On obtient ainsi un solvant enrichi en bore et un raffinat aqueux appauvri en bore.

20

Avantageusement, la concentration du bore dans ce solvant est comprise entre 1 g/L et 14 g/L.

La sélectivité de l'extraction du bore est telle que les concentrations en terres rares, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc y sont inférieures à 10 mg/L.

25

Cette opération d'extraction est avantageusement réalisée à contre-courant sur plusieurs étages, dans des batteries de mélangeurs-décanteurs ou bien dans des colonnes agitées ou pulsées.

- 30 Après le transfert du bore, la concentration en bore dans le raffinat aqueux est typiquement inférieure à 30 mg/L. Ceci correspond à un taux d'extraction du bore supérieur à 95%. Les quantités de terres rares, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc sortant dans le raffinat sont égales à celles entrant dans la solution aqueuse A1 initiale. La teneur résiduelle en bore visée est choisie en fonction de contraintes environnementales.

Au besoin, le procédé peut être adapté de sorte à avoir une teneur plus faible que 30mg/L de bore dans le solvant aqueux.

5 En outre, le procédé comprend, après le transfert du bore, une étape de réextraction du bore compris dans le solvant organique. De préférence, cette étape de réextraction du bore est réalisée par mise en contact d'une base de Brönsted avec ledit solvant, la base étant avantageusement choisie dans le groupe comprenant : NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH, et leurs mélanges. Le bore peut alors être valorisé sous forme de borate alcalin obtenu à partir de ces solutions.

10

Généralement, la base a une concentration comprise entre 0.1 et 2 mol/L.

15 Au sens de l'invention, on désigne par « réextraction », une extraction liquide-liquide permettant de transférer du solvant organique vers une phase aqueuse le bore déjà extrait à l'aide dudit solvant.

Ici, le bore contenu dans le solvant organique est transféré vers la phase aqueuse contenant la base. Ainsi, le solvant récupéré est quasiment exempt de bore. De préférence, il a une concentration en bore inférieure à 10 mg/L.

20

Le procédé de l'invention peut, en outre, comprendre une étape de récupération du bore sous forme de sel de bore à partir d'acide borique compris dans le solvant organique. Cette étape de récupération du bore comprend les sous-étapes suivantes :

- 25 a) mise en contact d'une solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique pour extraire le bore sous forme de borate solubilisé vers la solution aqueuse basique A2 ;
- b) distillation de la solution aqueuse basique A2 chargée en borate pour concentrer la solution, générant un distillat ;
- c) cristallisation du borate sous forme de sel de bore hydraté ;
- d) séparation solide-liquide du sel de bore hydraté cristallisé, générant des eaux-mères de
30 cristallisation ;
- e) réintroduction du distillat et des eaux-mères de cristallisation à l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique.

Le sel de bore hydraté cristallisé, récupéré sous forme solide, peut être réutilisé dans divers secteurs de l'industrie, par exemple dans l'industrie du verre (verre borosilicaté), de la céramique (nitrure de bore), de la métallurgie (fondant pour l'acier), ou des produits médicaux (antiseptiques).

5

Les étapes a) à e) sont avantageusement réalisées en boucle fermée, pour permettre la circulation continue des solutions aqueuses, en vue de leur recyclage. Dans ce mode de réalisation, l'eau introduite dans le procédé circule en boucle dans celui-ci. De plus, le procédé ne consomme pas d'eau supplémentaire que celle qui est introduite initialement et recyclée.

10

Parallèlement, toutes les traces de solvant organique présentes en phase aqueuse sont entièrement recyclées et revalorisées.

Ceci permet de récupérer, avantageusement, plus de 99 % du bore contenu dans le solvant organique. Le borate solide produit présente, avantageusement, une pureté supérieure à 99 %.

15

Sous-étape a)

Le solvant organique comprend, à ce stade, de l'acide borique à une concentration en bore généralement comprise entre 1 mg/L et 14 g/L, de préférence entre 1 g/L et 14 g/L.

20

De manière avantageuse, la solution aqueuse basique A2 est préparée par dilution d'une solution basique concentrée ou par solubilisation d'un composé basique solide.

De préférence, elle est une solution de NaOH, KOH, LiOH, ou NH₄OH. Le choix de la base dépend du sel de bore à produire, ainsi une solution de NaOH permettra la formation de borate de sodium. De même, on choisira une solution de KOH pour obtenir du borate de potassium.

25

De préférence, la solution aqueuse basique A2 est introduite en quantité stœchiométrique par rapport à la quantité de sel de bore à produire

30

Ainsi, le nombre de moles d'alcalin ou d'ammonium ajouté détermine la structure du produit final. Par exemple, pour produire du tétraborate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, on introduit 0,5 mole de NaOH pour 1 mole de bore compris dans le solvant organique. De même, il faudra introduire 1 mole de NaOH pour 1 mole de bore pour générer du métaborate de sodium NaBO_2 .

5

La solution basique n'est donc pas introduite en excès. Ce faisant, on réduit la consommation de produit alcalin.

De manière avantageuse, le rapport entre le nombre de moles d'alcalin ou d'ammonium de la solution basique et le nombre de moles de bore du solvant organique est compris entre 0.3 et 1.

Lors de l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique, l'acide borique compris dans le solvant est transféré de la phase organique à la phase aqueuse. On obtient alors une solution aqueuse basique chargée en borate.

La sous-étape a) de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique est, de préférence, réalisée dans un dispositif comprenant plusieurs étages, où le solvant organique et la solution aqueuse basique A2 circulent à contre-courant.

20

À cet effet, les deux liquides sont mis en circulation à des débits différents, tels que le rapport du débit de la solution aqueuse basique et du débit du solvant organique peut être compris entre 0,1 et 2, préférentiellement entre 0,1 et 1, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 0,5. Ces rapports de débits permettent de minimiser la quantité d'eau circulant dans le procédé et d'optimiser la consommation d'énergie du procédé.

25

Selon une variante, cette étape est réalisée à une température comprise entre 20°C et 70°C, préférentiellement entre 40°C et 60°C. Ces gammes de températures sont optimisées pour un rapport du débit de la solution aqueuse basique et du débit du solvant organique compris entre 0,1 et 2.

30

Sous-étape b)

- 5 Lors de la sous-étape b), on soumet avantageusement la solution aqueuse basique A2 comprenant le borate solubilisé à une étape de concentration par distillation générant un distillat. Cette étape est réalisée à une température comprise entre 20°C et 110°C, de préférence entre 30°C et 105°C, et à une pression absolue comprise entre 2.10^4 Pa et 10^5 Pa, de préférence. La concentration de la solution permet d'obtenir une solution saturée en borate.

Sous-étape c)

10

- La sous-étape c) de cristallisation est avantageusement réalisée par distillation de la solution aqueuse basique A2 concentrée en borate, ou par refroidissement de la solution aqueuse basique A2 concentrée en borate.
- 15 Le solide cristallisé se retrouve alors en suspension dans la solution. Cette distillation est mise en œuvre jusqu'à obtenir la quantité de solide cristallisé en suspension souhaitée. Cette étape est réalisée à une température comprise entre 20°C et 110°C, de préférence entre 30°C et 105°C, et à une pression absolue comprise entre 2.10^4 Pa et 10^5 Pa, de préférence.
- 20 La température à laquelle la distillation est réalisée détermine le degré d'hydratation du sel de bore produit. Par exemple, pour une température comprise entre 20°C et 60°C, on obtient du borax décahydrate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. En revanche, on obtient du borax pentahydrate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pour une température comprise entre 60°C et 100°C.
- 25 Selon une autre variante de l'invention, la cristallisation du borate est réalisée par refroidissement de la solution aqueuse basique concentrée en borate, de sorte que la solubilité du sel de bore en solution diminue. Dans ce cas, la solution est refroidie selon un gradient de température de 10°C à 40°C par heure.
- 30 La suspension de borate pourra être réchauffée pour obtenir une re-solubilisation partielle du borate puis resoumise à un refroidissement pour reformer une suspension de borate, cette opération constituant un cycle de cristallisation. Entre 1 et 3 cycles de cristallisation peuvent être effectués, préférentiellement 1 pour augmenter la pureté du borate cristallisé.

Ces deux méthodes de cristallisation, respectivement distillation et refroidissement, permettent l'élimination des traces de solvant subsistant dans le solide vers les eaux mères de cristallisation.

- 5 Par « traces de solvant » on désigne des quantités faibles de composé d'extraction, et/ou de composé modificateur et/ou de composé diluant.

Par ailleurs, la distillation réalisée lors de l'étape de concentration et éventuellement de cristallisation génère un distillat, qui contient généralement moins de 1 % en masse de traces
10 de solvant.

Ce distillat est avantageusement remis en circulation dans le procédé et/ou mélangé avec la solution aqueuse basique A2 lors de l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique. En effet, le distillat dilue la solution basique concentrée ou
15 solubiliser le composé basique solide.

Après l'étape de cristallisation, la suspension de cristaux de borate peut être soumise à une étape de maturation, dont la durée est de 30 minutes à 2 heures, de préférence 1 heure. Cette durée permet à la solution d'atteindre un équilibre thermodynamique.
20

Sous-étape d)

Selon la sous-étape d), on récupère avantageusement les cristaux de sel de bore hydraté en procédant à une étape de séparation solide-liquide. Parmi les méthodes de séparation solide-liquide, on peut citer de manière non limitative, la distillation, la centrifugation et la filtration.
25

De manière avantageuse, le sel de bore hydraté cristallisé est filtré, générant des eaux-mères de cristallisation. Ces eaux-mères de cristallisation peuvent contenir moins de 1% en masse de traces de solvant.
30

La filtration peut être réalisée sous vide ou sous une pression positive comprise entre 10^5 et 5.10^5 Pa, de préférence 10^5 Pa, ou sous pression réduite entre 10^4 et 8.10^4 Pa.

Sous-étape e)

Avantageusement, les eaux-mères de cristallisation sont remises en circulation dans le procédé lors de l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique.

- 5 Elles sont mélangées avec la solution aqueuse basique A2 lors de cette étape de mise en contact.

Selon l'invention, le solide ainsi récupéré est un borate hydraté, dont la formule peut être $\text{NaBO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_5\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, ou $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, où y est compris entre 0 et 11.

10

Après la séparation solide-liquide, le solide récupéré peut subir un lavage, pour en nettoyer toutes traces de solvant.

- 15 Dans ce cas, le sel de bore hydraté cristallisé est lavé avec une solution aqueuse et/ou avec le distillat, issu de la distillation, générant des eaux de lavage. Ces eaux de lavage peuvent contenir moins de 1% en masse de traces de solvant.

Les eaux de lavage sont avantageusement remises en circulation dans le procédé lors de l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique. Elles peuvent être mélangées avec la solution aqueuse basique A2 lors de cette étape de mise en contact.

20

Ainsi, le procédé selon l'invention n'entraîne aucune perte de solvant et permet l'obtention d'une teneur résiduelle en carbone très faible, issu du solvant organique, dans le sel de bore cristallisé.

25

La réutilisation du distillat, des eaux-mères de cristallisation et/ou des eaux de lavage a pour avantage de permettre la récupération de tous les flux aqueux et de l'intégralité du solvant.

30

Une étape de séchage peut être réalisée après le lavage. En particulier, le séchage peut être réalisé à une température comprise entre 50°C et 150°C, à une pression absolue comprise entre 10^4 Pa et 10^5 Pa.

Selon la température de séchage, on obtiendra du borax hydraté ou anhydre. Par exemple, une température de séchage comprise entre 100°C et 150°C produira du borax anhydre.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

5

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux de l'exemple de réalisation qui suit, donné à titre indicatif et non limitatif, à l'appui de la figure annexée.

10

La figure 1 est une représentation schématique d'une batterie de quatre mélangeurs-décanteurs mettant en œuvre le procédé d'extraction du bore selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

La figure 2 est une représentation schématique du procédé selon un mode de réalisation particulier de l'invention.

15

DESCRIPTION DETAILLEE DES FIGURES

Un mode de réalisation particulier du procédé mis en œuvre dans une batterie de quatre mélangeurs-décanteurs, est schématisé sur la figure 1.

20

Le procédé est réalisé dans un dispositif comprenant plusieurs étages, où le solvant organique et la solution aqueuse basique circulent à contre-courant.

En particulier, le procédé peut être réalisé dans une batterie de mélangeurs-décanteurs ou dans des colonnes d'extraction liquide-liquide. Le nombre d'étages de ces dispositifs est
25 préférentiellement compris entre 3 et 10, de préférence entre 5 et 7.

Le dispositif de la figure 1 est une batterie de mélangeurs-décanteurs (e) de quatre étages (a,b,c,d), d'un type en soi connu. Au niveau d'un premier étage (a) sont alimentés un solvant
30 organique chargé en acide borique (11) et une solution de borax (12) issue du recyclage des eaux-mères de cristallisation et optionnellement des eaux de lavage.

Par ailleurs, une solution aqueuse de NaOH (13) est alimentée à contre-courant au quatrième étage (d).

Un distillat (20) obtenu au cours de la mise en œuvre de l'invention est également alimenté à contre-courant au quatrième étage (d).

5 Le solvant organique chargé en bore (11) du premier étage (a), est ensuite transféré vers le deuxième étage (b), puis vers le troisième étage (c) et enfin vers le quatrième étage (d), mélangé et décanté à chaque étage.

10 La phase aqueuse qui alimente le quatrième étage (d), constituée de la solution aqueuse de NaOH (13), est transférée via les étages (c), (b), vers le premier étage (a) où elle se combine à la solution de borax (12), dans chaque étage les phases aqueuses et solvant sont mélangées et décantées.

La solution aqueuse de borate alcalin (14) est récupérée en sortie du premier étage (a). Le solvant d'extraction (15) sort, exempt de bore, au quatrième étage (d).

15

En référence à la figure 2, la solution aqueuse de borate (14) sortant de la batterie de mélangeurs-décanteurs (e) est récupérée et traitée pour faire cristalliser le borate.

20 La solution aqueuse de borate (14) est d'abord distillée (g) en augmentant la température et/ou en modifiant la pression du milieu jusqu'à obtenir une solution saturée en borate et un distillat (20). La cristallisation (h) est réalisée ensuite soit par distillation générant à nouveau du distillat (20), soit par refroidissement entraînant dans les deux cas la formation d'une suspension de borate cristallisé.

25 Enfin, la suspension de sel de bore est filtrée (i), permettant de récupérer les eaux-mères de cristallisation (21) et le borate cristallisé (16). Au besoin, le borate peut être lavé (j), ceci générant des eaux de lavage (22). Le distillat (20) est également utilisé pour laver le borate.

30 Le distillat (20) est réutilisé pour diluer (f) une solution basique concentrée en soude (17) permettant d'obtenir la solution aqueuse de NaOH (13), qui sera introduite dans la batterie de mélangeurs-décanteurs (e) pour l'extraction liquide-liquide du bore.

Les eaux-mères de cristallisation (21) et les eaux de lavage (22) sont mélangées pour former la solution de borax (12) qui est réintroduite dans la batterie (e).

EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

Les exemples 1 à 21 visent à mettre en évidence différents modes de réalisation de l'invention. Ils exposent les données de base servant à la réalisation d'un procédé d'extraction du bore selon l'invention, en présence de terres rares en solution.

Exemple 1 : Extraction du bore par un solvant EHD/octan-1-ol

Dans un flacon de 50 mL, on introduit 20 mL d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide nitrique, la solution ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L, en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares à moins de 1 g/L, pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

La solution aqueuse est préparée en démagnétisant des aimants permanents néodyme-fer-bore NdFeB, en les broyant en poudre et enfin en les oxydant thermiquement. La poudre oxydée est alors dissoute dans une solution d'acide nitrique.

On introduit dans ce même flacon 20 mL d'un solvant organique d'extraction composé de 30% en masse de 2-éthyl-1,3-hexanediol (EHD), comme composé d'extraction, et 70 % en masse d'octan-1-ol, comme composé diluant.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors une concentration du bore en phase aqueuse de 0.25 g/L, en phase organique de 4.25 g/L et donc un coefficient de partage du bore égal à 17.

Les concentrations finales en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, de sorte que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

5 Exemple 2 : Extraction du bore par un solvant EHD/octan-1-ol

Le procédé d'extraction de l'exemple 1 est réitéré, mais en introduisant cette fois-ci dans un flacon, 40 mL de la solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés de l'exemple 1, et 10 mL du solvant organique d'extraction de l'exemple 1.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 4.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 5.

15 Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

20 Exemple 3 : Extraction du bore par un solvant EHD/Solvesso® 150/2-EH

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 60 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, dans de l'acide nitrique, la solution ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L, en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

30 On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique d'extraction composé de 30% en masse de 2-éthyl-1,3-hexanediol (EHD), qui comme composé d'extraction, de 50% en masse de Solvesso® 150, qui comme composé diluant, et de 20% en masse de 2-éthylhexanol (2-EH) comme composé modificateur.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 6.

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

- 5 On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 6.

Les concentrations en terre rare total, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

10

Exemple 4 : Extraction du bore par un solvant EHD/Solvesso® 150/2-EH

- Le procédé d'extraction de l'exemple 3 est réitéré, mais en introduisant cette fois-ci dans un flacon, 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés de l'exemple 3, et 50 mL du solvant organique d'extraction de l'exemple 3.
- 15

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

- 20 On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 32.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

25

Exemple 5 : Extraction du bore par un solvant TPMD/kérosène/décanol

- Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, dans de l'acide nitrique, ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L, en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.
- 30

On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique d'extraction composé de 15% en masse de 2,2,4-triméthyl-,1,3-pentaediol (TPMD), comme composé d'extraction, 25% en masse de kérosène, comme composé diluant, et 60% en masse de décanol, comme composé modificateur.

5

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 5.

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

10

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 1.7.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

15

Exemple 6 : Extraction du bore par un solvant TPMD/kérosène/décanol

L'extraction de l'exemple 5 est réitérée mais en introduisant cette fois-ci dans un flacon, 50 mL de la solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés de l'exemple 5, et 50 mL du solvant organique d'extraction de l'exemple 5.

20

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

25

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 18.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

30

Exemple 7 : Extraction du bore par un solvant BEPD/kérosène/décanol

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, dans de l'acide nitrique, ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L, en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

10

On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique d'extraction composé de 15% en masse 2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diol (BEPD), comme composé d'extraction, de 25% en masse de kérosène comme composé diluant, de 60% en masse, de décanol, comme composé modificateur.

15

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 5.

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

20

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 1.65.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

25

Exemple 8 : Extraction du bore par un solvant BEPD/kérosène/décanol

L'extraction de l'exemple 7 est réitérée mais en introduisant dans un flacon, 50 mL de la solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés de l'exemple 7, et 50 mL du solvant organique d'extraction de l'exemple 7.

30

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 2.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

Exemple 9 : Extraction du bore par un solvant BEPD/kérosène/décanol

Dans un flacon de 200 mL, on introduit 100 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide sulfurique, ayant une concentration en bore de 0.6 g/L, en néodyme de 14.7 g/L, en praséodyme de 3.6 g/L, en dysprosium de 0.9 g/L, en cérium de 0.4 g/L, et en autres terres rares de moins de 0.1 g/L, pour un total de 20 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 0.25 g/L, en aluminium, cobalt et cuivre inférieure à 0.1 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique d'extraction composé de 15% en masse 2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diol (BEPD), comme composé d'extraction, de 25% en masse de kérosène comme composé diluant, de 60% en masse, de décanol, comme composé modificateur.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 10.

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 1.7.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$ tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.1.

Exemple 10 : Extraction du bore par un solvant 2-PH/kérosène

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, dans de l'acide nitrique, la solution
5 ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L, en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

10

On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique composé de 60% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction, et de 40% en masse de kérosène, comme composé diluant.

15 Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 5.

Le milieu est agité vigoureusement à température ambiante pendant 15 minutes. Après quoi, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

20 On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.6.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

25

Exemple 11 : Extraction du bore par un solvant 2-PH/kérosène

L'extraction de l'exemple 10 est réitérée, mais en introduisant dans un flacon 50 mL de la solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés de
30 l'exemple 10, et 50 mL du solvant organique d'extraction de l'exemple 10.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1. On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.6.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

5 Exemple 12 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, dans de l'acide nitrique, la solution ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L,
10 en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

15 On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique d'extraction composé à 100% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 5.

20 Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.56.

25 Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

Exemple 13 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur

30

Le procédé d'extraction de l'exemple 12 est réitéré, mais en introduisant dans un flacon 50 mL de la solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés de l'exemple 12, et 50 mL du solvant organique d'extraction de l'exemple 12.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.58.

- 5 Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

Exemple 14 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur

10

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide chlorhydrique, la solution ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 27 g/L, en dysprosium de 7 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, 15 pour un total de 150 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

20

On introduit dans ce même flacon 50 mL d'un solvant organique d'extraction composé à 100% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

25

Le milieu est agité vigoureusement à 50°C pendant 15 minutes. Après quoi, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.63.

30

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

Exemple 15: Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide sulfurique, ayant une concentration en bore de 0.6 g/L, en néodyme de 14.7 g/L, en praséodyme de 3.6 g/L, en dysprosium de 0.9 g/L, en cérium de 0.4 g/L, et en autres terres rares de moins de 0.1 g/L, pour un total de 20 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 0.25 g/L, en aluminium, cobalt et cuivre inférieure à 0.1 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

10

On introduit dans ce même flacon 50 mL d'un solvant organique d'extraction composé à 100% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

15

Le milieu est agité vigoureusement à 50°C pendant 15 minutes. Après quoi, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.30.

20

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

25 Exemple 16 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur à partir d'une solution aqueuse ayant une concentration en terres rares de 250 g/L

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide nitrique, ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 183 g/L, en praséodyme de 45 g/L, en dysprosium de 12 g/L, en cérium de 5 g/L, et en autres terres rares de moins de 5 g/L, pour un total de 250 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

30

On introduit dans ce même flacon 10 mL d'un solvant organique d'extraction composé à 100% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

5

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, le mélange est centrifugé, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 0.65.

10

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

15 Exemple 17 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur à partir d'une solution aqueuse ayant une concentration en terres rares de 350 g/L

Dans un flacon de 100 mL, on introduit 10 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide chlorhydrique, ayant une
20 concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 256 g/L, en praséodyme de 63 g/L, en dysprosium de 17 g/L, en cérium de 7 g/L, et en autres terres rares de moins de 7 g/L, pour un total de 350 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

25 On introduit dans ce même flacon 40 mL d'un solvant organique d'extraction composé à 100% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 0.25.

30 Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, le mélange est centrifugé, et les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 2.46.

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

5 Exemple 18 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur à partir d'une solution aqueuse ayant une concentration en terres rares de 400 g/L

10 Dans un flacon de 100 mL, on introduit 50 mL d'une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés dans l'acide nitrique, ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme de 293 g/L, en praséodyme de 72 g/L, en dysprosium de 19 g/L, en cérium de 8 g/L, et en autres terres rares de moins de 8 g/L pour un total de 400 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 2 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

15

On introduit dans ce même flacon 50 mL d'un solvant organique d'extraction composé à 100% en masse de 2-propylheptanol (2-PH), comme composé d'extraction.

Le rapport volumique entre la phase aqueuse et la phase organique est donc de 1.

20

Le milieu est agité vigoureusement à 60°C pendant 15 minutes. Après quoi, les phases aqueuse et organique sont séparées par décantation.

On obtient alors un coefficient de partage du bore égal à 3.

25

Les concentrations en terres rares totales, fer, aluminium, cobalt, cuivre et zinc dans le solvant sont inférieures à 10 mg/L, si bien que le coefficient de partage du néodyme est inférieur à 10^{-4} tandis que le coefficient de partage du cuivre est inférieur à 0.05.

30 L'exemple 19 qui suit, montre l'intérêt d'opérer sur des solutions concentrées en terres rares. L'exemple 20 donne un exemple d'opération en batterie de mélangeurs-décanteurs comprenant l'extraction du bore et le recyclage du solvant.

Exemple 19 : Extraction du bore par un solvant de 2-PH pur

La solubilité du bore dans les solutions d'attaque est limitée, et pour bénéficier de cet effet concentration (exemples 13, 16, 18), il convient d'opérer l'extraction en deux étapes, tout
5 d'abord sur la solution d'attaque à environ 150 g/L terres rares puis sur la solution partiellement épuisée en bore et reconcentrée à environ 400 g/L.

Dans un réacteur, on introduit à une température de 50°C:

- 300 mL d'un solvant organique composé de 2-propylheptanol pur, comme composé
10 d'extraction;
- 75 mL d'une solution aqueuse issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, la solution ayant une concentration en bore de 4.5 g/L, en néodyme 110 g/L, praséodyme 27g/L, dysprosium 7 g/L, cérium 3g/L, et autres terres rares à moins de 1 g/L pour un total de 150 g/L de terre rare, en fer de 2 g/L, en aluminium de
15 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, en cuivre de 0.2 g/L et comprenant des traces de zinc. Elle a un pH de 2.

Après un mélange de 15 mn et décantation des phases on récupère :

- 300 mL d'un solvant organique dont la concentration en bore est de 0.8 g/L.
- 20 - 75 mL d'une phase aqueuse comprenant des terres rares, la solution ayant une concentration en bore de 1.27 g/L, en néodyme 110 g/L, praséodyme 27g/L, dysprosium 7 g/L, cérium 3 g/L, et autres terres rares à moins de 1 g/L pour un total de 150 g/L de terre rare, en fer de 1 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L et comprenant des traces de zinc.

25

Le taux d'extraction du bore pour cette première étape est de 71.1 %

Dans une seconde étape, la phase aqueuse précédente est concentrée par distillation pour obtenir une concentration en terres rares de 400 g/L soit une concentration en bore de 3.40 g/L,
30 en néodyme de 293 g/L, en praséodyme de 72 g/L, en dysprosium 19 g/L, en cérium de 8 g/L, et autres terres rares à moins de 3 g/L, en fer de 2.6 g/L, en aluminium de 1.3 g/L, en cobalt de 1.3 g/L et comprenant des traces de zinc et un volume de solution de 28 mL.

Puis dans un second réacteur on introduit à une température de 50°C:

- 56 mL d'un solvant organique composé de 2-propylheptanol pur, comme composé d'extraction ;
- 28 mL de la solution concentrée obtenue précédemment

5 On récupère :

- 56 mL d'un solvant organique dont la concentration en bore est de 1.37 g/L.
- 28 mL d'une phase aqueux comprenant des terres rares, la solution ayant une concentration en bore de 0.62 g/L, en néodyme 293 g/L, en praséodyme de 72 g/L, en dysprosium de 19 g/L, en cérium de 8 g/L, et autres terres rares à moins de 3 g/L, en fer de 2.6 g/L, en aluminium de 1.3 g/L, en cobalt de 1.3 g/L et comprenant des traces de zinc.

Avec cet enchaînement d'opérations extraction-concentration-extraction la phase aqueuse a été épuisée en bore et le taux global d'extraction par rapport à la solution initiale est de 95%.

Exemple 20 : Extraction du bore par un solvant BEPD/kérosène/décanol dans une batterie de mélangeurs-décanteurs

Cet exemple est un mode de réalisation de l'invention mise en œuvre dans batterie d'extraction à contre-courant.

a) Mise en contact d'une solution aqueuse et d'un solvant organique

Dans une batterie de six mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant, à une température de 50°C, on introduit :

- à l'étage 1 : un solvant organique à un débit de 145 mL/h, le solvant étant composé de 15 % en masse de BEPD, comme composé d'extraction, 25 % en masse de kérosène, comme composé diluant, et 60 % en masse de décanol, comme composé modificateur ;
- à l'étage 5 : une solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants permanents oxydés, à un débit de 145 mL/h, la solution ayant une concentration en bore de 4.60 g/L, en néodyme de 110 g/L, en praséodyme de 25 g/L, en dysprosium de 6 g/L, en cérium de 3 g/L, et en autres terres rares de moins de 1 g/L, pour un total de 137 g/L de terres rares. La solution a une concentration en fer de 1 g/L, en aluminium de 0.5 g/L, en cobalt de 0.5 g/L, et elle comprend des traces de zinc. Elle a un pH de 1.5.

- à l'étage 6 : de l'eau à un débit de 7 mL/h.

On récupère :

- à l'étage 1 : un raffinat aqueux de terres rares à un débit de 152 mL/h, le raffinat ayant une concentration en bore de 16 mg/L, en terres rares de 131 g/L, en fer de 0.95 g/L, en aluminium de 0.48 g/L, en cobalt de 0.48 g/L et comprenant des traces de zinc ;
- à l'étage 6 : un solvant organique chargé en bore à un débit de 145 mL/h, le solvant ayant une concentration en bore de 4.58 g/L.

Le taux d'extraction du bore est donc de 99.6 %. Ce taux correspond à la masse de bore récupérée dans le solvant sur la masse de bore totale introduite à l'alimentation.

Le procédé permet de transférer la majeure partie du bore contenu initialement dans la solution aqueuse vers le solvant organique.

Le raffinat aqueux ainsi obtenu, comprend une quantité de bore inférieure à 30 mg/L.

Les terres rares, le fer et les autres impuretés ne sont pas présents dans le solvant, ils sont récupérés dans le raffinat aqueux.

b) Réextraction du bore à partir du solvant chargé en bore

Dans une seconde batterie de quatre mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant, à une température de 50°C, on alimente :

- à l'étage 1 : le solvant organique chargé en bore, récupéré à la sortie de l'étage 6 lors de l'étape précédente de mise en contact, à un débit de 145 mL/h, le solvant étant composé de 15 % en masse de BEPD, 25 % en masse de kérosène, 60 % en masse de décanol, et ayant une concentration en bore de 4.58 g/L ;
- à l'étage 4 : une solution aqueuse de NaOH, à un débit de 79 mL/h, la solution ayant une concentration de 0.40 mol/L.

On récupère :

- à l'étage 1 : une solution basique, à un débit de 79 mL/h, ayant une concentration en bore de 8.35 g/L et en sodium de 9.2 g/L, soit un rapport molaire sodium bore de 0.52 ;

- à l'étage 4 : un solvant organique, à un débit de 145 mL/h, le solvant ayant une concentration en bore de 30 mg/L.

Le taux de réextraction du bore est de 99.3%. Ce taux correspond à la masse de bore récupérée dans la solution basique sur la masse de bore contenue dans le solvant organique chargé.

Le taux de récupération du bore est de 98.9%. Ce taux correspond à la masse de bore récupérée dans la solution basique sur la masse de bore contenue dans la solution aqueuse acide issue de la dissolution d'une poudre d'aimants (soit la masse de bore introduite dans le procédé).

10

Le solvant ainsi régénéré, présente une faible concentration en bore, inférieure à 30 mg/L, il est recyclé à l'extraction.

Exemple 21 : Régénération du bore à partir d'un solvant organique chargé en acide borique et comprenant du BEPD

15

Dans une batterie de cinq mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant, à une température de 50°C, on alimente :

- à l'étage 1 : un solvant organique constitué de 15 % en masse de 2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diol (BEPD), de 25 % en masse de kérosène et de 60 % en masse de decan-1-ol, la concentration du solvant en bore étant de 4,40 g/L, avec un débit de 100 L/h ;
- à l'étage 5 : une solution de NaOH, concentrée en sodium à 9,40 g/L, avec un débit de 50 L/h.

25

On récupère :

- à l'étage 1 : une solution aqueuse de borate concentrée en bore à 8,78 g/L, et concentrée en sodium à 9,40 g/L, avec 0.1% en masse de BEPD, avec un débit 50 L/h. Le rapport molaire Na/B est de 0,5 soit la stœchiométrie de l'ion tétraborate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
- à l'étage 5 : un solvant organique de concentration résiduelle en bore inférieure à 0,01 g/L, avec un débit de 100 L/h.

30

Ainsi, 99,8% du bore compris dans le solvant d'extraction est récupéré.

Les concentrations et débits sont détaillés dans le tableau 1.

Tableau 1

	Entrée		Sortie	
	Étage 1	Étage 5	Étage 1	Étage 5
	Solvant	Solution NaOH	Solution aqueuse de borate	Solvant
[B] (g/L)	4,40	/	8,78	0,01
[Na] (g/L)	/	9,40	9,40	/
BEPD % massique	15	/	0.1	15
Débit (L/h)	100	50	50	100

Exemple 22 : Cristallisation du tétraborate de sodium pentahydrate ou borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à partir d'une solution de tétraborate de sodium

5

4,7 L de solution aqueuse de borax, soit 4,8 kg, sont obtenus après extraction du bore à partir d'un solvant d'extraction organique constitué de BEPD, de kérosène et de decan-1-ol, et à partir d'une solution de soude.

10 La solution aqueuse a une concentration en bore de 8,78 g/L, une concentration en sodium de 9,40 g/L. Elle comprend 0,1% en masse de BEPD, soit 4,8 g de BEPD résiduel.

La cristallisation du borax pentahydrate à partir de la solution aqueuse se fait selon les étapes suivantes :

- 15
- 20
- i.

ii.

iii.

iv.

v.

vi.
- distillation de la solution aqueuse à 100°C jusqu'à obtenir 0,7 kg de solution, avec une concentration en bore de 6,0 % en masse (approximativement 60 g/L) et 4.1 kg de distillat ;

refroidissement de la solution obtenue de 100°C à 65°C en une heure pour cristalliser le borax pentahydrate ;

maturation des cristaux pendant une heure à 65°C entraînant la formation d'une suspension de borax pentahydrate ;

filtration de la suspension de borax pentahydrate sous 10⁵ Pa de pression positive ;

lavage du sel de bore avec 110 g d'eau distillée à 5°C ;

séchage du sel de bore dans une étuve ventilée à 65°C jusqu'à masse constante.

On obtient :

- 0,55 kg d'eaux-mères de cristallisation comprenant 3,8 % en masse de bore et comprenant moins de 50 ppm de solvant ;
- 4,1 kg de distillat comprenant 0,12% en masse BEPD, soit 4,8 g de BEPD
- 5 - 130 g d'eaux de lavage comprenant 3,6 % en masse de bore ;
- 106 g de borax pentahydrate de pureté supérieure à 99,8 % ;
- moins de 350 mg/kg de carbone organique résiduel dans le borax ;
- 24 g d'eau d'imprégnation du borax pentahydrate.

10 Sur les 41,3 g de bore contenus dans la solution aqueuse initiale, 15,7 g sont récupérés sous forme de borax pentahydrate. Ainsi, 38 % du bore contenu initialement dans la phase aqueuse est cristallisé. Les 62% de borate contenus dans les eaux-mères sont recyclés à l'étape de mise en contact du solvant organique chargé en bore et de la solution aqueuse basique.

15 Le même résultat peut être obtenu en distillant la solution chargée en bore à 65°C sous pression réduite, comprise entre 10^4 Pa et 7.10^4 Pa, jusqu'à avoir 106 g de borax pentahydrate en suspension avant filtration.

Les 4,1 kg de distillat contiennent plus de 99 % du composé d'extraction BEPD du solvant
20 initialement soluble en phase aqueuse. Le distillat est recyclé pour la production de la solution aqueuse basique.

Du borax décahydrate peut être obtenu avec le même procédé, en concentrant la solution aqueuse initiale sous vide à 60°C, et en la refroidissant à 5°C en une heure avant filtration.

25 Les masses sont détaillées dans le tableau 2.

Tableau 2

	Entrée		Sortie			
	Solution mère	Eau de lavage	Eaux-mères de cristallisation	Distillat	Eau de lavage	Borax
Masse (g)	4800	110	550	4100	130	106
Masse de B (g)	41.27	/	20,90	/	4,63	15.74
Masse de BEPD (g)	4.8	/	/	4,8	/	

Exemple 23 : Régénération du bore à partir d'un solvant à base de 2-propylheptanol (2PH) chargé en acide borique

- Dans une batterie de six mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant, à une température de 50°C, on alimente :
- à l'étage 1 : un solvant organique comprenant un composé d'extraction constitué de 2-propylheptanol pur, la concentration du solvant en bore étant de 1,5 g/L, avec un débit de 100 L/h ;
 - à l'étage 6 : une solution de NaOH concentrée en sodium à 12,28 g/L, avec un débit de 10 L/h.
- On récupère :
- à l'étage 1 : une solution aqueuse de borate concentrée en bore à 14,9 g/L, concentrée en sodium à 12,28 g/L, et concentrée en 2-propylheptanol à 70 mg/L, avec un débit de 10 L/h. Le rapport molaire Na/B est de 0,39.

- à l'étage 6 : un solvant dont la concentration en bore résiduelle est inférieure à 0,01 g/L, avec un débit de 100 L/h.

Ainsi, 99,3 % du bore compris dans le solvant d'extraction est récupéré.

5

Les concentrations, débits et masses sont détaillés dans le tableau 3.

Tableau 3

	Entrée		Sortie	
	Étage 1	Étage 6	Étage 1	Étage 6
	Solvant	Solution NaOH	Solution aqueuse de borate	Solvant
[B] (g/L)	1,5	/	14.9	0,01
[Na] (g/L)	/	12,28	12,28	/
2PH (mg/L)	/	/	70	/
Débit (L/h)	100	10	10	100

10

Exemple 24 : Récupération du borax pentahydrate ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$) à partir de BEPD

Dans une batterie de cinq mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant, à une température de 50°C, on alimente :

- 15
- à l'étage 1 : un solvant organique constitué de 15 % en masse de BEPD, 25 % en masse de kérosène et 60 % en masse de décan-1-ol, le solvant a une concentration en bore de 3,52 g/L et il est introduit avec un débit de 576 L/h et une solution de borax concentrée en bore à 39,7 g/L et en sodium à 42,3 g/L, issue du recyclage des eaux mère de cristallisation du borax produit dont la description suit, avec un débit de 39.6 L/h.
- 20
- à l'étage 5 : une solution de NaOH concentrée en sodium à 11,5 g/L introduit à un débit de 187,8 L/h. Cette solution est fabriquée à partir de 3,76 kg de NaOH solide et de 187,8 L de distillat.

On récupère :

- à l'étage 1 : une solution aqueuse de concentration en bore de 15,4 g/L, de concentration en sodium de 16,4 g/L et comprenant 0,1 % en masse de solvant, avec un débit de 233,3 L/h car la conversion de l'acide borique en borax génère 5,9 L d'eau. Le rapport molaire Na/B est de 0,5 soit la stœchiométrie de l'ion tétraborate $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$;
- à l'étage 5 : un solvant de concentration en bore inférieure 0,01 g/L, avec un débit de 576 L/h.

Ainsi, 99,7 % du bore compris dans le solvant d'extraction est récupéré.

10

La cristallisation du borax pentahydrate à partir de la solution aqueuse récupérée à l'étage 1 se fait selon les étapes suivantes :

- i. distillation de la solution aqueuse récupérée à l'étage 1 sous vide à 65°C, pendant laquelle le borax pentahydrate précipite, jusqu'à obtenir une solution avec une concentration en bore total (bore solide et bore solubilisé) de 73,1 g/L et en sodium de 77,9 g/L, avec un débit de 49,2 L/h et 187,8 L/h de distillat ;
- ii. maturation des cristaux pendant une heure entraînant la formation d'une suspension de borax pentahydrate ;
- iii. filtration de la suspension de borax pentahydrate sous 10^5 Pa de pression positive;
- iv. séchage du sel de bore dans une étuve ventilée à 65°C jusqu'à masse constante.

On obtient :

- 187,8 L/h de distillat contenant 0,12% de solvant, qui seront recyclés vers la batterie ;
- 39,6 L/h d'eaux-mères de cristallisation ayant une concentration en bore de 39,7 g/L et en sodium à 42,3 g/L;
- 14,4 kg/h de borax pentahydrate comprenant 5% en masse d'eau soit 13,7 kg/h de borax pentahydrate, avec moins de 50 ppm de BEPD soit moins de 0,035 g/kg de carbone organique résiduel.

30 Le borax pentahydrate obtenu est pur à plus de 99,8%.

Les eaux-mères de cristallisation contiennent 44% du bore total.

Le distillat contient l'ensemble du solvant soluble en phase aqueuse contenu dans la solution de bore récupérée à l'étage 1.

Les concentrations et débits de l'extraction liquide-liquide et de la cristallisation sont détaillés dans les tableaux 4 et 5.

Tableau 4

Réextraction liquide-liquide du bore					
	Entrée			Sortie	
	Étage 1		Étage 6	Étage 1	Étage 6
	Solvant	Solution de borate	Solution NaOH	Solution aqueuse de borax pentahydrate	Solvant
[B] (g/L)	3.52	39,7	/	15.4	0,01
[Na] (g/L)	/	42.3	11.5	16.4	/
BEPD (% massique)	15	/	/	0.1	15
Débit (L/h)	576	39.6	187.8	233.3	576

5 Tableau 5

Cristallisation du borax				
	Entrée	Sortie		
	Solution mère	Eaux-mères de cristallisation	Distillat	Borax
Débit	233.3 L/h	39.6 L/h	187.8 L/h	13.6 kg/h
[B] (g/L)	15.4	39,7	/	/
[Na] (g/L)	16.4	42.3	/	/
Masse de B (g/h)	3593	1572	/	2021
Masse de BEPD (g/h)	233	/	233	/

Exemple 25 : Récupération du borax pentahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à partir de 2-propylheptanol

Dans une batterie de cinq mélangeurs-décanteurs fonctionnant à contre-courant, à une
5 température de 50°C, on alimente :

- à l'étage 1 : un solvant organique constitué de 2-propylheptanol, avec une concentration en bore de 1,5 g/L, il est introduit avec un débit de 1352 L/h et une solution de borax concentrée en bore à 39,7 g/L et en sodium à 42,3 g/L issue du recyclage des eaux-mères de cristallisation du borax produit dont la description suit, avec un débit de 39,6 L/h.
- 10 - à l'étage 5 : une solution de NaOH concentrée en sodium à 11,5 g/L introduit à un débit de 187,8 L/h. Cette solution est fabriquée à partir de 3.76 kg de NaOH solide et de 187.8 L de distillat.

On récupère :

- 15 - à l'étage 1 : une solution aqueuse de concentration en bore de 15,4 g/L, de concentration en sodium de 16,4 g/L et comprenant 70 ppm en masse de solvant, avec un débit de 233,3 L/h car la conversion de l'acide borique en borax génère 5,9 L d'eau. Le rapport molaire Na/B est de 0,5 ;
- à l'étage 5 : un solvant de concentration en bore inférieure 0,01 g/L, avec un débit de
20 1352 L/h.

Ainsi, 99,3 % du bore compris dans le solvant d'extraction est récupéré.

La cristallisation du borax pentahydrate à partir de la solution aqueuse récupérée à l'étage 1
25 se fait selon les étapes suivantes :

- i. distillation de la solution aqueuse récupérée à l'étage 1 sous vide à 65°C, pendant laquelle le borax pentahydrate précipite, jusqu'à obtenir une solution avec une concentration en bore totale (bore solide et bore solubilisé) de 73,1 g/L et en sodium de 77,9 g/L, avec un débit de 49,2 L/h et 187,8 L/h de distillat ;
- 30 ii. maturation des cristaux pendant une heure entraînant la formation d'une suspension de borax pentahydrate ;
- iii. filtration de la suspension de borax pentahydrate sous 10^5 Pa de pression ;
- iv. séchage du sel de bore dans une étuve ventilée à 65°C jusqu'à masse constante.

On obtient :

- 187,8 L/h de distillat contenant 87 ppm de solvant, qui seront recyclés vers la batterie ;
- 39,6 L/h d’eaux mères de cristallisation ayant une concentration en bore de 39,7 g/L et en sodium à 42,3 g/L;
- 5 - 14,4 kg/h de borax pentahydrate comprenant 5 % en masse d’eau soit 13,7 kg/h de borax pentahydrate avec moins de 50 ppm de 2PH soit moins de 0,037 g/kg de carbone organique résiduel.

10 Le borax pentahydrate obtenu a une pureté supérieure à 99.8%. Les eaux-mères de cristallisation contiennent 44% du bore total.

Le distillat contient l’ensemble du solvant soluble en phase aqueuse contenu dans la solution de bore récupérée à l’étage 1.

15 Les concentrations et débits de l’extraction liquide-liquide et de la cristallisation sont détaillés dans les tableaux 6 et 7.

Tableau 6

Réextraction liquide-liquide du bore					
	Entrée			Sortie	
	Étage 1		Étage 6	Étage 1	Étage 6
	Solvant	Solution de borate	Solution NaOH	Solution aqueuse de borax pentahydrate	Solvant
[B] (g/L)	1.5	39,7	/	15.4	0,01
[Na] (g/L)	/	42.3	11.5	16.4	/
2PH (mg/L)	/	/	/	70	/
Débit (L/h)	1352	39.6	187.8	233.3	576

Tableau 7

Cristallisation du borax				
	Entrée	Sortie		
	Solution mère	Eaux-mères de cristallisation	Distillat	Borax
Débit	233.3 L/h	39.6 L/h	187.8 L/h	13.6 kg/h
[B] (g/L)	15.4	39,7	/	
[Na] (g/L)	16.4	42.3	/	
Masse de B (g/h)	3593	1572	/	2021
Masse de 2PH (g/h)	16	/	16	

Les tétraborates de lithium, de potassium et d’ammonium ainsi que le tétraborate de sodium décahydrate peuvent être fabriqués en utilisant le procédé selon l’invention.

5

La solubilité de ces sels dans l’eau étant différente de celle du tétraborate de sodium pentahydrate, la quantité de distillat, d’eaux mères et de sel de bore produits durant la cristallisation varient en conséquence.

10

REVENDICATIONS

1. Procédé d'extraction du bore contenu dans une solution aqueuse A1 comprenant des éléments terres rares, la solution aqueuse A1 étant issue de la dissolution d'une poudre
5 d'aimants NdFeB ou de déchets d'usinage résultant de la fabrication d'aimants permanents, procédé dans lequel ladite solution aqueuse A1 est mise en contact et mélangée avec un solvant organique, ledit solvant organique comprenant au moins un composé d'extraction constitué d'un alcool, comportant une chaîne de 6 à 18 atomes de carbone, aliphatique ou aromatique, linéaire ou ramifiée, la mise en contact et le
10 mélange de la solution aqueuse A1 et du solvant organique entraînant le transfert du bore de ladite solution aqueuse A1 vers ledit solvant organique.
2. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 1, dans lequel le composé d'extraction est choisi dans le groupe comprenant :
15
 - les 1-3 diols, de préférence parmi le 2-éthyl-1,3-hexanediol (EHD), 2-butyl-2-éthylpropane-1,3-diol (BEPD), 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol (TMPD), 2-chloro-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-méthylol-phénol (CTMP), et leurs mélanges ;
 - les monoalcools de 6 à 18 atomes de carbone, à chaîne aliphatique ramifiée ou linéaire, de préférence parmi le 2-éthylhexanol (2-EH), 2-propylheptanol (2-PH),
20 2-butyloctanol, isodécanol, octanol, et leurs mélanges.
3. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant organique comprend en outre, au moins un composé diluant constitué d'une chaîne hydrocarbonée de 6 à 18 atomes de carbone, aliphatique ou aromatique.
25
4. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 3, dans lequel le composé diluant est choisi dans le groupe comprenant : le décane et ses isomères, le dodécane et ses isomères, le kérosène, le toluène, les hydrocarbures ayant entre 6 et 18 atomes de carbones, aliphatiques ou aromatiques, et leurs mélanges.
30
5. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le solvant organique comprend en outre, un composé modificateur différent du composé d'extraction, le composé modificateur étant constitué d'un alcool comportant une chaîne aliphatique de 6 à 18 atomes de carbone.

6. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 5, dans lequel le composé modificateur est choisi dans le groupe comprenant les monoalcools, de préférence parmi le decan-1-ol, l'octan-1-ol, l'isodecan-1-ol, l'hexan-1-ol, le dodecan-1-ol, le 2-propylheptanol, le 2-éthylhexanol, et leurs mélanges.
- 5
7. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le solvant organique comprend :
- 10% à 100% d'au moins un composé d'extraction,
 - 0% à 90% d'au moins un composé diluant,
 - 10 - 0% à 70% d'au moins un composé modificateur,
- en poids par rapport au poids total du solvant organique, le total étant égal à 100%.
8. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel la solution aqueuse A1 comprend :
- 15 - de 20 à 450 g/L d'éléments terres rares sous forme de sel dissous,
 - de 1 à 9 g/L de bore sous forme d'acide borique,
 - de 0 à 20 g/L de fer sous forme de sel dissous, et
 - de 0 à 5 g/L d'éléments métalliques appartenant au groupe comprenant le cobalt, l'aluminium, le zinc, le cuivre, le manganèse et le nickel.
- 20
9. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel les sels dissous d'éléments terres rares appartiennent au groupe comprenant les nitrates de terres rares, les chlorures de terres rares, les sulfates de terres rares, et leurs mélanges.
- 25
10. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel la mise en contact et le mélange sont réalisés à une température comprise entre 20°C et 70°C, de préférence entre 40°C et 60°C.
- 30
11. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le procédé comprend, en outre, après le transfert du bore, une étape de réextraction du bore compris dans le solvant organique.

12. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 11, dans lequel la réextraction du bore est réalisée par mise en contact d'une base de Brönsted avec ledit solvant, la base étant choisie dans le groupe comprenant : NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH, et leurs mélanges.
- 5
13. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant en outre, une étape de récupération du bore sous forme de sel de bore à partir d'acide borique compris dans le solvant organique, ladite étape de récupération du bore comprenant les sous-étapes suivantes :
- 10
- a) mise en contact d'une solution aqueuse basique A2 avec ledit solvant organique pour extraire le bore sous forme de borate solubilisé vers la solution aqueuse basique A2 ;
- b) distillation de la solution aqueuse basique A2 chargée en borate pour concentrer ladite solution, générant un distillat ;
- 15
- c) cristallisation du borate sous forme de sel de bore hydraté ;
- d) séparation solide-liquide du sel de bore hydraté cristallisé, générant des eaux-mères de cristallisation ;
- e) réintroduction du distillat et des eaux-mères de cristallisation à l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec ledit solvant organique.
- 20
14. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 13, dans lequel la cristallisation du borate est réalisée par distillation de la solution aqueuse basique A2 concentrée en borate, ou par refroidissement de la solution aqueuse basique A2 concentrée en borate.
- 25
15. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 13 ou 14, dans lequel la mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique est réalisée dans un dispositif comprenant plusieurs étages, où le solvant organique et la solution aqueuse basique A2 circulent à contre-courant.
- 30
16. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel la solution aqueuse basique A2 est préparée par dilution d'une solution basique concentrée ou par solubilisation d'un composé basique solide.

17. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 16, dans lequel le distillat dilue la solution basique concentrée ou solubilise le composé basique solide.
- 5 18. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 13 à 17, dans lequel la solution aqueuse basique A2 est introduite en quantité stœchiométrique par rapport à la quantité de sel de bore à produire.
- 10 19. Procédé d'extraction du bore selon l'une des revendications 13 à 18, dans lequel le sel de bore hydraté cristallisé est lavé avec une solution aqueuse et/ou avec le distillat, générant des eaux de lavage.
- 15 20. Procédé d'extraction du bore selon la revendication 19, dans lequel les eaux de lavage sont remises en circulation dans le procédé, lors de l'étape de mise en contact de la solution aqueuse basique A2 avec le solvant organique.