



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 654 558 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 01 G 33/00**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 960/83

⑦③ Titulaire(s):
Cabot Corporation, Boston/MA (US)

㉔ Date de dépôt: 21.02.1983

③① Priorité(s): 22.02.1982 US 351348
01.06.1982 US 384077⑦② Inventeur(s):
Bielecki, Edwin J., Boyertown/PA (US)
Mosheim, C. Edward, Zionsville/PA (US)
Shet, Umedray L., Mobile/AL (US)
Bergman, Roger M., Sanatoga/PA (US)
Nippert, Charles R., jun., Pottstown/PA (US)

㉔ Brevet délivré le: 28.02.1986

④⑤ Fascicule du brevet
publié le: 28.02.1986⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève⑤④ **Procédé pour la production d'oxyfluorure de niobium.**

⑤⑦ On décrit un procédé pour séparer le niobium d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique contenant du niobium. La solution contenant du niobium est chauffée sous agitation afin de provoquer l'évaporation et l'hydrolyse, conduisant à la formation d'une boue à partir de laquelle de l'oxyfluorure de niobium peut être séparé et recueilli.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la production d'oxyfluorure de niobium, caractérisé en ce que l'on chauffe à l'ébullition, dans un réacteur, sous agitation, une solution aqueuse de départ contenant de l'acide fluorhydrique et du niobium dissous afin de provoquer l'évaporation et l'hydrolyse de la solution aqueuse de départ, avec formation d'une boue contenant de l'oxyfluorure de niobium, l'agitation étant suffisante pour maintenir le produit hydrolysé en suspension; et en ce que l'on recueille l'oxyfluorure de niobium de la boue, tel que formé, en séparant l'oxyfluorure de niobium de la phase liquide de la boue.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse de départ contient du niobium dissous en concentration de 25 à 700 g/l.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse de départ contient de l'acide fluorhydrique et du niobium dissous en concentrations telles que le rapport molaire du fluor au niobium dans la solution aqueuse de départ est d'au moins 4.

4. Procédé pour la production d'oxyfluorure de niobium, caractérisé en ce que:

a) on chauffe à l'ébullition, dans un réacteur, sous agitation, une solution aqueuse de départ contenant de l'acide fluorhydrique et du niobium dissous afin de provoquer l'évaporation et l'hydrolyse de la solution aqueuse de départ, avec formation d'une boue contenant de l'oxyfluorure de niobium, l'agitation étant suffisante pour maintenir le produit hydrolysé en suspension;

b) en ce que l'on recueille l'oxyfluorure de niobium d'une portion de la boue, telle que formée, en séparant l'oxyfluorure de niobium de la phase liquide de la portion de boue;

c) en ce qu'on recycle dans le réacteur la phase liquide ainsi séparée, et

d) en ce qu'on introduit une nouvelle quantité de solution aqueuse de départ dans le réacteur à un débit suffisant pour maintenir un volume approprié de boue et empêcher la boue de s'évaporer à sec.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de départ contient du niobium dissous en concentration de 25 à 700 g/l.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution aqueuse de départ contient de l'acide fluorhydrique et du niobium en concentrations telles que le rapport molaire du fluor au niobium dans la solution aqueuse de départ est d'au moins 4.

Des minerais de niobium ont déjà été traités par digestion avec de l'acide fluorhydrique pour dissoudre le niobium et le tantale. La séparation et la purification de ces métaux sont effectuées au moyen de techniques d'extraction liquide/liquide, avec utilisation d'un solvant approprié, généralement de la méthylisobutylcétone (MiBK). La solution fluorhydrique de digestion est mise en contact avec la cétone et, en milieu fortement acide, le niobium et le tantale passent tous deux dans la phase organique alors que les autres éléments restent dans le raffinat. Lorsque l'extrait organique est mis en contact avec une solution aqueuse d'acide fluorhydrique d'acidité plus faible, le niobium repasse de façon préférentielle dans la phase aqueuse, alors que le tantale reste dans la phase organique.

Pour récupérer le niobium de la phase aqueuse, celle-ci, qui est essentiellement une solution aqueuse saturée de MiBK contenant un acide oxyfluoroniobique (H_2NbOF_5) et du fluorure d'hydrogène (HF), a été en général traitée avec de l'ammoniaque pour faire précipiter l'hydroxyde de niobium, $Nb(OH)_5$, qui peut ensuite être transformé en oxyde de niobium, Nb_2O_5 , par calcination à haute température. Cependant, le fluorure d'ammonium formé comme sous-produit pose un problème d'évacuation ou de récupération.

Une autre technique, évitant l'emploi d'ammoniaque, est décrite dans le brevet US N° 4164417. Dans cette méthode, le niobium est séparé des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique par évaporation de ces solutions à sec, suivie de calcination du résidu pour l'obtention d'un produit contenant de l'oxyfluorure de niobium (représenté généralement par la formule NbO_2F).

Conformément à la présente invention, on a découvert un nouveau procédé perfectionné pour la récupération de niobium à partir d'une solution d'acide fluorhydrique contenant du niobium. On a découvert qu'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique contenant du niobium peut être chauffée, sous agitation, dans un réacteur afin de provoquer l'évaporation et l'hydrolyse, formant une boue contenant de l'oxyfluorure de niobium, à partir de laquelle le NbO_2F peut être facilement séparé et récupéré. De façon inattendue, un tel procédé fournit un produit granulé, non hydraté, s'écoulant librement.

Cette récupération de NbO_2F à partir d'une solution peut s'effectuer selon un procédé en discontinu, en semi-continu ou en continu. Par exemple, pour une opération en discontinu, on chauffe une solution d'acide fluorhydrique contenant du niobium, sous agitation, dans un réacteur, pour former une boue de NbO_2F , qui peut ensuite être séparée de la phase liquide et ainsi récupérée. Dans un procédé en semi-continu, le NbO_2F peut être séparé d'une portion de la boue, après quoi la phase liquide peut être recyclée dans le réacteur et une nouvelle quantité de solution aqueuse de départ peut être introduite dans le réacteur à un débit suffisant pour maintenir un volume approprié. En répétant cette séquence d'opérations, on réalise une production en semi-continu. Dans un procédé en continu, un courant de boue contenant du NbO_2F peut être soutiré continuellement du réacteur, le NbO_2F peut être séparé de la phase liquide et la phase liquide peut être recyclée dans le réacteur avec introduction simultanée de nouvelles quantités de solution aqueuse de départ, à un débit suffisant pour maintenir un volume approprié dans le réacteur.

Dans une mise en œuvre préférée de l'invention, un minerai de niobium est tout d'abord soumis à une digestion et une fraction de niobium purifiée est obtenue suivant les méthodes de production classiques. Par exemple, le minerai peut être mis à digérer avec de l'acide fluorhydrique et le niobium peut être récupéré par extraction liquide/liquide à base de MiBK. La solution aqueuse saturée de MiBK, contenant du niobium et du fluorure d'hydrogène, ainsi obtenue a une composition dont la concentration peut varier. En général, la solution peut contenir d'environ 25 à environ 150 g/l de niobium dissous, avec un rapport molaire du fluor (F) au niobium (Nb) d'au moins environ 4, afin de maintenir le niobium en solution. Le plus souvent, la solution contient d'environ 80 à environ 110 g/l de niobium dissous avec un rapport molaire du fluor au niobium d'environ 8:1 à environ 10:1.

La fraction contenant du niobium est de préférence préconcentrée. Cela peut s'effectuer par chauffage de la solution aqueuse à l'ébullition, c'est-à-dire à une température d'au moins environ 100°C, généralement d'environ 120°C. On évapore la fraction jusqu'au point où la fraction de niobium concentrée contient jusqu'à environ 700 g/l de niobium dissous. De préférence, la fraction concentrée contient d'environ 250 à environ 600 g/l, plus particulièrement environ 500 g/l de niobium dissous, avec un rapport molaire du fluor au niobium d'au moins 4,5, de préférence d'environ 5,5 à environ 6,0. Pendant cette étape de concentration, le solvant (par exemple MiBK) ainsi que le HF aqueux peuvent être condensés de la phase vapeur pour être recyclés.

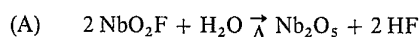
La fraction contenant du niobium, de préférence préconcentrée, est ensuite chauffée à l'ébullition dans un réacteur afin de provoquer une nouvelle évaporation et l'hydrolyse de la solution aqueuse de niobium. Dans des conditions d'agitation suffisantes pour maintenir les solides hydrolysés en suspension, un oxyfluorure de niobium granulé fin cristallise à partir de la solution. Pour réaliser cette hydrolyse-cristallisation sous pression atmosphérique, la solution est maintenue à une température d'au moins environ 100°C, de préférence

d'environ 100 à environ 180°C. Il s'est avéré qu'une température d'hydrolyse particulièrement préférée est d'environ 150 à environ 160°C. Une pression réduite ou augmentée peut être utilisée pour abaisser ou élever la température de traitement, si désiré. L'agitation peut être de n'importe quel type convenant pour maintenir les solides hydrolysés en suspension dans la boue. Les moyens d'agitation typiques comprennent les agitateurs, les pompes de circulation, etc.

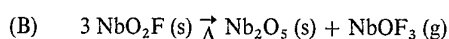
Lorsqu'une quantité économiquement utile de produit cristallisé s'est formée dans la boue, il est facile de séparer l'oxyfluorure de niobium de la phase liquide. La filtration s'est avérée être une technique de séparation commode et efficace, par exemple au moyen d'un milieu filtrant en fluorocarbène.

La présente invention peut avantageusement être mise en œuvre selon un mode discontinu, semi-continu ou continu. Les modes semi-continu et continu sont les plus efficaces. A cet effet, une portion de la boue contenant l'oxyfluorure de niobium est retirée périodiquement ou continuellement du réacteur d'hydrolyse et de cristallisation. L'oxyfluorure de niobium cristallisé est ensuite séparé de la phase liquide de la portion de boue ainsi retirée et le filtrat liquide est recyclé dans le réacteur. Une nouvelle quantité de solution aqueuse de départ contenant du niobium est introduite dans le réacteur périodiquement ou continuellement, à un débit suffisant pour maintenir un volume de boue approprié dans le réacteur et empêcher que la boue s'évapore à sec. Par cette série d'opérations, on peut produire et recueillir un produit d'oxyfluorure de niobium de manière semi-continue ou continue.

Comme cela est indiqué dans le brevet US N° 4164417 susmentionné, on peut calciner l'oxyfluorure de niobium (NbO₂F) en présence de vapeur d'eau à une température d'environ 500 à 1000°C pour former de l'oxyde de niobium (Nb₂O₅) suivant l'équation:



Cependant, on a maintenant constaté que, bien que la réaction semble s'effectuer suivant cette équation dans la partie inférieure de ce domaine de température (c'est-à-dire de 500 à environ 600°C), un autre mécanisme de réaction semble prédominer aux températures supérieures à environ 700°C, donnant un rendement limité en Nb₂O₅. Cette autre réaction est supposée s'effectuer suivant l'équation:



Aux températures inférieures à environ 600°C, le mécanisme de la réaction suit l'équation A, mais la réaction est trop lente pour être pratiquement utile. Au-dessus d'environ 600°C, le mécanisme selon l'équation B prend plus d'importance et le sous-produit NbOF₃ gazeux commence à se former rapidement. Cette équation sert à expliquer la réduction du rendement en oxyde de niobium constatée dans la mise en œuvre du procédé de calcination du brevet précité aux températures supérieures à environ 600°C. Bien que l'accroissement de la vitesse de réaction aux températures supérieures à environ 600°C soit très désirable pour l'utilité commerciale pratique du procédé, les rendements réduits à cette température rendent le procédé pratiquement inintéressant.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Exemple 1:

Un bécier en fluorocarbène contenant une tige d'agitateur revêtue de fluorocarbène et muni d'un réfrigérant en polypropylène a été placé sur une plaque chauffante pourvue d'un dispositif d'agitation magnétique. Dans ce bécier on a placé 400 ml d'une fraction préconcentrée de niobium dont l'analyse a montré qu'elle contenait 946,9 g/l de Nb₂O₅ (662,8 g/l de Nb) et 699,2 g/l de F (rapport molaire F:Nb environ 5:1). A cette solution de niobium on a ajouté 100 ml d'eau. On a ensuite chauffé le mélange à l'ébullition (130-160°C) sous agitation afin de maintenir les solides hydrolysés en suspension. Pendant le chauffage, on a recueilli à la sortie du réfrigérant une fraction aqueuse contenant du fluorure d'hydrogène (HF).

L'analyse de cette fraction de 270 ml a montré qu'elle contenait 305 g/l de F. Ensuite, on a refroidi la suspension résiduelle (230 ml) et on l'a filtrée. On a lavé le produit solide à l'eau désionisée et on l'a séché. On a obtenu 230 g d'un produit granulé, s'écoulant librement, dont l'analyse a montré qu'il consistait en oxyfluorure de niobium (NbO₂F). La quantité de filtrat a été de 145 ml, dont on a recyclé 110 ml dans le réacteur en conservant 35 ml de filtrat pour l'analyse. Au filtrat placé dans le réacteur on a ajouté 290 ml de fraction aqueuse de niobium préconcentrée et 100 ml d'eau. On a à nouveau chauffé le mélange réactionnel à l'ébullition sous agitation et on a recueilli 240 ml de HF aqueux comme condensat (328 g/l de F par analyse). On a refroidi la suspension résultante (252 ml), on l'a filtrée, lavée, séchée et on a recueilli 190 g de NbO₂F. On a obtenu 182 ml de filtrat dont on a recyclé à nouveau 162 ml dans le réacteur en réservant 20 ml pour l'analyse.

On a répété encore deux cycles additionnels selon cette méthode générale. La fraction aqueuse de niobium préconcentrée (238 ml) et de l'eau (100 ml) ont été introduites dans le réacteur contenant le filtrat recyclé en provenance de la précédente récupération de NbO₂F. Ce mélange réactionnel a été chauffé à l'ébullition (130-160°C) sous agitation et on a recueilli 230 ml de condensat aqueux de HF (contenant 347 g/l de F). Une nouvelle quantité de fraction de niobium préconcentrée (214 ml) a été ajoutée à la suspension avec une nouvelle quantité de 100 ml d'eau. Le mélange réactionnel a été porté à l'ébullition sous agitation et on a recueilli 200 ml de HF aqueux (contenant 372 g/l de F). On a filtré les 360 ml de suspension obtenue pour recueillir le NbO₂F comme produit. Il est resté 245 ml de filtrat. Le produit lavé et séché, granulé, non hydraté, s'écoulant librement, a pesé 340 g.

Exemple 2:

Dans un ballon de distillation en fluorocarbène, on a placé un échantillon de 1000 ml d'une fraction aqueuse de niobium [contenant 180 g/l de Nb₂O₅ (126 g/l de Nb) et 213 g/l de F (F:Nb 8:1)] obtenue par extraction liquide/liquide d'une solution de digestion de minerai. On a évaporé cette fraction de niobium à la moitié de son volume (500 ml), après quoi on a introduit dans le réacteur encore 550 ml de fraction de niobium. On a ensuite évaporé le contenu du réacteur jusqu'à ce qu'on ait recueilli 550 ml de distillat. On a introduit successivement encore deux portions de 550 ml de fraction de niobium, successivement et en évaporant 550 ml après chaque addition de fraction de niobium. Une analyse du concentré final a montré qu'il contenait 914,3 g/l de Nb₂O₅ (640 g/l de Nb) en solution.

Trois cycles de cristallisation par hydrolyse ont été ensuite effectués. Pour chaque cycle, on a ajouté 690 ml de fraction de niobium à la fraction de niobium concentrée placée dans le réacteur. Chaque mélange réactionnel a été ensuite chauffé à l'ébullition (105-125°C) en agitant suffisamment pour maintenir les solides hydrolysés en suspension, jusqu'à ce que le volume de distillat recueilli soit de 645 ml. Après chaque évaporation, on a refroidi le mélange réactionnel et on l'a filtré pour séparer l'oxyfluorure de niobium (NbO₂F) non hydraté, granulé, s'écoulant librement. On a recyclé le filtrat dans le réacteur en introduisant une fraction additionnelle de niobium et on a commencé le cycle suivant. Le tableau A ci-après rassemble les résultats obtenus.

(Tableau en tête de la page suivante)

Exemple 3:

On a introduit 282 kg d'une solution de niobium dans un réacteur de 170 l muni d'un agitateur à turbine et de corps de chauffe électriques. La solution de niobium avait une densité d'environ 1,8 g/cc à 25°C et contenait environ 493 g/l de Nb et 565 g/l de F (un rapport molaire F:Nb de 5,6). On a fait bouillir la solution de niobium et le NbO₂F a cristallisé sous forme de suspension d'un solide granulé, facile à filtrer. La vapeur a été condensée dans un échangeur de chaleur à enveloppe et tube, refroidi à l'eau. A l'équilibre, le point d'ébullition normal de la solution était de 155 ± 5°C. On a soutiré du réacteur environ 20% en volume de la suspension de

Tableau A

Etape N°	Volume (ml) Nb Fraction ⁽¹⁾ au réacteur	Volume (ml) évaporé	Analyse du distillat	Analyse du contenu aqueux du réacteur	Produit recueilli
1	1000	0	—	126 g/l Nb	—
2	0	500	—	250 g/l Nb (est)	—
3	550	550	—	390 g/l Nb (est)	—
4	550	550	—	540 g/l Nb (est)	—
5	550	550	—	640 g/l Nb ⁽²⁾	—
6, 7	690	645	145 g/l HF	638 g/l Nb ⁽³⁾	140 g NbO ₂ F
8, 9	690	645	138 g/l HF	666 g/l Nb ⁽³⁾	86 g NbO ₂ F
10, 11	690	645	163 g/l HF	656 g/l Nb ⁽³⁾	119,5 g NbO ₂ F

⁽¹⁾ Analyse: 126 g/l de Nb, 213 g/l de F.

⁽²⁾ Echantillon de 35 ml du contenu du réacteur prélevé pour l'analyse.

⁽³⁾ Contenu du réacteur filtré, produit précipité recueilli, échantillon de 35 ml de filtrat prélevé pour l'analyse et restant du filtrat recyclé dans le réacteur.

NbO₂F toutes les 2-4 h, on l'a filtrée et on a réintroduit le filtrat dans le réacteur. On a lavé le gâteau de NbO₂F avec 10% en poids d'eau et on a également introduit la solution de lavage dans le réacteur. On a maintenu le volume dans le réacteur essentiellement constant durant l'essai en ajoutant de nouvelles quantités de solution de niobium selon les besoins. Cet essai a été poursuivi en continu pendant 116 h et, pendant ce temps, on a ajouté un total de 2821 kg de solution de niobium et 112 kg d'eau de lavage. On a recueilli un total de 1384 kg de condensat. Ce condensat titrait en moyenne 50% en poids de HF dans l'eau. Le gâteau humide de NbO₂F recueilli

dans le filtre a pesé 1292 kg (tel que filtré) et 1187 kg après séchage à 120-240° C. Le NbO₂F séché était granulé, coulait librement et a titré 13,8% en poids de F et 64% en poids de Nb. A la fin de l'essai, la

20 liqueur mère pesait 20 kg.

Le poids total chargé pendant l'essai a été de 2821 kg de solution de niobium et 112 kg d'eau pour un total de 2933 kg chargé. Le poids total recueilli a été de 1384 kg de condensat, 1292 kg de NbO₂F à l'état de gâteau sur le filtre, 210 kg de liqueur mère pour un total de 2886 kg recueilli. Une quantité de 6 kg n'a pas été justifiée.

25