

RECYCLER LES MÉTAUX RARES : UNE NÉCESSITÉ POUR SÉCURISER LEUR APPROVISIONNEMENT

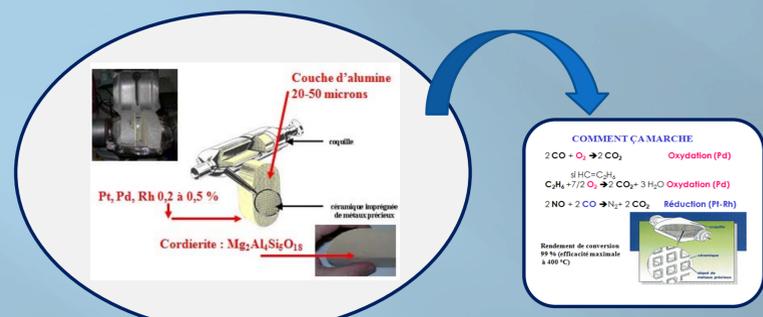
L. Labrosse¹, E. Sas², N. Martinez², S. Alex^{1,2} et F. Biasotto²

¹Institut des procédés industriels (IPI) & ²Centre d'études des procédés chimiques du Québec (CÉPROCQ), Collège de Maisonneuve, Montréal, Qc., Canada

Aujourd'hui, les nouvelles technologies sont très friandes de métaux rares qui sont devenus essentiels à leur bon fonctionnement. Sans eux, les écrans tactiles, les batteries des automobiles hybrides, les pots d'échappement catalytiques, les éoliennes performantes n'existeraient pas. Malheureusement, ces éléments appartiennent souvent aux groupes des platinoïdes et des terres rares, deux familles chimiques dont les gisements se trouvent majoritairement dans des pays politiquement imprévisibles. Aussi, leur recyclage est devenu une nécessité. Les pots catalytiques sont de véritables mines de métaux précieux comme le platine, le palladium, le rhodium et de terres rares comme le cérium. En France, on estime que l'on pourrait produire 2 tonnes de platine à partir de cette source. Mal exploitées, les filières de recyclage existent mais peinent à s'installer car elles sont tributaires des changements technologiques qui leur demandent une adaptation constante.

LES POTS CATALYTIQUES EN QUELQUES MOTS

Les pots d'échappement catalytiques représentent une source de métaux précieux intéressante car la céramique poreuse contient entre 0,2 et 0,5 % d'éléments comme le Platine (Pt), le Palladium (Pd) et le Rhodium (Rh).



COMMENT ÇA MARCHE
 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ Oxydation (Pd)
 $\text{C}_2\text{H}_4 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ Oxydation (Pd)
 $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ Réduction (Pt-Rh)
 Rendement de conversion 99 % (efficacité maximale à 400 °C)

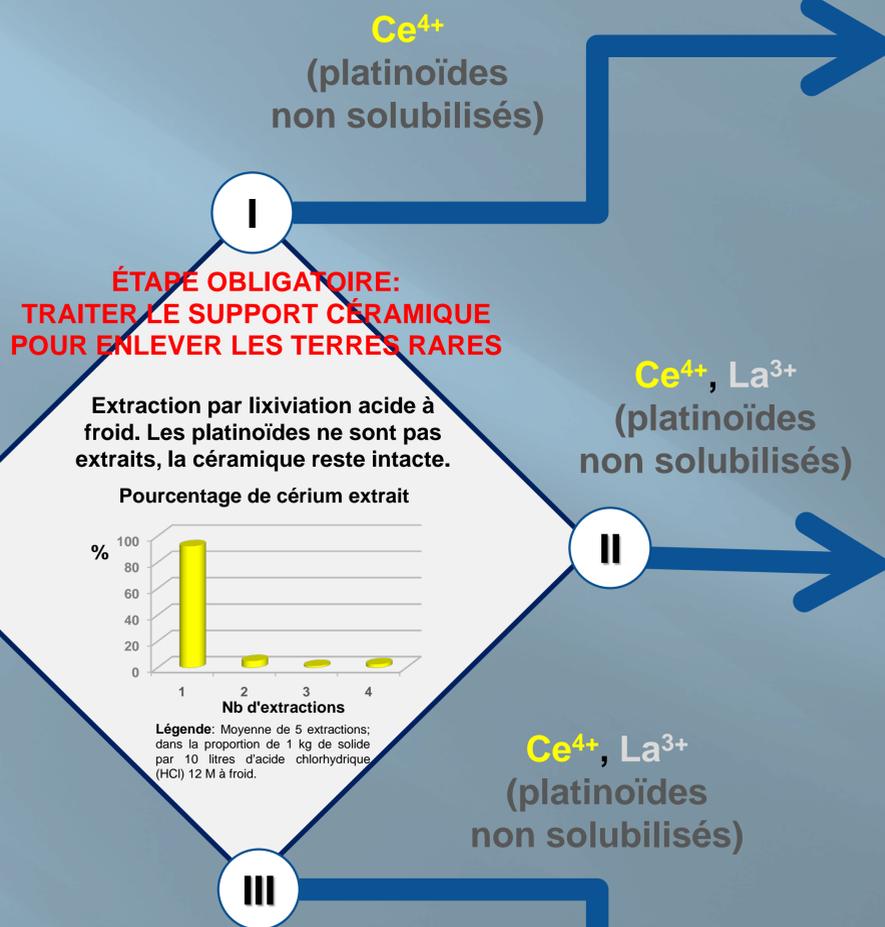
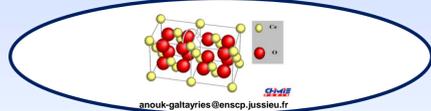
À ceci se rajoute des oxydes de cérium (CeO_2) (20 à 60 % en masse) dont la fonction est de réguler l'oxygène mais ils gênent le recyclage des métaux précieux. Ces dernières années, l'ajout du lanthane (La) est venu brouiller les cartes.

COMMENT RECYCLER

LE PLATINE ET LE PALLADIUM : La seule voie possible est une attaque acide à chaud de la matrice de céramique indestructible (cordierite) avec de l'eau régale (1 partie d'acide nitrique pour 4 parties d'acide chlorhydrique). On obtient alors PdCl_4^{2-} et PtCl_6^{2-} que l'on extrait avec du Cyanex-923 (Alex & Biasotto 2008).

MAIS ATTENTION !

Avant, il faut se débarrasser de $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et plus récemment de La^{3+} .



OPTION I

(absence de lanthane, jusqu'en 2008 ?)

Isolement de Ce^{4+} par extraction liquide-liquide avec du Cyanex-301.

Avantages: On peut recycler une partie de l'acide; Évite la surconsommation de base.

Inconvénients: Le Cyanex-301 est un produit soufré instable qui sent mauvais; Il faut partiellement neutraliser l'acide (100 % d'extraction avec 0,15 M de Cyanex-301 dans du kérosène à partir d'un extrait cérique à 6 M en acide).

OPTION II

(présence de lanthane)

Le Cyanex-301 ne fonctionne plus; Il n'est pas sélectif, il extrait les deux terres rares en milieu acide.

Extractant	Lanthane (%)	Cérium (%)
Cyanex 272	100	40
Cyanex 301	100	100

LA SOLUTION : Ajout d'une base forte comme NaOH. Le Cérium précipite sous forme d'hydroxyde, le lanthane reste soluble.

Avantages: Simple et efficace.

Inconvénients: Surconsommation de base; Possibilité de faire une pré-évaporation avant la neutralisation. Cette solution est peu élégante !

Options à tester : À pH 4-5, le Cyanex 272 (un extractant phosphoré) peut partiellement séparer le cérium du lanthane par extraction liquide-liquide, mais il reste toujours une neutralisation à faire. À pH acide la différence de sélectivité entre les deux métaux n'est pas assez grande (voir graphique).

OPTION III

(présence de lanthane)

Par extraction liquide-liquide avec des extractants de type Alamine-336 (des composés à base d'azote), il serait possible d'extraire les ions Ce^{4+} et La^{3+} en milieu acide.

Avantages: Éviterait la surconsommation de base; Bonne séparation Ce^{3+} et La^{3+} en milieu acide.

Inconvénients: En cours d'études; Les solvants pour ces extractants sont souvent des aromatiques toxiques.

LE MOT DE LA FIN
 Depuis 8 ans, on cherche à recycler les pots d'échappement, mais chaque fois que l'on trouve une recette, la technologie change et le procédé inventé nous échappe à nouveau.....



Références:
 • S. Alex et F. Biasotto. Extraction des métaux précieux à partir de pots d'échappement usagés. 76^{ème} congrès de l'ACFAS, Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Québec, Qc., Canada, 5-9 mai 2008.
 • A. Shivendra Sinha, M. Kumar Sinha and B. Dhar Pandey. Extraction of lanthanum and cerium from indian red mud. International Journal of Mineral Processing, 127, 70-73, 2014.
 • N. El-Said, A. Mekhael and E. El-Shreif. Separation of Ce(IV) from high concentration nitric acid medium by Cyanex-320 and Cyanex-921. Kinetic, thermodynamic and reaction mechanism. Arab Journal of Nuclear Science and Applications, 45(3),1-12, 2012.
 • L. Jun, W. Zhengui, L. Deqian, M. Gengxiang and J. Zucheng. Recovery of Ce(IV) and Th(IV) from rare earths(III) with Cyanex-923. Hydrometallurgy, 50, 77-87, 1998.
 • C. Basualto, F. Valenzuela, L. Molina, J.P. Muñoz, E. Fuentes and J. Saáez. Study of the solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorous extractants. Journal of the Chilean Chemical Society, 58 (2), 1785-1789, 2013.
 • B.K. Kokare, A.M. Mandhare and M.A. Anuse. Liquid-liquid extraction of cerium(IV) from salicylate media using N-N-Octylaniline in xylene as an extractant. Journal of the Chilean Chemical Society, 55(4), 413-435, 2010.