



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006385A3

NUMERO DE DEPOT : 09300201

Classif. Internat. : C22B C01G

Date de délivrance le : 09 Aout 1994

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Mars 1993 à 15H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

**ARRETE:**

ARTICLE 1.- Il est délivré à : H.C. STARCK GmbH & Co. KG  
Im Schleeke 78-91, D-3380 GOSLAR 1 (REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B  
1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR L'EXTRACTION DE TANTALE ET DE NIOBIUM.

INVENTEUR(S) : Eckert Joachim, Bismarckstrasse 25 A, D-3388 Bad Harzburg 1  
(DE); Bludssus Walter, Oststrasse 14, D-3387 Vienenburg 6 (DE)

PRIORITE(S) 06.03.92 DE DEA 4207145

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 09 Aout 1994  
PAR DELEGATION SPECIALE :

**A. GROOTJANS**  
Secrétaire d'Administration

## DESCRIPTION

**Procédé pour l'extraction de tantale et de niobium**

La présente invention concerne un procédé hydrométallurgique pour l'extraction de tantale et de niobium à partir de matières premières contenant du tantale et du niobium, par attaque avec de l'acide fluorhydrique pur ou avec un mélange  
5 d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique par extraction ultérieure par solvants des complexes fluorés de tantale et de niobium hors de la solution d'attaque, avec de la méthylisobutylcétone, et par distillation à la vapeur d'eau de la phase cétonique organique chargée de tantale et  
10 de niobium.

Dans la plupart des gisements naturels, le tantale et le niobium apparaissent conjointement. Toutefois, des rapports quantitatifs différents entre les deux éléments  
15 caractérisent les minerais et leurs gisements. On extrait essentiellement le niobium à partir de minerais de colombite et/ou de pyrochlore provenant du Brésil et du Canada. Néanmoins, ces minerais ne contiennent que des quantités mineures en tantale. A l'inverse, des minerais riches en  
20 tantale - tels que par exemple la tantalite - sont plus pauvres en niobium.

Toutefois, pour l'extraction du tantale et du niobium, on se sert principalement également des scories que l'on obtient  
25 lors de l'extraction d'étain (Thaïlande, Brésil). A l'heure

actuelle, ces scories d'étain sont considérées comme étant les sources les plus importantes en matières premières pour les deux éléments, bien que le niobium et le tantale n'y soient contenus qu'en quantités mineures. Dans ces scories  
5 d'étain, on rencontre également des rapports Ta/Nb très différents.

De manière habituelle, on extrait les deux métaux, ainsi que leurs composés à partir de matières premières pauvres en  
10 tantale et en niobium, telles que des scories d'étain, en faisant un détour par un procédé métallurgique d'enrichissement par fusion pour les deux éléments. Ce n'est qu'à ce moment que les concentrats synthétiques de tantale et de niobium ainsi obtenus sont accessibles à un traitement  
15 chimique rentable par voie humide. Il est vrai que parmi ces scories d'étain, il existe aussi celles qui - de manière analogue à la colombite naturelle - contiennent du tantale dans un rapport Ta/Nb très défavorable, c'est-à-dire qu'elle sont pauvres en tantale et riches en niobium. De ce fait,  
20 les procédés hydrométallurgiques habituels d'attaque et de séparation ne sont pas applicables à l'échelle économique, étant donné que ces procédés présupposent un rapport Ta/Nb d'au moins 1:3 dans le concentrat mis en oeuvre.

25 Le procédé hydrométallurgique conventionnel connu d'après le document US-A-3.117.833 pour l'extraction de tantale ou de niobium consiste en une attaque des matières premières contenant du tantale-niobium dans des acides minéraux, de préférence dans des mélanges d'acide fluorhydrique-acide  
30 sulfurique. En l'occurrence, on dissout le tantale et le niobium de manière conjointe sous forme de complexes fluorés et ensuite, à l'intervention d'une extraction par solvants en plusieurs étapes avec MIBK (méthylisobutylcétone, 2-méthylpentanone-4), on les sépare d'abord des éléments qui  
35 les accompagnent et ensuite, on les sépare l'un de l'autre.

En l'occurrence, on procède successivement à une réextraction de manière sélective des fluoroniobiates ou des fluorotantalates et on les traite ultérieurement pour obtenir des composés de tantale ou de niobium purs.

5

On procède en particulier de telle sorte que la phase cétonique organique chargée de niobium et de tantale soit libérée de manière sélective du niobium par exemple avec de l'acide sulfurique dilué, tandis que le tantale subsiste  
10 dans la phase organique à partir de laquelle on peut le réextraire avec de l'eau.

Si, toutefois, on met en oeuvre des matières premières pauvres en tantale et riches en niobium, le tantale présente  
15 alors à ce moment seulement une concentration très faible dans la phase cétonique organique. Ce fait donne lieu à un rendement espace/temps très mauvais, ce qui rend le procédé non rentable.

20 D'après le document DE-C-1 767 674, on connaît, en outre, un procédé pour la préparation d'une solution aqueuse de complexes fluorés de niobium et/ou de tantale à partir d'une solution de complexes fluorés de ces métaux dans un solvant organique entraînable à la vapeur d'eau et pratiquement non  
25 miscible à l'eau, procédé par lequel une solution des complexes fluorés de ces métaux dans le solvant organique, que l'on obtient lors de l'extraction connue en plusieurs étapes des teneurs métalliques à partir de minerais, est soumise à une distillation à la vapeur d'eau jusqu'à ce que  
30 l'on obtienne une évaporation quantitative du solvant avec formation d'une solution aqueuse non distillée, qui contient des complexes fluorés en une concentration plus élevée que celle existant dans le solvant organique.

De cette manière, on est censé éviter le problème de la formation d'une émulsion, pouvoir récupérer et réutiliser facilement le solvant organique, obtenir une solution aqueuse de complexes fluorés de niobium et/ou de tantale  
5 avec une concentration 3 à 4 fois supérieure à celle existant dans la solution dans le solvant organique, la solution aqueuse produite étant très bien appropriée pour la cristallisation rentable de  $K_2TaF_7$ .

10 Par conséquent, cela n'est pas valable, en particulier, pour des complexes de niobium/tantale pauvres en tantale.

L'objet de la présente invention concerne, par conséquent, la mise à disposition d'un procédé qui est supérieur à celui  
15 de l'état de la technique. En particulier, il doit être approprié pour extraire du tantale de façon rentable à partir de substances de mise en oeuvre pauvres en tantale et en même temps riches en niobium avec le procédé par voie chimique humide d'attaque et d'extraction, sans d'abord  
20 devoir faire le détour par un procédé métallurgique par fusion. En outre, le niobium doit être également extrait de manière complète.

L'objet selon l'invention est réalisé en ce que l'on soumet  
25 les matières premières contenant du tantale et du niobium, par exemple des scories d'étain, des minerais de niobium et/ou des concentrats, à une attaque de l'acide fluorhydrique pur ou dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, et en ce qu'on extrait la solution  
30 acide d'abord dans MIBK (méthylisobutylcétone), le niobium et le tantale passant conjointement dans la phase organique. De manière habituelle, on désigne la somme des métaux de transition, calculée sur leurs oxydes, comme "Combined Oxides" (abréviation : "C.O."). A partir de la phase  
35 organique, on ne réextrait plus - comme c'est le cas

habituellement - le niobium de manière sélective avec de l'eau ou un acide minéral dilué, mais on soumet la phase cétonique chargée de C.O. à une distillation à la vapeur d'eau. Par cette mesure, on obtient le fait que les deux  
5 matières valables passent dans une phase aqueuse sous une forme très concentrée. A partir de cette phase aqueuse, on extrait alors le tantale de manière sélective avec de la cétone fraîche (MIBK), tandis que le niobium reste dans la phase aqueuse.

10

L'objet de la présente invention concerne, par conséquent, un procédé hydrométallurgique pour l'extraction de tantale et de niobium à partir de matières premières contenant du tantale et du niobium par attaque avec de l'acide  
15 fluorhydrique pur ou avec un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, par extraction ultérieure par solvants des complexes fluorés de tantale et de niobium hors de la solution d'attaque avec de la méthyl-isobutylcétone, et par distillation à la vapeur d'eau de la phase cétonique  
20 organique chargée de tantale et de niobium, le tantale étant extrait de manière sélective avec de la méthylisobutylcétone fraîche hors de la nouvelle phase aqueuse obtenue, tandis que le niobium subsiste complètement dans la phase aqueuse.

25 En sélectionnant les rapports de phases entre la phase organique et la phase aqueuse, on peut régler la teneur en tantale dans la nouvelle phase MIBK à la concentration désirée. Lorsqu'on soumet cette phase organique à une distillation ultérieure à la vapeur d'eau, on obtient une  
30 nouvelle augmentation quant à la concentration en tantale dans la nouvelle phase aqueuse. Une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention consiste, par conséquent, à traiter une nouvelle fois avec de la vapeur d'eau la nouvelle phase cétonique organique contenant du  
35 tantale et d'ainsi réextraire le tantale. La nouvelle

solution concentrée de tantale peut être soumise à un traitement ultérieur de manière connue.

De manière avantageuse, on peut mettre en oeuvre le procédé  
5 selon l'invention pour différentes matières premières  
contenant du tantale/niobium. On obtient des avantages  
particuliers lorsque, dans les matières premières contenant  
du tantale et du niobium, est présent un rapport Ta/Nb de  $\leq$   
0,2. De préférence, on peut appliquer le procédé à des  
10 minerais de colombite et/ou à des scories d'étain avec un  
rapport Ta/Nb de 1:5 à 1:15.

Ci-après, on explique l'invention à titre d'exemple, sans  
que l'on n'y voit une limitation.

15

#### Exemple

On a soumis à une attaque avec de l'acide fluorhydrique pur  
à raison de 70%, un minerai de colombite contenant 35% en  
20 poids de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et 4% en poids de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , le reste étant  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et d'autres impuretés. On a obtenu une  
solution avec 135 g/l de C.O. (= Combined Oxides,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  
 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) et une acidité de 20 N. En fonction de la matière de  
départ, le rapport Ta/Nb dans cette solution de départ était  
25 d'environ 1:9. On a guidé cette solution d'alimentation dans  
une installation d'extraction par solvant à contre-courant,  
contre une phase organique de méthylisobutylcétone (MIBK).  
Avec 0,3 g/l de C.O., le produit raffiné présentait une  
pureté suffisante quant à la matière valable. On a alors  
30 lavé la phase cétonique contenant 89 g/l de C.O. avec une  
petite quantité d'acide sulfurique 12n pour éliminer les  
impuretés résiduelles avec les éléments d'accompagnement  
extraits de manière conjointe. On a éclusé au dehors la  
phase cétonique chargée de niobium et de tantale et on l'a  
35 soumise à une distillation à la vapeur d'eau, ce qui a

permis de séparer la cétone par distillation et de laisser subsister une solution concentrée de niobium-tantale. Les éléments de tantale et de niobium présents sous forme de complexes fluorés étaient présents à ce stade dans un rapport de concentration de 20 g/l de  $Ta_2O_5$  à 180 g/l de  $Nb_2O_5$  (rapport Ta/Nb de 1:9). En raison de l'acidité de la solution qui n'était plus que minime, on a extrait le tantale de manière sélective dans une nouvelle phase cétonique, tandis que le niobium subsistait dans la phase aqueuse (180 g/l de  $Nb_2O_5$ ) et on a pu le traiter séparément. On a à nouveau traité avec de la vapeur d'eau la phase cétonique chargée de tantale (contenant 140 g/l de  $Ta_2O_5$ ), ce qui a permis d'éliminer la cétone hors du système et d'obtenir une solution aqueuse concentrée de fluorure de tantale (contenant > 200 g/l de  $Ta_2O_5$ ). On a enfin transformé cette dernière en produit final d'heptafluorotantalate de potassium en suivant une voie opératoire habituelle. La méthylisobutylcétone expulsée lors de la distillation à la vapeur d'eau a chaque fois été remise en oeuvre sous forme d'agents frais d'extraction pour compenser les pertes dues au traitement.

Exemple de comparaison (d'après le document US-A-31 17 833)

On a également guidé contre une phase organique de méthylisobutylcétone (MIBK), la solution de niobium-tantale utilisée à l'exemple 1 provenant de l'attaque de minerais - de manière correspondante à l'exemple 1 - dans une installation d'extraction par solvants à contre-courant. On a alors lavé la phase cétonique contenant 90 g/l de C.O. avec une petite quantité d'acide sulfurique 12n pour éliminer les impuretés résiduelles avec les éléments d'accompagnement extraits de manière conjointe. A partir de la phase cétonique chargée de niobium et de tantale, on a transformé sélectivement et complètement en une phase

aqueuse le niobium de manière habituelle par réextraction avec de l'acide sulfurique 2n et on l'a mise en oeuvre sous forme d'une solution de fluorure de niobium dans de l'acide sulfurique pour récupérer l'hydroxyde de niobium. On libère  
5 la phase cétonique qui ne contient plus alors que du tantale, avec seulement environ 7,5 g/l de  $Ta_2O_5$ , par distillation à la vapeur d'eau et on la transforme en une phase aqueuse comprenant < 25 g/l de  $Ta_2O_5$ . Cette solution ayant une teneur en tantale relativement minime n'est pas  
10 appropriée pour un traitement ultérieur rentable, étant donné que, soit elle nécessite une quantité excessive en énergie thermique pour l'évaporation, soit elle laisse subsister des quantités trop élevées d'eaux usées chargées en sels au cas où l'on veut en récupérer l'hydroxyde de  
15 tantale.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé hydrométallurgique pour l'extraction de tantale et de niobium à partir de matières premières contenant du tantale et du niobium, par attaque avec de l'acide fluorhydrique pur ou avec un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique, par extraction ultérieure par solvants des composés fluorés de tantale et de niobium hors de la solution d'attaque, avec de la méthylisobutylcétone, et par distillation à la vapeur d'eau de la phase cétonique organique chargée de tantale et de niobium, caractérisé en ce qu'on extrait le tantale de manière sélective avec de la méthylisobutylcétone fraîche hors de la nouvelle phase aqueuse obtenue, tandis que le niobium reste complètement dans la phase aqueuse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on traite une nouvelle fois avec de la vapeur d'eau la nouvelle phase cétonique organique contenant du tantale et, de cette manière, on réextraît le tantale.

3. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, dans le précurseur contenant du tantale et du niobium, est présent un rapport Ta/Nb de  $\leq 0,2$ .



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 4274  
BE 9300201

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                 | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                         | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)       |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | EP-A-0 041 459 (GOUVERNEMENT DU QUEBEC) 9 Décembre 1981<br>* revendications *                                   | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                             | C22B34/24<br>C01G33/00<br>C01G35/00       |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                 | US-A-3 117 833 (PIERRET) 14 Janvier 1964<br>* revendications *                                                  | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                             |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | WO-A-90 02823 (INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE CHIMIQUE APPLIQUEE - EXTRAMET) 22 Mars 1990<br>* revendications * | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                             |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | DE-A-40 21 207 (HERMANN C. STARCK BERLIN GMBH & CO KG) 16 Janvier 1992<br>* revendications *                    | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                             |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-2 132 127 (UNION CARBIDE CORPORATION) 17 Novembre 1972<br>* revendication *                                | 1                                                                                                                                                                                                                                                               |                                           |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                 | DE-A-17 67 674 (MALLINCKRODT CHEMICAL WORKS) 23 Septembre 1971<br>* revendications *                            | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                             | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5) |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | US-A-4 518 570 (STEWART ET AL.) 21 Mai 1985                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                 | C22B<br>C01G                              |
| Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                 | Examineur                                                                                                                                                                                                                                                       |                                           |
| 9 Décembre 1993                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                 | Wittblad, U                                                                                                                                                                                                                                                     |                                           |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                           |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                 | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                           |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4274  
BE 9300201

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

09-12-1993

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)                                                                                                                                            | Date de<br>publication                                                                                                           |
|-------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EP-A-0041459                                    | 09-12-81               | CA-A- 1144376<br>JP-A- 57057850                                                                                                                                                    | 12-04-83<br>07-04-82                                                                                                             |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
| US-A-3117833                                    |                        | AUCUN                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                  |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
| WO-A-9002823                                    | 22-03-90               | FR-A- 2636939<br>AU-B- 620148<br>AU-A- 4182789<br>EP-A, B 0386205<br>JP-T- 3502116                                                                                                 | 30-03-90<br>13-02-92<br>02-04-90<br>12-09-90<br>16-05-91                                                                         |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
| DE-A-4021207                                    | 16-01-92               | AT-B- 396256<br>JP-A- 4280818<br>US-A- 5209910                                                                                                                                     | 26-07-93<br>06-10-92<br>11-05-93                                                                                                 |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
| FR-A-2132127                                    | 17-11-72               | AT-A, B 315521<br>AU-B- 469419<br>AU-A- 4047372<br>BE-A- 781343<br>CA-A- 966668<br>DE-A- 2214817<br>GB-A- 1363953<br>LU-A- 65058<br>NL-A- 7204177<br>SE-B- 436499<br>US-A- 3712939 | 15-04-74<br>04-10-73<br>04-10-73<br>28-09-72<br>29-04-75<br>12-10-72<br>21-08-74<br>07-12-72<br>03-10-72<br>17-12-84<br>23-01-73 |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
| DE-A-1767674                                    | 23-09-71               | AUCUN                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                  |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |
| US-A-4518570                                    | 21-05-85               | AU-B- 576206<br>AU-A- 3510584<br>CA-A- 1235906<br>DE-A- 3440087                                                                                                                    | 18-08-88<br>16-05-85<br>03-05-88<br>15-05-85                                                                                     |
| -----                                           |                        |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                  |