

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
26 mai 2017 (26.05.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/085404 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C22B 3/28 (2006.01) C22B 34/24 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/052974
- (22) Date de dépôt international :
16 novembre 2016 (16.11.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1561030 17 novembre 2015 (17.11.2015) FR
- (71) Déposants : ERAMET [FR/FR]; 33 avenue du Maine, Tour Maine Montparnasse, 75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, 75016 Paris (FR). L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE PARIS [FR/FR]; 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (FR).
- (72) Inventeurs : DEBLONDE, Gauthier; 7 avenue Marc Laurent - B201, 78730 Plaisir (FR). ROUX, Marie-Aude; 34 avenue Edouard Belin, 92500 Rueil-malmaison (FR). WEIGEL, Valérie; 8 bis Sente de la Côte Ronde, 78310 Maurepas (FR). CHAGNES, Alexandre; 3 avenue Charles de Gaulle, 91380 Chilly Mazarin (FR). COTE, Gérard; 4 rue des pivoinés, 92160 Antony (FR).
- (74) Mandataires : MENDELSON, Isabelle et al.; Cabinet Beau de Lomenie, 158 rue de l'Université, 75340 PARIS Cedex 07 (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : HYDROMETALLURGICAL METHOD FOR SEPARATING AND PURIFYING TANTALUM AND NIOBIUM

(54) Titre : PROCEDE HYDROMETALLURGIQUE POUR LA SEPARATION ET LA PURIFICATION DU TANTALE ET DU NIOBIUM

(57) Abstract : The present invention relates to a method for separating and purifying niobium and tantalum from a basic aqueous solution containing niobium and tantalum. Said method is characterized in that it includes the following steps: a) placing an aqueous solution, having pH > 8 and containing niobium and tantalum, in contact with a quaternary ammonium salt organic solution so as to extract all or part of the niobium and tantalum from the aqueous solution; b) recovering the organic solution containing niobium and tantalum; d) placing the organic solution, containing niobium and tantalum, in contact with an acidic aqueous solution containing nitrate ions and oxalate ions so as to selectively back-extract the niobium from the tantalum; e) recovering the acidic aqueous solution, containing the purified niobium, and neutralizing with a base so as to obtain, on the one hand, a niobium precipitate and, on the other hand, an aqueous solution of oxalate ions and nitrate ions; f) recovering the organic solution from step d), containing the purified tantalum, and placing said organic solution in contact with an acidic aqueous solution of chloride salts or nitrate salts so as to back-extract the tantalum from the organic solution via anion exchange; and g) recovering the acidic aqueous solution from step f), containing the purified tantalum, and neutralizing said acidic aqueous solution with a base so as to obtain a purified tantalum precipitate.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de séparation et de purification du niobium et du tantale à partir d'une solution aqueuse basique contenant du niobium et du tantale, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes: - a) mise en contact d'une solution aqueuse ayant un pH > 8 contenant du niobium et du tantale, avec une solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire de façon à extraire tout ou partie du niobium et du tantale de la solution aqueuse; - b) récupération de la solution organique contenant le niobium et le tantale; - d) mise en contact de la solution organique contenant le niobium et le tantale avec une solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de façon à désextraire sélectivement le niobium vis-à-vis du tantale; - e) récupération de la solution aqueuse acide contenant le niobium purifié et neutralisation par une base de manière à obtenir d'une part, un précipité de niobium et d'autre part, une solution aqueuse d'ions oxalate et d'ions nitrate; - f) récupération de la solution organique

[Suite sur la page suivante]

WO 2017/085404 A1

issue de l'étape d), contenant le tantale purifié, et mise en contact avec une solution aqueuse acide de sels de chlorure ou de sels de nitrate afin de désextraire le tantale de la solution organique par échange anionique; - g) récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape f), contenant le tantale purifié, et neutralisation par une base de manière à obtenir un précipité de tantale purifié.

PROCEDE HYDROMETALLURGIQUE POUR LA SEPARATION ET LA PURIFICATION DU TANTALE ET DU NIOBIUM

La présente invention concerne la séparation et la purification du niobium (Nb)
5 et du tantale (Ta) contenus dans une solution aqueuse basique ($\text{pH} \geq 8$).

Le niobium et le tantale sont deux métaux de transition utilisés par de
nombreuses industries. Le niobium sert principalement à la fabrication d'alliages
et de superalliages mais il entre également dans la préparation d'aimants
10 supraconducteurs, de composants électroniques, de catalyseurs, d'outils de
découpe, de matériaux pour l'optique, d'implants chirurgicaux ou encore de
pièces de monnaie. Le tantale est quant à lui utilisé principalement pour la
fabrication de composants électroniques mais il entre aussi dans la composition
de certains superalliages, d'outils de découpe, d'agents anticorrosion,
15 d'implants médicaux ou encore de projectiles.

Du fait des nombreux domaines d'applications du niobium et du tantale, et du
fait qu'ils soient souvent associés dans les minéraux naturels ou les matières
vouées au recyclage, des méthodes de séparation du niobium et du tantale ont
été développées afin d'atteindre les puretés nécessaires. Ces méthodes sont
20 principalement des procédés hydrométallurgiques utilisant des réactifs fluorés,
et bien souvent à des concentrations élevées (Zhu & Cheng, *Hydrometallurgy*,
107, 1–12, 2011, « Solvent extraction technology for the separation and
purification of niobium and tantalum: A review » ; Ungerer et al.,
Hydrometallurgy, 144–145, 195–206, 2014, « Comparison of extractants for the
25 separation of TaF_5 and NbF_5 in different acidic media » ; Anatoly Agulyansky,
« The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds », Elsevier
Science, 2004). La sélectivité niobium-tantale obtenue avec ce genre de
procédé est basée sur la formation de complexes fluorés différents pour le

niobium et le tantale. Ces procédés hydrométallurgiques utilisant des réactifs fluorés sont mis en œuvre actuellement à l'échelle industrielle, notamment par l'entreprise brésilienne CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração), leader mondial dans l'extraction du niobium.

- 5 Du fait des contraintes technologiques et des risques environnementaux associés à l'utilisation de réactifs fluorés, la récupération du niobium et/ou du tantale via l'emploi de réactifs non-fluorés est étudiée aux niveaux académiques et industriels. Les milieux alcalins et les milieux oxaliques sont particulièrement étudiés du fait de leurs moindres impacts environnementaux
- 10 et des solubilités élevées que possèdent le niobium et le tantale dans ces milieux. En ce qui concerne les milieux oxaliques, l'extraction quantitative du niobium et du tantale contenus dans une solution aqueuse d'acide oxalique et d'acide sulfurique, par une phase organique non miscible à l'eau à base d'une amine tertiaire, a été décrite par Djordjevic et al. (Journal of Less-Common Metals,
- 15 11, 343-350, 1966, « Solvent extraction of niobium and tantalum: III. Extraction mechanism in oxalic solutions with long chain tertiary amines »).
- Plus récemment, Yang et al. (Hydrometallurgy 151, 56-61, 2015, « Extraction kinetics of niobium by tertiary amine N235 using Lewis cell ») ont étudié le mécanisme d'extraction du niobium par l'amine tertiaire commerciale N235 à
- 20 partir de solutions d'acide oxalique. Le cas du tantale n'est pas abordé dans cette publication.

La demande de brevet CN1904097 décrit l'extraction et la purification du niobium à partir d'un concentré dont le rapport molaire initiale Nb/Ta est supérieur à 200, via l'extraction du niobium par une amine tertiaire à partir

25 d'une solution contenant de l'acide oxalique, du tantale et du niobium. L'oxalate de niobium est ensuite désextrait par une solution d'acide nitrique puis calciné. L'inconvénient de ce type de méthode est de consommer l'acide oxalique qui

est complexé au niobium et de ne pas récupérer le tantale, ce qui dégrade l'économie du procédé.

Concernant les milieux alcalins, la demande de brevet FR 3008425 décrit un procédé hydrométallurgique permettant de mettre en solution le niobium et/ou le tantale après une attaque d'un minerai ou d'un concentré de niobium et/ou de tantale, à l'aide de NaOH concentrée. Toutefois cette demande utilise une solution d'acide pour précipiter le mélange niobium/tantale à partir de la solution basique les contenant et ne décrit pas d'étape spécifique de séparation du niobium et du tantale.

L'article de Wang et al. (*Hydrometallurgy*, 98, 219–223, 2009, «Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast–water leach system»), décrit la mise en solution quasi-quantitative du niobium et du tantale après décomposition d'un minerai naturel de niobium et de tantale à l'aide de KOH. Toutefois cet article n'aborde pas le problème de la séparation du niobium et du tantale.

Enfin, l'article de Zhou et Tokuda (*Journal of Central South University of Technology*, vol. 7, N° 4, décembre 2000, « Solvent Extraction of Niobium from Alkali Solution by Methyltrioctylammonium Chloride») décrit la possibilité d'extraire le niobium contenu dans une solution aqueuse à base de KOH et de KCl ($10,7 \leq \text{pH} \leq 13$) par une phase organique à base du sel de chlorure de méthyltrioctylammonium et de toluène. Le cas du tantale n'est pas abordé dans cet article, ni la dés extraction du niobium après son extraction en phase organique.

Du fait de l'intérêt croissant pour la mise en solution du niobium et du tantale en milieux alcalins, il est donc nécessaire de trouver de nouveaux procédés permettant d'extraire le niobium et le tantale de ces solutions et surtout de les séparer pour les purifier, sans utiliser de sels fluorés mauvais pour

l'environnement. Les inventeurs ont ainsi découvert de façon surprenante qu'il était possible d'extraire le niobium et le tantale présents dans une solution aqueuse basique à l'aide d'une solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire puis de désextraire sélectivement le niobium à l'aide d'acide oxalique et d'ions nitrates avant de désextraire le tantale. Le procédé n'utilise
5 aucun réactif fluoré et la majeure partie de l'acide oxalique peut être recyclée au sein même du procédé. Les solutions utilisées sont en outre moins acides que celles trouvées dans les procédés actuellement mis en œuvre dans l'industrie du niobium et du tantale. Un tel procédé est donc très avantageux
10 par rapport aux procédés industriels déjà développés.

La présente invention concerne donc un procédé de séparation et de purification du niobium et du tantale à partir d'une solution aqueuse basique contenant du niobium et du tantale et éventuellement du fer et/ou du titane,
15 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) mise en contact d'une solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 8, avantageusement compris entre 9 et 14, en particulier entre 11 et 13, et contenant du niobium (Nb), du tantale (Ta) et, éventuellement du titane (Ti) et/ou du fer (Fe), avec une solution organique à base d'un sel d'ammonium
20 quaternaire de façon à extraire tout ou partie du Nb, du Ta et éventuellement du Ti et/ou du Fe de la solution aqueuse vers la solution organique ;
- b) récupération de la solution organique contenant Nb, Ta et éventuellement Ti et/ou Fe ;
- c) optionnellement mise en contact de la solution organique contenant Nb,
25 Ta et éventuellement Ti et/ou Fe obtenue à l'étape b) avec une solution aqueuse d'acide sulfurique de manière à désextraire sélectivement de la solution organique tout ou partie du fer et/ou du titane, éventuellement extraits

à l'étape a), vis-à-vis de Nb et Ta et récupération de la solution organique contenant du niobium et du tantale;

d) mise en contact de la solution organique contenant Nb et Ta obtenue à l'étape b) ou à l'éventuelle étape c) avec une solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de façon à désextraire sélectivement de la solution organique le niobium vis-à-vis du tantale par formation de complexes solubles en solution aqueuse entre le niobium et les ions oxalates;

e) récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape d), contenant le niobium purifié, et neutralisation par une base (avantageusement choisie parmi NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃ et NH₄OH ; préférentiellement parmi NaOH, KOH et NH₄OH, de façon encore plus avantageuse parmi NaOH et NH₄OH), avantageusement jusqu'à un pH compris entre 1,5 et 10, plus avantageusement entre 6 et 9, encore plus avantageusement entre 7 et 9, de manière à obtenir d'une part, un précipité de niobium purifié et, d'autre part, une solution d'ions oxalate et d'ions nitrate qui peut être éventuellement recyclée à l'étape d) du procédé ;

f) récupération de la solution organique issue de l'étape d), contenant le tantale purifié, et mise en contact avec une solution aqueuse acide de sels de chlorure ou de sels de nitrate afin de désextraire le tantale de la solution organique par échange anionique;

g) récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape f), contenant le Ta purifié, et neutralisation par une base (avantageusement choisie parmi NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃ et NH₄OH), avantageusement jusqu'à un pH compris entre 1 et 10, plus avantageusement entre 5 et 9, de manière à obtenir un précipité de tantale purifié.

L'étape a) du procédé selon la présente invention permet donc d'extraire une partie ou tout le niobium et le tantale de la solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 8 les contenant.

La solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 8 contenant du niobium et du tantale et éventuellement du titane (Ti) et/ou du fer (Fe) à traiter dans l'étape a) du procédé selon la présente invention peut consister en toute solution aqueuse, ayant un pH supérieur ou égale à 8, contenant du niobium et du tantale et éventuellement du titane (Ti) et/ou du fer (Fe). Elle contient au moins un métal alcalin, en particulier choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, avantageusement parmi le lithium, le sodium et le potassium, de façon plus avantageuse parmi le lithium et le sodium, avantageusement il s'agit du sodium. Par exemple, cette solution peut consister en une solution des sels d'hexaniobate de sodium et d'hexatantalate de sodium, bien connus de l'homme du métier. En effet à $\text{pH} \geq 8$, Nb et Ta forment les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ (avec $0 \leq x \leq 3$).

En solution, les charges négatives sont contrebalancées par des ions alcalins. Nb et Ta forment alors uniquement les sels de type :



Avantageusement, la solution aqueuse ayant un pH supérieur ou égal à 8 contenant du niobium et du tantale et éventuellement du titane (Ti) et/ou du fer (Fe) à traiter dans l'étape a) du procédé selon la présente invention plus de niobium que de tantale, de titane et de fer. De façon avantageuse son rapport Nb/Ta initial est supérieur à 30 g/g, en particulier supérieur à 40 g/g, son rapport Nb/Ti initial est supérieur à 200 g/g, en particulier supérieur à 300 g/g, et son rapport Nb/Fe initial est supérieur à 200 g/g, en particulier à 300 g/g. De façon très avantageuse cette solution contient typiquement de 1 à 3 g/L de niobium et de 25 à 100 mg/L de tantale. Elle contient également de 0 à 10 mg/L de fer, de 0 à 10 mg/L de titane et de 1 à 2 g/L de métal alcalin,

en particulier de sodium. Dans un mode de réalisation avantageux, il s'agit de solution de niobium et de tantale obtenue dans l'étape d) du procédé de la demande de brevet FR 3008425, c'est à dire de la solution de niobium et de tantale obtenue par un procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- 5 A) conversion sodique d'un minerai ou concentré de niobium et/ou tantale contenant du titane et/ou du fer par ajout d'une solution de NaOH concentrée à une température comprise entre 50°C et 150°C ;
- B) séparation solide/liquide et récupération du solide obtenu à l'étape A) ;
- C) lavage du solide récupéré à l'étape B) avec une solution aqueuse contenant
10 au plus 30g/L de NaOH et récupération du solide lavé ;
- D) ajout d'eau de façon à dissoudre le niobium et/ou tantale et récupération d'une solution aqueuse ayant un $\text{pH} \geq 8$ contenant du niobium et du tantale et éventuellement du titane et/ou du fer, en particulier dans les conditions telles que décrites dans FR 3008425.

15

Au sens de la présente invention, on entend par « solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire » toute solution organique non miscible à l'eau comprenant au moins un sel d'ammonium quaternaire. Une telle solution peut contenir un diluant, et éventuellement un agent modificateur de phase.

- 20 Avantageusement la concentration en sel d'ammonium quaternaire est comprise en 0,1 et 10 % volumique, de façon avantageuse elle est comprise en 1 et 5 % volumique, en particulier elle est de 2,5 % volumique.

Le diluant peut être un hydrocarbure aliphatique, comme le produit dénommé « Elixore 205 » commercialisé par Total Fluides, ou un hydrocarbure
25 aromatique, avantageusement il s'agit d'un hydrocarbure aliphatique. En particulier le diluant est le constituant principal de la solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire hydrophobe. Cette solution contient donc en général le diluant et le sel d'ammonium quaternaire hydrophobe.

Avantageusement, le sel d'ammonium quaternaire est un sel d'ion chlorure, bromure, carbonate, sulfate, hydroxyde ou nitrate, plus avantageusement un sel d'ion chlorure, bromure, carbonate, sulfate ou hydroxyde, encore plus avantageusement un sel d'ion chlorure.

- 5 Dans un mode de réalisation avantageux, le sel d'ammonium quaternaire selon l'invention est un sel d'ammonium à longue chaîne alkyle, avantageusement dont les chaînes alkyles comprennent au total entre 20 et 50 atomes de carbones, en particulier entre 25 et 31 atomes de carbones. Plus particulièrement il s'agit d'un composé de formule $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$ dans laquelle
- 10 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en particulier linéaire, de façon à ce que $N^+R_1R_2R_3R_4$ comprenne entre 20 et 50 atomes de carbone, en particulier entre 25 et 31 atomes de carbone, et X^- représente un anion, avantageusement un anion chlorure, carbonate, hydroxyde, sulfate, bromure ou nitrate, plus
- 15 avantageusement un anion chlorure, bromure, carbonate, sulfate ou hydroxyde, encore plus avantageusement un anion chlorure. Avantageusement R_1 représente un groupe méthyle et R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle linéaire ou ramifié, en particulier linéaire, en C_8 - C_{10} , en particulier en C_8 . En particulier dans ce cas X^- représente un anion
- 20 chlorure. Il peut s'agir par exemple du methyltrioctylammonium de bromure, de nitrate, de sulfate, de carbonate, de chlorure ou d'hydroxyde, en particulier du methyltrioctylammonium de chlorure tel que le produit commercial dénommé Aliquat® 336 de BASF.

- Avantageusement, le modificateur de phase est un alcool linéaire ou ramifié, en
- 25 particulier ramifié, plus particulièrement un alcool primaire, comprenant au minimum 6 atomes de carbone, de façon avantageuse entre 10 et 15 atomes de carbone. En particulier il peut s'agir du tridecanol, plus avantageusement de l'*iso*-tridecanol. Avantageusement, le modificateur de phase a une concentration

comprise en 0,5 et 5 % volumique, en particulier entre 1 et 2,5 % volumique. Le modificateur de phase est ajouté pour faciliter la séparation des phases et pour éviter la formation d'une troisième phase.

Avantageusement l'étape (a) est mise en œuvre sous agitation.

- 5 De façon avantageuse le ratio volumique phase organique/phase aqueuse (O/A) de l'étape a) dépend de la teneur en niobium et tantale de la solution aqueuse à extraire. Avantageusement il est $\geq 0,5$, en particulier compris entre 0,8 et 3, plus particulièrement égal à 1.

10 L'étape (a) du procédé selon la présente invention peut être mise en œuvre en batch, en semi-continu ou en continu.

Dans le cas où elle est mise en œuvre en continu, la mise en contact a lieu à contre-courant. Elle peut en outre comporter plusieurs étages d'extraction, en particulier au moins deux étages. Avantageusement, elle comporte uniquement deux étages d'extraction.

- 15 Dans un mode de réalisation particulier, le procédé selon la présente invention est un procédé en continu comprenant au moins 2 étages d'extraction pour l'étape a) et les rendements d'extraction du niobium et du tantale à la fin de l'étape a), sont supérieurs à 90 %.

Le rendement d'extraction d'un élément est calculé de la façon suivante :

- 20 Rendement d'extraction (en %) = [(quantité de de l'élément dans la solution organique après extraction) / (quantité de l'élément dans la solution aqueuse avant extraction)] * 100

25 L'étape (b) du procédé selon la présente invention permet de récupérer la solution organique contenant le tantale et le niobium.

En particulier cette étape est réalisée par décantation ou centrifugation, plus avantageusement par décantation.

L'étape optionnelle c) du procédé selon la présente invention permet de purifier la solution organique en éliminant tout ou partie du titane et/ou du fer qui aurait pu être extraits à l'étape a).

Elle est optionnelle car sa mise en œuvre dépend de deux éléments :

- 5 - la présence de titane ou de fer dans la solution organique obtenue à l'étape b) et
- la nécessité d'éliminer ces éléments (en fonction de leur concentration et de la gêne qu'ils occasionnent).

10 Cette étape comprend donc une étape de dés extraction du titane et du fer de la solution organique à l'aide d'une solution aqueuse d'acide sulfurique et une étape de séparation afin de récupérer la solution organique contenant le niobium et le tantale.

Dans un mode de réalisation avantageux la solution d'acide sulfurique de l'étape c) a une concentration comprise entre 1 et 4 mol/L, de façon
15 avantageuse elle est de 2 mol/L.

Avantageusement l'étape de dés extraction de l'étape optionnelle (c) du procédé selon la présente invention est mise en œuvre sous agitation. Elle peut être mise en œuvre en batch, en semi-continu ou en continu.

20 Dans le cas où elle est mise en œuvre en continu, la mise en contact entre les deux solutions a lieu à contre-courant. Avantageusement elle ne comporte qu'un seul étage de dés extraction.

Avantageusement l'étape de séparation de l'étape optionnelle (c) du procédé selon la présente invention est réalisée par décantation ou centrifugation, plus avantageusement par décantation.

25 De façon avantageuse le ratio volumique phase organique/phase aqueuse (O/A) de l'étape c) dépend de la teneur en fer et/ou titane de la solution organique à dés extraire. Avantageusement il est ≥ 3 , en particulier ≥ 4 .

L'étape d) du procédé selon la présente invention permet de désextraire sélectivement le niobium de la solution organique selon l'invention, vis-à-vis du tantale, qui lui, reste dans la solution organique. Pour cela une solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate est utilisée car elle va
5 permettre la formation de complexes solubles en solution aqueuse entre les ions oxalates et le niobium.

Avantageusement la solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de l'étape d) est une solution aqueuse telle que $0,2 \leq [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \leq 0,8$ mol/L et $0,1 \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,8$ mol/L, avantageusement $0,3 \leq [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \leq 0,6$
10 mol/L et $0,2 \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,5$ mol/L, de façon encore plus avantageuse $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mol/L et $[\text{HNO}_3] = 0,45$ mol/L.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, la solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de l'étape d) est une solution aqueuse d'acide oxalique contenant également de l'acide nitrique, un
15 mélange d'acide nitrique et de nitrate de sodium, un mélange d'acide nitrique et de nitrate de potassium ou un mélange d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium, avantageusement, contenant un mélange $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, de façon avantageuse dans des teneurs telles que $0,05 \leq [\text{NH}_4\text{NO}_3] \leq 0,30$ mol/L, en particulier égal à 0,15 mol/L, $0,20 \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,45$ mol/L, en
20 particulier égal à 0,30 mol/L, et $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mol/L.

Avantageusement l'étape (d) est mise en œuvre sous agitation.

De façon avantageuse le ratio volumique phase organique/phase aqueuse (O/A) de l'étape d) dépend de la teneur en niobium de la solution organique à désextraire. Avantageusement il est ≥ 3 , en particulier ≥ 4 .

25 L'étape (d) du procédé selon la présente invention peut être mise en œuvre en batch, en semi-continu ou en continu.

Dans le cas où elle est mise en œuvre en continu, la mise en contact a lieu à contre-courant. Elle peut en outre comporter plusieurs étages de désextraction, en particulier au maximum quatre étages..

5 L'étape e) du procédé selon la présente invention permet de récupérer le niobium sous forme solide.

Pour cela elle comporte deux étapes :

- l'étape de récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape d) et
 - l'étape de précipitation du niobium, en particulier sous forme de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$,
- 10 par neutralisation à l'aide d'une base.

En particulier l'étape de récupération de l'étape e) est réalisée par décantation ou centrifugation, plus avantageusement par décantation.

Avantageusement, la base de l'étape e) est choisie parmi NaOH, Na_2CO_3 , KOH, K_2CO_3 et NH_4OH , de façon avantageuse parmi NaOH, KOH et NH_4OH , de façon
15 encore plus avantageuse parmi NaOH et NH_4OH . En particulier la base utilisée n'est pas $Ca(OH)_2$. De manière avantageuse la neutralisation de l'étape e) est réalisée jusqu'à un pH compris entre 1,5 et 10, de façon encore plus avantageuse entre 6 et 9, en particulier entre 7 et 9.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, le procédé
20 selon l'invention comprend une étape supplémentaire j) de récupération de la solution d'ions oxalate et d'ions nitrate issue de l'étape e), de concentration de ladite solution afin de précipiter sélectivement les ions oxalate vis-à-vis des ions nitrate, de conversion des ions oxalates précipités en acide oxalique et de recyclage de l'acide oxalique obtenu à l'étape d) du procédé.

25 Ainsi, la solution d'ions oxalate et d'ions nitrate issue de l'étape e) (après précipitation du niobium), peut être concentrée, par exemple par évaporation, afin de précipiter sélectivement les ions oxalate vis-à-vis des ions nitrate et faciliter leurs recyclages en amont du procédé. Par exemple dans le cas où la

solution issue de l'étape e) est un mélange de nitrate de sodium et d'oxalate de sodium, le nitrate de sodium est bien plus soluble dans l'eau que l'oxalate de sodium (~ 10 mol/L pour NaNO_3 versus $\sim 0,25$ mol/L pour $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 25°C) ce qui permet leur séparation par précipitation sélective. Un raisonnement
5 peut être fait si la solution issue de l'étape e) consiste en un mélange de nitrate d'ammonium et d'oxalate d'ammonium (solubilité de > 20 mol/L pour NH_4NO_3 versus $\sim 0,35$ mol/L pour $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 25°C). La solution de nitrate de sodium ou de nitrate d'ammonium, résultant de la précipitation sélective des ions oxalate, est alors recyclée en partie en amont du procédé, par exemple à
10 l'étape d).

Dans un autre mode de réalisation particulier, la précipitation sélective des ions oxalate peut également être mise en œuvre par ajout d'un sel, par exemple du nitrate de sodium ou du nitrate d'ammonium, afin de déplacer l'équilibre de solubilité des ions oxalate.

15 Dans un autre mode de réalisation particulier de la présente invention, les ions oxalate sont précipités sélectivement des ions nitrate sous la forme d'oxalate de sodium ou d'ammonium. Le précipité d'oxalate de sodium ou d'ammonium est alors converti en acide oxalique par mise en contact avec un acide minéral (H_2SO_4 , HCl ou HNO_3) afin d'être recyclé en amont du procédé, par exemple à
20 l'étape d).

L'étape f) du procédé selon la présente invention permet de désextraire le tantale de la solution organique par échange anionique en utilisant une solution aqueuse acide de sels de chlorure ou de sels de nitrate. Avantageusement la
25 concentration en sels de chlorure est de 2mol/L. Avantageusement la concentration en sels de nitrate est de 1mol/L.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, la solution acide de sels de chlorure ou de sels de nitrate de l'étape f) est choisie parmi

une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl), un mélange d'acide chlorhydrique et d'un sel de chlorure, une solution aqueuse d'acide nitrique (HNO₃) et un mélange d'acide nitrique et d'un sel de nitrate. Avantageusement elle est choisie parmi une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L, un mélange
5 de HCl à 1 mol/L et de NaCl à 1 mol/L, une solution d'acide nitrique à 1 mol/L, un mélange de HNO₃ à 0,5 mol/L et de NaNO₃ à 0,5 mol/L et un mélange de HNO₃ à 0,5 mol/L et de NH₄NO₃ à 0,5 mol/L. De manière avantageuse il s'agit du mélange de HNO₃ à 0,5 mol/L et de NH₄NO₃ à 0,5 mol/L ou du mélange de HCl à 1 mol/L et de NaCl à 1 mol/L, encore plus avantageusement du mélange
10 d'acide nitrique à 0,5 mol/L et de NH₄NO₃ à 0,5 mol/L.

Avantageusement l'étape (f) est mise en œuvre sous agitation.

De façon avantageuse le ratio volumique phase organique/phase aqueuse (O/A) de l'étape f) dépend de la teneur en tantale de la solution organique à désextraire. Avantageusement il est > 1, en particulier compris entre 10 et 20.

15 L'étape (f) du procédé selon la présente invention peut être mise en œuvre en batch, en semi-continu ou en continu.

Dans le cas où elle est mise en œuvre en continu, la mise en contact a lieu à contre-courant. Elle peut en outre comporter plusieurs étages de désextraction, en particulier au minimum deux étages. Avantageusement, elle comporte
20 uniquement deux étages de désextraction.

L'étape g) du procédé selon la présente invention permet de récupérer le tantale sous forme solide.

Pour cela elle comporte deux étapes :

- 25 - l'étape de récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape f) et
- l'étape de précipitation du tantale, en particulier sous forme de Ta₂O₅.nH₂O, par neutralisation à l'aide d'une base.

En particulier l'étape de récupération de l'étape g) est réalisée par décantation ou centrifugation, plus avantageusement par décantation.

Avantageusement, la base de l'étape g) est choisie parmi NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃ et NH₄OH, de façon encore plus avantageuse parmi NaOH et NH₄OH. De manière avantageuse la neutralisation est réalisée jusqu'à un pH compris entre 1 et 10, avantageusement entre 1,5 et 10, de façon avantageuse entre 5 et 9, de façon encore plus avantageuse entre 6 et 9.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, la solution d'ions oxalate et d'ions nitrate issue de l'étape e) (après précipitation du niobium), est recyclée en amont du procédé, par exemple au niveau de l'étape f).

Avantageusement, la phase organique à base de sel d'ammonium quaternaire obtenue à l'issue de l'étape f) après la dés extraction du tantale est recyclée. Dans ce cas, une étape supplémentaire de régénération du solvant peut être effectuée avant sa réintroduction en tête de procédé (dans l'étape a)). Par exemple, la régénération du solvant peut être effectuée par mise en contact de la phase organique avec une solution à base d'ions chlorure (tel qu'une solution d'acide chlorhydrique ou un mélange d'acide chlorhydrique et de sels d'ions chlorure) ou d'ions sulfate.

20

Dans un mode de réalisation avantageux, le procédé selon la présente invention comprend une étape supplémentaire h) de récupération du précipité de niobium purifié obtenu à l'étape e), lavage du précipité de niobium purifié, avantageusement à l'eau, et calcination du précipité lavé.

25 De la même manière, le procédé selon la présente invention peut comprendre une étape supplémentaire i) de récupération du précipité de tantale purifié obtenu à l'étape g), lavage du précipité de tantale, avantageusement à l'eau, et calcination du précipité lavé.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples et figures qui suivent. Bien entendu, ceux-ci sont donnés à titre d'illustrations et n'en constituent en aucun cas une limitation.

5 La figure 1 représente un schéma de principe d'un mode de mise en œuvre préféré du procédé de l'invention, conçu pour séparer et purifier le niobium et le tantale contenus initialement dans une solution aqueuse alcaline du type de celle décrite dans la demande de brevet FR 3008425.

La figure 2 présente le schéma du procédé qui a été testé à l'exemple 9.

10 Sur la figure 1, les rectangles représentent, soit des extracteurs multiétagés tels que ceux utilisés classiquement dans les procédés d'extraction liquide-liquide (mélangeur-décanteurs, colonnes pulsées, extracteurs centrifuges), soit des réacteurs tels que ceux utilisés classiquement dans les procédés hydrométallurgiques.

15 Les phases organiques entrant et sortant de ces extracteurs sont symbolisées par des doubles traits, tandis que les phases aqueuses sont symbolisées par des traits simples. Les traits simples en pointillés représentent des éventuels recyclages de réactifs au sein du procédé.

20 Sur la figure 1, la solution aqueuse initiale contient typiquement 1 à 3 g/L de niobium et 25 à 100 mg/L de tantale. Elle contient également de 0 à 10 mg/L de fer, de 0 à 10 mg/L de titane et de 1 à 2 g/L de sodium. Le pH de la solution aqueuse initiale est voisin de 12.

25 La solution aqueuse initiale subie une première étape, appelée « Extraction », qui consiste à extraire quantitativement le niobium, le tantale et une partie du fer et/ou du titane présents initialement. Pour cela la solution aqueuse est mise en contact, à contre-courant, avec une phase organique contenant 2,5 % volumique d'Aliquat® 336 dilué dans un hydrocarbure (appelé « diluant ») qui peut, par exemple être l'Elixore 205 commercialisé par la

société Total Fluides. Cette première étape est non sélective vis-à-vis du niobium et du tantale. Le nombre d'étages d'extraction est de l'ordre de 2 pour un rapport des débits des phases organique et aqueuse voisin de 1.

La phase organique issue de la première étape subie alors une étape appelée
5 « Lavage Fe, Ti » qui consiste à désextraire sélectivement tout ou partie du fer et/ou du titane vis-à-vis du niobium et du tantale. Pour cela la phase organique est mise en contact, à contre-courant, avec une solution contenant environ 2 mol/L d'acide sulfurique. Le débit de la phase aqueuse est typiquement 4 fois inférieur au débit de la phase organique et il n'y a qu'un seul étage de
10 désextraction.

La phase organique est ensuite envoyée à l'étape de « Désextraction Nb » qui consiste à désextraire sélectivement le niobium vis-à-vis du tantale. Pour cela la phase organique est mise en contact, à contre-courant, avec une solution
15 aqueuse contenant environ 0,5 mol/L d'acide oxalique, 0,15 mol/L de nitrate de d'ammonium et 0,30 mol/L d'acide nitrique. Le débit de la phase aqueuse est alors typiquement 4 à 7 fois inférieur au débit de la phase organique et le nombre d'étages de désextraction est inférieur ou égal à 4.

La solution aqueuse sortant de l'étage de « Désextraction Nb », contenant le niobium purifié, est ensuite envoyée dans l'unité appelée « Neutralisation éluat
20 Nb ». A cette étape, une base est ajoutée (par exemple NaOH ou NH₄OH) pour augmenter le pH de la solution jusqu'à une valeur comprise entre 6 et 8. L'augmentation du pH provoque la précipitation sélective de l'oxyde de niobium purifié (sous forme Nb₂O₅,nH₂O) vis-à-vis des ions oxalate et nitrate. Une partie des filtrats de précipitation, contenant les ions oxalate et nitrate peut alors être
25 recyclée directement en amont du procédé, par exemple à l'étape « Désextraction Nb ». Alternativement, des étapes intermédiaires (non représentées sur la figure 1) peuvent être ajoutées telles que la concentration des filtrats afin de séparer les ions oxalate et nitrate, par précipitation sélective

des ions oxalate, ou encore la conversion du précipité d'oxalate en acide oxalique. Ces étapes intermédiaires ont pour but de recycler la majeure partie de l'acide oxalique consommé à l'étape « Désextraction Nb » mais permettent également de limiter la consommation en ions nitrate du procédé.

- 5 La solution organique sortant de l'étape appelée « Désextraction Nb » est ensuite envoyée à l'étape de « Désextraction Ta » afin de désextraire quantitativement le tantale. Pour cela la phase organique est mise en contact, à contre-courant, avec une solution acide contenant des ions chlorure ou des ions nitrate afin d'effectuer un échange anionique. La concentration est typiquement
- 10 de 2 mol/L dans le cas des ions chlorure ou de 1 mol/L dans le cas des ions nitrate. Le rapport entre le débit de la phase organique et celui de la phase aqueuse est supérieur à l'unité, typiquement compris entre 10 et 20, afin de maximiser la concentration en tantale dans la solution aqueuse sortant de l'étape. Le nombre d'étages de dés extraction est au moins égale à 2. Cette
- 15 étape est non-sélective, les traces de niobium, fer et/ou titane potentiellement présentes dans la phase organique entrant dans cette étape sont alors co-dés extraites avec le tantale.

La solution aqueuse sortant de l'étape « Dés extraction Ta », contenant le tantale purifié, est envoyée dans l'unité appelée « Neutralisation éluat Ta ». A

20 cette étape, une base est ajoutée (par exemple NaOH ou NH₄OH) pour augmenter le pH de la solution jusqu'à une valeur comprise entre 5 et 9. L'augmentation du pH provoque la précipitation sélective de l'oxyde de tantale purifié (sous forme Ta₂O₅.nH₂O) vis-à-vis des ions chlorure ou nitrate présents initialement dans la solution. Une partie des filtrats de précipitation, contenant

25 les ions chlorure ou nitrate peut éventuellement être recyclée en amont du procédé, par exemple à l'étape « Dés extraction Ta ».

La phase organique sortant de l'étape « Dés extraction Ta » peut être recyclée en tête de procédé, à l'étape nommée « Extraction ». Auquel cas, une étape

nommée « Régénération solvant » peut être ajoutée. Celle-ci vise à régénérer le sel d'ammonium quaternaire, présent en phase organique, sous sa forme initiale. Dans le cas de l'Aliquat® 336, le sel d'ammonium quaternaire est un sel de chlorure. L'étape « Régénération solvant » peut, dans ce cas, consister à
5 mettre en contact la phase organique avec une solution concentrée d'ions chlorure, par exemple une solution d'acide chlorhydrique ou un mélange d'acide chlorhydrique et d'un sel d'ions chlorure.

**Exemple 1 : extraction du niobium de solutions aqueuses alcalines
10 variées en utilisant une solution organique à base d'un sel
d'ammonium quaternaire.**

La solution organique est constituée de :

- l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 0,5 % volumique ;
- 15 - le modificateur de phase : 1 % volumique d'*iso*-tridécanol ;
- le diluant : aliphatique (Elixore 205).

Trois solutions aqueuses différentes sont utilisées :

- Solution A (milieu lithium) : contient 1 g/L de niobium obtenu par dissolution du sel d'hexaniobate de lithium $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,22}\text{H}_2\text{O}$, et 0,050
20 mol/L de chlorure de lithium. Son pH est ajusté à 12 par ajout de LiOH ;
- Solution B (milieu sodium) : contient 1 g/L de niobium obtenu par dissolution du sel d'hexaniobate de sodium $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19,15}\text{H}_2\text{O}$, et 0,050 mol/L de chlorure de sodium. Son pH est ajusté à 12 par ajout de NaOH ;
- 25 - Solution C (milieu potassium) : contient 1 g/L de niobium obtenu par dissolution du sel d'hexaniobate de potassium $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}$, et 0,050 mol/L de chlorure de potassium. Son pH est ajusté à 12 par ajout de KOH.

Pour les trois solutions A, B et C, l'extraction du niobium est réalisée en batch de la façon suivante. 20 mL de solution aqueuse sont mis en contact avec 40 mL de solution organique et le mélange des deux solutions est agité pendant minutes (Thermoshaker, 100 mouvements par minute) à température et égale à 25 °C. Chaque mélange est ensuite introduit dans une ampoule à décanter pour séparation des phases. Pour chaque mélange, la solution aqueuse est recueillie en vue d'être analysée. Le rendement d'extraction du niobium est calculé par différence de sa concentration en solution aqueuse avant et après mise en contact avec la solution organique (Tableau 1).

10 **Tableau 1**

Solution aqueuse initiale	Rendement d'extraction du niobium
Solution A	95 %
Solution B	91 %
Solution C	90 %

Exemple 2: extraction du niobium et/ou du tantale de solutions aqueuses sodiques en utilisant une solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire.

- 15 La solution organique est constituée de :
- l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 0,5 % volumique ;
 - le modificateur de phase : 1 % volumique d'*iso*-tridécanol ;
 - le diluant : aliphatique (Elixore 205).
- 20 Trois solutions aqueuses différentes sont utilisées :
- Solution A (niobium seul) : contient 0,02 mol/L de niobium obtenus par dissolution du sel d'hexaniobate de sodium $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$. Son pH est ajusté à 12 par ajout de NaOH ;

- Solution B (tantale seul) : contient 0,02 mol/L de tantale obtenus par dissolution du sel d'hexatantalate de sodium $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$. Son pH est ajusté à 12 par ajout de NaOH ;

5 - Solution C (tantale + niobium) : contient 0,01 mol/L de tantale et 0,01 mol/L de niobium obtenus par dissolution des sels $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$ et $\text{Na}_7\text{H Nb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$. Son pH est ajusté à 12 par ajout de NaOH.

Pour les trois solutions A, B et C, l'extraction du niobium et/ou du tantale est réalisée en batch de la façon suivante. 20 mL de solution aqueuse sont mis en contact avec 60 mL de solution organique et le mélange des deux solutions est agité pendant 15 minutes (Thermoshaker, 100 mouvements par minute) à 10 température contrôlée et égale à 25 °C. Chaque mélange est ensuite introduit dans une ampoule à décanter pour séparation des phases. Pour chaque mélange, la solution aqueuse est recueillie en vue d'être analysée. Le rendement d'extraction du niobium (et du tantale) est calculé par différence de sa concentration en solution aqueuse avant et après mise en contact avec la 15 solution organique (Tableau 2).

Tableau 2

Solution aqueuse initiale	Rendement d'extraction du niobium	Rendement d'extraction du tantale
Solution A	≥ 99%	/
Solution B	/	≥ 99%
Solution C	96 %	87 %

20 **Exemple 3: extraction du niobium, du tantale, du titane et du fer d'une solution aqueuse alcaline en utilisant une solution organique à base d'Aliquat® 336.**

La solution organique est constituée de :

- l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 2,5 % volumique ;

- le modificateur de phase : 2 % volumique d'*iso*-tridécanol ;
- le diluant : aliphatique (Elixore 205).

La solution aqueuse a la composition indiquée dans le Tableau 3. Son pH est voisin de 12.

5 **Tableau 3**

Élément	Nb	Ta	Ti	Fe	Na
Concentration (mg/L)	1350	30	2,0	2,2	1050

L'extraction des éléments est réalisée en batch par contact avec la solution organique à un rapport V_{org}/V_{aq} de 0,8 dans un bécher sous agitation (500 tours/minute). Le temps de contact est de 5 minutes, à température ambiante, et le mélange est ensuite introduit dans une ampoule à décanter pour
10 séparation des phases.

La solution aqueuse est recueillie en vue d'être analysée. Les rendements d'extraction du niobium, du tantale, du titane, du fer et du sodium sont calculés par différence de leur concentration en solution aqueuse avant et après mise contact avec la solution organique (Tableau 4).

15 **Tableau 4**

Élément	Nb	Ta	Ti	Fe	Na
Rendement d'extraction	≥ 99,9 %	≥ 99 %	≥ 95 %	≥ 95 %	≤ 5 %

Exemple 4 : extraction du niobium, du tantale et/ou du titane d'une solution aqueuse alcaline en utilisant une solution organique à base de différents sels d'ammonium quaternaires.

20 Cet exemple est similaire au précédent mais ma nature du sel d'ammonium quaternaire dans la solution organique est variée. Les sels d'ammonium quaternaire utilisés sont décrits dans le Tableau 5. Les sels sont ensuite utilisés pour préparer différentes solutions organiques. Chacun d'eux contient le sel

d'ammonium à une concentration de 2,5 % volumique et de l'Elixore 205 à une concentration de 97,5 % volumique.

Tableau 5

Sel	Méthode de préparation
Aliquat® 336	Composé commercial (acheté chez Sigma Aldrich)
Bromure de méthyltrioctylammonium	Composé commercial (acheté chez VWR)
Nitrate de méthyltrioctylammonium	Aliquat® 336 dilué à 2,5% volumique dans l'Elixore 205 puis contacté avec NaNO ₃ 1 mol/L pendant 30min – $V_{org}/V_{aq} = 1/3$
Sulfate de méthyltrioctylammonium	Aliquat® 336 dilué à 2,5% volumique dans l'Elixore 205 puis contacté avec H ₂ SO ₄ 1 mol/L pendant 30min – $V_{org}/V_{aq} = 1/3$
Carbonate de méthyltrioctylammonium	Aliquat® 336 dilué à 2,5% volumique dans l'Elixore 205 puis contacté avec Na ₂ CO ₃ 1 mol/L pendant 30min – $V_{org}/V_{aq} = 1/3$
Hydroxyde de méthyltrioctylammonium	Aliquat® 336 dilué à 2,5% volumique dans l'Elixore 205 puis contacté avec NaOH 1 mol/L pendant 30min – $V_{org}/V_{aq} = 1/3$

La solution aqueuse initiale a un pH voisin de 12 et contient 1900 mg/L de niobium, 41,4 mg/L de tantale et 13,0 mg/L de titane.

L'extraction des éléments est réalisée en batch par contact avec la solution organique à un rapport V_{org}/V_{aq} de 1 dans un bécher sous agitation (500 tours/minute). Le temps de contact est de 10 minutes, à température ambiante, et le mélange est ensuite introduit dans une ampoule à décanter pour séparation des phases.

La solution aqueuse est recueillie en vue d'être analysée. Les rendements d'extraction du niobium, du tantale, du titane, du fer et du sodium sont calculés par différence de leur concentration en solution aqueuse avant et après mise contact avec la solution organique (Tableau 6).

Tableau 6

Sel utilisé pour l'extraction	Rendement d'extraction		
	Nb	Ta	Ti
Aliquat® 336	≥ 99,9 %	≥ 95 %	≥ 96 %
Bromure de méthyltrioctylammonium	94,0 %	88,8 %	≥ 96 %
Nitrate de méthyltrioctylammonium	63,8 %	58,5 %	82,0 %
Sulfate de méthyltrioctylammonium	≥ 99,9 %	≥ 95 %	≥ 96 %
Carbonate de méthyltrioctylammonium	≥ 99,9 %	≥ 95 %	≥ 96 %
Hydroxyde de méthyltrioctylammonium	≥ 99,9 %	≥ 95 %	≥ 96 %

On remarquera que le sel le moins efficace est le sel contenant des ions nitrate mais que l'extraction du niobium et du tantale reste supérieure à 58 %, et ce, en un seul contact. Les sels à base d'ions chlorure (Aliquat® 336), bromure, sulfate, carbonate et hydroxyde présentent eux des rendements quantitatifs pour l'extraction du niobium, du tantale et du titane.

Exemple 5 : Désextraction sélective du fer et titane vis-à-vis du niobium et du tantale en mode continu

10 Une solution organique ayant subie l'étape a) de la présente invention est constituée de :

- l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 2,5 % volumique ;
- le modificateur de phase : 2,5 % volumique d'*iso*-tridécanol ;
- 15 - le diluant : aliphatique (Elixore 205) ;
- de niobium, tantale, titane et fer, aux concentrations données dans le Tableau 7.

Tableau 7

Elément	Nb	Ta	Ti	Fe
Concentration dans la solution organique initiale (mg/L)	1812	38	5,0	1,5

La dés extraction sélective de tout ou partie du fer et du titane est réalisée de la manière suivante. La solution organique est introduite dans un mélangeur-décanteur en verre (capacité de 200 mL pour le mélangeur et 400 mL pour le

5 décanteur) avec un débit de 1,44 L/h. La solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à 1,5 mol/L est introduite à contre-courant avec un débit de 0,31 L/h. Le système comprend 1 seul mélangeur-décanteur. Après l'obtention d'un régime permanent, la solution aqueuse contenant l'acide sulfurique est utilisée afin de calculer les rendements de dés extraction du niobium, du tantale, du fer et du titane. La composition de la solution organique à l'issue de l'étape de

10 lavage et les rendements de dés extraction des différents éléments à l'étape de lavage sont donnés dans le Tableau 8.

Tableau 8

Elément	Nb	Ta	Ti	Fe
Concentration dans la solution organique après étape de lavage (mg/L)	1784	37	4,4	0,8
Rendement de dés extraction	1,5 %	1,6 %	12 %	44 %

On remarquera que le rapport Nb/Ti dans la solution organique passe de 360

15 g/g à 404 g/g et que le rapport Nb/Fe passe de 1244 g/g à 2168 g/g.

Exemple 6a : dés extraction sélective du niobium vis-à-vis du tantale et du titane à l'aide de mélanges d'acide oxalique, d'acide nitrique et de nitrate de sodium.

20 Une solution organique ayant subi les étapes a), b) et c) de la présente invention est constituée de :

- l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 2,5 % volumique ;
 - le modificateur de phase : 1% volumique d'*iso*-tridécanol ;
 - le diluant : aliphatique (Elixore 205) ;
- 5 - de niobium et de tantale aux concentrations données dans le Tableau 9.

Tableau 9

Elément	Nb	Ta	Ti
Concentration (mg/L)	1405	31,3	17,3
Rapport Nb/Ta ou Nb/Ti (g/g)	/	45	81

La dés extraction sélective de tout ou partie du niobium, du tantale et du titane est réalisée de la manière suivante. La solution organique est divisée en part égale et mise en contact avec des solutions aqueuses différentes contenant de l'acide oxalique, de l'acide nitrique et du nitrate de sodium dont les concentrations sont données dans le Tableau 10.

Le rapport V_{org}/V_{aq} est de 4 et le temps de contact est de 15 minutes, à température ambiante. Chaque mélange est ensuite introduit dans une à décanter pour séparation des phases et la solution aqueuse est recueillie en vue d'être analysée. Le Tableau 10 indique les concentrations en Nb, Ta et Ti obtenues dans chaque solution aqueuse de dés extraction ainsi que les rendements de dés extraction et les rapports massiques niobium/tantale et niobium/titane correspondants.

Tableau 10

Solution utilisée pour la dés extraction			Rendement de dés extraction			Concentration (mg/L)			Nb/Ta (g/g)	Nb/Ti (g/g)
H ₂ C ₂ O ₄ (mol/L)	HNO ₃ (mol/L)	NaNO ₃ (mol/L)	Nb	Ta	Ti	Nb	Ta	Ti		
0,5	0,5	0	79,3 %	17,8 %	11,7 %	4460	22,3	8,1	200	551
0,5	0,4	0,1	77,2	17,3 %	11,1	4340	21,7	7,7	200	564

			%		%					
0,5	0,3	0,2	74,7 %	17,2 %	10,7 %	4200	21,5	7,4	195	568
0,5	0,2	0,3	74,7 %	19,0 %	12,4 %	4200	23,8	8,6	176	488
0,5	0,15	0,35	74,7 %	19,9 %	13,3 %	4200	24,9	9,2	169	457

On remarquera que le rapport massique Nb/Ta dans la solution initiale passe de 45 g/g (Tableau 9) à 200 g/g dans la solution de dés extraction (Tableau 10), et ce, avec un seul étage de dés extraction. Idem pour le rapport Nb/Ti qui passe de 81 g/g à plus de 550 g/g. Bien entendu, lorsque le procédé est opéré en continu, le nombre d'étages de dés extraction déterminera les rendements globaux de dés extraction de chacun des éléments. Des constructions type Mac Cabe-Thiele ont montré que 3 étages de dés extraction sont suffisant pour récupérer plus de 99 % du niobium contenu dans la phase organique décrite dans cet exemple, tout en ne dés extrayant, au maximum, que 25 % du tantale.

10

Exemple 6b : dés extraction sélective du niobium vis-à-vis du tantale et du titane à l'aide de mélanges d'acide oxalique, d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium.

Cet exemple est similaire à l'exemple 6a. Pour la solution organique initiale, seules les concentrations en Nb, Ta et Ti sont différentes. Pour les solutions aqueuses utilisées pour dés extraire sélectivement tout ou partie du niobium, du tantale et du titane, le nitrate de sodium est remplacé par du nitrate d'ammonium. Dans cet exemple, le rapport V_{org}/V_{aq} est de 6 et le temps de contact est de 15 minutes, à température ambiante. Le Tableau 11 donne les concentrations en niobium, tantale et titane dans la solution organique initiale. Le Tableau 12 indique les concentrations en Nb, Ta et Ti obtenues dans chaque

20

solution aqueuse de dés extraction ainsi que les rendements de dés extraction et les rapports massiques niobium/tantale et niobium/titane correspondants.

Tableau 11

Élément	Nb	Ta	Ti
Concentration (mg/L)	1717	40,2	4,3
Rapport Nb/Ta ou Nb/Ti (g/g)	/	43	396

Tableau 12

Solution utilisée pour la dés extraction			Rendement de dés extraction			Concentration (mg/L)			Nb/Ta (g/g)	Nb/Ti (g/g)
H ₂ C ₂ O ₄ (mol/L)	HNO ₃ (mol/L)	NH ₄ NO ₃ (mol/L)	Nb	Ta	Ti	Nb	Ta	Ti		
0,5	0,45	0	7950	46	3,8	77.2%	19.1%	14.6%	173	2092
0,5	0,40	0,05	7730	46	3,8	75.0%	19.1%	14.6%	168	2034
0,5	0,35	0,10	7810	46	3,9	75.8%	19.1%	15.0%	170	2003
0,5	0,30	0,15	7830	50	4,1	76.0%	20.7%	15.8%	157	1910
0,5	0,25	0,20	7710	49	4,0	74.9%	20.3%	15.4%	157	1928
0,5	0,20	0,25	7590	50	4,1	73.7%	20.7%	15.8%	152	1851
0,5	0,15	0,30	7710	54	4,6	74.9%	22.4%	17.7%	143	1676
0,5	0,10	0,35	7460	57	4,6	72.4%	23.7%	17.7%	131	1622
0,5	0	0,45	7460	63	5,2	72.4%	26.1%	20.0%	118	1435

- 5 Dans cet exemple, on remarque que le rapport massique Nb/Ta dans la solution initiale passe de 43 g/g (Tableau 11) à 173 g/g dans la solution de dés extraction (Tableau 12), et ce, avec un seul étage de dés extraction. Idem pour le rapport Nb/Ti qui passe de 396 g/g à plus de 2000 g/g
- 10 **Exemple 6c : dés extraction sélective du niobium vis-à-vis du tantale, essais comparatifs à l'aide des mélanges H₂C₂O₄/H₂SO₄, H₂C₂O₄/HCl, H₂C₂O₄/H₃PO₄ et H₂C₂O₄/HClO₄.**

Une solution organique ayant subie les étapes a), b) et c) de la présente invention est constituée de :

- l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 2,5 % volumique ;
 - le modificateur de phase : 1% volumique d'*iso*-tridécanol ;
 - le diluant : aliphatique (Elixore 205) ;
- 5 - de niobium et de tantale aux concentrations données dans le Tableau 13.

Tableau 13

Élément	Nb	Ta
Concentration (mg/L)	1435	31

La désextraction sélective de tout ou partie du niobium et du tantale est réalisée de la manière suivante. La solution organique est divisée en part égale
 10 et mise en contact avec des solutions aqueuses différentes contenant 0,5 mol/L d'acide oxalique et 0,5 mol/L d'un acide minéral choisi parmi l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique ou l'acide perchlorique.

Le rapport V_{org}/V_{aq} est de 4 et le temps de contact est de 15 minutes, à
 15 température ambiante. Chaque mélange est ensuite introduit dans une à décanter pour séparation des phases et la solution aqueuse est recueillie en vue d'être analysée. Le Tableau 14 indique les concentrations en niobium et tantale obtenues dans chaque solution aqueuse de désextraction ainsi que les rendements de désextraction correspondants.

Tableau 14

Solution utilisée pour la désextraction	Concentration (mg/L)		Rendement de désextraction	
	Nb	Ta	Nb	Ta
H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 mol/L + HClO ₄ 0,50 mol/L	5740	124	100 %	100 %
H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 mol/L + HNO ₃ 0,50 mol/L	4036	19	70,3 %	15 %
H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 mol/L + H ₂ SO ₄ 0,50 mol/L	1467	3,3	26 %	2,7 %

H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 mol/L + HCl 0,50 mol/L	1217	2,4	21 %	1,9 %
H ₂ C ₂ O ₄ 0,5 mol/L + H ₃ PO ₄ 0,50 mol/L	478	1,6	8,3 %	1,3 %

On remarquera que le mélange oxalique/nitrique offre le meilleur compromis entre rendement de récupération du niobium et sélectivité niobium-tantale. Le mélange d'acide oxalique et d'acide perchlorique ne présente aucune sélectivité Nb-Ta. Les mélanges H₂C₂O₄/HCl, H₂C₂O₄/H₂SO₄ et H₂C₂O₄/H₃PO₄ présentent une certaine sélectivité Nb-Ta mais les rendements de dés-extraction niobium sont faibles. L'augmentation de la concentration en HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄ permet d'augmenter les rendements de dés-extraction niobium mais ceci à un impact négatif sur les étapes en aval du procédé, notamment la neutralisation de l'éluat niobium. L'augmentation de la concentration en HCl, H₂SO₄ ou H₃PO₄ peut également entraîner la précipitation de l'acide oxalique rendant l'utilisation de telles solutions de dés-extraction peu intéressantes au niveau industriel.

Enfin, le mélange H₂C₂O₄/HNO₃, assure la stabilité chimique du mélange de dés-extraction puisque l'acide oxalique est synthétisé industriellement par oxydation de matières organiques (sucres, bois...) en milieu acide nitrique concentré (Brevet US 2057119. Article de Sullivan et al., Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 22, 699–709, 1983).

Exemple 7 : neutralisation de la solution aqueuse de dés-extraction contenant le niobium purifié et séparation du niobium vis-à-vis des ions oxalate et nitrate.

Une solution aqueuse de dés-extraction contenant les constituants décrits ci-dessous est neutralisée jusqu'à différents pH grâce à l'ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'une solution d'ammoniaque.

La solution initiale contient :

- du niobium à une concentration de 10 g/L ;

- de l'acide oxalique à une concentration de 0,50 mol/L ;
- de l'acide nitrique à une concentration de 0,50 mol/L.

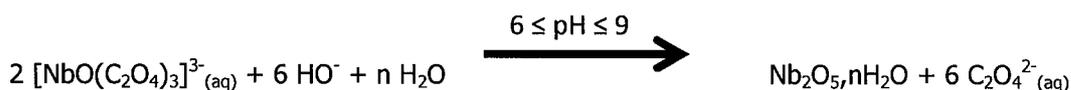
La neutralisation est réalisée sous agitation (400 tours/min) à température ambiante dans un bécher de 500 mL. 250 mL de solution initiale sont mis à agiter, une sonde pH est placée dans la solution initiale. Son pH est alors voisin de la valeur 0,3. Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), d'hydroxyde de potassium (KOH), d'ammoniaque (NH₄OH) ou de carbonate de sodium (Na₂CO₃) concentrée est alors ajoutée jusqu'à obtenir la valeur de pH désirée. Un précipité blanc apparaît lorsque le pH est supérieur à 1,5. Après une agitation de 15 min, le précipité est récupéré par centrifugation et les filtrats sont analysés. Le Tableau 15 donne le pourcentage de niobium, d'oxalate et de nitrate qui précipite en fonction du pH.

Tableau 15

	Base utilisée : NaOH			Base utilisée : NH ₄ OH			Base utilisée : KOH			Base utilisée : Na ₂ CO ₃		
	% de précipitation			% de précipitation			% de précipitation			% de précipitation		
pH	Nb*	Ox*	Nit*	Nb*	Ox*	Nit*	Nb*	Ox*	Nit*	Nb*	Ox*	Nit*
0,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,2	3,3	≤ 2	0	2,0	≤ 2	0	1,4	≤ 2	0	8,3	≤ 2	0
3,0	6,1	≤ 2	0	7,0	≤ 2	0	2,0	≤ 2	0	13,1	≤ 2	0
4,0	12,9	≤ 2	0	12,0	≤ 2	0	6,5	≤ 2	0	16,2	≤ 2	0
5,0	50,1	≤ 3	0	46,7	≤ 3	0	43,0	≤ 3	0	19,3	≤ 3	0
5,9	98,4	≤ 3	0	99,4	≤ 3	0	75,0	≤ 2	0	24,0	≤ 2	0
7,1	≥ 99,8	≤ 2	0	≥ 99,8	≤ 2	0	≥ 99,8	≤ 2	0	32,0	≤ 2	0
8,9	≥ 99,8	≤ 2	0	≥ 99,8	≤ 2	0	≥ 99,8	≤ 2	0	64,7	≤ 2	0

*Nb : niobium. Ox : ions oxalate. Nit : ions nitrate

On remarquera que la neutralisation de la solution de dés extraction à un pH supérieur à 2 provoque la précipitation du niobium tout en laissant les ions oxalate et nitrate en solution. On remarquera également que les bases les plus efficaces sont NaOH, KOH et NH₄OH ; avec une précipitation quantitative du niobium pour un pH supérieur à 7. Dans le cas du carbonate de sodium, même si la précipitation du niobium vis-à-vis des ions oxalate et nitrate également observée, les rendements de précipitation du niobium sont plus faibles par rapport à ceux obtenus avec NaOH, KOH ou NH₄OH ; une complexation du Nb(V) par les ions carbonate peut être à l'origine de ce phénomène. Des analyses chimiques ont montré que la réaction de précipitation avec NaOH, KOH ou NH₄OH peut être résumée comme suit :



Dès lors la neutralisation de la solution de dés extraction, issue de l'étape d) de la présente invention, permet à la fois de récupérer le niobium purifié sous la forme d'un concentré solide tout en récupérant les ions oxalate initialement complexés au niobium. Les ions nitrate sont également laissés en solution. Ceci permet le recyclage des ions oxalate et nitrate en amont du procédé, notamment à la dés extraction sélective du niobium.

20 **Exemple 8 : dés extraction du tantale en milieux chlorhydriques ou nitriques.**

La dés extraction du tantale est réalisée par simple échange anionique ; mécanisme bien connu de l'homme du métier. Une solution organique ayant subi les étapes a), b), c) et d) de la présente invention est constituée de :

- 25 - l'extractant : ammonium quaternaire (Aliquat® 336), à une concentration de 2,5 % volumique ;
- le modificateur de phase : 2,5 % volumique d'*iso*-tridécanol ;

- le diluant : aliphatique (Elixore 205) ;
- du tantale à la concentration de 35 mg/L

La dés extraction de tout ou partie du tantale est réalisée de la manière suivante. La solution organique est introduite dans un mélangeur-décanteur en verre (capacité de 200 mL pour le mélangeur et 400 mL pour le décanteur) avec un débit de 1,4 L/h.

La solution aqueuse est introduite à contre-courant avec un débit de 0,28 L/h. Le système comprend 2 mélangeurs-décanteurs disposés en série. La dés extraction est opérée à 20 °C. L'opération a été entièrement répétée avec cinq solution aqueuse différentes (HCl 2 mol/L ou HCl 1 mol/L + NaCl 1 mol/L ou HNO₃ 1 mol/L ou HNO₃ 0,5 mol/L + NaNO₃ 0,5 mol/L ou HNO₃ 0,5 mol/L + NH₄NO₃ 0,5 mol/L).

Dans chaque solution aqueuse testée, une fois que le système fonctionne en régime permanent, la solution aqueuse sortant du second mélangeur-est recueillie en vue d'être analysée. Le Tableau 16 indique le rendement de dés extraction du tantale obtenu pour chaque solution aqueuse testée.

Tableau 16

Solution utilisée pour la dés extraction	Rendement de dés extraction du Ta
HCl 2 mol/L	90 %
HCl 1 mol/L + NaCl 1 mol/L	90 %
HNO ₃ 1 mol/L	≥ 99 %
HNO ₃ 0,5 mol/L + NaNO ₃ 0,5 mol/L	≥ 99 %
HNO ₃ 0,5 mol/L + NH ₄ NO ₃ 0,5 mol/L	≥ 99 %

On remarquera que pour les cinq solutions aqueuses testées, le rendement de dés extraction du tantale est supérieur ou égale à 90 %. On remarquera également que les solutions contenant des ions nitrate sont plus efficace pour dés extraire le tantale.

Exemple 9 : démonstration de la faisabilité du procédé en mode continu

Le procédé de la présente invention a été testé en mode continu. La figure 2 présente le schéma de procédé qui a été testé. Bien entendu, cet exemple est
5 donné à titre d'illustration et n'en constitue en aucun cas une limitation.

Sur cette figure, les rectangles numérotés de 1 à 9 représentent 9 mélangeurs-décanteurs. Les flèches indiquent le sens de circulation des flux. Les tableaux indiquent la composition des flux liquides et solutions à différents endroits du procédé. Le débit des différents flux aqueux et organiques sont indiqués sur la
10 figure 2. Les pompes permettant la circulation des fluides et les agitateurs n'ont pas été représentés sur la figure.

Sur la figure 2, la solution organique est composée d'Aliquat® 336 à une concentration de 2,5% volumique, d'*iso*-tridécanol à une concentration de volumique et de diluant (Elixore 205). L'étape de dés extraction du fer et du
15 titane (décrite dans l'Exemple 5) n'a pas été implantée sur le schéma de procédé décrit sur la figure 2 du fait de la faible teneur en fer dans la solution initiale. La pureté du concentré de Nb final peut néanmoins être augmentée en ajoutant cette étape.

Sur la figure 2, on remarque que la totalité du niobium est récupérée, d'abord
20 sous forme d'un éluat contenant 11,6 g/L en Nb puis sous forme d'un concentré solide contenant environ 55 % massique en Nb. Une partie du tantale est dés extrait en même temps que le niobium avec le schéma de procédé décrit sur la figure 2. Néanmoins, la pureté du concentré de Nb est bien plus importante que celle de la solution d'alimentation, puisque que le ratio
25 Nb/Ta passe de 49 à 239 g/g, le ratio Nb/Ti passe de 376 à 2785 g/g, le ratio Nb/Fe passe de 1280 à 1638 g/g et le ratio Nb/Na passe de 1,8 à plus de 2142 g/g. Le procédé de la présente invention permet donc de récupérer et de purifié le niobium contenu initialement dans une solution aqueuse basique.

Sur la figure 2, on note également que le tantale est récupéré sous la forme d'une solution en milieu nitrique puis sous la forme d'un concentré solide. Le tantale est ainsi récupéré séparément du niobium. Le procédé de la présente invention permet donc de récupérer et de purifié le tantale contenu initialement dans une solution aqueuse basique.

REVENDICATIONS

- 1.** Procédé de séparation et de purification du niobium et du tantale à partir d'une solution aqueuse basique contenant du niobium et du tantale et éventuellement du fer et/ou du titane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
- a) mise en contact d'une solution aqueuse ayant un $\text{pH} \geq 8$ contenant du niobium, du tantale et éventuellement du titane et/ou du fer, avec une solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire de façon à extraire tout ou partie du niobium, du tantale et éventuellement du titane et/ou du fer de la solution aqueuse vers la solution organique ;
 - b) récupération de la solution organique contenant le niobium, le tantale et éventuellement le titane et/ou le fer;
 - c) optionnellement mise en contact de la solution organique contenant le niobium, le tantale et éventuellement le titane et/ou le fer obtenue à l'étape b) avec une solution aqueuse d'acide sulfurique de manière à désextraire sélectivement de la solution organique tout ou partie de l'éventuel fer et/ou titane extraits à l'étape a), vis-à-vis du niobium et du tantale et récupération de la solution organique contenant du niobium et du tantale;
 - d) mise en contact de la solution organique contenant le niobium et le tantale obtenue à l'étape b) ou à l'éventuelle étape c) avec une solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de façon à désextraire sélectivement de la solution organique le niobium vis-à-vis du tantale par formation de complexes solubles en solution aqueuse entre le niobium et les ions oxalates;
 - e) récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape d), contenant le niobium purifié sous forme de complexe avec les ions oxalates, et neutralisation par une base de manière à obtenir d'une part, un précipité de niobium purifié

d'autre part, une solution aqueuse d'ions oxalate et d'ions nitrate qui peut être éventuellement recyclée à l'étape d) du procédé ;

- f) récupération de la solution organique issue de l'étape d), contenant le tantale purifié, et mise en contact avec une solution aqueuse acide de sels de chlorure ou de sels de nitrate afin de désextraire le tantale de la solution organique par échange anionique;
- g) récupération de la solution aqueuse acide issue de l'étape f), contenant le tantale purifié, et neutralisation par une base de manière à obtenir un précipité de tantale purifié.

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution organique à base d'un sel d'ammonium quaternaire comprend un diluant, avantageusement un hydrocarbure aliphatique, et éventuellement un agent modificateur de phase, avantageusement l'*iso*-tridecanol.

15

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel d'ammonium quaternaire hydrophobe est un composé de formule $N^+R_1R_2R_3R_4 X^-$ dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle linéaire ou ramifié de façon à ce que $N^+R_1R_2R_3R_4$ comprenne entre 20 et 50 atomes de carbone, en particulier entre 25 et 31 atomes de carbone, et X^- représente un anion, avantageusement un anion chlorure, carbonate, hydroxyde ou sulfate .

20

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que R_1 représente un groupe méthyle, R_2 , R_3 et R_4 représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_8-C_{10} et X^- représente un ion chlorure.

25

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le procédé est un procédé continu comprenant au moins 2 étages d'extraction pour l'étape a) et en ce que les rendements d'extraction du niobium et du tantale sont supérieurs à 90%.

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution d'acide sulfurique de l'optionnelle étape c) a une concentration comprise entre 1 et 4 mol/L, de façon avantageuse elle est de 2 mol/L.

10

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de l'étape d) est une solution aqueuse telle que $0,2 \leq [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \leq 0,8$ mol/L et $0,1 \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,8$ mol/L, avantageusement $0,3 \leq [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \leq 0,6$ mol/L et $0,2 \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,5$ mol/L, de façon encore plus avantageuse $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mol/L et $[\text{HNO}_3] = 0,45$ mol/L.

15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la solution aqueuse acide contenant des ions nitrate et oxalate de l'étape d) est une solution aqueuse d'acide oxalique contenant également, de l'acide nitrique, un mélange d'acide nitrique et de nitrate de sodium, un mélange d'acide nitrique et de nitrate de potassium, ou un mélange d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium, avantageusement contenant un mélange d'acide nitrique et de nitrate d'ammonium, de façon avantageuse dans des teneurs telles que $0,05 \leq [\text{NH}_4\text{NO}_3] \leq 0,30$ mol/L, $0,20 \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,45$ mol/L et $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,5$ mol/L.

25

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la base de l'étape e) et/ou de l'étape g) est choisie parmi NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃ et NH₄OH, de façon avantageuse parmi NaOH et NH₄OH.

5 **10.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la neutralisation de l'étape e) et/ou de l'étape g) est réalisée jusqu'à un pH compris entre 1,5 et 10, de façon avantageuse entre 6 et 9.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé
10 en ce que la solution acide de sels de chlorure ou de sels de nitrate de l'étape f) est choisie parmi une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, un mélange d'acide chlorhydrique et d'un sel de chlorure, une solution aqueuse d'acide nitrique et un mélange d'acide nitrique et d'un sel de nitrate, avantageusement
15 parmi une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L, un mélange d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et de NaCl à 1 mol/L, une solution d'acide nitrique à 1 mol/L, un mélange d'acide nitrique à 0,5 mol/L et de NaNO₃ à 0,5 mol/L, un mélange d'acide nitrique à 0,5 mol/L et de NaNO₃ à 0,5 mol/L et un mélange d'acide nitrique à 0,5 mol/L et de NH₄NO₃ à 0,5 mol/L, de manière encore plus
20 avantageuse il s'agit du mélange d'acide nitrique à 0,5 mol/L et de NH₄NO₃ à 0,5 mol/L.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la solution aqueuse ayant un pH \geq 8 contenant du niobium et du tantale et éventuellement du titane et/ou du fer de l'étape a) contient en outre
25 au moins un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le césium, avantageusement elle contient du sodium et elle est obtenue par un procédé comprenant les étapes successives suivantes :

A) conversion sodique d'un minerai ou concentré de niobium et/ou tantale contenant du titane et/ou du fer par ajout d'une solution de NaOH concentrée à une température comprise entre 50°C et 150°C ;

B) séparation solide/liquide et récupération du solide obtenu à l'étape A) ;

5 C) lavage du solide récupéré à l'étape B) avec une solution aqueuse contenant au plus 30g/L de NaOH et récupération du solide lavé ;

D) ajout d'eau de façon à dissoudre le niobium et/ou tantale et récupération d'une solution aqueuse ayant un $\text{pH} \geq 8$ contenant du niobium et du tantale et éventuellement du titane et/ou du fer.

10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire h) de récupération du précipité de niobium purifié obtenu à l'étape e), lavage du précipité, avantageusement avec de l'eau, et calcination du précipité lavé.

15

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire i) de récupération du précipité de tantale purifié obtenu à l'étape g), lavage du précipité, avantageusement avec de l'eau, et calcination du précipité lavé.

20

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire j) de récupération de la solution d'ions oxalate et d'ions nitrate issue de l'étape e), de concentration de ladite solution afin de précipiter sélectivement les ions oxalate vis-à-vis des ions

25 nitrate, de conversion des ions oxalates précipités en acide oxalique et de recyclage de l'acide oxalique obtenu à l'étape d) du procédé.

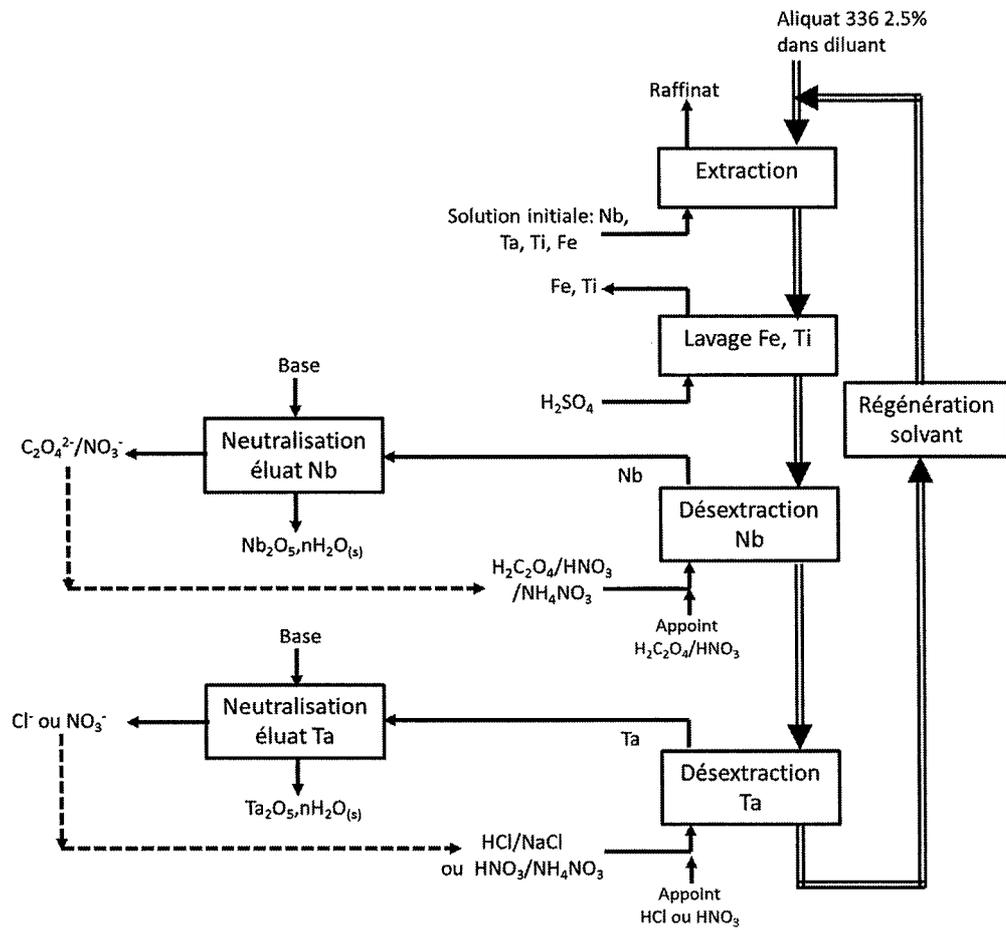


Fig. 1

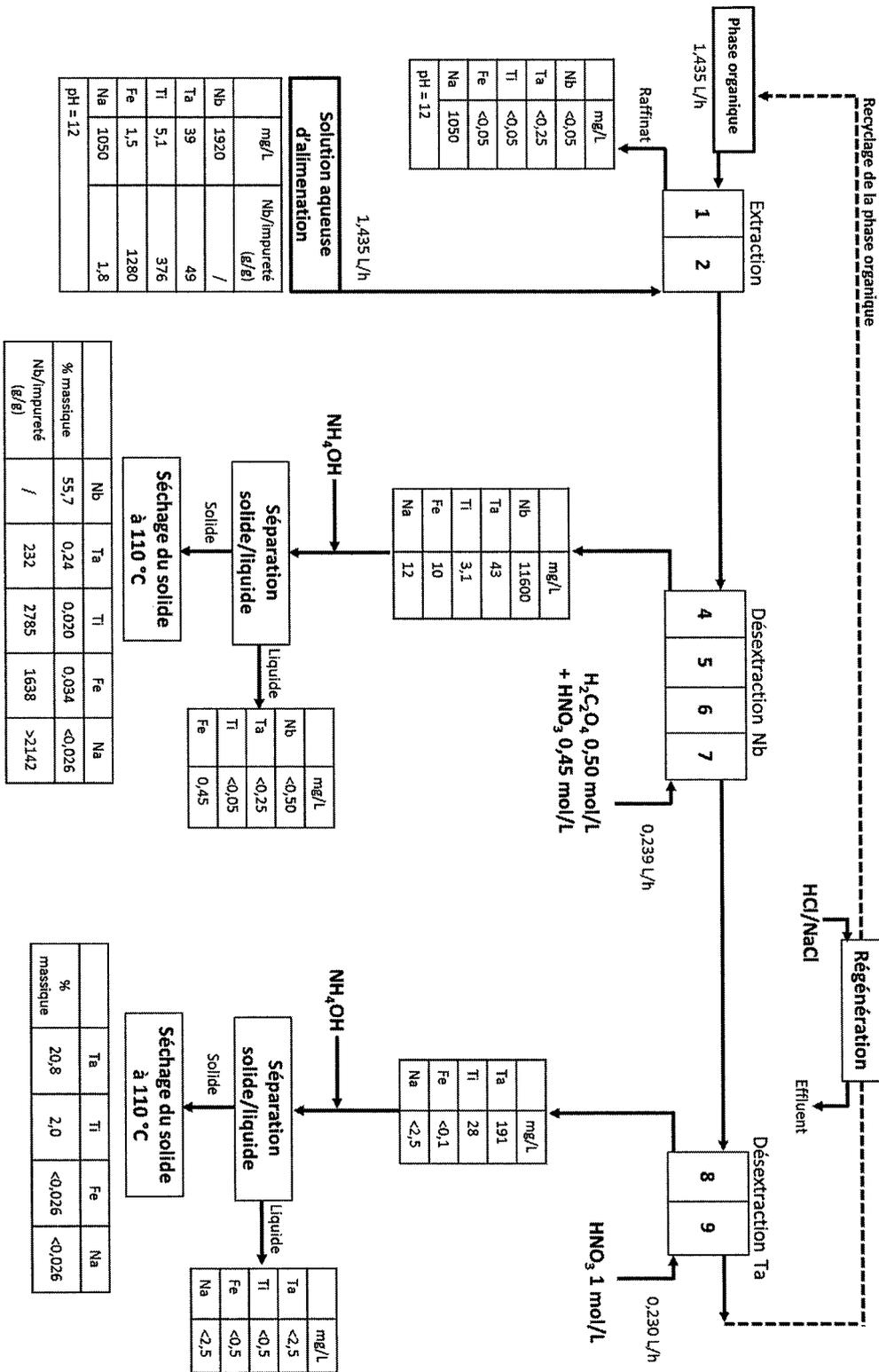


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/052974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22B3/28 C22B3/44 C22B34/24
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/040694 A1 (CARDARELLI FRANCOIS [CA]) 28 March 2013 (2013-03-28) abstract paragraphs [0055], [0058], [0063], [0064], [0072], [0074] claims 1,3-8,35,36,39-41,44,49-52,58,62,66,85 page 1; figure 1	1-15
A	GB 866 716 A (KURT PETERS) 26 April 1961 (1961-04-26) the whole document	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 2017

Date of mailing of the international search report

10/02/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riederer, Florian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/052974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2013040694	A1	28-03-2013	CA 2849787 A1	28-03-2013
			WO 2013040694 A1	28-03-2013

GB 866716	A	26-04-1961	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2016/052974

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C22B3/28 C22B3/44 C22B34/24 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C22B				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
A	WO 2013/040694 A1 (CARDARELLI FRANCOIS [CA]) 28 mars 2013 (2013-03-28) abrégé alinéas [0055], [0058], [0063], [0064], [0072], [0074] revendications 1,3-8,35,36,39-41,44,49-52,58,62,66,85 page 1; figure 1	1-15		
A	----- GB 866 716 A (KURT PETERS) 26 avril 1961 (1961-04-26) le document en entier -----	1-15		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">2 février 2017</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">10/02/2017</p>			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Riederer, Florian</p>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052974

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013040694	A1	28-03-2013	
		CA 2849787 A1	28-03-2013
		WO 2013040694 A1	28-03-2013

GB 866716	A	26-04-1961	AUCUN
