



HAL
open science

Spéciation du niobium et du tantale en milieux basiques et développement d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation niobium-tantale

Gauthier Deblonde

► **To cite this version:**

Gauthier Deblonde. Spéciation du niobium et du tantale en milieux basiques et développement d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation niobium-tantale. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066761 . tel-03663364

HAL Id: tel-03663364

<https://theses.hal.science/tel-03663364v1>

Submitted on 10 May 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université Pierre et Marie Curie

École doctorale 388

**SPECIATION DU NIOBIUM ET DU TANTALE EN
MILIEUX BASIQUES ET DEVELOPPEMENT D'UN
PROCEDE HYDROMETALLURGIQUE POUR LA
SEPARATION NIOBIUM-TANTALE**

Par Gauthier DEBLONDE

THÈSE DE DOCTORAT
EN CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE

Présentée et soutenue le 19 novembre 2015

Jury :

Emmanuel CADOT , Professeur à l'Université de Versailles	Rapporteur
Hervé MUHR , Directeur de recherche CNRS à l'Université de Nancy	Rapporteur
Sarah BELAIR , Ingénieur de recherche à Eramet Research	Examinatrice
Laurent DUPONT , Professeur à l'Université de Reims	Examinateur
Christophe PETIT , Président d'Eramet Research et d'Eramet Ingénierie	Examinateur
Véronique PEYRE , Maître de conférences HDR à l'UPMC	Examinatrice
Valérie WEIGEL , Chef du département hydrométallurgie à Eramet Research	Invitée
Alexandre CHAGNES , Maître de conférences HDR à Chimie ParisTech	Directeur de thèse
Gérard COTE , Professeur à Chimie ParisTech	Co-directeur de thèse

THÈSE CONFIDENTIELLE JUSQU'EN 2021

A ma femme.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Sarah Bélair, Alexandre Chagnes, Gérard Cote et Valérie Weigel pour leurs conseils avisés, leur encadrement scientifique et leur soutien continu durant ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier la société Eramet Research pour avoir financé ce sujet de thèse et de m'avoir laissé toute la liberté dont j'avais besoin pour valoriser et mener à bien ce projet très intéressant d'un point scientifique et industriel.

Je remercie aussi Yves Le Quesne et Christophe Petit pour leurs regards bienveillants et leurs encouragements tout au long de cette thèse. Je tiens à remercier également tous les ingénieurs et chercheurs avec qui j'ai pu collaborer durant ces trois années au centre de recherche d'Eramet. Je tiens à remercier particulièrement Denis Beltrami, que j'ai la chance de côtoyer depuis plusieurs années à Chimie ParisTech et à Eramet Research, pour son soutien, ses conseils et son humour à toutes épreuves. Je remercie aussi le département analyse d'Eramet Research et tous les techniciens avec qui j'ai pu collaborer dans le cadre du projet Maboumine.

Je remercie également Nathalie Delaunay et Pierre Gareil (ESPCI ParisTech) ainsi que Christian Bonhomme et Cristina Coelho-Diogo (Collège de France) pour l'accueil que j'ai reçu au sein de leurs laboratoires et leur collaboration scientifique. Je remercie aussi tous les thésard(e)s, post-docs et stagiaires que j'ai pu rencontrer durant ces trois années à Chimie ParisTech, à Eramet Research, au collège de France ou à l'ESPCI ParisTech.

J'aimerais également remercier Rebecca Abergel (LBNL), Fabien Burdet (Eramet Research), Manuel Miguiditchian (CEA) et Manuel Sturzbecher-Hoehne (LBNL). J'ai eu la chance de découvrir le monde de la recherche à leurs côtés durant mes études d'ingénieur et chacun d'eux m'a donné envie de devenir chercheur. J'espère que les résultats obtenus durant cette thèse sont à la hauteur du mentoring que j'ai reçu de leur part.

Enfin, MERCI à ma femme pour son soutien sans faille durant ces trois années.

Publications

Deblonde G. J.-P. ; Moncomble A. ; Cote G. ; Bélaïr S. ; Chagnes A. *Experimental and computational exploration of the UV-visible properties of hexaniobate and hexatantalate ions.* **RSC Advances**, 2015, 5, 7619-7627.

Deblonde G. J.-P. ; Chagnes A. ; Bélaïr S. ; Cote G. *Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions.* **Hydrometallurgy**, 2015, 156, 99-106.

Deblonde G. J.-P. ; Delaunay N. ; Lee D. ; Chagnes A. ; Cote G. ; Gareil P. *First investigation of polyoxoniobate and polyoxotantalate aqueous speciation by capillary zone electrophoresis.* **RSC Advances**, 2015, 5, 64119-64124.

Deblonde G. J.-P. ; Chagnes A. ; Weigel V. ; Cote G. *Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents.* **Hydrometallurgy**.
Publication acceptée en octobre 2015.

Brevet d'invention

Procédé hydrométallurgique pour la séparation et la purification du tantale et du niobium.
Déposé en 2015 par la société Eramet SA et le CNRS.

Communications

250th American Chemical Society Meeting, août 2015, Boston, USA. Poster : *Speciation of Nb(V) and Ta(V) in alkaline media.*

International Conference on Hydrometallurgy, octobre 2014, Pékin, CHINE. Présentation orale: *Solid-state MAS NMR and UV-vis as efficient techniques to investigate Nb and Ta speciation in alkaline media.*

International symposium, Frontiers in Metal-Oxide Cluster Science, juillet 2014, Maffliers, FRANCE. Présentation orale: *UV-vis properties of hexaniobate compounds.*

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
A336	Aliquat® 336 (composé produit et commercialisé par BASF)
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (producteur brésilien de niobium)
CE	Capillary electrophoresis (électrophorèse capillaire)
Coltan	Colombo-tantalite; mineral contenant du tantale et du niobium
DFT	Density Functional Theory
D _M ou D(M)	Coefficient de distribution du métal M entre une phase organique et une phase aqueuse
DMF	DiMéthylFormamide
DRX	Diffraction des Rayons X
ed388	Ecole doctorale 388 de l'UPMC (Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre)
FTIR	Fourrier Transform InfraRed
HSE	Hygiène, Sécurité et Environnement
I	Force ionique
ICP	Inductively Couple Plasma spectrometry
ICP-AES	Inductively Couple Plasma spectrometry - Atomic Emission Spectroscopy
IRCP	Institut de Recherche de Chimie Paris
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
IAEA	Japan Atomic Energy Agency
K	Constante de réaction
K _s	Produit de solubilité
LB	Line Broadening
LME	London Metal Exchange
M	mol/L
mAU	10 ⁻³ unité d'absorbance
mM	10 ⁻³ mol/L
MOP	Mixed Oxide Product. Mélange d'oxyde de Nb et d'impuretés issu du procédé « voie sodique » développé par Eramet Research
O/A	Rapport entre le volume de la phase organique et celui de la phase aqueuse
OPEX	Coûts opératoires (OPERative EXpenses)
PAR	4-(2-pyridylazo)resorcinol
PIB	Produit Intérieur Brut
PLS	Pregnant Leach Solution
R&D	Recherche et développement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (ou diffusion des rayons-X aux petits angles)
TBA	TétraButylAmmonium
THP	Thermoprécipité
TMA	TétraMéthylAmmonium
TR	Terres rares: lanthanides + yttrium + scandium

Abréviation	Signification
TS	Taux de solide, exprimé en grammes de solide sec par litre de solution
USGS	United States Geological Survey (Département des mines américain)
Z	Numéro atomique
λ_{det}	Longueur d'onde de détection
λ_{ref}	Longueur d'onde de référence
σ_{det}	Largeur de bande de détection
σ_{ref}	Largeur de bande de référence
ν_{rot}	Fréquence de rotation
% m	Pourcentage massique
% vol	Pourcentage volumique
μ_{app}	Mobilité électrophorétique apparente (ou μ_{obs} pour mobilité électrophorétique observée)
μ_{eff}	Mobilité électrophorétique effective ($\mu_{eff} = \mu_{app} - \mu_{eof}$)
μ_{eof}	Mobilité électroosmotique
μ_{ep}	Mobilité électrophorétique

Table des matières

Remerciements.....	1
Publications.....	3
Brevet d'invention	3
Communications	3
Liste des abréviations.....	4
Table des matières.....	6

Introduction générale	9
------------------------------------	----------

Chapitre I. Etat de l'art sur la valorisation du niobium et du tantale par des procédés métallurgiques

1. Le marché du niobium et du tantale.....	14
1.1. Histoire et données de base.....	14
1.2. Applications et produits commerciaux pour le niobium.....	16
1.3. Gisements et producteurs de niobium.....	23
1.4. Applications et produits commerciaux pour le tantale	28
1.5. Gisements et producteurs de tantale	30
2. Procédés existants pour la production et la séparation du niobium et du tantale	35
2.1. Traitement des minerais de niobium et de tantale	35
2.2. Procédés pour la séparation niobium-tantale	37
3. Le procédé Maboumine	41
3.1. Partie amont du procédé.....	43
3.2. Partie Aval-Nb du procédé.....	46
3.3. Objectifs de la thèse vis-à-vis du procédé Maboumine	49
4. Etat de l'art sur la chimie du niobium et du tantale en solutions aqueuses	51
4.1. Chimie du niobium et du tantale en milieux acides.....	51
4.2. Chimie du niobium et du tantale en milieux alcalins.....	63
5. Conclusions du chapitre I.....	73

Chapitre II. Nouvelles données sur la physicochimie du niobium et du tantale en milieux basiques.....

1. Synthèses des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate alcalins	77
1.1. Synthèse et caractérisations de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$	77
1.2. Synthèse et caractérisations de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$	80
1.3. Synthèse et caractérisations de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16\text{H}_2\text{O}}$	82
1.4. Autres sels synthétisés	84
1.5. Apports de la RMN à l'état solide à la caractérisation des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate	87
2. Solubilité du niobium et du tantale en milieux basiques (article).....	93
2.1. Solubilité des pentoxydes de niobium et de tantale	95
2.2. Solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate.....	100
2.3. Données supplémentaires.....	103
3. Physicochimie des ions hexaniobate et hexatantalate (articles)	108

3.1. Propriétés UV-visible des ions hexaniobate et hexatantalate	108
3.2. Etude par électrophorèse capillaire des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$	120
4. Mise en perspectives des données obtenues vis-à-vis du procédé Maboumine.....	141
4.1. Identification des ions hexaniobate dans le procédé et analyse du niobium par UV	141
4.2. Formation d'ions substitués $Nb_{6-x}Ta_xO_{19}^{y-}$ au sein du procédé voie sodique	144
4.3. Dopage de la solubilité du niobium et du tantale.....	149
4.4. Précipitation directe du Nb(V) et du Ta(V) à pH basique (article).....	152
5. Conclusions du chapitre II	165
Chapitre III. Développement et optimisation d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantale au sein du projet Maboumine	168
1. Etude du procédé de séparation Nb-Ta initialement développé par Eramet Research ..	169
1.1. Présentation du procédé	169
1.2. Viabilité technico-économique du procédé	171
2. Extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par l'Aliquat® 336	174
2.1. Définition du système d'extraction	174
2.2. Résultats et discussion	176
3. Développement et optimisation du procédé Eramet	192
3.1. Stratégie du procédé développé pendant la thèse	192
3.2. Optimisation de la dés extraction sélective du Nb.....	193
3.3. Traitement de l'éluat de dés extraction Nb et recyclage des réactifs.....	203
3.4. Validation du procédé développé à l'échelle pilote	216
3.5. Conclusion sur le développement, l'optimisation et la validation du procédé	231
4. Evaluation économique des procédés de séparation Nb-Ta	233
4.1. Objectifs de l'étude et données de base	233
4.2. Bilans matières et OPEX du procédé mis au point durant la thèse.....	234
4.3. Bilans matières et OPEX du procédé conventionnel	244
4.4. Comparaison des deux types de procédé et conclusions sur l'étude économique..	259
5. Conclusions du chapitre III.....	263
Conclusion générale et perspectives	266
Références.....	272
Annexes	283
Annexes du chapitre I	284
Annexes du chapitre II.....	287
Annexes du chapitre III.....	302

Introduction générale

La thèse de doctorat décrite dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre d'une convention industrielle de formation par la recherche (CIFRE) entre l'entreprise Eramet Research, filiale du groupe Eramet et l'institut de recherche de Chimie ParisTech (IRCP). Le périmètre d'étude de cette thèse est la chimie du niobium (Nb) et du tantale (Ta) au sein des procédés hydrométallurgiques.

Le niobium ($Z = 41$) et le tantale ($Z = 73$) sont deux éléments du groupe V tout comme le vanadium ($Z = 23$) mais, contrairement à ce dernier, le Nb et le Ta sont généralement peu connus du grand public. Le niobium est pourtant utilisé dans de nombreux secteurs clés comme les alliages à destination des industries de l'automobile, de l'aéronautique, de la construction et du nucléaire. Dans une moindre mesure, il est également utilisé dans la fabrication d'aimants supraconducteurs, de composants électroniques, de catalyseurs ou de lentilles optiques. Le tantale est, quant à lui, majoritairement consommé pour la fabrication de condensateurs électroniques mais il entre aussi dans la composition de certains outils de découpe, d'implants médicaux ou de projectiles militaires. La production mondiale de niobium est de l'ordre de 100 000 t/an et celle du tantale oscille entre 1 000 et 2 000 t/an. La production minière de ces deux éléments est inexistante en Europe ce qui fait du Nb et du Ta des matières dont l'approvisionnement est stratégique. Par exemple, l'importance économique du tantale est jugée équivalente à celle du fer par l'Union Européenne. Le niobium fait, quant à lui, partie des 27 matières « critiques » identifiées par l'Union Européenne en 2010 puis 2014, au même titre que le charbon à coke, les platinoïdes, le germanium, l'indium ou encore les terres rares.

Le Nb et le Ta n'existent qu'au degré d'oxydation +V en solutions aqueuses et ont un rayon ionique identique. Cela leur confère des propriétés chimiques très voisines. De plus, le Nb et le Ta sont présents au sein des mêmes minéraux dans la nature. La production de composés purs de Nb ou de Ta, indispensables à certaines applications, requière donc inévitablement un procédé de séparation Nb-Ta

Actuellement, les seuls procédés industrialisés pour la séparation Nb-Ta sont des procédés d'extraction liquide-liquide opérés en présence d'un acide minéral concentré et d'un sel de fluorures ou d'acide fluorhydrique concentré. En effet, le Nb et le Ta sont insolubles dans les acides minéraux usuels (HCl, H₂SO₄, HNO₃) et les solutions fluorées font parties des rares

milieux où le Nb et le Ta sont solubles en quantité pondérable et où la spéciation de ces derniers est différente, ce qui permet de les séparer. Néanmoins, les contraintes environnementales et la toxicité des milieux fluorés poussent les industriels à rechercher de nouveaux procédés, plus respectueux de l'environnement et nécessitant des conditions moins drastiques.

Depuis les années 2000, Eramet Research développe un procédé visant à récupérer le niobium présent dans un gisement de classe mondiale situé à Mabounié au Gabon. Ce projet minier, nommé Maboumine, permettrait à l'heure actuelle de récupérer le niobium mais le tantale, contenu également dans le gisement de Mabounié, ne serait pas séparé du niobium. Le produit final de Nb aurait alors une pureté permettant de produire uniquement des aciers de qualité standard et la valeur du gisement liée au tantale serait perdue. **L'objectif majeur de cette thèse est donc de mettre au point un procédé hydrométallurgique n'utilisant aucun réactif fluoré, permettant de séparer le niobium et le tantale et utilisable dans le cadre du projet Maboumine.**

Depuis quelques années, les milieux alcalins suscitent un intérêt grandissant pour la récupération conjointe du niobium et du tantale à partir de minerais ou de concentrés. Les milieux basiques étant l'une des rares alternatives aux milieux fluorés pour solubiliser le Nb et le Ta, cette voie est explorée dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, aucun procédé de séparation Nb-Ta n'utilise, à l'heure actuelle, des solutions basiques et la spéciation du Nb et du Ta dans ces milieux reste encore peu connue. C'est pourquoi, **le second objectif de cette thèse est d'explorer la spéciation du Nb et du Ta en milieux basiques afin de mieux appréhender le comportement de ces éléments dans les procédés hydrométallurgiques en développement, tel que le procédé Maboumine.**

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit présente l'état de l'art sur la valorisation du Nb et du Ta par des procédés hydrométallurgiques. Dans ce chapitre, une vision d'ensemble des marchés du Nb et du Ta est proposée en détaillant leurs applications, les acteurs et les prix du marché ainsi que les projets miniers en développement. Les procédés actuellement industrialisés pour la production et la purification du Nb et du Ta sont également passés en revue. Ensuite, le procédé Maboumine, actuellement mis au point par Eramet Research, est détaillé. Enfin, la dernière partie du chapitre I est un état de l'art sur la chimie du niobium et du tantale dans les différents milieux aqueux, acides et basiques, d'intérêt industriel.

Le chapitre II de ce manuscrit est focalisé sur les résultats expérimentaux obtenus sur la spéciation du Nb et du Ta dans les solutions aqueuses basiques. Dans ce chapitre, des études de spéciation sont menées au travers de synthèses et de caractérisations de composés de niobate et de tantalate. La solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux alcalins est ensuite étudiée afin de compléter et d'améliorer les modèles de spéciation actuels. Les ions formés par le Nb et le Ta en milieux basiques sont également sondés au travers d'études par spectrophotométrie UV-visible, par spectroscopie Raman et par électrophorèse capillaire. Enfin, la dernière partie du second chapitre met en application et en perspective les données fondamentales obtenues sur solutions synthétiques vis-à-vis du procédé Maboumine développé par Eramet Research.

Le troisième et dernier chapitre de cette thèse concerne quant à lui la séparation niobium-tantale par hydrométallurgie. L'élaboration d'un nouveau procédé de séparation niobium-tantale, à partir de solutions alcalines et sans utiliser de réactif fluoré, est détaillée. Les performances du procédé sont abordées au travers d'essais en laboratoire, puis une validation du procédé à l'échelle pilote sur solutions industrielles est présentée. Enfin, une évaluation des coûts opératoires liés aux procédés développés est réalisée. L'évaluation technico-économique est également effectuée pour les procédés opérant en milieux fluorés afin de confronter les procédés industriels existants avec le procédé développé durant cette thèse.



Chapitre I. Etat de l'art sur la valorisation du niobium et du tantale par des procédés métallurgiques

Ce chapitre a pour ambition d'éclairer le lecteur dans l'univers, très discret, du niobium et du tantale.

La première partie de ce chapitre propose une vision d'ensemble des marchés du niobium et du tantale. Les données technico-économiques (applications, prix, productions, gisements, producteurs actuels, projets miniers en développement), propres à ces deux métaux méconnus du grand public, sont présentées.

La seconde partie détaille les procédés industriels permettant d'obtenir les produits commerciaux de niobium et de tantale à partir de leurs minerais. Les procédés classiques, utilisés industriellement pour la séparation niobium-tantale, y sont également détaillés.

La troisième partie de ce chapitre présente le projet minier d'Eramet, nommé Maboumine, sur lequel est centrée cette thèse de doctorat. Les différentes étapes du procédé Maboumine sont détaillées et un état de l'art de la chimie du niobium et du tantale au sein de ce procédé est établi.

Quant à la quatrième et dernière partie, elle présente l'état de l'art sur la chimie du niobium et du tantale en solutions aqueuses. Les milieux chlorhydriques, nitriques, sulfuriques, fluorhydriques et oxaliques sont d'abord abordés afin de donner une vision globale des propriétés de ces deux éléments. Enfin, la spéciation du niobium et du tantale en milieux basiques est passée en revue afin d'améliorer notre compréhension du procédé Maboumine.

1. Le marché du niobium et du tantale

1.1. Histoire et données de base

Le niobium (Nb, $Z = 41$) et le tantale (Ta, $Z = 73$) appartiennent au groupe V du tableau périodique. Le vanadium (V, $Z = 23$) et le Dubnium (Db, $Z = 105$) sont les deux autres membres de ce groupe. La découverte du niobium fût un peu confuse mais est attribuée aujourd'hui au chimiste britannique Charles Hatchett (Charles Hatchett Award, 2015).

En 1801, le chimiste londonien et membre de la Royal Society travaillait pour le British Museum sur une collection de minéraux venant d'Amérique de Nord (Griffith & Morris, 2003 ; Fontani et al., 2015). Il prouva l'existence d'un nouvel élément dans ces minéraux mais sans pouvoir l'isoler et le nomma « colombium » en l'honneur de Christophe Colomb, qui découvrit le continent américain.

En 1802, le chimiste suédois Anders Gustaf Ekeberg (1767 – 1813) isole un autre élément et le nomme tantale en raison des difficultés rencontrées lors de ses travaux et en référence au demi-dieu grec « Tantale » condamné par les dieux au supplice éternel.

En 1809, un autre chimiste britannique, William Hyde Wollaston, découvreur du palladium et du rhodium, réexamine des minerais de colombium et de tantale et annonce que ces deux éléments sont finalement identiques. Les travaux de Hatchett sont alors mis en doute et la découverte du tantale reste attribuée à Ekeberg pour sa caractérisation plus poussée que celle de Hatchett. Les conclusions de Wollaston s'avéreront finalement erronées, ce dernier ayant été induit en erreur par les propriétés chimiques très voisines des deux éléments.

Ensuite, en 1844, le chimiste et minéralogiste allemand Heinrich Rose analyse des minerais de tantale et de colombium et conclut qu'ils contiennent tous deux du tantale mais également deux autres éléments (Britannica Encyclopedia, 2015). S'appuyant sur les conclusions de Wollaston, il exclut la présence de colombium et nomme alors les deux autres éléments « niobium » et « pelopium », respectivement, fille et fils du demi-dieu Tantale (Rose, 1845). Le pelopium s'avéra finalement être un mélange de niobium et d'impuretés.

Les doutes sur les conclusions de Wollaston commencèrent à s'élever, et en 1854, le chimiste écossais Arthur Connel fut le premier à supposer que le colombium de Hatchett et le niobium

de Rose étaient en fait un seul et même élément. La preuve expérimentale fut finalement apportée par le chimiste suisse Jean-Charles Galissard de Marignac (Marignac et al., 1866 ; Marignac, 1866 ; Jefferson Lab, 2015), inventeur du procédé de cristallisation fractionnée des fluorures de niobium et de tantale.

Les noms colombium, donné par le britannique Hatchett, et niobium, donnée par l'allemand Rose, furent utilisés en parallèle pendant plus d'un siècle pour désigner l'élément 41. L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) a finalement clos le débat en 1950 en officialisant le nom niobium. La racine du nom colombium reste cependant encore présente, particulièrement dans les pays anglo-saxon, pour désigner les minerais de niobium comme la colombite (ou niobite) ou le « coltan », abréviation de colombo-tantalite. Le Tableau 1 donne un aperçu des caractéristiques physiques du V, du Nb et du Ta .

Tableau 1 : Propriétés physiques pour le vanadium, le niobium et le tantale.

	Vanadium	Niobium	Tantale
Symbole	V	Nb	Ta
Numéro atomique	23	41	73
Configuration électronique	[Ar] 3d ³ 4s ²	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Masse molaire	50,942 g/mol	92,906 g/mol	180,948 g/mol
Degré d'oxydation le plus courant en solution aqueuse	+IV et +V	+V	+V
Rayon ionique au degré d'oxydation +V ^a	36 pm (CN = 4)	48 pm (CN = 4)	64 pm (CN = 6)
	54 pm (CN = 6)	64 pm (CN = 6)	69 pm (CN = 7)
		69 pm (CN = 7)	69 pm (CN = 7)
		74 pm (CN = 8)	74 pm (CN = 8)
Isotope(s) naturel(s)	⁵⁰ V 0,25 % ⁵¹ V 99,75 %	⁹³ Nb 100 %	^{180m} Ta 0,012 % ¹⁸¹ Ta 99,988 %
Section efficace de capture neutronique ^b	5,08 barns	1,15 barns	20,6 barns
Point de fusion du métal	1 910 °C	2 468 °C	3 017 °C
Point d'ébullition du métal	3 407 °C	4 927 °C	5 458 °C
Masse volumique du métal	6,0 t/m ³	8,6 t/m ³	16,7 t/m ³
Abondance dans la croûte terrestre	163 ppm ^c	17,6 ppm ^c	1,83 ppm ^c
	135 ppm ^d	20 ppm ^d	2 ppm ^d
	-	8 ppm ^e	0,7 ppm ^e

CN = nombre de coordinence. a: Shannon (1976). b: <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/> (consulté le 08/04/2015). c : BRGM, 2012. d :Taylor, 1964. e : British Geological Survey, 2011.

Les débuts chaotiques de la chimie du niobium et du tantale sont dus, en grande partie, au fait que ces deux éléments sont souvent présents dans un même minéral et qu'ils possèdent des propriétés physico-chimiques très voisines. A l'état métallique, Nb et Ta sont ductiles (possibilité de les étirer) et possèdent des points de fusion et d'ébullition très élevés.

On remarquera que le tantale est le plus rare des métaux du groupe V, avec seulement 1,83 ppm en moyenne dans la croûte terrestre (Tableau 1). Avec cette abondance, le tantale est au 51^{ème} rang des éléments naturels classés par ordre d'abondance décroissante (BRGM, 2012). A titre de comparaison, la croûte terrestre contient en moyenne 24,0 ppm de scandium, 17,0 ppm de lithium, 6,1 ppm de samarium, 5,9 ppm de dysprosium et de gadolinium, ~3 ppm d'erbium et d'ytterbium, 2,12 ppm d'étain, 1,90 ppm de césium et 1,75 ppm d'uranium. A l'instar des terres rares, le niobium et le tantale sont donc des métaux relativement peu abondants sur terre.

Enfin, il convient de noter que le niobium et le tantale n'ont aucun rôle biologique connu à ce jour ; aussi bien pour les êtres vivants que pour les végétaux. L'Homme a néanmoins su leurs trouver de nombreuses applications, comme développé dans les parties suivantes.

1.2. Applications et produits commerciaux pour le niobium

Les premières applications pour le niobium remontent aux années 1930 mais il aura fallu attendre les années 1960 et la découverte de vastes gisements au Brésil pour que l'industrie de cet élément se développe réellement. Le niobium est aujourd'hui très majoritairement consommé par l'industrie métallurgique car l'ajout de quelques ppm de niobium à un acier permet de rendre ce dernier plus résistant à la corrosion et améliore fortement ses propriétés mécaniques. La production mondiale de niobium était estimée, en 2009, à l'équivalent de 110 000 t de Nb (British Geological Survey, 2011).

La répartition des différentes utilisations du niobium est donnée sur la Figure 1. La grande majorité du niobium produit sert à la manufacture d'aciers à faible teneur en Nb (< 1 %m Nb), consommés principalement dans le secteur de la construction, de l'automobile, du nucléaire et dans la fabrication de pipelines pour les industries gazière et pétrolière.

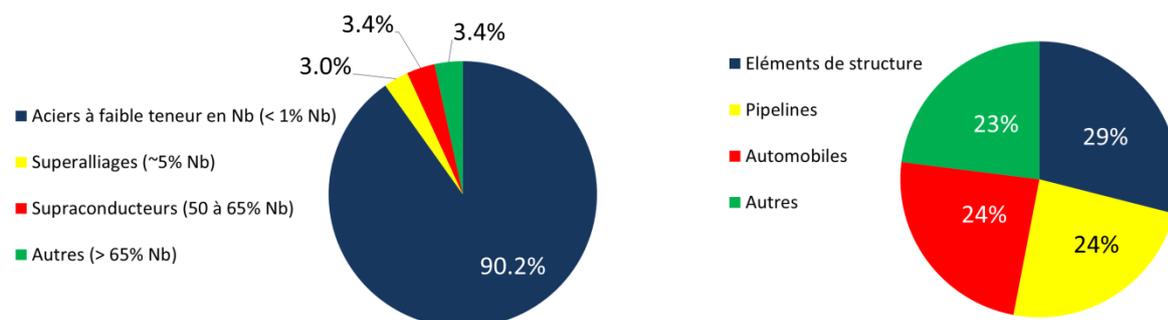


Figure 1. Répartition de la consommation de niobium dans le monde en 2007 par gamme de produits (gauche) et par secteur d'utilisations (droite). Sources : IamGold Corporation, 2012 et Roskill Information Services, 2009.

La matière commerciale utilisée pour la production des aciers à faible teneur en Nb (~90 % du marché) est le ferroniobium. Le ferroniobium est donc, de loin, le principal produit commercial à base de niobium et sa consommation reflète la tendance générale du marché du niobium. On désigne par « ferroniobium » un alliage bimétallique fer-niobium contenant entre 55 et 70 % massiques en niobium. Les producteurs de Nb le fabriquent par pyrométallurgie à partir de concentrés issus des mines de niobium lorsque les caractéristiques physicochimiques de ces derniers le permettent (granulométrie, concentration en impuretés...).

La majeure partie de marché du niobium reposant sur des secteurs clés pour l'économie comme l'automobile, le bâtiment et les hydrocarbures, la consommation mondiale de ferroniobium suit généralement les indicateurs macro-économiques comme la production d'aciers ou le PIB à l'échelle mondiale (Figure 2). Du fait de l'industrialisation de pays très peuplés comme la Chine, les perspectives de croissance du marché du niobium sont bonnes. En effet, la croissance d'un pays augmente sa consommation d'aciers d'une part, et intensifie sa demande en aciers de haute qualité d'autre part (Figure 2). Ces deux facteurs vont dans le sens d'une augmentation de la demande en niobium dans le monde pour les années à venir. Après un ralentissement en 2009 suite à la crise financière, la production de ferroniobium est repartie à la hausse et tire vers le haut l'ensemble du marché du niobium. Les prévisionnistes estiment que la production mondiale de niobium pourrait atteindre 600 000 t de Nb en 2030 (BRGM, 2011), soit 8,7 fois plus qu'en 2007 et une augmentation annuelle moyenne de 8,4 %.

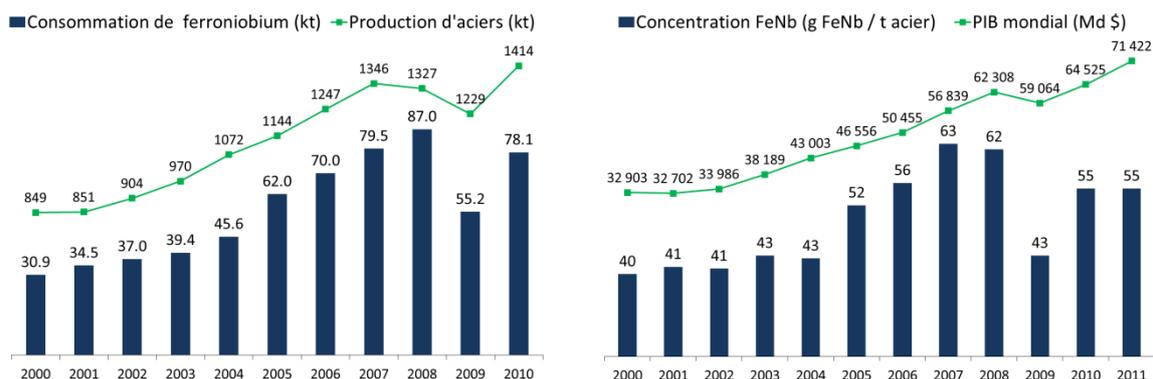


Figure 2. Gauche : Production mondiale d'aciers et consommation mondiale de ferroniobium de 2000 à 2010. Droite : Concentration moyenne en ferroniobium dans les aciers au niveau mondial et PIB mondial de 2000 à 2011. Sources : IamGold Corporation, 2012 et International Monetary Fund, 2014.

Environ 90 % du niobium échangé sur les marchés est sous la forme de ferroniobium de qualité standard. Celui-ci contient entre 60 et 70 %m de Nb, du fer et également des impuretés comme le silicium (< 2,5 %m), l'aluminium (< 1% m), le titane (< 0,4% m) et du tantale (< 0,5 %m) (Norme ISO 5453). Lorsque le fer ou les impuretés sont gênantes pour l'application visée, le pentoxyde Nb_2O_5 , est utilisé comme matière première. Nb_2O_5 couvre alors directement ou indirectement 10 % de la consommation mondiale en niobium. Il est vendu avec une pureté variable selon l'utilisation finale, allant de 98,5 % à plus de 99,995 %, avec au maximum 0,1 à 0,2 %m de Ta (Roskill Information Services, 2009 ; H.C. Starck, 2015).

Les spécifications commerciales pour Nb_2O_5 sont fixées par les fournisseurs eux-mêmes ; par contre les spécifications concernant les différentes qualités de ferroniobium sont régies par la norme internationale ISO 5453 (International Organization for Standardization, 1980). Il est important de distinguer deux types de ferroniobium commerciaux :

- le ferroniobium « standard », produit directement à partir des concentrés miniers;
 - le ferroniobium « vacuum-grade », produit à partir d'oxyde Nb_2O_5 de haute pureté.
- Ce type de ferroniobium est produit en plus petites quantités pour des applications spécifiques.

Les dérivés de niobium produits à partir de Nb_2O_5 ou de ferroniobium de qualité standard incluent : les aciers à base de Nb, le niobium métallique, les carbures de Nb, les hydrures de Nb, les béryllures de Nb, les niobates alcalins ($LiNbO_3$, $NaNbO_3$, $KNbO_3$), les dérivés

halogénés comme NbCl_5 , les oxalates de Nb, etc. Un aperçu des diverses utilisations du niobium est donné ci-après.

- **Les aciers à base de niobium**

On distinguera deux classes d'aciers niobés, toutes deux utilisant le ferroniobium standard comme matière première :

- les aciers « micro-alliés » comportant jusqu'à 0,05 % de Nb ;
- les aciers inoxydables comportant jusqu'à 1% de Nb ;

Bien qu'à faible teneur en Nb, les aciers micro-alliés représentent la plus importante utilisation pour le ferroniobium standard (~80 % du marché selon le BRGM) et donc du niobium en général. Les aciers micro-alliés sont utilisés dans les secteurs de la construction, de l'automobile et du nucléaire. L'exemple phare est le Viaduc de Millau, dans le sud de la France, qui contient 0,025 % de niobium. Cette faible addition de niobium a permis de réduire de près de 60% le poids de la structure tout en gardant la même résistance mécanique. Le secteur automobile utilise les aciers micro-alliés à base de Nb également dans le but de réduire la masse des véhicules, et indirectement, pour réduire leur consommation en carburant. La World Steel Association estime à 100 kg la réduction de poids engendrée par l'utilisation d'aciers niobés dans un véhicule classique (IamGold Corporation, 2012). Les aciers micro-alliés servent aussi à fabriquer les pipelines pour le transport du gaz. L'arrivée du niobium dans ce secteur a permis de multiplier par 4 le diamètre des pipelines depuis 1930 (BRGM, 2011).

Les aciers inoxydables à base de Nb représentent environ 10 % de la consommation mondiale en ferroniobium. Ils sont eux aussi consommés par le secteur automobile, notamment pour produire les pots d'échappement, dans le but d'allonger la durée de vie des matériaux.

- **Les superalliages à base de Nb**

Les « superalliages » de Nb comportent jusqu'à ~5 % en Nb et d'autres éléments comme le hafnium, le tungstène, le zirconium, etc. On les produit à partir de ferroniobium standard ou « vacuum-grade » selon les spécifications visées. Les superalliages sont réservés à des secteurs aux technologies très exigeantes comme l'aéronautique, le nucléaire ou la médecine.

Leur consommation, pour l'année 2010, correspondait à 3 000 tonnes de Nb (BRGM, 2011) mais ce chiffre est amené à augmenter du fait de l'expansion ou du renouvellement du parc aéronautique.

Ces superalliages de Nb sont utilisés, par exemple, dans les turbines des centrales électriques ou des avions, tant militaires que civils. Au niveau de l'industrie nucléaire, le niobium est aussi un élément clé car il combine des propriétés mécaniques et anticorrosion exceptionnelles avec une section de capture neutronique faible (Tableau 1). Il peut ainsi être utilisé au cœur des réacteurs sans empoisonner la réaction en chaîne. L'alliage M5TM, développé par Areva NP, contient environ 1 % de niobium et sert de gaine au combustible nucléaire. L'utilisation d'alliages niobium-titane pour la fabrication d'implants médicaux est également courante du fait de la stabilité et biocompatibilité du niobium (Dsouki et al., 2014).

- **Les supraconducteurs à base de Nb**

Le niobium de très haute pureté, en alliage avec le titane (NbTi) ou l'étain (Nb₃Sn), est un matériau supraconducteur, c'est-à-dire un matériau ayant une résistance électrique nulle lorsqu'il est refroidi à basse température et pouvant être utilisé pour produire des champs magnétiques intenses. Les domaines d'applications pour les supraconducteurs niobés sont l'imagerie par résonance magnétique (IRM et RMN), les accélérateurs de particules et les réacteurs à fusion nucléaire.

Les supraconducteurs représentent, à l'heure actuelle, une part faible de la consommation de niobium (< 1 000 t/an d'après le BRGM) mais reste néanmoins un secteur stratégique pour les pays développés. Un exemple phare pour ce secteur est le réacteur expérimental de fusion nucléaire ITER, dans le sud de France, qui a nécessité près de 600 tonnes d'alliage Nb₃Sn (ITER Organization, 2015). Ces bobines supraconductrices permettent de confiner le plasma nécessaire à la réaction de fusion nucléaire.

Le second exemple, qui montre à quel point le niobium est un élément particulièrement indispensable, est le grand accélérateur de particules du CERN (LHC), situé à la frontière franco-suisse. Celui-ci comporte actuellement des aimants supraconducteurs en niobium-titane. La longueur totale de câbles en NbTi du LHC est de 7 600 km (LHC superconducting cable, 2015), pour un poids de 1 200 tonnes. On peut noter qu'il est envisagé de remplacer ces câbles en NbTi, qui génèrent un champ magnétique d'environ 9 Teslas, par des câbles en

Nb₃Sn afin d'augmenter l'intensité du champ à environ 15 Teslas (Fermilab/SLAC, 2014 ; CERN, 2015).

- **Autres matériaux à base de niobium**

Le niobium est également consommé, de manière minoritaire, sous forme métallique ou de composés divers comme les carbures de Nb ou les niobates. D'autres dérivés sont également produits en très faible tonnage pour la R&D. Ces dérivés sont pour la plupart obtenus à partir du pentoxyde Nb₂O₅.

Le Nb₂O₅ de très haute pureté (> 99,9 %), dit « optical grade », peut aussi être utilisé directement dans la fabrication de lentilles pour caméras et appareils photos. Le pentoxyde de niobium sous sa forme hydratée (Nb₂O₅.nH₂O ; également appelé « acide niobique ») est actuellement étudié pour la catalyse de réactions organiques, tout comme NbCl₅, Nb(OCH₂CH₃)₅, NbH, NbN et NbS₂. Cette nouvelle opportunité est très attendue notamment pour la transformation des huiles de palme.

Les niobates de plomb ou d'alcalins, comme Pb₃MgNb₂O₉ ou LiNbO₃, servent essentiellement dans les domaines des composants électroniques ou des filtres acoustiques. Les carbures de niobium contiennent environ 87 %m de Nb et sont utilisés pour fabriquer des matériaux très durs dans le secteur des outils de coupe. Les béryllures de niobium (NbBe₁₂, NbBe₁₇) sont utilisés pour leurs points de fusion élevés (> 3 000 °C) dans certaines applications de niche.

Le niobium métallique de haute pureté est, quant à lui, utilisé dans les condensateurs électroniques. Les performances des condensateurs au niobium n'atteignent pas encore celles des condensateurs au tantale mais le niobium semble être un substitut intéressant du fait de son plus faible prix. Ce secteur pourrait s'avérer très porteur pour le marché du niobium dans les années à venir.

Enfin, de manière anecdotique, l'Autriche, la Chine et le Canada commercialisent chaque année des pièces de monnaies commémoratives bimétalliques argent-niobium, avec environ 9 g de Nb par pièce et un cœur à 99,8 % en Nb (pièces autrichiennes).

- **Prix des concentrés de niobium**

Les concentrés de Nb ne sont pas cotés sur les marchés traditionnels comme le London Metal Exchange. Un concentré de Nb est commercialisable s'il contient, au minimum, 35 %m en Nb (Tantalum-Niobium International Study Center, 2015). Si le concentré contient également un peu de tantale, le tantale est vendu au prix du niobium. Les prix ne sont généralement pas divulgués mais négociés entre clients et producteurs sur la base de contrats à long terme. Quelques informations sont néanmoins publiées *a posteriori*. Le Département National de la Production Minérale au Brésil (DNPM) publie chaque année le prix moyen des ventes du ferroniobium standard, qui est un très bon indicateur des prix du marché, car le Brésil est, de loin, le premier production mondiale (cf. partie 1.3).

La Figure 3 montre que les prix du ferroniobium sont assez stables, avec néanmoins deux périodes distinctes, avant et après la crise financière de 2008.

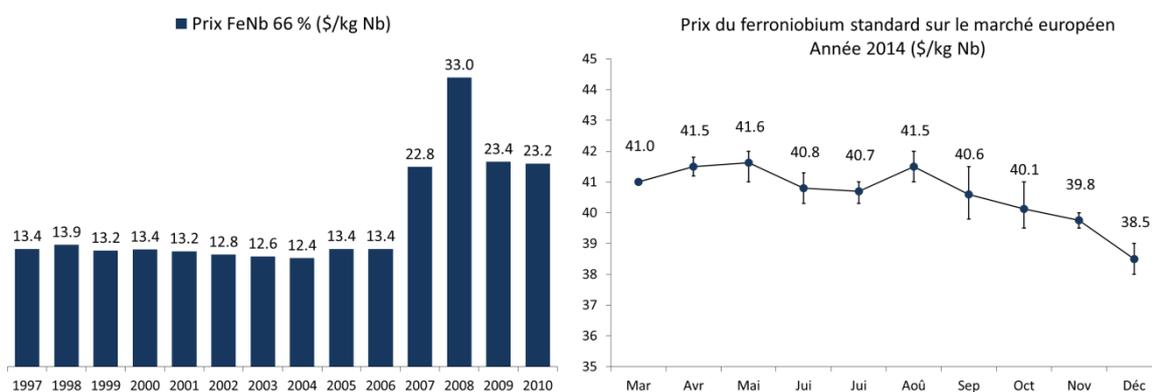


Figure 3. Gauche : Prix à l'export depuis le Brésil (en US \$/kg de Nb contenu) pour le ferroniobium standard (66 %m Nb) entre 1997 et 2010 (BRGM, 2011 ; Minérale Info - BRGM, 2011). Droite : Prix de vente moyen du ferroniobium standard sur le marché européen pour l'année 2014 (Source interne Eramet – Revues de Presse, Xavier Revest, 2014). Les barres d'erreur correspondent aux valeurs haute et basse observées sur la période considérée.

Avant 2008, les prix sont restés très stables en dépit d'une demande et d'une inflation croissantes (Figure 2). Dans la même période, les producteurs ont dû investir massivement pour augmenter leur capacité de production. L'arrivée de la crise et la baisse de la demande les ont obligés à réajuster leur prix, comme ce fut le cas pour d'autres matières premières. Un retour en arrière semble désormais peu probable selon les experts (Roskill Information Services, 2009 ; IamGold Corporation, 2012). Le prix du ferroniobium standard oscille autour de 40 \$/kg de Nb depuis environ 3 ans (British Geological Survey, 2011). Le prix de l'oxyde Nb₂O₅ est plus difficile à évaluer car celui-ci est très dépendant de la pureté du produit et de la quantité achetée. En avril 2014, le prix de Nb₂O₅ 99,5 % était d'environ

70 \$/kg de Nb sur le marché chinois (Source interne Eramet – Revue de presse, Xavier Revest, 04/04/2014).

Pour certaines applications, le niobium pourrait être remplacé par d'autres éléments, notamment le tantale et le vanadium. Cependant, le tantale étant plus rare et plus cher que le niobium c'est généralement le niobium qui est substitué au tantale et non l'inverse. Le niobium est remplacé par du vanadium lorsque que les prix du marché le permettent mais le prix du ferrovanadium est beaucoup plus volatile que celui du ferroniobium. Par exemple, entre 2002 et 2008, le ferrovanadium s'est négocié entre 10 et 150 \$/kg de vanadium contenu aux USA (Roskill Information Services, 2009). Le prix du FeV en Europe a également oscillé entre 26 et 105 \$/kg de vanadium entre 2005 et 2015. Enfin la consommation mondiale de vanadium étant presque équivalente à celle du niobium, avec 88 700 t de vanadium en 2013 (VanadiumCorp, 2015), la substitution niobium-vanadium demanderait alors un doublement de la production pour le métal en question. Un équilibre entre les marchés du niobium et du vanadium semble donc plus crédible qu'un remplacement de l'un des deux métaux.

Le risque à long terme de substitution du niobium est donc faible d'autant plus que les propriétés intrinsèques du niobium (section de capture neutronique faible, supraconductivité, point de fusion élevé) rendent la substitution impossible pour certaines applications. La stabilité des prix sur le marché du niobium est un avantage considérable qui est due, en partie, au nombre restreint de producteurs ; comme développé dans la partie suivante.

1.3. Gisements et producteurs de niobium

Le niobium existe dans la nature uniquement au degré d'oxydation +V. Plus de 150 minéraux contenant du niobium ont déjà été répertoriés et, pour la plupart d'entre eux, le niobium est accompagné du titane et du tantale. Les principales sources minérales de niobium dans le monde sont données dans le Tableau 2. La production mondiale de Nb provient essentiellement des gisements de pyrochlores (Figure 4). Les pyrochlores représentent une famille de minéraux, de formule générale $A_{1 \leq x \leq 2}B_2O_6(O,OH,F),nH_2O$ (avec A = Ba, Bi, Ca, Ce, Cs, K, Na, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, U, Y, Zr et B = Fe, Nb, Sn, Ta, Ti, W). Du fait des similarités chimiques entre Nb et Ta, la famille des pyrochlores au sens large, s'étale du microlite (avec 69 %m de Ta) au pyrochlore au sens stricte (avec 52 %m de Nb).

Tableau 2 : Principaux minéraux porteurs de niobium dans le milieu naturel.

Minéral	Formule générale	Nb (%m)	Ta (%m)	Ti (%m)	Fe (%m)
Pyrochlore	(Na,Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (O,OH,F)	28 – 52	0 – 2	1 – 4	0 – 4
Struvérite	(Ti,Ta,Nb,Fe) ₂ O ₆	7 – 11	25 – 41	18 – 30	7 – 21
Colombo-tantalite (ou coltan)	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	18 – 42	16 – 41	0,3 – 2	20 – 41
Colombite (ou niobite)	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	30 – 50	1 – 33	0,3 – 2	20 – 41
Tantalite	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	1 – 28	34 – 69	0,3 – 2	20 – 41
Loparite de cérium	(Ce,Na,Ca) ₂ (Ti,Nb) ₂ O ₆	11,3	traces	23,3	trace

Sources : BRGM, 2012 ; British Geological Survey, 2011 ; Webmineral, 2014.

L'exploitation minière du coltan vise en premier lieu à produire du tantale et le niobium est alors un sous-produit de la production de Ta. Ce type d'exploitation est artisanal et opéré principalement dans les pays d'Afrique comme le Rwanda, le Mozambique, le Nigeria et le Burundi. Des mines de petites tailles, situées en Russie, produisent aussi du Nb mais à partir de la loparite.

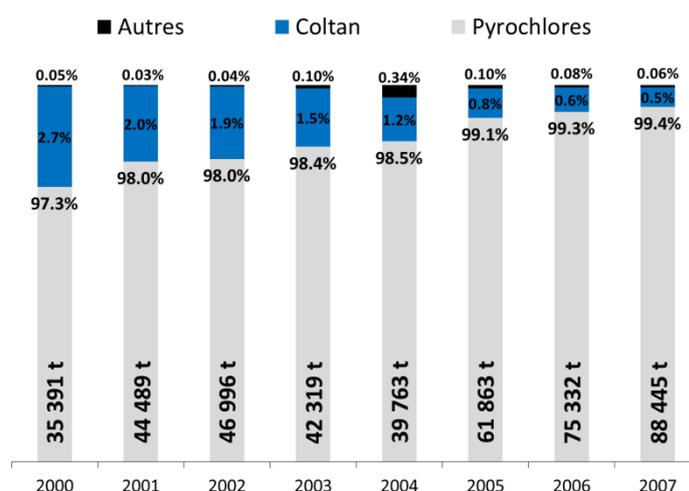


Figure 4 : Répartition de la production mondiale de minerais de niobium entre 2000 et 2007. Verticalement est indiquée la production totale, tous minerais confondus, en tonnes de minerai (U.S. Geological Survey, 2010).

Il est à noter l'absence de données au niveau mondial pour la filière du recyclage du niobium. Le département des mines américain (USGS) estimait en 2010 la part de Nb recyclé à 20 % de la consommation apparente de Nb aux USA (U.S. Geological Survey, 2010). Ce recyclage vient uniquement de la production d'aciers ou de superalliages (chutes lors des découpes). Il n'existe pas à l'heure actuelle de filière de recyclage du Nb à partir des produits finis.

Selon le British Geological Survey (2011), les réserves (partie économiquement exploitable de la ressource) de niobium correspondent à 8 millions de tonnes de Nb uniquement pour le Brésil et le Canada. Selon l'entreprise IamGold, 3^{ème} producteur mondial de Nb, les réserves

mondiales en minerais de Nb s'élèveraient à plus 1 200 millions de tonnes (Tableau 3). On notera que ces estimations ne considèrent que le Brésil et le Canada. Une estimation du BRGM (2011) montre que les autres gisements de Nb dans le monde sont minoritaires par rapport à ceux de ces deux pays. En termes de ressources, la Chine disposerait de 700 000 t de Nb, 455 000 t pour la Russie, 220 000 t pour l'Australie et 100 000 t pour les USA. Des gisements de Nb ont également été découverts récemment en Afghanistan par l'USGS, avec des réserves estimées à plus de 100 millions de tonnes de minerais.

Tableau 3 : Réserves et ressources pour les 3 principaux sites miniers produisant du niobium dans le monde.

Pays	Mine	Société	Ressources (t de minerai)	Réserves (t de minerai)	Teneur (kg Nb / t de minerai)	Production en 2010 (t FeNb à 66 %m Nb)
Brésil	Araxá	CBMM	825 000 000 ^a	> 800 000 000 ^c	17,5 ^a	64 535 ^c
				460 000 000 ^d	17,5 ^c	
				819 000 000 ^e	17-21 ^d	
					17,5 ^e	
Brésil	Catalão	Anglo-American	78 800 000 ^a	16 000 000 ^c	8,7 ^a	6 164 ^c
				18 000 000 ^d	8,4 ^c	
				11 900 000 ^e	9,4 ^d	
					8,3 ^e	
Canada	Niobec	IamGold*	18 800 000 ^a	23 500 000 ^b	4,3 ^a	4 343 ^c
				419 208 000 ^c	4,1 ^b	
					2,9 ^c	
				10 200 000 ^e	2,9 ^d	
					4,3 ^e	

a : d'après BRGM, 2011. b : d'après le British Geological Survey, 2011. c : d'après IamGold Corporation, 2012.

d : d'après le Tantalum-Niobium International Study Center, 2015. e : d'après Roskill Information Services, 2009.

* : IamGold a vendu sa mine de Niobec à un groupe Canado-Singapourien-Hong-Kongé, (Magris Resources + Temasek + CEF Holdings) le 22 janvier 2015 pour 500 millions de dollars américains.

La répartition des gisements de Nb, actuellement exploités dans le monde (Tableau 3), montre la position monopolistique du Brésil vis-à-vis du marché. Selon son concurrent canadien IamGold, l'entreprise privée CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) détenait, à elle seule, 84 % de la production mondiale de niobium en 2011. Même si les ressources et réserves géologiques sont suffisantes pour combler la demande mondiale pour près de 500 ans, selon le British Geological Survey, la position dominante du Brésil constitue un risque d'approvisionnement en cas de défaillance technique de CBMM ou de crise politique avec le Brésil. A ce titre, le niobium est considéré comme une matière minérale critique par un grand nombre de pays (sauf le Brésil). En 2010 et 2014, l'union européenne a émis un rapport ciblant les matières minérales « critiques » (European Commission, 2010 & 2014). Le niobium fait partie de la vingtaine de matériaux ciblés et

même des 3 matières dont le risque d'approvisionnement est le plus élevé, juste derrière les terres rares légères et les terres rares lourdes. L'importance économique du niobium est également jugée supérieure à celle de l'or, du titane, du cuivre et des terres rares.

Le niobium est donc un élément critique, utile pour de nombreux secteurs de l'économie mondiale, et inégalement réparti sur la surface du globe. Pour toutes ces raisons, de nombreux projets miniers sont en cours afin de diversifier l'offre sur le marché du niobium.

Tableau 4 : Projets miniers en cours de développement pour le niobium.

Pays	Mine	Société	Ressources (t de minerai)	Teneur (kg Nb / t minerai)	Statut	Produits principaux ^a
Gabon	Mabounié	Comilog (ERAMET)	21 600 000	11,9	Usine de démonstration prévue pour 2016	Nb, TR (+ Ta) ⁱ
Australie	Mount Weld	Lynas Corporation	38 000 000 ^b	7,5 ^b	Pré faisabilité ^b	TR
Australie	Dubbo	Alkane Resources	73 000 000 ^a 73 200 000 ^d	3,2 ^a 3,2 ^d	Usine de démonstration opérée de 2008 à 2013. ^d Production prévue en 2016	Zr, TR, Nb (+ Ta et Hf) ⁱ
USA	Elk Creek	NioCorp	102 600 000 ^e	4,5 ^e	Production de ferri niobium prévue pour fin 2016 ^e	Nb
Canada	Thor Lake	Avalon Rare Metals	375 400 000 ^a 66 000 000 ^g	1,5 ^a 2,8 ^g	Production en 2017 ^g	TR, Zr, (+ Nb, Ta)
Canada	Nemegonsenda Lake	Sarissa Resources	20 000 000 ^a 45 000 000 ^b	3,3 ^a 3,0 ^b	Forage ^b	Nb
Canada	Aley	Taseko Mines	285 800 000 ^f	2,6 ^f	Forage ^b	Nb
Canada	Blue River	Commerce Resources	36 400 000 ^a 29 000 000 ^b	1,2 ^a 0,8 ^b	Pré faisabilité ^b	Ta, Nb
Malawi	Kanyika	Globe Metals	55 000 000 ^b 21 000 000 ^c	2,1 ^b 2,9 ^c	Faisabilité ^b	Ta, U, Zr
Arabie Saoudite	Ghurayyah	Tertiary Minerals	385 000 000 ^a 400 000 000 ^h	2,0 ^a 2,0 ^b	Stand-by ^h	Ta, Nb, TR
Egypte	Abu Dabbad	Gippsland	44 500 000 ^a	0,08 ^a	Faisabilité ^a	Ta

TR = terres rares. a : d'après BRGM, 2011 et 2012. b : d'après IamGold Corporation, 2012. c : d'après le British Geological Survey, 2011. d : <http://www.alkane.com.au/index.php/projects/current-projects/dubbo>.*.

e : <http://niocorp.com/index.php/projects/elkcreekniohium>.*. f : <http://www.tasekomines.com/aley/ID539902>.*.

g : http://avalonraremetals.com/_resources/project_sheet.pdf.*.

h : <http://www.tertiaryminerals.com/projects/other-projects/ghurayyah>.*. *: consulté le 16 mai 2015.

i : incertitude sur la valorisation de ces éléments.

Parmi les nombreux projets en cours de développement, on peut noter celui de NioCorp et sa mine de « Elk Creek » située dans le Nebraska aux Etats-Unis. Ce projet semble être le plus

avancé avec une production de ferroniobium annoncée pour fin 2016. NioCorp a d'ailleurs, d'ores et déjà, conclu un accord avec le métallurgiste allemand ThyssenKrupp pour l'achat de 3 750 tonnes de ferroniobium par an et pendant 10 ans. Ces 3 750 t de ferroniobium (66 %m Nb) correspondent à environ 50 % de la production annuelle prévue pour la mine d'Elk Creek, qui sera de 5 000 de Nb/an.

Le projet australien d'Alkane Resources semble également très avancé. Ce projet vise en premier lieu à produire du zirconium et des terres rares. Une usine de démonstration a fonctionné entre 2008 et 2013 et a produit environ 15 000 t de Zr, 5 000 t de terres rares et 2 000 t de Nb (Alkane Resources LTD, 2013). La capacité de traitement pour l'usine commerciale, dont le démarrage est prévu en 2016, sera de 1 million de tonnes de minerais par an. Ceci représente un potentiel annuel de 15 000 t de Zr, 7 000 t de terres rares et 3 200 t de Nb (Tableau 4).

Le projet canadien d'Avalon Rare Metals, « Thor Lake », semble aussi bien avancé. Celui-ci vise premièrement à produire des terres rares lourdes et du zirconium mais il produira également en sous-produits du niobium et du tantale. Selon l'entreprise, ces produits devraient être sur le marché dès 2017 et la production annuelle devrait atteindre 8 000 t de terres rares, 15 000 t de Zr, 1 500 t de Nb et 200 t de Ta (Avalon Rare Metals Inc, 2013).

Enfin, le projet gabonais d'Eramet, qui fait l'objet de la présente thèse de doctorat, est également très prometteur. La mine est située au centre du Gabon, sur le site de Mabounié d'où est tiré le nom du projet : « Maboumine ». On peut remarquer que le gisement qu'Eramet veut exploiter à la teneur en Nb la plus élevée des projets en cours de développement et fait partie des trois gisements les plus riches du monde (Tableau 3 et Tableau 4).

Les procédés de production de ferroniobium ou d'oxyde de niobium à partir de minerais, actuellement utilisés ou en cours de développement sont détaillés dans les parties 2.1 et 2.2 de ce chapitre. Avant cela, un aperçu du marché du tantale est donné ci-dessous.

1.4. Applications et produits commerciaux pour le tantale

Contrairement au niobium qui est utilisé à ~90 % pour la production d'alliages à faible teneur en Nb, le marché du tantale est beaucoup mieux réparti et les applications sont plus variées que celles du Nb (Figure 5). Les données concernant le marché du tantale sont cependant plus difficiles à trouver car les volumes échangés sont beaucoup plus faibles que pour le niobium (environ 100 fois moins).

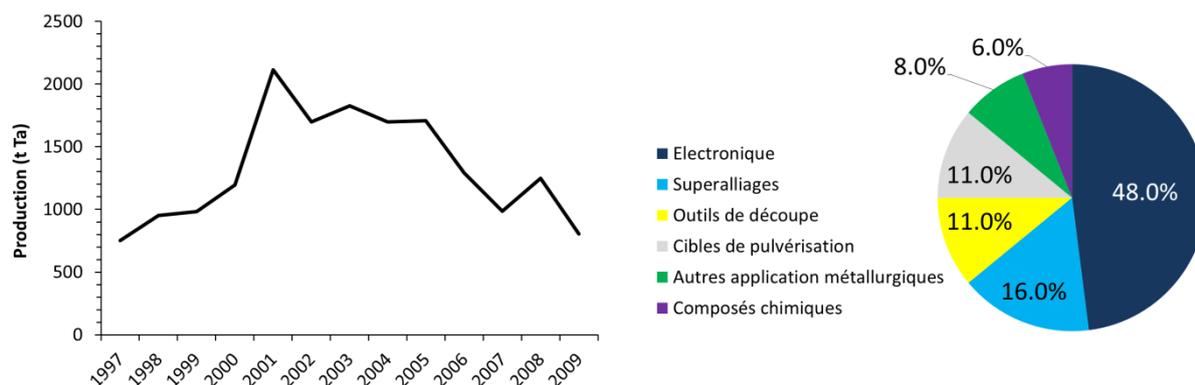


Figure 5. Gauche : Production mondiale de tantale entre 1997 et 2009 (adapté du rapport du British Geological Survey, 2011). Droite : Répartition de la consommation de tantale dans le monde par secteur d'utilisation en 2008 (d'après BRGM, 2012).

La production mondiale de tantale est comprise entre 500 et 2 000 tonnes de Ta par an d'après le British Geological Survey. Ces chiffres varient légèrement en fonction des sources (Roskill Information Services, 2009 ; British Geological Survey, 2011 ; BRGM, 2012) et sont difficiles à vérifier du fait qu'une partie non-négligeable de la production mondiale vient de petits sites miniers artisanaux qui ouvrent et ferment en fonction des prix du marché (cf. partie 1.5). Les principaux composés de tantale sont le pentoxyde Ta_2O_5 et le sel fluoré K_2TaF_7 . D'autres dérivés du tantale sont également commercialisés (Ta métallique, carbures, nitrures, chlorures, oxalate, tantalate alcalins) mais sont tous produits à partir de Ta_2O_5 ou K_2TaF_7 .

Le tantale est principalement consommé par l'industrie électronique pour la fabrication de condensateurs miniaturisés. Le pentoxyde de tantale de haute pureté est alors utilisé sous forme de fines couches diélectriques. La consommation de condensateurs au tantale, miniaturisables, a été dopée à partir des années 2000 du fait du boom des télécommunications et de l'arrivée des smartphones. Les condensateurs au Ta occupaient 1/3 du marché des condensateurs en 2006 (BRGM, 2012), les 2/3 restants étant partagés entre les condensateurs au Nb et ceux aux céramiques multicouches. La quantité de Ta dans un condensateur est

inférieure à 20 mg (environ 1/3 de la masse totale) mais le nombre colossale de condensateurs utilisés dans le monde fait de ce secteur un pilier de l'industrie du tantale.

Le tantale est également consommé par l'industrie électronique indirectement sous la forme de cible de pulvérisation cathodique (11 % du marché). Cette méthode est utilisée pour faire des dépôts de couches minces de tantale métallique de haute pureté, de nitrure de Ta, d'oxyde de Ta ou d'alliages Ta-Al. Ces couches minces semi-conductrices empêchent la migration du cuivre dans les circuits électroniques des supports à mémoire flash, imprimantes ou écrans plats.

A l'instar des superalliages de niobium, les superalliages de tantale sont utilisés majoritairement dans l'industrie aéronautique civile et militaire (75 % du secteur des superalliages de Ta en 2006 d'après le BRGM). Les superalliages de Ta sont préférés aux autres matériaux pour leur faible dilatation thermique et leur point de fusion élevé. La teneur en Ta dans ces alliages varie de quelques pourcents à près de 98 %m pour l'alliage NRC-79®, commercialisé par le groupe allemand H.C Starck. Ces superalliages sont également utiles aux secteurs de l'automobile, des pétroles et des turbines électriques.

Tout comme les carbures de niobium, les carbures de tantale sont des matériaux très durs entrant dans l'élaboration des outils de découpes. De nombreuses autres applications requièrent également du tantale. On peut notamment citer la médecine où le tantale entre couramment dans la composition des « stents », implants articulaires ou pacemakers. A l'opposé des applications médicales, le tantale entre également dans la composition de certains projectiles militaires comme les missiles anti-blindage « TOW » développés par l'armée américaine.

- **Prix des concentrés de tantale**

Tout comme le niobium, le tantale n'est pas coté sur les marchés traditionnels comme le LME. Le prix d'un concentré de Ta est calculé sur la base de sa teneur en Ta à condition qu'il contienne au minimum 20 %m de Ta (Tantalum-Niobium International Study Center, 2015). Si le concentré de Ta en question contient également du niobium, le contenu en Nb est alors ignoré. Les prix ne sont pas divulgués mais négociés directement entre producteurs et clients. Selon le BRGM, en 2011, le prix moyen des poudres de qualité électronique était de 660 \$/kg

de Ta. L'USGS a également publié le prix moyen des concentrés de tantale, tous produits confondus, entre 1940 et 2011 (Figure 6).

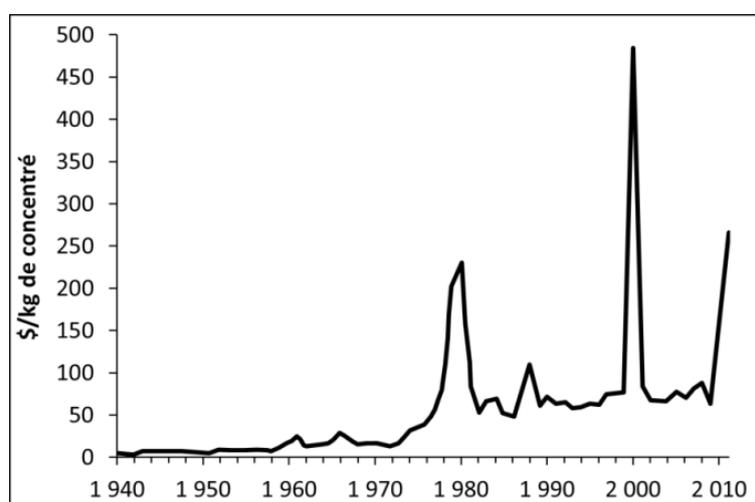


Figure 6. Prix moyen des concentrés de tantale entre 1940 et 2011 (adapté des données publiées par l'U.S. Geological Survey et reprises par le BRGM, 2012).

On remarquera que le prix des concentrés de Ta est beaucoup plus volatile que celui du niobium. Le pic observé au début des années 2000 est dû à la forte hausse de la demande suite à l'explosion du marché des télécommunications. Dans cette période, la demande mondiale était supérieure aux capacités de production ce qui a entraîné une flambée des prix en quelques mois. L'éclatement de la « bulle internet » et l'ouverture de petits sites de productions artisanaux en Afrique ont permis de rééquilibrer le marché. Une nouvelle crise est apparue en 2011 suite à la fermeture de 2 importants sites de production en Australie pour des raisons de conjoncture économique et de maintenance. La demande en Ta étant haussière et le marché relativement petit, celui-ci peut être déstabilisé assez facilement. Le développement d'un projet minier basé uniquement sur la production de tantale semble donc très risqué.

1.5. Gisements et producteurs de tantale

Environ une centaine de minéraux contenant du tantale ont été recensés dans la nature. Les oxydes représentent la majeure partie de ces minéraux (~85 %). Le tantale se trouve également à l'état naturel sous forme de silicates mais leur concentration en Ta est généralement trop faible pour en développer une activité industrielle.

Le principal minéral tantalifère est la tantalite, qui appartient à la famille des colombo-tantalites au sens large (Tableau 5). Le tantale se trouve aussi sous forme de microlite, qui est le pyrochlore ayant la teneur la plus élevée en Ta. A l'image du niobium, le tantale est souvent associé avec d'autres éléments comme l'étain, le titane, le fer et le niobium. En revanche, là où les ressources de niobium se trouvent majoritairement au Brésil, celles de tantale sont réparties sur les cinq continents. Les ressources mondiales de Ta sont estimées à environ 250 000 tonnes de Ta, avec 41 % pour le Brésil, 21 % pour l'Australie, 15 % pour l'Afrique, 10 % pour la Russie, 10 % pour l'Asie et 3 % pour l'Amérique du Nord et l'Europe (British Geological Survey, 2011). Les gisements de Ta sont cependant de petite taille et d'autres ressources restent sans doute à découvrir.

Tableau 5 : Principaux minéraux porteurs de tantale dans le milieu naturel

Minéral	Formule générale	Ta (%m)	Nb (%m)	Ti (%m)	Fe (%m)
Colombo-tantalite (ou coltan)	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	16 – 41	18 – 42	0,3 – 2	20 – 41
Tantalite	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	34 – 69	1 – 28	0,3 – 2	20 – 41
Microlite	(Na,Ca) ₂ Ta ₂ O ₆ (O,OH,F)	68	traces	traces	traces
Struvérite	(Ti,Ta,Nb,Fe) ₂ O ₆	25 – 41	7 – 11	18 – 30	7 – 21
Wodginite	Mn(Sn,Ta)(Ta,Nb) ₂ O ₈	57	5,9	traces	0,9

Sources : Roskill Information Services, 2009 ; British Geological Survey, 2011 ; BRGM, 2012.

Les minerais naturels de tantale (appelés « concentrés primaires ») ne représentent que 60 % de la production mondiale de tantale. Le recyclage des rebuts métalliques équivaut à 20 % et la récupération de Ta à partir de scories d'étain à 10%. Les concentrés secondaires, qui sont des concentrés synthétiques obtenus par hydrométallurgie à partir de scories d'étain pauvres en Ta, représentent les 10 % restants.

Les acteurs industriels majeurs sur le marché du tantale sont donnés ci-après. Il est à noter que les capacités de production sont 10 à 100 fois plus petites que pour le niobium (Tableau 3 et Tableau 6). Le plus important acteur industriel est, historiquement, Global Advanced Metals qui exploite les mines de Wodgina et Greenbusches (Australie). Le Brésil et l'Ethiopie ont cependant surpassé l'Australie ces dernières années du fait de la fermeture des mines australiennes de fin 2008 à début 2011 puis à nouveau en 2012. De plus, une part importante de la production mondiale de tantale (de 10 à 60 % entre 2005 et 2009, selon le British Geological Survey) provient de petites exploitations artisanales, dont les statistiques de production ne sont pas publiées. Ces exploitations artisanales ouvrent et ferment au grès des prix du marché. Malheureusement, ces mines sont localisées dans des zones instables

comme le Rwanda, le Congo ou le Nigéria et posent de sérieux problèmes éthiques pour la filière du tantale. En 2010, les Etats-Unis ont adopté la loi « Dodd-Franck » qui oblige les entreprises utilisatrices de tantale à auditer annuellement leurs chaînes d'approvisionnement et à ne pas utiliser de ressources venant des zones de conflits. Néanmoins l'application de cette loi reste difficile du fait des nombreux intermédiaires sur la chaîne de valeur. A titre d'exemple, la société américaine Apple n'a pu revendiquer la « propreté » de son tantale qu'en février 2014 (Apple INC, 2014) et cette annonce est encore sujette à débats aujourd'hui (NewsWeek, 2015).

Tableau 6 : Principaux sites miniers produisant du tantale dans le monde.

Pays	Mine	Société	Ressources (t de minerai)	Teneur (kg Ta / t minerai)	Capacité de production (t Ta / an)
Australie	Wodgina	Global Advanced Metals	?	?	205 ^b 520 ^d
Australie	Greenbushes	Global Advanced Metals	292 000 000 ^e	0,205 ^e	450 ^b 370 ^d
Brésil	Volta Grande	Advanced Metallurgical Group	6 320 000 ^a 14 700 000 ^c	0,307 ^a 0,260 ^c	110 ^a 20 ^b 110 ^c
	Pitinga	Mineração Taboca	?	?	75 ^b
Canada	Bernic Lake	Tanco (Cabot Corporation)	> 2 100 000 ^f	0,177 ^f	65 ^b 75 ^f
Mozambique	Marropino	Noventa	11 000 000 ^a	0,192 ^a	75 ^a
		Ressources	7 400 000 ^b 8 100 000 ^e	0,183 ^b 0,180 ^e	115 ^b 235 ^e
Ethiopie	Kenticha	EMDSC	116 000 000 ^e	0,164 ^e	90 ^b

a: <http://www.globemetalsandmining.com.au/Commodities/Tantalum.aspx> (consulté le 16 mai 2015).

b: U.S. Geological Survey, 2013. c: AMG Advanced Metallurgical Group, 2013. d: Global Advanced Metals, 2010.

e: BRGM, 2012 f: GSWA Mineral Resources Bulletin 22, n.d.

Le tantale, tout comme le niobium, est considéré comme un élément critique. L'Union Européenne avait classé, en 2010, le tantale parmi les 14 matières premières critiques pour son économie (European Commission, 2010). L'approvisionnement en tantale était jugé risqué, non pas en raison des ressources, mais du fait de la volatilité des prix engendrée par des pénuries ponctuelles comme observées en 1980, 2000 et 2010 (Figure 6). Dans la seconde étude de l'Union Européenne, parue en 2014, le tantale a été exclu de cette liste du fait de la réouverture des mines de Wodgina et Greenbushes en Australie et de l'augmentation de la production de tantale au Brésil (European Commission, 2014 ; Roskill Information Services Ltd., 2014). Les mines australiennes ont à nouveau fermé depuis, ce qui montre le caractère instable du marché du tantale. Au-delà des risques d'approvisionnement, l'Union Européenne

jugeait, en 2014, l'importance économique du tantale égale à celle du fer et même supérieure à celles des lanthanides, des platinoïdes, de l'or, du cuivre, du lithium et du niobium.

Du fait de son importance économique et des nombreuses ressources éparpillées à travers le globe, de plus en plus de projets miniers visent à récupérer le tantale ; le plus souvent comme sous-produit. Les projets les plus prometteurs sont décrits dans la Tableau 7.

Tableau 7 : Projets miniers en cours de développement pour le tantale.

Pays	Mine	Société	Ressources (t de minerai)	Teneur (kg Ta / t minerai)	Statut	Produits principaux ^a
Gabon	Mabounié	Comilog (ERAMET)	66 000 000	0,270	Usine de démonstration prévue pour 2016	Nb, TR (+ Ta) ⁱ
Australie	Dubbo	Alkane Resources	73 000 000 ^a 73 200 000 ^d	0,245 ^a 0,245 ^d	Usine de démonstration opérée de 2008 à 2013. ^d Production prévue en 2016	Zr, TR, Nb (+ Ta et Hf) ⁱ
Canada	Thor Lake	Avalon Rare Metals	66 000 000 ^g	0,330 ^g	Production en 2017 ^g	TR, Zr, (+ Nb, Ta)
Canada	Blue River	Commerce Ressources	26 400 000 ^a 29 000 000 ^b	0,155 ^a	Pré faisabilité ^e ^b	Ta
Groenland	Motzfeldt	Ram Ressources	500 000 000 ^c	0,100 ^c	Faisabilité	TR, Nb, Ta
Malawi	Kanyika	Globe Metals	55 000 000 ^b 21 000 000 ^c	0,145 ^a 0,145 ^c	Faisabilité ^b	Ta, U, Zr
Arabie Saoudite	Ghurayyah	Tertiary Minerals	385 000 000 ^a 400 000 000 ^h	0,200 ^a 0,200 ^h	Stand-by ^h	Ta, Nb, TR
Egypte	Abu Dabbad	Gippsland	44 500 000 ^a	0,205 ^a	Faisabilité ^a	Ta

a : d'après BRGM, 2011 et 2012. b : d'après IamGold Corporation, 2012. c : d'après le British Geological Survey, 2011.

d : <http://www.alkane.com.au/index.php/projects/current-projects/dubbo>.

e : <http://niocorp.com/index.php/projects/elkcreekniobium>. f : <http://www.tasekomines.com/aley/ID539902>.

g : http://avalonraremetals.com/_resources/project_sheet.pdf h : <http://www.tertiaryminerals.com/projects/other-projects/ghurayyah>. i : incertitude sur la valorisation de ces éléments.

Comme dans le cas du niobium, le projet Dubbo d'Alkane Resources semble le plus avancé avec une production attendue pour 2016. Ce projet étant basé principalement sur le zirconium, les terres rares et le niobium, il n'est pas clair si du tantale sera produit dès 2016. En 2013, Alkane Resources annonçait avoir lancé un programme de recherche pour récupérer le tantale de son gisement (Alkane Resources LTD, 2013). Vu les teneurs du minerai et la production de niobium annoncée, la production de tantale pourrait être de l'ordre de 150 t de Ta par an.

Le projet Canadien d'Avalon Rare Metals a des ressources similaires au projet australien et sa production est censée démarrer en 2017. Ce projet est centré sur la récupération des terres rares mais l'entrée en production de 2017 concerne également 1 550 t de Nb et 200 t de Ta comme sous-produits.

Le projet saoudien de Tertiary Minerals est moins avancé que les deux projets précédemment cités mais celui-ci est à surveiller de près. En effet, la teneur en tantale et la taille du gisement pourrait faire passer l'Arabie Saoudite au premier rang des producteurs de tantale. L'étude de cadrage du projet a été complétée avec succès en 2003 et Tertiary Minerals est actuellement dans l'attente du renouvellement de sa licence d'exploitation du gisement (Tertiary Minerals plc, 2015).

Enfin le projet d'Eramet, appelé Maboumine, pourrait également produire du tantale. La production de tantale n'est, pour l'instant, pas envisagée au niveau de l'usine pilote prévue pour 2016. Cependant, à la vue des ressources en Ta que possède le gisement de Mabounié, la récupération du tantale constituerait une plus-value conséquente pour le projet. La production d'un concentré de tantale commercialisable passerait inévitablement par un procédé hydrométallurgique de séparation niobium-tantale, comme celui développé durant cette thèse.

2. Procédés existants pour la production et la séparation du niobium et du tantale

2.1. Traitement des minerais de niobium et de tantale

Les mines de Nb et Ta sont quasiment toutes exploitées à ciel ouvert, sauf celle du canadien IamGold qui opère sa mine de Niobec de façon souterraine. Même si les minéraux porteurs sont assez concentrés en Nb et Ta (Tableau 2 et Tableau 5), les minerais bruts le sont peu et contiennent moins de 2 %m en Nb et moins de 0,03 %m en Ta (Tableau 3 et Tableau 6). Pour cette raison, les minerais excavés sont d'abord enrichis par des techniques physiques (séparation magnétique, gravitaire, flottation...) afin d'obtenir des concentrés titrant environ ~35 %m en Nb ou 20 %m en Ta. A titre d'exemples, la Figure 7 illustre les procédés d'enrichissement de minerais de Nb et Ta, utilisés par IamGold dans sa mine souterraine de Niobec et par Global Advanced Metals dans sa mine de Greenbushes.

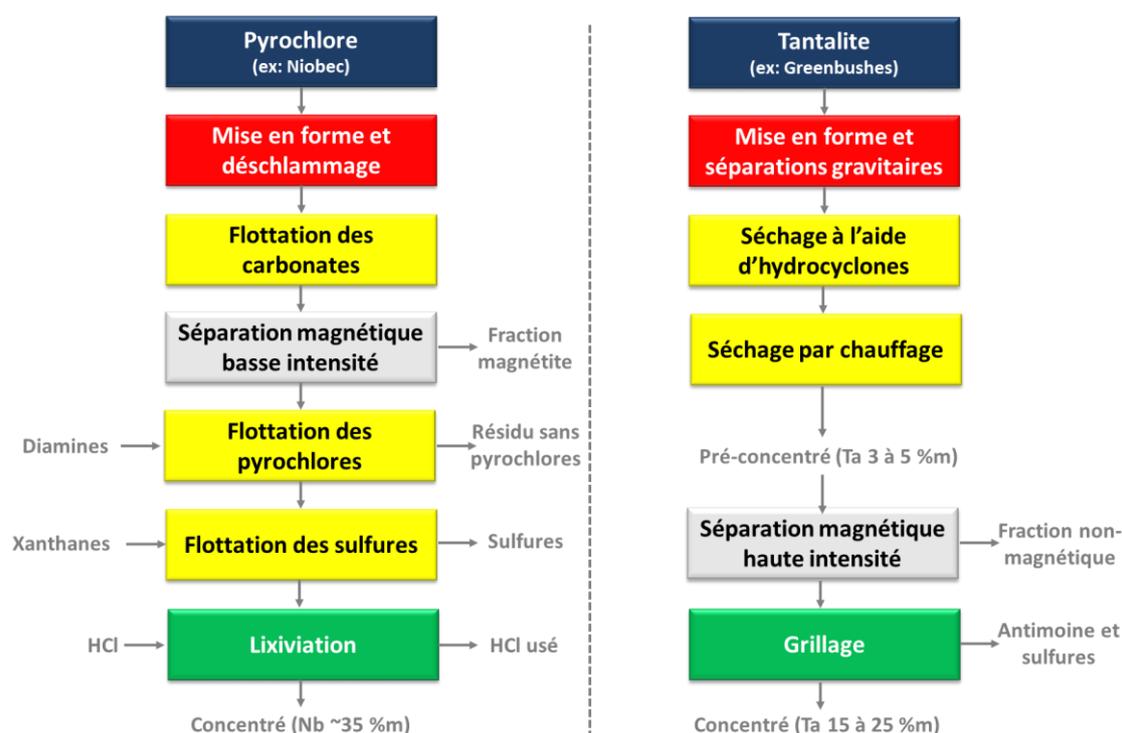


Figure 7. Schéma des procédés d'enrichissement des minerais utilisés dans les mines de Niobec et de Greenbushes. Adapté de British Geological Survey (2011).

Une fois le minerai de Nb enrichi, celui-ci est traité, soit par aluminothermie, afin de produire du ferroniobium standard (~90 % du marché), soit par hydrométallurgie afin de produire de

l'oxyde purifié Nb_2O_5 , qui sert ensuite à produire les autres dérivés de niobium. Pour le tantale, le traitement du concentré est uniquement réalisé par hydrométallurgie suivant un procédé similaire à celui mis en œuvre pour le niobium. Il est à souligner que l'enrichissement physique et les traitements pyrométallurgiques ne permettent pas de séparer Nb et Ta. C'est pour cette raison que les concentrés de tantale, qui contiennent également du Nb, sont uniquement traités par hydrométallurgie afin de séparer les deux éléments.

La Figure 8 montre le principe du procédé visant à produire du ferroniobium de qualité standard (Nb ~ 66 %m). Le niobium, présent au degré d'oxydation +V à l'état naturel, est réduit à l'état métallique par la poudre d'aluminium. Le fer, présent dans le concentré de départ et ajouté sous forme d'oxyde, est également réduit jusqu'au degré d'oxydation zéro ce qui produit un alliage fer-niobium. La réaction a lieu aux alentours de 2 400 °C et est auto-entretenu du fait de l'exothermicité de la réaction. Le brésilien CBMM utilise également un four électrique ce qui permet de remplacer une partie de la poudre d'aluminium par du ferrosilicium qui est un réactif moins coûteux. Un fondant est également ajouté dans certains cas afin de diminuer la température de fusion du mélange. Le fondant le plus courant est la chaux vive $\text{CaO}_{(s)}$.

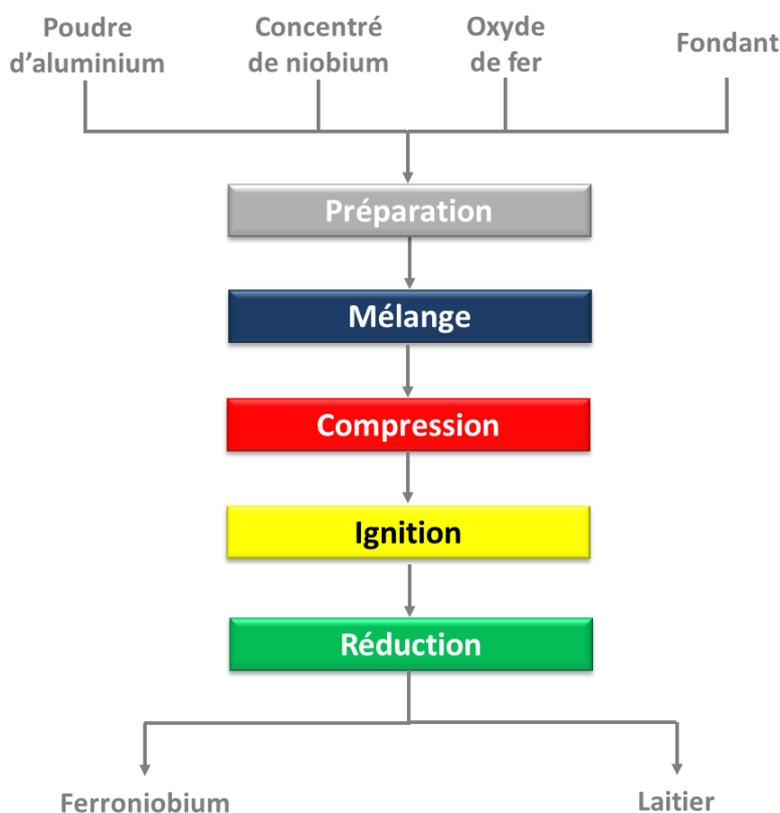


Figure 8. Schéma simplifié pour la production de ferroniobium par aluminothermie.

2.2. Procédés pour la séparation niobium-tantale

Les procédés industrialisés pour récupérer séparément le niobium et le tantale à partir de minerais ou de concentrés sont majoritairement des procédés hydrométallurgiques en milieux fluorés (Agulyanski, 2004). Accessoirement, des procédés de séparation Nb-Ta en phase gazeuse ont également été développés et opérés industriellement ; principalement en Russie. Ce type de procédé, nommé « carbochloration », est basé sur la chloration des concentrés à l'aide de $\text{Cl}_{2(g)}$, suivi d'une distillation des oxychlorures et chlorures NbOCl_3 , NbCl_5 et TaCl_5 . Ces derniers ayant des points d'ébullition différents (400 °C, 248 °C et 234 °C, respectivement) (Zelikman et al., 1964), le niobium peut être séparé du tantale. Cette méthode est cependant coûteuse et ne permet pas une production à grande échelle.

Le premier procédé industriel de séparation Nb-Ta a été décrit par Marignac (1866). Ce procédé consiste à dissoudre le concentré de Nb-Ta dans l'acide fluorhydrique ~1 % puis à précipiter sélectivement le tantale par ajout de KCl. Le tantale est récupéré sous forme de fluorotantalate de potassium solide K_2TaF_7 alors que le niobium reste en solution sous la forme d'ions $[\text{NbOF}_5]^{2-}$. K_2TaF_7 est environ 10 fois moins soluble que le sel de niobium $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cf. partie 4.1). Ceci implique que plusieurs cycles de cristallisation sont nécessaires pour atteindre une pureté suffisante dans les produits finaux. Le procédé de Marignac a été utilisé industriellement jusqu'au milieu du 20^{ème} siècle. Celui-ci a ensuite été progressivement remplacé par des procédés d'extraction liquide-liquide.

Le procédé actuellement utilisé pour la séparation du niobium et du tantale a été réellement popularisé dans les années 80 par l'entreprise CBMM, actuel leader mondial de la production de Nb. Ce procédé a contribué à l'expansion des marchés du niobium et du tantale en diversifiant les applications grâce à la production de composés de haute pureté. Le procédé permet de produire des oxydes de haute pureté Nb_2O_5 et Ta_2O_5 et également du fluorotantalate de potassium K_2TaF_7 . Ces trois produits servent ensuite à produire les autres dérivés de Nb et Ta. Le procédé en question est décrit sur la Figure 9.

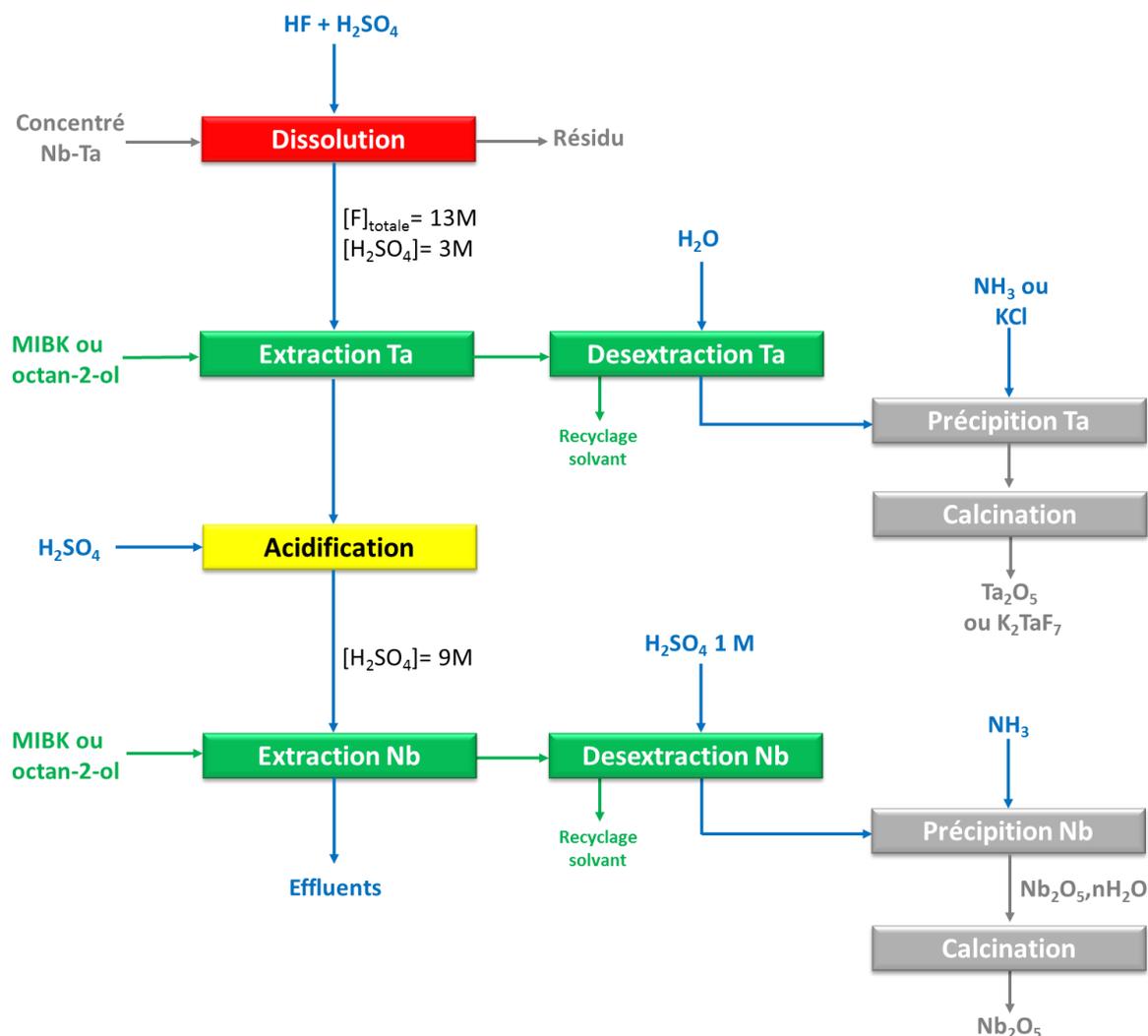


Figure 9. Schéma simplifié du procédé conventionnel utilisé pour la séparation niobium-tantale. Les flèches bleues symbolisent les flux aqueux, les flèches vertes les flux organiques et les flèches grises les flux solides. Adapté de Roskill Information Services (2009) et de SGS Canada INC (2014).

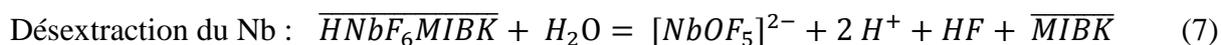
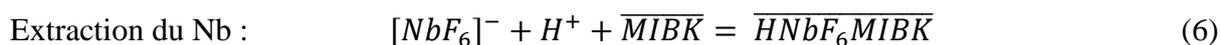
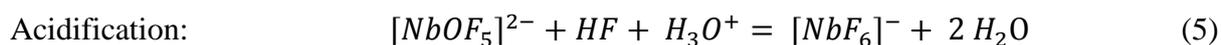
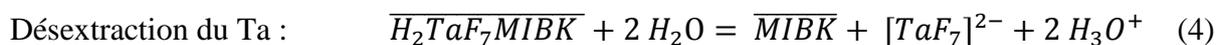
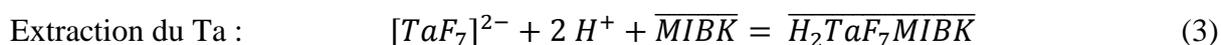
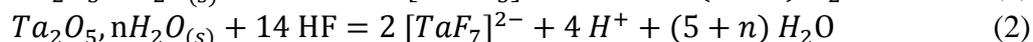
Le procédé est opéré en milieu acide et présence d'ions fluorures (HF ou NH_4F + un acide minéral) car c'est l'un des rares milieux où le niobium et le tantale sont solubles. Les concentrations en Nb et Ta peuvent atteindre plusieurs dizaines de grammes par litre ce qui est économiquement intéressant. Néanmoins, ce procédé requière des concentrations en fluor assez élevées (jusqu'à 13 M en fluor total) ce qui induit des risques HSE (hygiène, sécurité et environnement) très importants. En plus du milieu aqueux acide et fluoré, le solvant classiquement utilisé pour la séparation Nb-Ta est la méthylisobutylcétone pure (en anglais MethylIsoButyl Ketone, notée MIBK). La MIBK est à la fois toxique et inflammable (point éclair = 14 °C) ce qui accroît les risques industriels liés au procédé. Des efforts de recherches sont en cours pour remplacer la MIBK par l'octan-2-ol (Agulyansky et al., 2004; Kabangu & Crouse, 2012) mais le milieu acide et fluoré reste, jusqu'à présent, irremplaçable.

L'extraction liquide-liquide en milieu fluoré reste donc, à l'heure actuelle, le procédé de référence pour la séparation du niobium et du tantale.

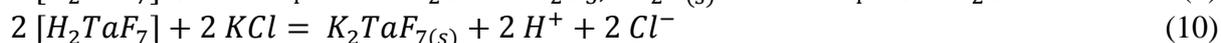
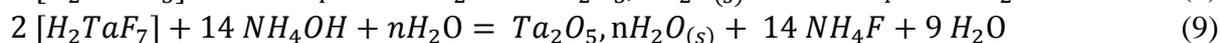
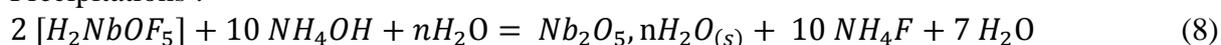
La base du procédé de séparation Nb-Ta en milieux fluorés est la formation de complexes différents en phase aqueuse, qui sont alors extraits de manière distincte par la MIBK ou l'octan-2-ol. En effet, le niobium ne forme que les complexes $[NbOF_5]^{2-}$ à acidité faible et $[NbF_6]^-$ à acidité élevée. Le tantale forme quant à lui, $[TaF_7]^{2-}$ à acidité faible et $[TaF_6]^-$ à acidité élevée (Cf. partie 4.1). La MIBK et l'octan-2-ol n'extrayant que très peu le complexe $[NbOF_5]^{2-}$, il est alors possible de trouver les conditions d'acidité où seul l'un des deux éléments est extrait ou déséxtrait. La modification de l'acidité de la phase aqueuse est généralement réalisée via l'ajout d'un acide minéral ; le plus souvent H_2SO_4 .

Le schéma de procédé de la Figure 9 est adapté à un concentré similaire à celui qu'Eramet aurait à purifier par un tel procédé, c'est-à-dire un concentré de niobium où le tantale est considéré comme une impureté valorisable. Le procédé décrit sur la Figure 9 peut être modifié en fonction du concentré à traiter (extraction seule du Ta, extraction commune puis déséxtraction sélective, etc.) mais la philosophie du procédé reste la même. La stratégie pour un tel procédé consiste souvent à extraire sélectivement Ta puis Nb (ou Nb puis Ta) en phase organique et à laisser les impuretés comme le fer, le titane et le silicium en phase aqueuse.

En réunissant les données de la littérature, les réactions chimiques intervenant aux différentes étapes du procédé sont données ci-dessous.



Précipitations :



Après obtention d'une solution de dés extraction contenant le niobium purifié, celui-ci est précipité sous forme d'oxyde hydraté et humide qui est, soit séché et vendu sous forme de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$, soit calciné ($T > 500 \text{ } ^\circ C$) et vendu sous forme de $Nb_2O_{5(s)}$. Dans le cas du tantale, il est également précipité et vendu sous forme de $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ ou de $Ta_2O_{5(s)}$. Le tantale peut aussi être précipité sous forme de $K_2TaF_7_{(s)}$ qui sert ensuite à produire du Ta^0 par réduction à l'aide de sodium métallique. Les spécifications classiques obtenues pour le niobium avec ce type de procédé par les entreprises CBMM (Brésil) et H.C. Starck (Allemagne) sont données ci-dessous.

Tableau 8 : Teneur en impuretés (en %m) pour les différents oxydes de niobium vendus par CBMM et H.C.Starck. Les spécifications du ferroniobium standard sont également données pour comparaison.

	Ferroniobium standard	$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	Nb_2O_5 haute pureté	Nb_2O_5 haute pureté
	Valeurs typiques CBMM	Valeurs typiques CBMM	Valeurs typiques CBMM	Valeurs typiques H.C. Starck
Pureté^a	66,5	99,0	99,7	$\geq 99,8$
Nb	66,5	69,9 ^b	69,9	69,9
Ta	0,100	0,150	0,150	< 0,025
Perte au feu	0	b	0,1	< 0,5
Fe	30	0,050	0,001	< 0,005
Ti		0,020	0,020	< 0,002
Al	0,500			
Si	2,0	0,050	0,020	< 0,005
S	0,060	0,005		
P	0,080	0,005		
C	0,080	0,005		
K		0,020	0,020	
Na		0,005	0,005	< 0,005

Sources : H.C. Starck (2015) et Roskill Information Services (2009).

a : Pureté = %Nb / [%Nb + %Impuretés métalliques]. b : Le $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ de CBMM contient $50 \pm 5 \%$ m d'eau et $50 \pm 5 \%$ m de Nb_2O_5 . Les pourcentages massiques pour $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ sont indiqués après calcination à $800 \text{ } ^\circ C$.

Une évaluation des coûts opératoires pour ce procédé de référence a été effectuée et est proposée dans le Chapitre III de ce manuscrit. Même si la séparation Nb-Ta en milieu fluoré est opérée industriellement depuis les années 80, il est évident que les réactifs engagés nécessitent des installations spéciales et une maîtrise sans faille du procédé. Dans le cas du gisement de Mabounié, étudié par Eramet, l'hydrométallurgie en milieux fluorés a été proscrite des activités de recherche du fait des contraintes HSE inhérentes à un tel milieu.

3. Le procédé Maboumine

Le projet Maboumine vise à exploiter un gisement polymétallique situé à Mabounié, dans la forêt gabonaise (Figure 10). La couche exploitable du gisement est située entre 35 et 50 m de profondeur et a été découverte en 1986 par le BRGM. A l'origine, ce gisement devait être exploité pour ses ressources en phosphates mais les études de faisabilité se sont révélées défavorables. Ce n'est qu'en 1996 que le niobium contenu dans les pyrochlores de Mabounié commence à susciter l'intérêt des autorités gabonaises (Maboumine, 2015). Des études sont alors lancées pour produire un concentré de pyrochlores par des méthodes classiques d'enrichissement comme la flottation. Entre 2000 et 2001, des tests à l'échelle pilote (1000 t de minerai) sont effectués en Finlande mais s'avèrent décevants. En 2005 est alors créée la société Maboumine qui tenta, de 2005 à 2008, de récupérer le niobium de Mabounié par des procédés pyrométallurgiques mais sans succès. La société Maboumine est aujourd'hui détenue à 76 % par l'entreprise Comilog, filiale du groupe Eramet.



Figure 10. Gauche : localisation du gisement de Mabounié. Droite : coupe verticale du gisement. Les éléments de valeur sont situés dans la partie nommée « horizon phosphate ».

A partir de 2008, les efforts de R&D sont finalement orientés vers la voie hydrométallurgique afin de récupérer le niobium mais également les terres rares et l'uranium du gisement de Mabounié. La mise au point du procédé est alors confiée à Eramet Research, filiale d'Eramet. Comme mentionné précédemment, les milieux fluorés ont été bannis du développement du procédé pour des raisons environnementales et sécuritaires. L'objectif principal du projet est de produire du ferroniobium, des concentrés d'oxydes de terres rares et un concentré d'uranium commercialisables.

Le développement du projet est prévu en plusieurs phases avec : la phase R&D et la conduite du procédé envisagé à l'échelle pilote (phase en cours), la construction d'une usine pilote au Gabon qui sera opérée pendant 1 à 2 ans et enfin, la construction d'une usine commerciale en cas de succès pour l'usine pilote. La production de niobium envisagée pour l'usine commerciale se situe entre 5 000 et 15 000 tonnes de Nb par an. Une telle production pourrait faire d'Eramet, à travers sa filiale Comilog et l'entreprise Maboumine, le second producteur de niobium au niveau mondial (Tableau 3).

Tableau 9 : Composition moyenne de l'horizon phosphate du minerai de Mabounié (en kg/t de minerai).

Fe	Al	P	Terres rares	Nb	Ta	U
350	61	27	14	12	0,270	0,300

Sources : Donati et al., 2014.

Les teneurs typiques du minerai de Mabounié en éléments de valeur sont données dans le Tableau 9. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, le procédé imaginé par Eramet Research est divisé en 4 grandes parties (Figure 11):

- une partie « minéralurgique » où le minerai est broyé, mis en forme, et où la fraction magnétique du minerai est éliminée ;
- une partie « Amont du procédé », où la fraction non-magnétique du minerai est attaquée par voie hydrométallurgique. Dans cette partie, les terres rares et l'uranium sont séparés du niobium et du tantale;
- une partie « Aval terres rares », où le flux de terres rares est purifié afin de produire un concentré de terres rares et un concentré d'uranium commercialisables ;
- une partie « Aval-Nb », où un pré-concentré de Nb-Ta-Ti-Fe venant de l'amont du procédé est purifié afin de produire un concentré Nb-Ta ($Nb \geq 55 \%m$) pouvant alimenter les fours de pyrométallurgie qui produiront du ferroniobium de qualité standard.

La thèse de doctorat décrite dans le présent manuscrit porte sur la partie « Aval Nb » du procédé. A des fins de compréhension, la partie amont du procédé est brièvement décrite dans la partie suivante.

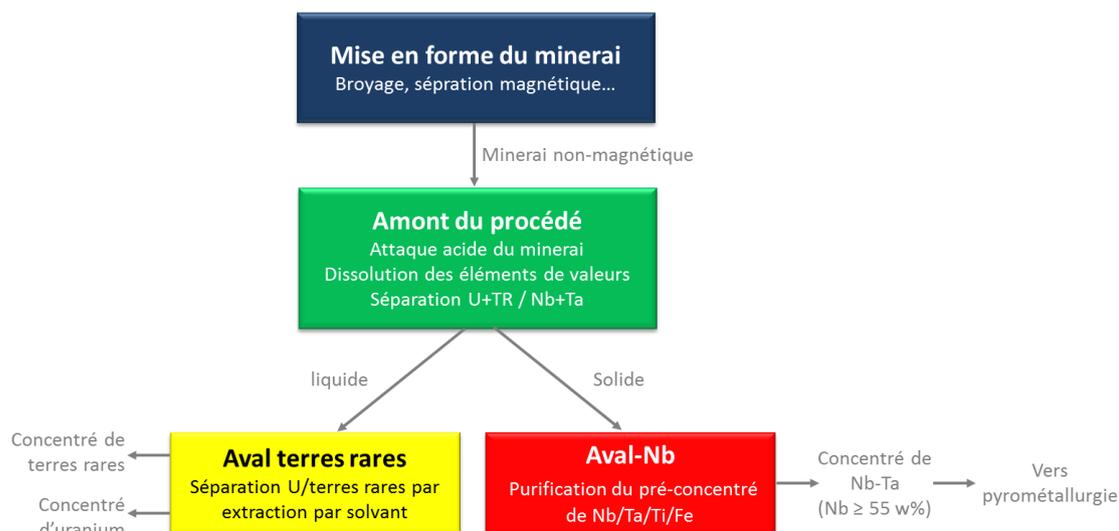
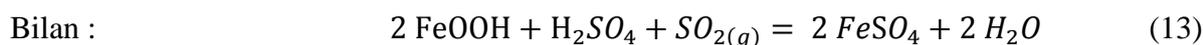
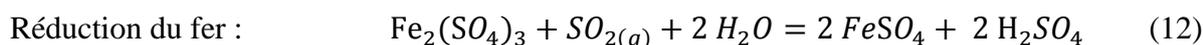


Figure 11. Schéma représentant les différentes parties du procédé Maboumine.

3.1. Partie amont du procédé

La partie amont du procédé vise à la fois à mettre en solution les éléments de valeur (niobium, terres rares, uranium et tantale) et à séparer l'uranium et les terres rares vis-à-vis niobium et du tantale. Le procédé est opéré en milieu sulfate et ne contient aucun réactif fluoré contrairement aux procédés hydrométallurgiques classiques visant à récupérer le niobium. Cette partie « Amont » du procédé Maboumine est schématisée sur la Figure 12.

La première étape du procédé consiste à attaquer le minerai non-magnétique à l'aide d'acide sulfurique concentré et de SO_2 gazeux. A cette étape, la majeure partie des éléments de valeur reste dans le solide. L'ajout de $SO_{2(g)}$ permet de réduire le Fe(III) en Fe(II) et de diminuer la consommation d'acide sulfurique du fait des équilibres suivants :



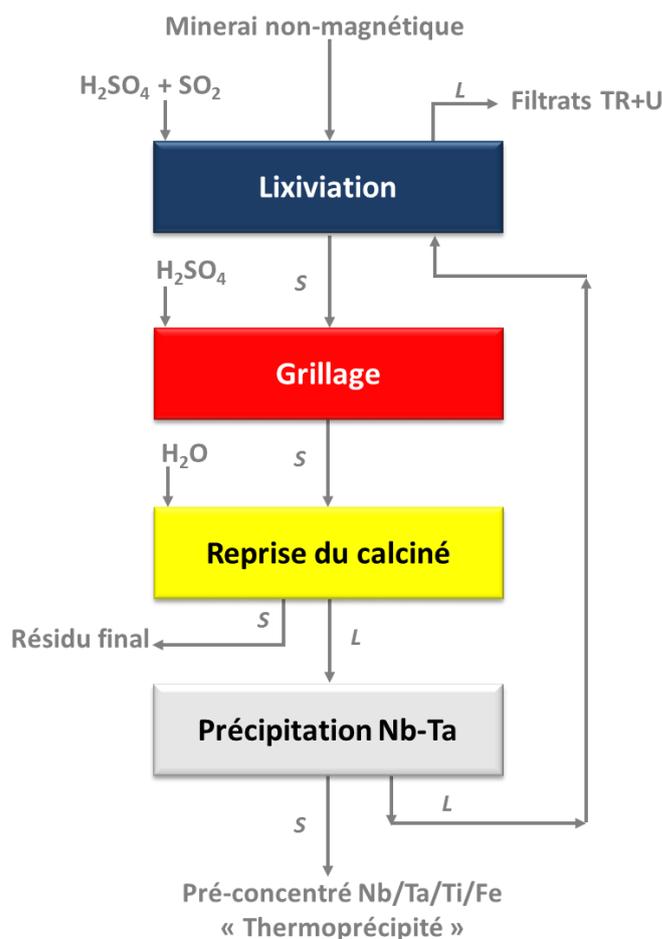


Figure 12. Schéma simplifié de la partie « Amont » du procédé Maboumine. Les lettres L et S indiquent les flux liquides et solides. TR : Terres Rares.

Le résidu de l'étape de lixiviation contient encore les pyrochlores porteurs des éléments de valeur (Nb, Ta, U, TR). Ceux-ci sont inertes vis-à-vis des attaques chimiques classiques (mise à part en milieux fluorés) ; c'est pourquoi une étape de « grillage » est nécessaire avant de mettre en solution les éléments d'intérêt. Le résidu de lixiviation est alors « empâté » avec de l'acide sulfurique à 96 %m puis grillé pendant plusieurs heures à ~ 300 °C. Ce grillage sulfatant, très agressif, permet la dissolution des éléments de valeur à l'étape suivante, nommée « reprise du calciné ». Le solide empâté et grillé est alors mis en contact avec de l'eau, ce qui permet la dissolution d'environ 85 % du niobium et du tantale, 90 % des terres rares et 99 % de l'uranium. L'étape finale, dite de « thermoprécipitation » est une étape clé car elle permet de précipiter sélectivement le niobium et le tantale vis-à-vis de l'uranium et des terres rares. Cette étape est bien maîtrisée par Eramet même si les réactions chimiques mises en œuvre sont encore inconnues à l'heure actuelle. Les filtrats issus de l'étape de thermoprécipitation sont ensuite renvoyés à l'étape de lixiviation pour limiter la consommation des réactifs. La solution contenant les terres et l'uranium est ensuite envoyée

dans la partie « Aval terres rares » du procédé afin de produire un concentré purifié d'oxydes de terres rares et un concentré purifié d'uranium. Il est à souligner qu'aucune sélectivité niobium-tantale n'est observée tout au long du procédé amont.

Le solide issu de la thermoprécipitation, est appelé « thermoprécipité » ou « THP » au sein d'Eramet. Celui-ci peut être considéré comme un « pré-concentré » de niobium car il n'est ni assez concentré, ni assez pur pour être commercialisé ou pour être utilisé dans la fabrication de ferroniobium. La composition typique de ce THP est donnée dans le Tableau 10 ; on remarquera qu'aucune des spécifications requises pour un ferroniobium standard n'est respectée. Le THP est alors envoyé dans la partie « Aval-Nb » du procédé afin de produire un concentré ayant au minimum 55 %m de Nb et respectant les spécifications nécessaires à la fabrication de ferroniobium.

Tableau 10 : Composition typique du thermoprécipité (THP) de niobium issu de la partie amont du procédé Maboumine.

	Nb	Ta	Ti	Fe	Al	Si	P	S
Teneur dans le THP (%m)	12,5	0,3	12	7,5	0,5	2	10	3
Rapport Nb/impureté dans le THP (g/g)	/	~ 45	~ 1	~ 1,5	~ 25	~ 6	~ 1	~ 4
Rapport Nb/impureté requis (g/g) ^a	/	> 120	> 150	1,5	> 60	> 24	> 600	> 1 200

a : ratio inter-éléments spécifiés par la norme ISO 5453 pour un ferroniobium standard (60 %m Nb)

Enfin, il est à noter que le procédé « amont » décrit dans cette partie du manuscrit a été breveté par Eramet et Areva Mines en 2011 (brevets WO 2012/0931170A1 et FR 2970265 - Eramet SA et al., 2012a ; Eramet SA et al., 2012b). En effet, Eramet a développé ce procédé avec l'aide d'Areva Mines, notamment à cause de la présence d'uranium dans le minerai. Le procédé a également été opéré à l'échelle pilote (une dizaine de kilogrammes de minerai par heure) sur le site d'Areva Mines situé à Bessines-sur-Gartempe près de Limoges. La partie « Aval terres rares » a aussi été pilotée sur le site d'Areva Mines. La partie « Aval-Nb » est quant à elle développée et pilotée sur le site d'Eramet Research situé à Trappes dans les Yvelines.

3.2. Partie Aval-Nb du procédé

Comme mentionné précédemment, le thermoprécipité issu de l'amont du procédé nécessite une purification supplémentaire (Tableau 10). Plusieurs options ont été envisagées par Eramet Research pour purifier le niobium contenu dans le THP. La voie la plus aboutie est appelée « voie sodique » et est constituée de cinq étapes, schématisées sur la Figure 13. Ce procédé a été breveté par Eramet en 2013 (brevet FR 3008425 - Eramet SA et al., 2015). Entre 2012 et 2015, sept campagnes de pilotage du procédé en continu ont été réalisées sur le site d'Eramet Research à Trappes. Chaque campagne était d'une durée minimale de 2 semaines et le débit d'alimentation était de l'ordre de quelques centaines de grammes de THP par heure.

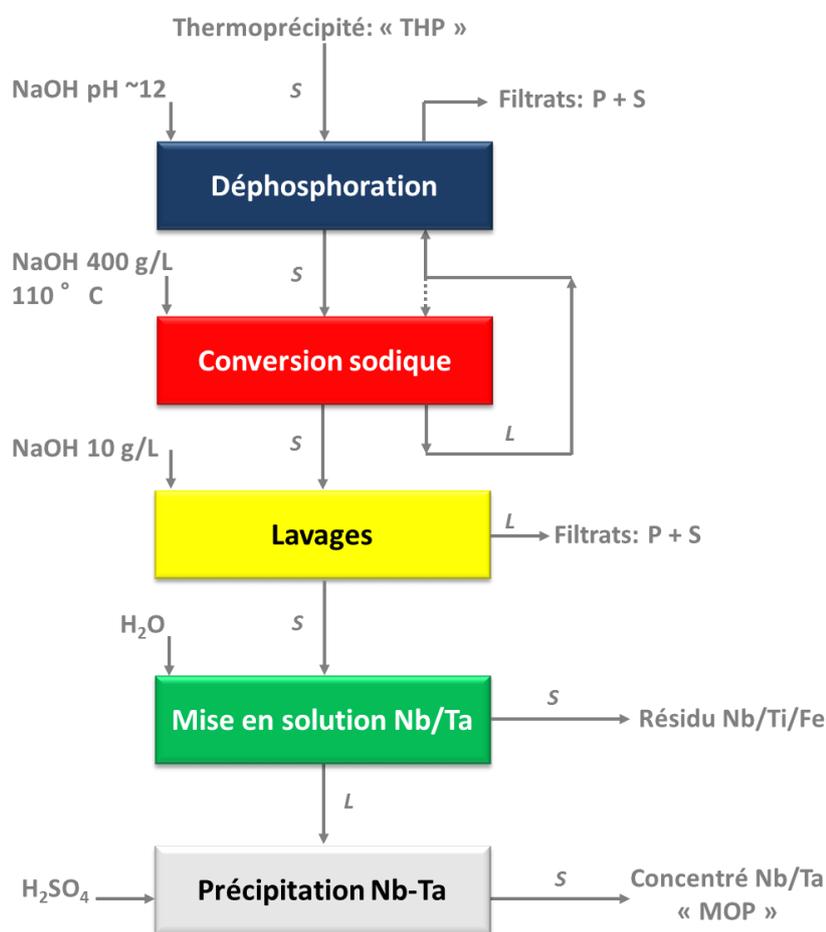


Figure 13. Schéma du procédé « voie sodique », développé par Eramet Research et permettant de purifier le thermoprécipité issu de l'amont du procédé. Les lettres L et S indiquent les flux liquides et solides.

La chimie du niobium étant peu étudiée par rapport à celle d'autres métaux d'intérêt industriel, la spéciation du Nb au sein du procédé Maboumine est de manière générale peu connue. Concernant le tantale, le peu de données disponibles et sa faible concentration

obtenue dans le procédé font que sa spéciation reste totalement inconnue et est considérée, par défaut, similaire à celle du niobium.

La spéciation du niobium et du tantale au sein du THP est inconnue. Le THP est partiellement amorphe, seules quelques phases cristallines comme SiO_2 , Fe_2O_3 ou $(\text{TR})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ ont pu être identifiées (Rapport interne : Duhamel-Achin & Lafon, 2012a). Aucune phase cristalline porteuse du niobium ou de tantale n'a pu être identifiée par les équipes d'Eramet Research.

La première étape du procédé, nommée « Déphosphoration », n'a été ajoutée qu'en milieu d'année 2013; cette étape n'a donc pas été étudiée durant cette thèse. L'étape consiste principalement à éliminer plus de 95 % du phosphore et environ 99 % du soufre présents dans le THP en le lavant avec une solution de NaOH à pH 12. Le phosphore peut ensuite être précipité sous forme de phosphate de calcium par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans les eaux de lavage. Lors de la déphosphoration du THP, les pertes en Nb et Ta sont généralement inférieures à 2 %.

L'étape suivante, dite « conversion sodique », est très agressive (NaOH 400 g/L, 110 °C, 4 à 8 h) et vise à former des espèces de Nb et Ta qui seront solubilisées lors des étapes suivantes. Après réaction avec NaOH, une séparation solide-liquide permet de récupérer le résidu de conversion. Le niobium et le tantale présents initialement se retrouvent intégralement dans ce résidu de conversion. En juillet 2012, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) du résidu de conversion ont permis d'identifier une phase porteuse de niobium : l'hexaniobate de sodium hydraté, $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19},14\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (Duhamel-Achin & Lafon, 2012b). Le résidu de conversion contient également des phases amorphes non-identifiées. Aucun sel de tantale n'a pu être observé dans ce résidu de conversion sodique. Ne connaissant pas la spéciation initiale de Nb et Ta, aucune équation de réaction ne peut être proposée.

Le résidu de conversion est ensuite lavé avec une solution de NaOH à 10 g/L. Cette étape a pour vocation d'éliminer l'excès de soude ainsi que le phosphore et le soufre résiduels, venant de l'étape précédente, sans dissoudre le niobium et le tantale.

Le résidu lavé est ensuite mis en contact avec un grand volume d'eau à 40-70 °C, sous agitation pendant environ 4 h. A cette étape, environ 70 % du niobium et du tantale sont mis en solution, et ce, de manière sélective vis-à-vis du fer et du titane. Cette mise en solution est

l'étape clé du procédé voie sodique car elle dicte la qualité du produit final. Des analyses DRX ont montré la disparition de la phase $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19},14\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ après la mise en solution (Duhamel-Achin & Lafon, 2012b). Eramet a donc supposé que la mise en solution du niobium correspondait à la réaction suivante :



Cependant, cette hypothèse n'était basée que sur l'analyse de la phase solide. Le fait que 100 % du niobium en solution soit sous forme d'ions hexaniobate ne pouvait pas être garanti ; notamment par la mise en solution de phases amorphes ou de phases minoritaires, non-déTECTABLES par diffraction des rayons X.

Le résidu de mise en solution représente 30 % de pertes en Nb et Ta. Ce résidu est amorphe et contient les éléments Nb, Ta, Ti et Fe. Le résidu en question est envoyé dans une autre partie du procédé Maboumine, non décrite dans ce manuscrit afin de récupérer les éléments de valeurs qu'il contient. Un stage de 2^{ème} année d'école d'ingénieur (Mélou, 2014), co-encadré durant cette thèse mais non décrit dans ce manuscrit, a pu montrer que les pertes en Nb et Ta à l'étape de mise en solution sont proportionnelles à la teneur en fer et titane dans le THP initial. Par analogie avec des conversions sodiques réalisées sur des réactifs synthétiques, la phase porteuse du titane dans le résidu a été identifiée comme étant $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_{2(s)}$. Le Nb et Ta sont probablement insérés dans cette phase du fait de pics de diffraction larges observés pour cette dernière.

La solution obtenue à l'étape de mise en solution à un pH compris entre 11 et 13 et contient environ 2 g/L de Nb. Une composition type de cette solution est donnée dans le Tableau 11. Le niobium et le tantale de cette solution sont ensuite précipités par ajout d'acide sulfurique jusqu'à pH 4. Les rendements de précipitation sont supérieurs à 99,5 % pour Nb, Ta et pour les traces de Fe et de Ti. La phase solide obtenue est le pentoxyde hydraté et humide $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Ce concentré de Nb doit ensuite être séché à 110 °C afin de produire un solide sec $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, nommé « MOP », pour « Mixed Oxide Product », au sein d'Eramet. Le MOP doit ensuite être calciné à haute température (≥ 400 °C) afin de produire l'oxyde anhydre $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$. L'oxyde anhydre peut, par la suite, être utilisé pour fabriquer du ferroniobium de qualité standard. Le rendement global du procédé voie sodique est d'environ 70 % pour Nb et Ta avec le schéma présenté sur la Figure 13 et supérieur à 95 % avec le traitement du résidu de conversion sodique (non décrit ici).

3.3. Objectifs de la thèse vis-à-vis du procédé Maboumine

La succession des parties Amont puis Aval-Nb permet d'obtenir un concentré MOP respectant les spécifications en titane, aluminium, soufre, phosphore et silicium requises par les normes en vigueur sur le ferroniobium standard (norme ISO 5453). La composition typique du flux niobium aux différents points clés du procédé Maboumine est résumée dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Composition typique du flux de niobium aux différents points clés du procédé Maboumine.

	Nb	Ta	Ti	Fe	Al	S	P	Na
Minerai	1,2 %m	0,027 %m	2,5 %m	35 %m	6,1 %m	/	2,7 %m	/
THP	12,5 %m	0,3 %m	12 %m	7,5 %m	0,5 %m	3,0 %m	10 %m	0,2 %m
Solution issue de l'étape de mise en solution Nb-Ta	2000 mg/L	45 mg/L	10 mg/L	3 mg/L	<0,1 mg/L	40 ^b mg/L	2 mg/L	1200 mg/L
MOP	55 %m	1,2 %m	0,3 %m	0,1 %m	0,02 %m	0,04 %m	0,05 %m	0,3 %m
Rapport Nb/impureté dans le MOP (g/g)	/	~ 45	~ 190	~ 600	~ 2 800	~ 1 400	~ 1 100	~ 190
Rapport Nb/impureté requis (g/g) ^a	/	> 120	> 150	/	> 60	> 1 200	> 600	/

a : ratio inter-éléments spécifiés par la norme ISO 5453 pour un ferroniobium standard (Nb = 60 %m).

b : le soufre à cette étape vient essentiellement de l'eau utilisée sur le site d'Eramet Research.

On remarquera que le tantale est la principale impureté du MOP final et que le rapport Nb/Ta est largement inférieur à la spécification requise. On peut également noter que le ratio Nb/Ta est constant tout au long du procédé Maboumine. En effet, du fait de leurs physicochimies très proches, la sélectivité Nb/Ta des différentes étapes hydrométallurgiques est quasi-nulle. L'étape d'aluminothermie, permettant la synthèse de ferroniobium à partir du MOP est également non-sélective vis-à-vis du tantale (Lamboley, 2014). De ce fait, le tantale du minerai initial se retrouve dans le ferroniobium final.

D'après Eramet, le non-respect du rapport Nb/Ta ne sera pas gênant pour la commercialisation du ferroniobium venant de Maboumine. En effet, une teneur plus élevée en tantale ne diminue ni la qualité ni la valeur du ferroniobium. En revanche, avec le procédé actuellement envisagé, la valeur du gisement de Maboumié associée au tantale serait perdue.

La récupération du tantale du gisement de Maboumine passerait inévitablement par un procédé hydrométallurgique de séparation niobium-tantale. Sans même considérer les autres impuretés présentes dans le MOP (Ti, Fe, Na), le procédé actuellement envisagé par Eramet produit un concentré MOP ayant une pureté d'au maximum 97,8 % (pureté = %m Nb / [%m Nb + %m Ta]). Avec cette pureté, le concentré MOP est sans valeur ajoutée par rapport au ferroniobium de qualité standard.

Réciproquement, la récupération sélective du tantale de Maboumine permettrait, par la même occasion, de produire de l'oxyde de niobium purifié ($p \geq 99,5$ %m) dont le prix est environ le double de celui du ferroniobium (Cf. partie 1.2). L'enjeu pour la séparation niobium-tantale au sein du procédé Maboumine est donc double : (i) valoriser le tantale du gisement et (ii) produire du niobium purifié.

Cependant, les contraintes environnementales du procédé classique de séparation Nb-Ta (en milieux fluorés) sont trop importantes pour pouvoir implanter un tel procédé sur site, au Gabon. Ceci nous oblige donc à développer un nouveau procédé de séparation niobium-tantale, et ce, sans aucun réactif fluoré. La stratégie choisie a été de considérer la solution issue de l'étape de mise en solution (Figure 13) comme solution d'alimentation pour un éventuel procédé de séparation niobium-tantale.

Dans cette optique, le premier objectif de cette thèse était de déterminer la spéciation du niobium et du tantale en solutions aqueuses alcalines afin de mieux comprendre le comportement de ces éléments dans le procédé voie sodique.

Le second objectif de cette thèse était de développer un procédé de séparation du niobium et du tantale, sans réactif fluoré, compétitif par rapport au procédé industriel conventionnel et pouvant traiter la solution issue du procédé voie sodique.

4. Etat de l'art sur la chimie du niobium et du tantale en solutions aqueuses

La spéciation du niobium et du tantale a majoritairement été étudiée en milieux basiques durant cette thèse. Néanmoins, afin d'avoir une vue d'ensemble de la chimie de ces métaux méconnus du grand public, la spéciation du niobium et du tantale dans les différents milieux acides est passée en revue dans la partie 4.1. La partie 4.2 est quant à elle focalisée spécifiquement sur la spéciation du niobium et du tantale en milieux alcalins.

4.1. Chimie du niobium et du tantale en milieux acides

La chimie du niobium et du tantale est relativement récente et reste peu étudiée par rapport à celle des autres métaux de transition. De manière générale les données concernant le tantale sont plus rares que celles portant sur le niobium. De plus, la plupart des études sont des caractérisations à l'état solide et les données quantitatives sur les solutions aqueuses de Nb et Ta sont très rares.

- **Solutions aqueuses diluées non-complexantes**

Du fait de leur configuration électronique ($[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$ et $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3 6s^2$), Nb et Ta ne sont stables qu'au degré d'oxydation +V en solutions aqueuses. Le Nb(V) et le Ta(V) sont des ions très durs au sens de Lewis et ont, de fait, tendance à s'hydrolyser facilement. Par conséquent, le Nb(V) et le Ta(V) ne sont solubles que dans des milieux très acides ($\text{pH} < 1$) ou très complexants comme les solutions d'ions fluorure ou d'ions oxalate. Nous verrons dans la partie suivante que le Nb(V) ou le Ta(V) sont également solubles dans des solutions alcalines non-complexantes. Le plus récent diagramme potentiel-pH du Nb(V) a été proposé par Asselin et al. en 2007 (Figure 14).

Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que le diagramme potentiel-pH du Nb(V) présenté sur la Figure 14 est incomplet, voire erroné, notamment à pH basique ou très acide. A notre connaissance, aucun diagramme potentiel-pH n'a été publié pour le tantale. Le diagramme d'Asselin et al. (2007) permet néanmoins de montrer que la chimie du Nb(V) est dominée par le pentoxyde Nb_2O_5 pour des pH compris entre 0 et 7.

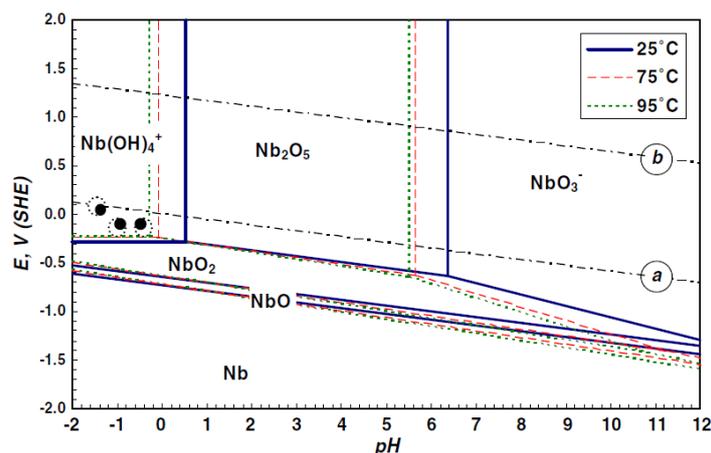


Figure 14 : Diagramme potentiel-pH pour le Nb(V) à 25 °C (lignes bleues), 75 °C (pointillés rouge) et 95 °C (pointillés verts). Les lignes a et b représentent les couples de l'eau. D'après Asselin et al. (2007).

Quelques études ont été publiées sur la solubilité de Nb₂O₅ en raison de la présence de trois isotopes du niobium, ⁹³Nb, ^{93m}Nb et ⁹⁴Nb, dans les déchets nucléaires. ⁹⁴Nb (t_{1/2} = 20 300 ans) est un produit de fission et provient également de l'activation neutronique de l'isotope naturel ⁹³Nb, présent dans les gaines du combustible nucléaire (cf. partie 1.2). ^{93m}Nb (t_{1/2} = 16,3 ans) est le descendant du produit d'activation ⁹³Zr. Peiffert et al. (2010) ont récemment mesuré la solubilité de Nb₂O₅ en milieu non-complexant (NaClO_{4(aq)}) entre 10 et 70 °C (Figure 15).

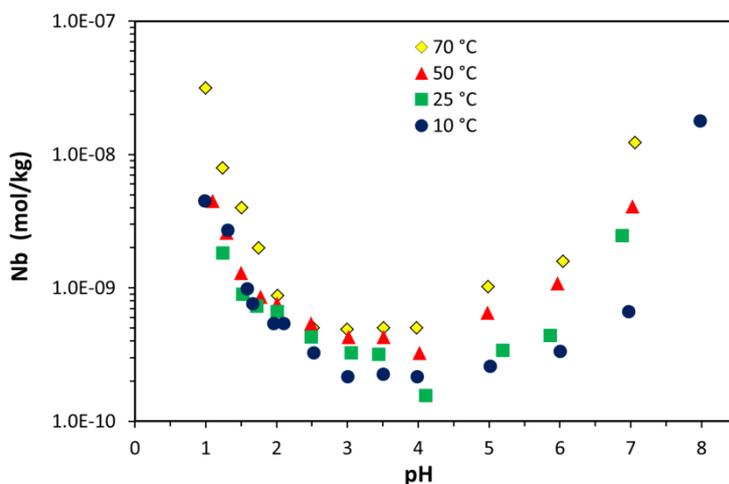


Figure 15. Solubilité de Nb₂O_{5(s)} (exprimée en mol de Nb / kg de solvant) en fonction du pH et à différentes températures. T = 10 °C (●), 25 °C (■), 50 °C (▲) ou 70 °C (◇). I = 1 M (NaClO₄). Données extraites de Peiffert et al. (2010).

Comme le montre la Figure 15, la solubilité de l'oxyde anhydre Nb₂O₅ est extrêmement faible pour 1 ≤ pH ≤ 7. Ceci est un réel problème d'un point de vue expérimental puisque toutes les données en milieux acides doivent être acquises, soit avec une très faible concentration en Nb, soit à des acidités élevées.

Il faut cependant faire la différence entre l'oxyde anhydre Nb_2O_5 et l'oxyde hydraté $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$. En effet, c'est d'abord l'oxyde hydraté $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$, et non Nb_2O_5 , qui est obtenu par neutralisation d'une solution acide de Nb(V). Un raisonnement similaire peut également être fait pour le tantale. La seule étude rapportant les solubilités de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ en solutions aqueuses diluées a été réalisée par Babko et al. (1963). Les auteurs donnent une limite de solubilité, à 19 °C et à $2 \leq \text{pH} \leq 8$, de $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol de Nb/L pour $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et de $6,0 \cdot 10^{-6}$ mol de Ta/L pour $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ (n étant inconnu). Les solubilités de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ sont nettement supérieures à celles des oxydes anhydres mais restent néanmoins très faibles.

L'évolution de la solubilité de l'oxyde en fonction du pH a été interprétée par plusieurs auteurs par la formation d'hydroxydes solubles de type $[\text{Nb}(\text{OH})_x]^{5-x}$ et $[\text{Ta}(\text{OH})_x]^{5-x}$. Cependant, aucune preuve expérimentale de l'existence de telles espèces n'a jamais été apportée. A partir des courbes de solubilité et de ces espèces hypothétiques les auteurs ont pu calculer les constantes de formation des hydroxydes de Nb et Ta à partir de leurs oxydes. Ces constantes sont compilées dans le Tableau 12 pour Nb et dans l'Annexe I - 1 pour Ta.

Les constantes de formation des hydroxydes $\text{Nb}(\text{OH})_x^{(5-x)}$ à partir de l'oxyde Nb_2O_5 ou $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ ont un intérêt limité d'un point de vue hydrométallurgique puisque ces espèces apparaissent à des concentrations extrêmement faibles. Ces données sont principalement utilisées par les agences du nucléaire pour évaluer la potentielle dispersion des isotopes du niobium dans la nature lors du stockage à long terme des déchets nucléaires.

Tableau 12 : Compilation des constantes de formation des ions $\text{Nb}(\text{OH})_x^{5-x}$.

<i>i</i>	Réaction ^a	log Q_i				
0	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}^+ = \text{Nb}^{5+} + 5/2 \text{H}_2\text{O}$	-57,6	/	/	/	/
1	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 4 \text{H}^+ = [\text{Nb}(\text{OH})]^{4+} + 3/2 \text{H}_2\text{O}$	-38,4	/	/	/	/
2	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}^+ = [\text{Nb}(\text{OH})_2]^{3+} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	-22,6	/	/	/	/
3	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 1/2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ = [\text{Nb}(\text{OH})_3]^{2+}$	-11,4	/	/	/	-5,6 ^(b)
4	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 3/2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = [\text{Nb}(\text{OH})_4]^+$	-5,5	/	/	/	-7,5
5	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 5/2 \text{H}_2\text{O} = \text{Nb}(\text{OH})_5$	-4,9	/	< -8,0 ^(c)	< -7,7 ^(d)	-9,6
6	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 7/2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Nb}(\text{OH})_6]^- + \text{H}^+$	-12,3	/	-14,6 ^(c)	< -14,5 ^(d)	-15,3
7	$\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_5 + 9/2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Nb}(\text{OH})_7]^{2-} + 2\text{H}^+$	/	/	/	/	-24,6
/	$\text{Nb}(\text{OH})_4^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Nb}(\text{OH})_5 + \text{H}^+$	0,6	-3,2	/	/	-2,1
/	$\text{Nb}(\text{OH})_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{Nb}(\text{OH})_6^- + \text{H}^+$	-7,4	/	-6,6	-6,8 ^(d)	-5,6
		$\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$	Nb_2O_5	Nb_2O_5	/	Nb_2O_5
	Conditions	KNO_3 1M 19 °C -0,6 < pH < 9,7 Solubilité / Colorimétrie	LiClO_4 0,1M 25 °C -0,5 < pH < 9 SX / traceur radioactifs	NaCl 0,1M 25 °C 2 < pH < 12 Solubilité / ICP		NaClO_4 1M 25 °C 1 < pH < 13 Solubilité / ICP-MS
	Référence	Babko et al. (1963) ^(e)	Guillaumont et al. (1970)	Yajima et al. (1994)	JAEA (2010)	Peiffert et al. (2010)

a : Un équivalent de ce tableau est donné pour le tantale en Annexe I - 1. b : Valeur donnée à 60°C uniquement.

c : valeur mesurée à $I = 0,1$ M et recalculée à $I = 0$ avec l'équation de Davis par l'auteur. d : Données de Yajima *et al.* réinterprétées par la JA EA. e : Données originales et corrections disponibles en Annexe I - 2. Babko *et al.* ont publié la solubilité de Nb au point isoélectrique (pH = 7) permettant de calculer le produit de solubilité K_s associée à l'équation $\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_{5(s)} + 5/2 \text{H}_2\text{O} = \text{Nb}(\text{OH})_5$. Babko *et al.* ont également publié les constantes « K_i » associées aux réactions $\text{Nb}(\text{OH})_5 = \text{Nb}(\text{OH})_{(5-i)}^i + i \text{HO}^-$. Pour une meilleure comparaison, les constantes K_i de Babko *et al.* ont été recalculées pour correspondre aux équations dans le formalisme de Peiffert *et al.*, $\frac{1}{2} \text{Nb}_2\text{O}_{5(s)} + \frac{1}{2}(2i-5) \text{H}_2\text{O} = \text{Nb}(\text{OH})_i^{(5-i)} + (i-5) \text{H}^+$, avec la formule suivante : $\log Q_i = \log K_s + \log K_{(5-i)} - (5-i) \log K_e$; avec $\log K_e = -14$.

• Solutions d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique ou d'acide nitrique

Le niobium et le tantale sont très peu solubles dans HNO_3 , HCl ou H_2SO_4 concentré. Nb et Ta sont donc peu étudiés dans ces milieux et les études portent principalement sur des caractérisations à l'état solide (Land & Sanchez-Caldas, 1967 ; Wang *et al.*, 2012). Selon Nabivanets (1962), la solubilité de $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ croît dans le sens $\text{HNO}_3 < \text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4$. Haissinsky & Bovy, (1950) ont mesuré la solubilité de $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ dans H_2SO_4 et Babko *et al.* (1963) ont rapporté les solubilités de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ dans HNO_3 (Figure 16). Aucune donnée quantitative sur la solubilité du Nb(V) et Ta(V) dans HCl n'a été publiée à ce

jour, mise à part une étude faite sous pression hydrothermale et à plus de 300 °C (Korzinskaya et al., 2014). Vu les faibles solubilités observées, Il n'est pas possible de préparer des solutions de Nb et Ta utilisables industriellement en milieu nitrique, chlorhydrique ou sulfurique.

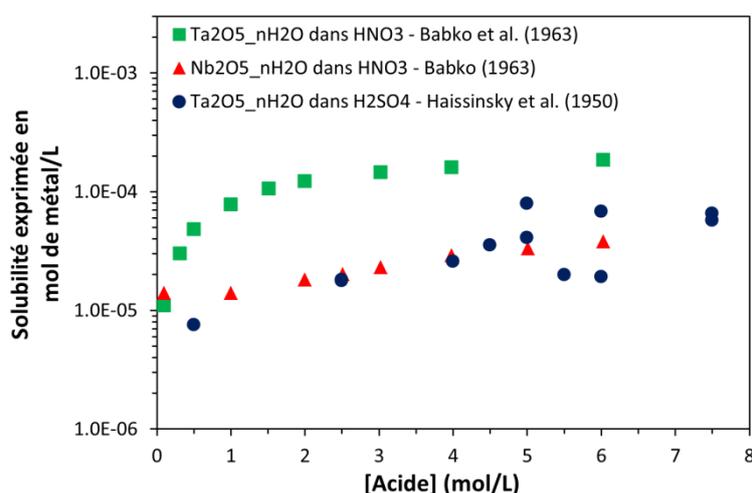


Figure 16. Solubilité de Nb₂O₅.nH₂O (▲) et Ta₂O₅.nH₂O (■) en fonction de la concentration en HNO₃ à T = 19 °C (Babko et al., 1963). Solubilité de Ta₂O₅.nH₂O (●) en fonction de la concentration en H₂SO₄ à température ambiante (Haissinsky & Bovy, 1950).

Cependant, il est à noter que dans le procédé amont d'Eramet (cf. partie 3.1), après l'étape de grillage, une solution d'acide sulfurique contenant environ 10⁻² M de Nb circule dans le procédé. Cette solubilité exceptionnelle, environ 100 fois supérieure aux données de la littérature, est attribuée par Eramet à la présence d'ions ferrique Fe³⁺. En effet, certains cations poly-chargés peuvent stabiliser le niobium sous forme de colloïdes en milieu acide. Sørensen & Bjerre (1992) ont, par exemple, observé la stabilisation du Nb(V) en milieu sulfurique en présence de Zr(IV) et d'Hf(IV). Goroshchenko et al. (1972) mentionnent également l'obtention de solution d'acide sulfurique contenant entre 0,2 et 0,4 mol de Nb/L si du Ti(IV) est ajouté à la solution. Malgré la faible solubilité du Nb en milieu sulfurique, Mazurenko & Nabivanets (1969) ont postulé l'existence des complexes [NbO(OH)₂SO₄]⁻ et [NbO(SO₄)₃]³⁻ pour une concentration en H₂SO₄ supérieure à 2 M.

En milieu chlorhydrique, les espèces [Nb(OH)₂Cl₄]⁻, [Nb(OH)₂Cl₃], [Nb(OH)₃Cl₂] et [Nb(OH)Cl₃]⁺ ont été identifiées par Kanzelmeyer et al. (1956). Une compilation des données publiées sur les chlorures de niobium en solutions aqueuses peut être trouvée dans le manuscrit de thèse de J. M. Gates (UC Berkeley, 2008) et dans l'article de Pershina (1998). Un certain nombre d'études porte également sur l'extraction par solvant du Nb(V) et du Ta(V) à l'état de traces en milieux chlorures (Nitsche et al., 2009a ; Nitsche et al., 2009b).

Toutes ces études reprennent néanmoins les espèces rapportées par Kanzelmeyer et al. (1956).

- **Solutions d'acide fluorhydrique concentré**

La solubilité de Nb(V) et Ta(V) étant quasi-négligeable dans des solutions nitriques, chlorhydriques ou sulfuriques, la plupart des études publiées portent sur les milieux contenant des ions fluorure ou oxalate, où Nb(V) et Ta(V) sont solubles de manière beaucoup plus importante.

Les graphiques ci-dessous donnent la solubilité du Nb(V) et du Ta(V) dans l'acide fluorhydrique. Tous les composés de Nb et Ta purs, métal et pentoxyde compris, sont solubles dans l'acide fluorhydrique concentré. On peut noter que le Ta(V) est nettement moins soluble que le Nb(V) pour $[HF] \leq 30$ %m. Cette propriété est à la base du premier procédé industriel de séparation Nb-Ta : le procédé Marignac (cf. partie 2.2).

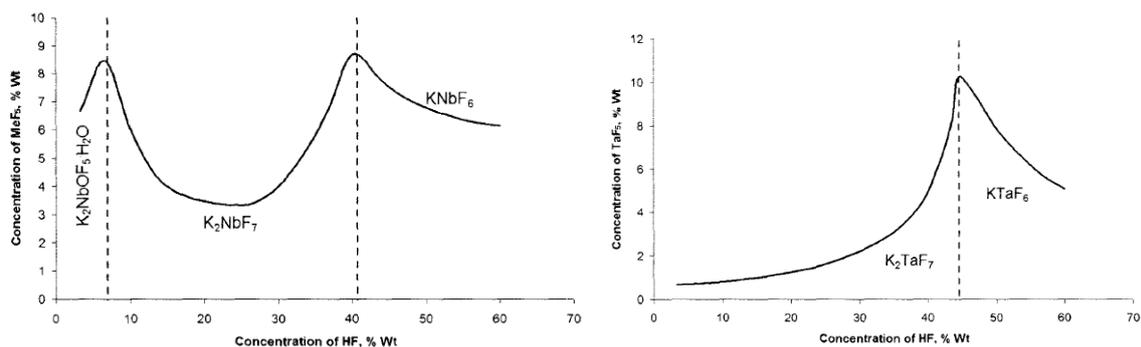


Figure 17. Solubilité du Nb(V) et du Ta(V) dans l'acide fluorhydrique à $T = 25$ °C. Les composés nommés sur les graphiques indiquent les phases solides en équilibre. D'après les données de Savchenko et al. (1946 et 1947) reprises par Agulyanski (2004).

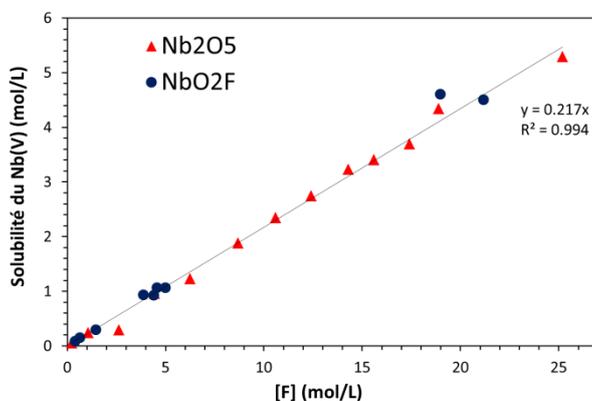


Figure 18. Solubilité du Nb(V) dans HF en fonction de la concentration totale en fluor. $T = 25$ °C. Phase solide initiale, Nb_2O_5 (▲) ou NbO_2F (●). Tracée d'après les données de Ferris (1966).

Ferris (1966) a également étudié la solubilité du Nb(V) dans HF à 25 °C. Les solubilités rapportées par Ferris (Figure 18) semblent être nettement supérieures à celles publiées par Savchenko et al. (Figure 17). Néanmoins, ces deux jeux de données montrent que des solutions très concentrées en Nb et Ta (jusqu'à ~500 g/L pour Nb) peuvent être obtenues. Ceci explique, en partie, l'engouement des milieux fluorés pour traiter industriellement les concentrés de Nb et Ta.

Le caractère réfractaire du niobium et du tantale vis-à-vis des milieux nitriques et sulfuriques limite donc le champ d'étude pour la spéciation de ces deux métaux. Les solutions les mieux décrites dans la littérature sont, de loin, les solutions contenant des ions fluorure. Un important travail de synthèse a été réalisé par Anatoly Agulyansky en 2004. Même si de nombreuses phases solides peuvent être isolées à partir des solutions de fluorures de niobium et de tantale, la spéciation aqueuse de Nb(V) et Ta(V) en solution est assez simple :

- le niobium forme uniquement les complexes $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ et $[\text{NbF}_6]^-$;
- le tantale forme uniquement les complexes $[\text{TaF}_6]^-$ et $[\text{TaF}_7]^{2-}$.

La prédominance de ces complexes dépend principalement de l'acidité du milieu. Tsikaeva et al. (données compilées par Agulyanski, 2004)) ont étudié par spectroscopies Raman et infra-rouge les fluorures de Nb(V) et Ta(V) sur une large gamme de concentrations en HF. Les auteurs ont pu proposer un modèle simple pour résumer la prédominance des quatre complexes $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, $[\text{NbF}_6]^-$, $[\text{TaF}_6]^-$ et $[\text{TaF}_7]^{2-}$ (Figure 19).

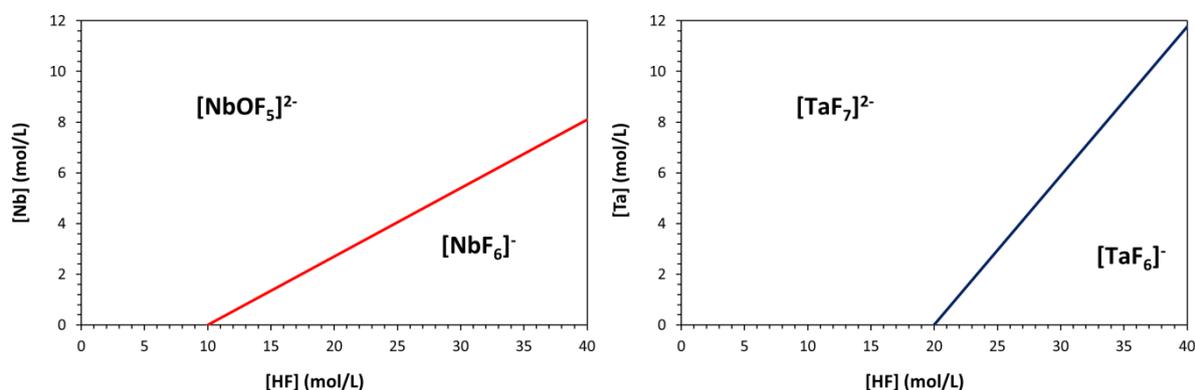
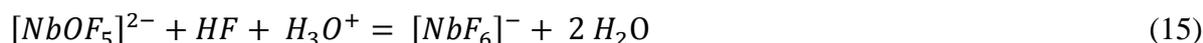


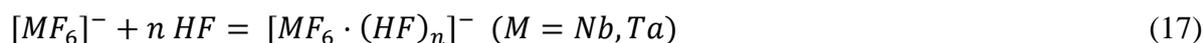
Figure 19. Prédominance des fluorures de Nb(V) et de Ta(V) en fonction de la concentration en HF. Les équations relatives aux deux droites sont $[\text{Nb}] = [\text{HF}]/3,7 - 2,703$ et $[\text{Ta}] = [\text{HF}]/1,7 - 11,765$. Tracés d'après les données de Tsikaeva et al. (1987). Ces données sont aussi reprises dans la revue de Agulyanski (2004).

On remarquera que le niobium ne forme pas le complexe $[\text{NbF}_7]^{2-}$. Celui-ci n'a jamais été observé, et ce, même dans des solutions contenant jusqu'à 43 M en HF (Agulyanski, 2004). De même, le tantale ne forme pas le complexe oxyfluoré $[\text{TaOF}_5]^{2-}$. Cette différence de spéciation est à la base du procédé d'extraction liquide-liquide, utilisé actuellement par les industriels du secteur (Cf. partie 2.2).

Les équilibres régissant la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieu HF sont décrits ci-après:



En présence d'HF très concentré, la solvation des ions hexafluorure a également lieu, ce qui a pour conséquence de les stabiliser.



- Solutions d'acide oxalique

L'acide oxalique permet également de solubiliser de façon importante Nb(V) et Ta(V). Cependant, les solutions d'acide oxalique étant moins agressives que celles d'acide fluorhydrique, seuls les pentoxydes hydratés $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ peuvent être dissous, à chaud, dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$. La Figure 20 donne les seules données quantitatives publiées sur la solubilité du Nb(V) en milieu oxalique.

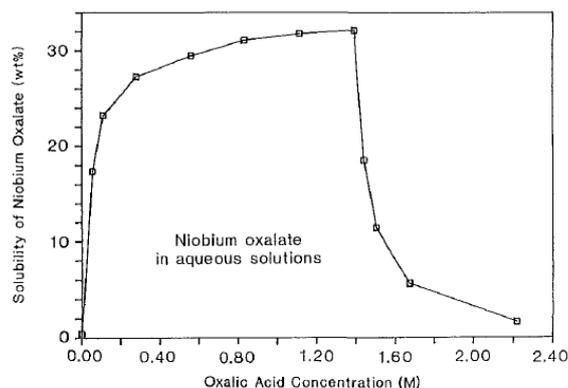


Figure 20. Solubilité du réactif commercial « Nb(HC₂O₄)₅·nH₂O » à température ambiante en fonction de la concentration en acide oxalique. Voir le texte pour plus de détails. D'après Jehng & Wachs (1991a).

L'unité choisie par Jehng & Wachs (1991a) pour exprimer la solubilité (« solubilité de l'oxalate de niobium, %m ») est malheureusement trop vague pour pouvoir recalculer une concentration limite en Nb. De plus le solide utilisé dans l'étude est un composé commercial, mal défini, « Nb(HC₂O₄)₅,nH₂O ». Néanmoins l'entreprise allemande H.C. Starck commercialise des solutions d'oxalate d'ammonium et de niobium (formule non communiquée) et annonce une limite de solubilité à 45 g de Nb/L à 25 °C et 150 g de Nb/L à 70 °C. De même H.C. Starck commercialise des solutions d'oxalate de tantale (de formule inconnue) contenant entre 120 et 150 g/L en Ta.

Il est important de souligner la méconnaissance de certains industriels sur les sels d'oxalates de niobium et de tantale qu'ils distribuent. Ainsi, les principaux distributeurs d'oxalate de Nb et de Ta ne précisent pas la formule des composés vendus (cas de H.C. Starck) ou proposent une formule erronée (cas de Alfa Aesar). Seule l'entreprise Sigma Aldrich annonce une formule qui semble cohérente avec les données de la littérature ; à savoir (NH₄)NbO(C₂O₄)₂,nH₂O (n étant inconnu). Par contre, l'oxalate de Nb(V) commercialisé par l'entreprise Alfa Aesar depuis plus de vingt ans avec la formule « Nb(HC₂O₄)₅,nH₂O » (n étant inconnu - www.alfa.com - consulté le 14/09/2015) semble erronée. Les certificats d'analyses fournis par l'entreprise annoncent une teneur en Nb de 19,2 %m ce qui est incohérent avec la formule Nb(HC₂O₄)₅,nH₂O puisque le composé anhydre contiendrait 17,3 %m de Nb. De plus, ce pentahydrogénooxalate de niobium n'a jamais été isolé ou caractérisé dans la littérature. Au contraire, une étude Raman réalisée par Jehng & Wachs, (1991a) a montré la prédominance des complexes [NbO(C₂O₄)₂(H₂O)]⁻ et [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ dans les solutions du prétendu Nb(HC₂O₄)₅,nH₂O. De plus, des analyses réalisées durant cette thèse ont montré que le rapport C₂O₄/Nb est de 3,3 (±0,3) au lieu de 5, comme attendu pour Nb(HC₂O₄)₅,nH₂O. Le composé dégage également une odeur d'ammoniaque ce qui laisse penser que le composé pourrait être un mélange des composés suivants (Nb = 19,3 %m) : (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃,3H₂O ; (NH₄)₂HNbO(C₂O₄)₃,4H₂O ; (NH₄)₂NbO(C₂O₄)₃,5H₂O ; H₃NbO(C₂O₄)₃,6H₂O.

Cet aparté sur les oxalates de Nb et de Ta commerciaux montre à quel point il peut être délicat de travailler sur ces métaux. En effet, alors que les composés de la plupart des métaux de transition sont vendus par de nombreux distributeurs et de manière relativement fiable, les composés commerciaux de Nb et Ta sont rares et leur caractérisation reste encore très parcellaire.

Tableau 13 : Composés solides d'oxalate de Nb(V) et Ta(V) répertoriés dans la littérature.

Composé solide	Conditions de synthèse	Référence
$[(C_6H_5)_4P]_3[NbO(C_2O_4)_3]$	$H_2C_2O_4/Nb = 2,3$	Brničević & Djordjević, 1968
$[(C_6H_5)_4As]_3[NbO(C_2O_4)_3]$	+ $(C_6H_5)_4PCl$ ou $(C_6H_5)_4AsCl$	
$Na_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	$2 < pH < 6 ; H_2C_2O_4/Nb > 3$	Muller & Dehand, 1971
$Na[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$	$0 < pH < 2 ;$ précipité à l'éthanol	
$Na_2[Nb_2O_3(OH)_3(C_2O_4)] \cdot 3H_2O$	$pH \sim 4 ;$ précipité à l'éthanol	
$(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	Nb_2O_5, nH_2O dissout à chaud dans un mélange 1:1 $H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$	Mathern & Weiss, 1971
$H_2[NbO(OH)(C_2O_4)_2] \cdot nH_2O$ (n = 4 et 5)		Brničević & Djordjević, 1971
$KH[NbO(OH)(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$		
$RbH[NbO(OH)(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$	synthèses non décrites	
$CsH[NbO(OH)(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$		
$MgH_2[NbO(OH)(C_2O_4)_2]_2 \cdot 10H_2O$		
$Cs[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$	synthèse non décrite	Kojic-Prodic et al., 1973
$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ (n = 2 et 3)	$pH < 1,$ recristallisation	Brničević & Djordjević, 1976
$K[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$	$[Nb] = 10^{-2} M, [H_2C_2O_4] = 5 \cdot 10^{-2} M,$	
$A[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (A = Rb, Cs)	$[NH_4] = 6 \cdot 10^{-3} M$ ou	
$Mg[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]_2 \cdot 8H_2O$	$[A] = 2 \cdot 10^{-2} M$ ou $[Mg] = 10^{-1} M$	
$H_2[NbO(OH)(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$	Voir Brničević & Djordjević, 1971	Galesic et al., 1971
$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$	Voir Brničević & Djordjević, 1971	Galesic et al., 1977
$Rb_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$	$Rb[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O + 1,5$ équivalents de $H_2C_2O_4.$ $pH = 4$	Šestan et al., 2005
$(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	Identique à Mathern & Weiss, 1971	Medeiros et al., 2006
$(NH_4)[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$	$H_2C_2O_4/Nb \sim 4 ; NH_4/Nb \sim 0,3$	Su et al., 2009
$\{(Ba)_2(H_2O)_5[NbO(C_2O_4)_3]HC_2O_4\} \cdot H_2O$	$(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3] \cdot H_2O + 2$ équivalents de $Ba(NO_3)_2$	Jurić et al., 2013
$Na_3[TaO(C_2O_4)_3] \cdot 4H_2O$	$2 < pH < 6 ; H_2C_2O_4/Ta > 3$	Muller & Dehand, 1971
$Na[TaO(C_2O_4)_2(H_2O)] \cdot 4H_2O$	$0 < pH < 2 ;$ précipité à l'éthanol	
$[(C_6H_5)_4P]_2[TaOH(C_2O_4)_3]$	$H_2C_2O_4/Ta = 9$ mol/mol +	Brničević & Djordjević, 1968
$[(C_6H_5)_4As]_2[TaOH(C_2O_4)_3]$	$(C_6H_5)_4PCl$ ou $(C_6H_5)_4AsCl$	
$A_2[Ta_4O_8(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ (A = Na, K, Rb, Cs)	$[Ta] = 10^{-3} M, [H_2C_2O_4] = 10^{-2} M + Cl$ ou $BaCl_2.$ $pH \sim 0,3.$ $T < T_{amb}$	Brničević & Djordjević, 1970
$Ba[Ta_4O_8(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$		
$\{(Ba)_2(H_2O)_5[TaO(C_2O_4)_3]HC_2O_4\} \cdot H_2O$	Ta_2O_5, nH_2O dissout dans $H_2C_2O_4$ puis ajout de $Ba(NO_3)_2$	Androš et al., 2013

Au niveau de la littérature, les études sur la spéciation de Nb et Ta en présence d'acide oxalique ont débuté dans les années 1960. La majorité des études est focalisée sur la

caractérisation d'espèces solides. Les oxalates de Nb(V) et Ta(V) identifiés à l'état solide sont compilés dans le Tableau 13.

On peut remarquer la récurrence de certains motifs dans les différents oxalates de Nb(V) et Ta(V) rapportés dans la littérature.

Pour le niobium, trois motifs ressortent dans plusieurs études: $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ et $[\text{NbO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Le motif $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ proposé initialement par Muller & Dehand (1971) semble correspondre au motif $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ identifié par Kojic-Prodic et al. (1973), Brničević & Djordjević (1976), Galesic et al. (1977) et Su et al. (2009). Le motif $[\text{NbO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ proposé initialement par Brničević & Djordjević (1971) a finalement été corrigé en $[\text{NbO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ par Galesic et al. (1971) sur la base d'analyses par diffraction des rayons X sur monocristaux.

Pour le tantale, les études sont moins nombreuses mais le motif $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, similaire à celui du niobium a été rapporté par Muller & Dehand (1971) et par Androš et al. (2013). Le motif $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$, rapporté par Muller & Dehand (1971), correspond probablement au motif $[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ puisque les mêmes auteurs avaient mal identifié le motif correspondant pour le niobium. Le motif polymérique $[\text{Ta}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$, identifié par Brničević & Djordjević (1970), est à souligner puisqu'un tel motif n'a jamais été observé pour le niobium.

Certains motifs identifiés à l'état solide ont également été observés en solutions aqueuses. Ainsi, Djordjević et al. (1966) ont étudié l'extraction du Nb(V) et du Ta(V) par des amines tertiaires en présence d'un excès d'acide oxalique ($\text{Nb} / \text{C}_2\text{O}_4 \geq 10\,000$ mol/mol). Leurs résultats montrent que l'espèce extraite est $(\text{R}_3\text{NH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ dans le cas du niobium. Pour le tantale, les résultats sont cohérents avec l'extraction des complexes $(\text{R}_3\text{NH})_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ou $(\text{R}_3\text{NH})_3[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$; l'incertitude analytique étant trop grande pour trancher entre les deux espèces. Dans des conditions similaires, le même groupe (Djordjević et al., 1969) a montré que le Nb(V) est extrait par des amino-alcools sous la forme $(\text{R}_2\text{R}'\text{OHNH})_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Récemment, Yang et al. (2015), ont étudié la cinétique d'extraction du Nb(V) par l'amine tertiaire commerciale « N235 » en présence d'un excès d'acide oxalique ($\text{Nb} / \text{C}_2\text{O}_4 = 20$ mol/mol). Les résultats cinétiques de Yang et al. (2015) sont expliqués par la présence du complexe $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ en solution aqueuse.

Enfin, deux études portent spécifiquement sur la spéciation du Nb(V) en solutions oxaliques (Brničević & Djordjević, 1976 ; Jehng & Wachs, 1991a).

Sur la base d'études conductimétrique et pH-métrique, Brničević & Djordjević (1976) ont proposé les équilibres suivants. Selon Brnicevic & Djordjevic, le complexe $[\text{NbO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ prédomine à pH inférieur à 4.



Les observations de Brničević & Djordjević (1976) sont en désaccord avec l'étude de Jehng & Wachs (1991a). Ces derniers ont enregistré les spectres Raman de solutions d'oxalate de Nb(V) en fonction du pH, de la concentration en Nb et de la concentration en ions oxalate. Selon Jehng & Wachs (1991a), les solutions acides d'oxalate de Nb(V) contiennent deux complexes majoritaires en équilibre qui sont ensuite hydrolysés à mesure que le pH augmente et produisent $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ au-delà de pH 3.

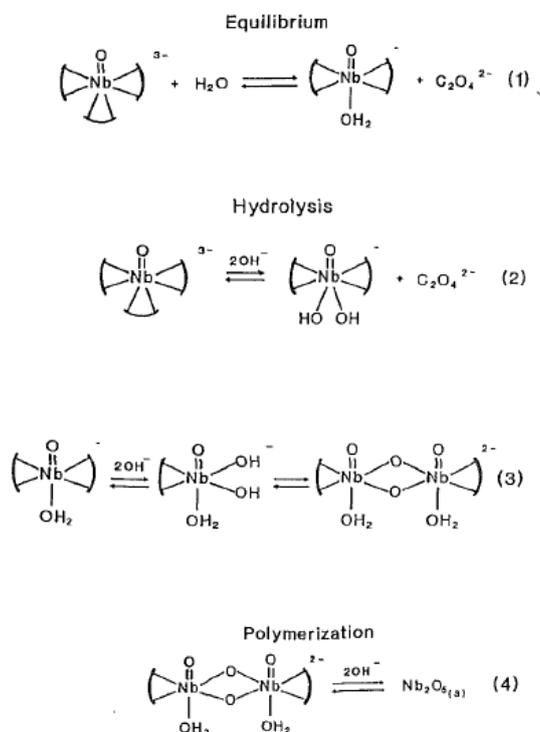


Figure 21. Equilibres ayant lieu dans des solutions aqueuses de Nb(V) en présence d'acide oxalique. D'après Jehng & Wachs (1991a).

4.2. Chimie du niobium et du tantale en milieux alcalins

Le niobium et le tantale sont également solubles de façon pondérable dans les milieux basiques ($\text{pH} > 9$). A l'instar de l'acide oxalique, tous les composés de Nb et Ta ne peuvent être directement dissous dans des solutions basiques. A l'état métallique ou de pentoxydes anhydres, le niobium et le tantale ne se dissolvent que très lentement à pH basiques. Les oxydes hydratés $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont en revanche plus réactifs vis-à-vis des solutions alcalines. La partie 2.1 du Chapitre II est consacrée à ce type de système.

Les milieux alcalins représentent une bonne alternative aux milieux fluorés du fait de leurs moindres risques HSE. C'est pourquoi les industriels commencent à s'intéresser aux solutions alcalines (principalement NaOH et KOH) pour la récupération de Nb et Ta à partir de minerais ou de concentrés (Zhou & Tokuda, 2000 ; Zhou et al., 2005a ; Zhou et al., 2005b ; Wang et al., 2009 ; Yang et al., 2013). Cependant, la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) dans ces milieux reste encore parcellaire à l'heure actuelle et représente un frein au développement de tels procédés.

Les premiers travaux s'intéressant à la chimie de Nb et Ta en milieux alcalins remontent au 19^{ème} siècle mais les premières études quantitatives ont réellement débuté dans les années 1950. La principale différence avec les milieux acides est qu'en milieux basiques le Nb(V) et le Ta(V) ne forment que des anions polycondensés, appelés polyoxoniobates et polyoxotantalates. Contrairement au vanadium qui forme l'ion tétraédrique VO_4^{3-} à pH basique (Pope & Dale, 1968), les ions Nb^{5+} et Ta^{5+} sont trop volumineux pour s'accommoder d'une telle structure tétraédrique et forment alors des ions polycondensés à base d'octaèdres « MO_6 » ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).

La plupart des études publiées dans les années 1950-1980 portent sur l'identification de ces anions polycondensés. Un certain nombre d'espèces postulées a par la suite été infirmé. On peut citer les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{18}^{x-6}$ et $\text{H}_x\text{Ta}_5\text{O}_{16}^{x-7}$ de Jander & Ertel (1956 et 1960) ou les ions $\text{H}_x\text{Nb}_5\text{O}_{16}^{x-7}$ et $\text{H}_x\text{Nb}_2\text{O}_7^{x-4}$ suggérés par Lehne & Goetz (1961) et Leicht et al. (1963). Goiffon et al. (1973) ont également postulé la formation des ions $\text{H}_4\text{NbO}_6^{3-}$, $\text{H}_4\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{8-}$ et $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ pour des solutions très alcalines ($\text{pH} \geq 14$). L'existence de ces ions tétramériques a finalement été mise en défaut durant cette thèse (cf. Chapitre II, partie 3.1).

On peut distinguer deux domaines concernant la spéciation aqueuse du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques :

- pour des solutions faiblement basiques ($7 < \text{pH} < 9$) : les espèces en solutions sont instables et finissent par précipiter sous la forme d'oxyde hydraté $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

- pour les solutions à pH supérieur à 9 : les espèces prédominantes sont les ions hexaniobate et hexatantalate, de formules respectives $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$).

- **Solutions à pH faiblement basique ($7 < \text{pH} < 9$)**

Ce type de solution a un intérêt limité d'un point de vue industriel puisque que les solutions de Nb et Ta dans cette gamme de pH donnent lieu à des processus irréversibles et finissent par précipiter. Quelques études ont néanmoins été effectuées dans cette gamme restreinte de pH du fait de la formation de polyoxoniobates et polyoxotantalates à haut degré de condensation.

Par exemple, Spinner (1968), Spinner & Kheddar (1969) puis Goiffon & Spinner (1975) ont postulé l'existence des ions dodécamériques $\text{H}_x\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{x-12}$ ($2 \leq x \leq 6$) et $\text{H}_x\text{Ta}_{12}\text{O}_{36}^{x-12}$ ($3 \leq x \leq 4$) pour un pH compris entre 6,5 et 8. Ces ions ont toutefois été obtenus dans des conditions très particulières, notamment via une acidification extrêmement lente de solutions de Nb(V) ou de Ta(V) initialement à $\text{pH} > 10$. Spinner (1968) a également proposé deux constantes de protonation pour ces ions dodécaniobate (Tableau 14).

Tableau 14 : Constantes de protonation publiées pour les ions dodécaniobate (Spinner, 1968) et décaniobate (Villa et al., 2009).

Couple	$\text{p}K_a$	Conditions de mesure
$\text{H}_5\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-} / \text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}$	6,3	Potentiométrie
$\text{H}_4\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{8-} / \text{H}_3\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{9-}$	7,8	KCl 1 M – T = 25 °C – $6,5 \leq \text{pH} \leq 8$ $3 \cdot 10^{-3} \leq [\text{Nb}] \leq 2 \cdot 10^{-2}$ M
$\text{HNb}_{10}\text{O}_{28}^{5-} / \text{Nb}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	6,0	RMN et par analogie avec $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ I = 0,7 M – T = 25 °C

Tout comme le vanadium, le niobium et le tantale forment également l'ion décamerique $M_{10}O_{28}^{6-}$ ($M = V, Nb, Ta$). Toutefois, contrairement à $V_{10}O_{28}^{6-}$, les ions $Nb_{10}O_{28}^{6-}$ et $Ta_{10}O_{28}^{6-}$ ne se forment pas spontanément en solutions aqueuses. Les ions décaniobate et décatantalate doivent d'abord être synthétisés en présence d'une base organique comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMA) ou tétrabutylammonium (TBA). Les synthèses des ions décaniobate et décatantalate sont relativement récentes. L'anion décaniobate a été isolé pour la première fois par Graeber & Morosin (1977) sous la forme solide $(TMA)_6Nb_{10}O_{28},6H_2O$, mais il a fallu attendre plus de 40 ans pour qu'une synthèse fiable et reproductible soit proposée par Ohlin et al. (2009). La synthèse d'un sel de décatantalate date elle, de 2013, avec l'isolation de $(TBA)_6Nb_{10}O_{28},6H_2O$ par Matsumoto et al. (2013).

Une fois synthétisés, les sels de type $(TMA)_6M_{10}O_{28},nH_2O$ ou $(TBA)_6M_{10}O_{28},nH_2O$ sont solubles dans l'eau et produisent des solutions de Nb ou Ta ayant un pH voisin de 6. Sur la base d'études par RMN, Villa et al. (2009) ont montré que l'ion $Nb_{10}O_{28}^{6-}$ peut se protoner (Tableau 14). Les solutions de $(TBA)_6Nb_{10}O_{28},nH_2O$ sont stables plusieurs mois selon Klemperer et al. (2013). Par contre, l'acidification, même légère, de ces solutions provoque la précipitation de l'oxyde hydraté Nb_2O_5,nH_2O . A l'inverse, Klemperer & Marek (2013) ont montré que l'augmentation du pH des solutions de $Nb_{10}O_{28}^{6-}$ produit les ions hexaniobate $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$; autres piliers de la chimie du Nb(V) en milieu basique.

Même si les ions dodécaniobate et décaniobate ne sont rencontrés qu'à des pH inférieurs à 9, la spéciation du Nb(V) et du Ta(V), si particulière dans cette gamme restreinte de pH, fait écho à celle rencontrée à des pH plus basiques. La partie suivante détaille la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) pour des pH supérieurs à 9.

- **Solutions à pH basique (pH > 9)**

En solutions très basiques (pH > 9), la spéciation du Nb(V) et de Ta(V) est dominée par les ions hexaniobate $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$) et hexatantalate $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$), respectivement. Ces ions sont des polyoxométallates et sont également nommés « ions de Lindqvist », du nom du chercheur les ayant découverts : I. Lindqvist. Les ions de Lindqvist, « $M_6O_{19}^{n-}$ », existent dans le cas du molybdène, du tungstène, du niobium et du tantale avec pour formules respectives $Mo_6O_{19}^{2-}$, $W_6O_{19}^{2-}$, $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$. Les ions hexaniobate et

hexatantalate furent observés pour la première fois dans les années 1950 (Lindqvist, 1953 ; Lindqvist & Aronsson, 1954) lors d'analyses par DRX de sels alcalins de Nb et de Ta.

La structure de ces ions a été largement décrite dans la littérature et consiste en une pseudo-bi-pyramide composée d'octaèdres MO_6 irréguliers connectés par leurs arêtes (Figure 22). Cette structure originale contient 1 oxygène central μ_6 -O, 6 oxygènes terminaux η =O et 12 oxygènes pontant μ_2 -O. On remarquera que les ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$ ont quasiment la même taille.

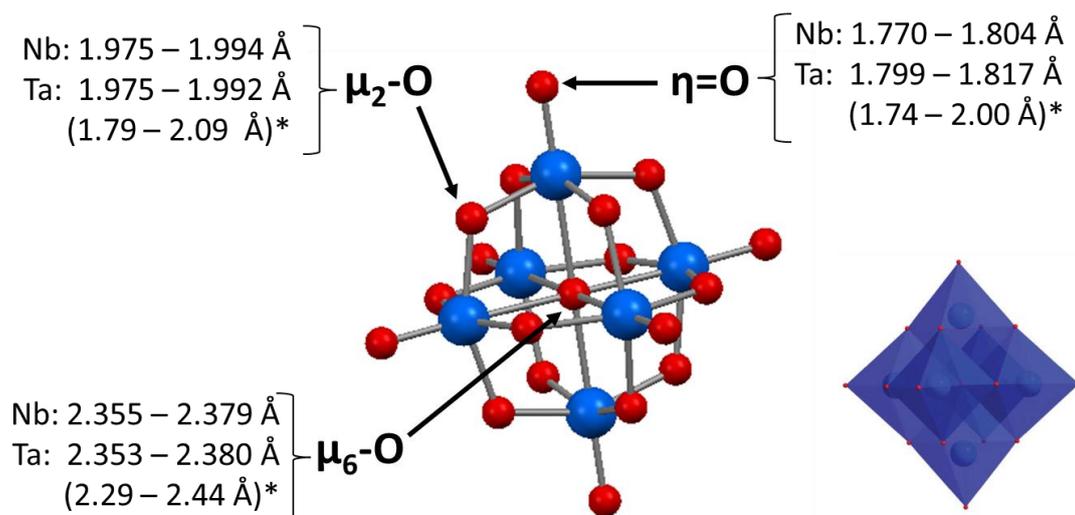


Figure 22 : Structure des ions hexaniobate et hexatantalate. Les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène et les sphères bleues le niobium ou le tantale. Les flèches indiquent les 3 différents types d'oxygènes. Les longueurs de liaisons métal-oxygène déterminées à l'état solide par Anderson et al. (2007a) et Balogh et al. (2007) sont indiquées. Les longueurs de liaisons Ta-O publiées par Abramov et al. (2011) sont indiquées entre parenthèses. La figure de droite est une représentation des polyèdres de coordination proposée par Nyman (2011).

L'existence des ions hexaniobate et hexatantalate a d'abord été confirmée à l'état solide par des études DRX (Lindqvist, 1953 ; Lindqvist & Aronsson, 1954 ; Kennedy, 1961) et Raman (Aveston & Johnson, 1964 ; Tobias, 1965) puis en solutions aqueuses par diffusion de la lumière (Nelson & Tobias, 1963), potentiométrie (Neumann, 1964), précipitation (Dartiguenave et al., 1965), ultracentrifugation et Raman (Aveston & Johnson, 1964 ; Tobias, 1965). Après une période creuse entre 1970 et 2000, les ions hexaniobate et hexatantalate ont été étudiés par des techniques plus modernes comme la spectrométrie de masse (Sahureka et al., 2003), la RMN de l'oxygène 17 (Alam et al., 2004) et la diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS) (Antonio et al., 2009).

Bien que primordiaux pour la chimie du niobium et du tantale, les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate ne sont pas commerciaux. Ceci met un frein supplémentaire à l'étude de ces

deux métaux puisqu'avant tout travail sur la chimie du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques, leurs sels doivent être synthétisés et caractérisés. Les ions hexaniobate et hexatantalate cristallisent avec tous les ions alcalins et leurs sels ont pour formule générale $A_xH_{8-x}M_6O_{19},nH_2O$, avec $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ et $M = Nb$ ou Ta . Du fait des nombreux degrés de liberté (nature de l'alcalin, degré de protonation, nombre d'hydratation, structure cristalline), une multitude de sels a été mentionnée dans la littérature. Ceux-ci sont compilés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Liste des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate rapportés dans la littérature

Sel	Groupe d'espace	Référence
$Li_8Ta_6O_{19},24H_2O$?	Nyman et al., 2009
$Na_6Li(H_3O)Ta_6O_{19},14H_2O$	$Pnmm$	Shen et al., 2009*
$Na_8Ta_6O_{19},26H_2O$	$P6_3$ et $R-3$	Britvin et al., 2012*
$Na_8Ta_6O_{19},24.5H_2O$	$P6_3$	Abramov et al., 2011*
$Na_8Ta_6O_{19},24H_2O$?	Muller, 1970
$Na_8Ta_6O_{19},15H_2O$	$Pmnn$	Muller, 1970 - Anderson et al., 2007a*
$K_7NaTa_6O_{19},14H_2O$	$P2_1$	Pickhard & Hartl, 1997* - Balogh et al., 2007
$K_8Ta_6O_{19},17H_2O$?	Filowitz et al., 1979 – Besserguenev et al., 2001 - Sahureka et al., 2003 - Shen et al., 2009 - Matsumoto et al., 2011
$K_8Ta_6O_{19},16H_2O$	Cc	Nelson & Tobias, 1963 - Aveston & Johnson, 1964 – Dehand, 1965 - Farrell et al., 1969 - Pickhard & Hartl, 1997*
$K_8Ta_6O_{19},12H_2O$?	Dehand, 1965
$K_8Ta_6O_{19},9H_2O$?	Dehand, 1965
$K_8Ta_6O_{19},4H_2O$?	Dehand, 1965
$Rb_6Na_2Ta_6O_{19},21H_2O$	$R-3$	Anderson et al., 2007a*
$Rb_8Ta_6O_{19},14H_2O$	$P2_1/n$	Hartl et al., 2001
$Rb_8Ta_6O_{19},4H_2O$	$C2/c$	Hartl et al., 2001
$Rb_8Ta_6O_{19}$?	Hartl et al., 2001
$Cs_8Ta_6O_{19},14H_2O$	$P2_1/n$	Hartl et al., 2001
$Cs_8Ta_6O_{19}$	$I4/m$	Hartl et al., 2001
$TBA_{3.5}[H_{4.5}(Ta_6O_{19})],2THF,5.5H_2O$	$P\bar{1}$	Matsumoto et al., 2012
$TBA_6H_2Ta_6O_{19},10H_2O$	$P2_1/c$	Matsumoto et al., 2011 & 2013
$Li_8Nb_6O_{19},22H_2O$?	Nyman et al., 2009
$Li_8Nb_6O_{19},15.5H_2O$	$P 21/c$	Hou et al., 2015
$Li_6H_2Nb_6O_{19},14H_2O$?	Hou et al., 2015
$KLi_7Nb_6O_{19},15H_2O$	$P2_1/n$	Anderson et al., 2007b
$Na_6LiHNb_6O_{19},15H_2O$	$Pnmm$	Shen et al., 2009*
$Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$	$Pmnn$	Flynn Jr & Stucky, 1969 – Goiffon et al., 1980 – Alam et al., 2004 – Bonhomme et al., 2005 - Anderson et al., 2007a* - Niu et al., 2007 – Tong & Ye, 2010 - Gu et al., 2014
$Na_7HNb_6O_{19},14H_2O$?	Nyman et al., 2006b
$Na_8Nb_6O_{19},13H_2O$?	Kennedy, 1961 - Kinomura et al., 1984
$K_4Na_4Nb_6O_{19},9H_2O$?	Kennedy, 1961
$K_7HNb_6O_{19},16H_2O$?	Sahureka et al., 2003
$K_7HNb_6O_{19},13H_2O$?	Filowitz et al., 1979- Besserguenev et al., 2001 – Niu

		et al., 2007 - Shen et al., 2009 – Zhang et al., 2012 – Ma et al., 2011
$K_7HNb_6O_{19}, 10H_2O$	<i>C2/c</i>	Nyman et al., 2006a*
$K_8Nb_6O_{19}, 16H_2O$	<i>C2/c</i>	Neuman 1964 – Marignac 1866 – Black et al., 2006 - Nyman et al., 2006a*
$K_8Nb_6O_{19}, 10H_2O$?	Kennedy 1961
$K_6H_2Nb_6O_{19}, 13H_2O$?	Santos et al., 2002 – Kong et al., 2013
$Rb_8Nb_6O_{19}, 14H_2O$	<i>P2₁/n</i>	Nyman et al., 2006a*
$Rb_6H_2Nb_6O_{19}, 19H_2O$	<i>R-3</i>	Nyman et al., 2006a*
$Rb_6H_2Nb_6O_{19}, 9H_2O$	<i>P-1</i>	Nyman et al., 2006a*
$Cs_6Na_2Nb_6O_{19}, 18H_2O$	<i>R-3</i>	Nyman et al., 2006a*
$Cs_6H_2Nb_6O_{19}, 9H_2O$	<i>P2₁/c et Pbc_a</i>	Nyman et al., 2006a*
$Cs_8Nb_6O_{19}, 14H_2O$	<i>P2₁/n</i>	Nyman et al., 2006a*
$TMA_5[H_3Nb_6O_{19}], 20H_2O$	<i>I 2/a</i>	Ohlin et al., 2008*
$TMA_8[Nb_6O_{19}], 15H_2O$?	Ohlin et al., 2009
$TBA_4[H_4Nb_6O_{19}], 7H_2O$?	Maekawa et al., 2006

*: L'astérisque indique l'article où la structure cristalline a été résolue. TMA: tetraméthylammonium. TBA: tetrabutylammonium.

a : La structure cristalline de $Na_7HNb_6O_{19}, 15H_2O$ a d'abord été proposée par Goiffon et al. (1980) puis corrigée par Anderson et al. (2007a).

Comme on peut le voir dans le Tableau 15, les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate synthétisés dans la littérature sont très variés et la plupart n'ont jamais été caractérisés entièrement, jetant le doute sur leur existence. On remarquera également que la majorité des synthèses date des années 2000-2010. Avant l'année 2001, les sels isolés se limitaient aux sels de sodium et de potassium. En 2001, Hartl et al. ont su synthétiser, purifier et caractériser les premiers sels d'hexatantalate de rubidium et de césium. Un effort important a également été mené par le groupe du Docteur May Nyman (Oregon State University - <http://nyman.chem.oregonstate.edu/>). En effet, ce groupe domine l'effort de recherche au niveau mondial sur la chimie du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques. Nyman et al. sont ainsi les premiers à avoir isolé et résolu les structures cristallines des sels d'hexaniobate de lithium (Hou et al., 2015), de sodium (Anderson et al., 2007a), de rubidium et de césium (Nyman et al., 2006) ainsi que celle de l'hexatantalate de sodium/rubidium (Anderson et al., 2007a).

Comme suggéré par les composés solides déjà isolés (Tableau 15), les ions hexaniobate et hexatantalate peuvent se protoner en solutions aqueuses. Le Tableau 16 compile les constantes de protonation des ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$ rapportées dans la littérature.

Pour l'ion hexaniobate, les différentes constantes déterminées dans KCl 3 M sont cohérentes entre elles. Seule, le premier pKa ($\log \beta_1 = 12,6 \pm 0,1$) publiée par Spinner (1968) semble en décalage avec les autres données de la littérature ($\log \beta_1 = 13,6 \pm 0,2$). On remarquera que toutes les constantes publiées avant 2015 ont été mesurées ou extrapolées à 25 °C, en présence de KCl 3 M et à partir de mesures potentiométriques. Spinner (1968) a également

déterminé les pKa de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ mais ses données semblent peu fiables, comme détaillé ailleurs (Deblonde et al., 2015d - voir Chapitre II, partie 3.1).

Tableau 16 : Compilation des constantes de protonation publiées pour les ions hexaniobate et hexatantalate.

i log β_i pour la réaction $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + i \text{H}^+ = \text{H}_i\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{i-8}$				
1	13,8 ±0,2	12,6 ±0,1	13,63 ±0,04	13,4 ±0,1
2	24,68 ±0,05	23,46 ±0,15	23,55 ±0,04	/
3	/	32,85 ±0,17	32,90 ±0,07	/
Conditions	3 M KCl, T= ? 10,7 ≤ pH ≤ 12,4 Potentiométrie	3 M KCl 25°C 8 ≤ pH ≤ 12,1 Potentiométrie	3 M KCl 25°C 9,7 ≤ pH ≤ 13,1 Potentiométrie	3 M KCl 25°C 12 ≤ pH ≤ 14,5 UV-vis
Référence	Neumann, 1964	Spinner, 1968	Etxebarria et al., 1994	Deblonde et al., 2015d
i log β_i pour la réaction $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-} + i \text{H}^+ = \text{H}_i\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{i-8}$				
1	<10	12,68 ±0,1	13,89 ±0,02	11,5
2	/	23,49 ±0,2	25,91 ±0,01	20,8
3	/	32,77 ±0,25	/	/
Conditions	0,5 M KCl 25°C 10 ≤ pH ≤ 13 Potentiométrie	1 M KCl 25°C 8,5 ≤ pH ≤ 12 Potentiométrie	3 M KCl 25°C 12,4 ≤ pH ≤ 13 Potentiométrie	3 M KCl 25°C 10,4 ≤ pH ≤ 14,5 ¹⁷ O NMR
Référence	Nelson & Tobias, 1963	Spinner & Kheddar, 1969	Arana et al., 1995	Balogh et al., 2007

Pour l'ion hexatantalate, les différentes constantes publiées sont assez dispersées, allant de 11,5 à 13,9 pour le pKa du couple $\text{HTa}_6\text{O}_{19}^{7-} / \text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (à 25 °C et I = 3 M, KCl). Spinner & Kheddar (1969) sont également les seuls à avoir proposé l'existence de l'hexatantalate tri-protoné $\text{H}_3\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{5-}$. Les mesures de Spinner & Kheddar (1969) ont cependant été réalisées jusqu'à pH 8 alors que les ions hexatantalate ne sont pas stables à ce pH (cf. partie précédente).

De plus, un même groupe a déterminé à la fois les pka de l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et ceux de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (Etxebarria et al., 1994 et Arana et al., 1995) et leurs données montrent que l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ est plus basique que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (log $\beta_1 = 13,89$ et 13,63, respectivement). Or, en étudiant les nombreux sels mentionnés dans la littérature (Tableau 15), il semble que l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ soit plus difficile à protoner que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. En effet, aucun sel d'hexatantalate protoné n'a jamais été isolé à partir de solutions aqueuses alors que plusieurs sels d'hexaniobate mono et di-protonés ont été caractérisés. En tenant compte de cette remarque le pKa du couple $\text{HTa}_6\text{O}_{19}^{7-} / \text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ devrait être inférieur à celui du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-} /$

$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ce qui sème le doute sur la fiabilité des données publiées par Arana et al. (1995) (Tableau 16). La valeur la plus récente pour le pKa du couple $\text{HTa}_6\text{O}_{19}^{7-} / \text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$, déterminée par le groupe du Dr. May Nyman (Balogh et al., 2007), est de 11,5 ce qui semble confirmer la plus faible basicité de l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ par rapport à l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Cette situation rend difficile l'établissement d'un diagramme de prédominance fiable pour les ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$.

Afin, d'évaluer les conséquences de la dispersion des valeurs publiées concernant les pKa des ions hexatantalate et hexaniobate sur le diagramme de prédominance des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$, celui-ci a été tracé pour chaque série de données publiée (Figure 23). Comme mentionnée précédemment, la disparité la plus importante concerne les ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$.

Concernant les propriétés acido-basiques des ions hexaniobate et hexatantalate, il a été montré récemment que la protonation de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ s'effectue sur les oxygènes pontant $\mu_2\text{-O}$ (Figure 22). Cette découverte a été réalisée par le groupe de May Nyman (Alam et al., 2004), sur la base d'une étude RMN en phase solide et en solution. En 2011, Matsumoto et al. ont également isolé, en phase organique, le sel $\text{TBA}_6\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ et ont identifié les oxygènes $\mu_2\text{-O}$ comme étant les oxygènes ayant la plus forte probabilité d'être protonés.

Au-delà de la protonation, une autre caractéristique importante de la chimie des ions hexaniobate et hexatantalate est la formation de paires d'ions avec les ions alcalins. En effet, il a été démontré très récemment par le groupe de May Nyman (Antonio et al., 2009 ; Kinnan et al., 2014 ; Fullmer et al., 2014) que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ n'existe pas seul en solution aqueuse mais est entouré d'ions alcalins. Ainsi, sur la base de mesures SAXS, Antonio et al. (2008) ont conclu à la formation des paires d'ions de contact $[\text{K}_{10}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]^{2+}$, $[\text{K}_8(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$, $[\text{Rb}_8(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$ et $[\text{Cs}_8(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$ dans des solutions contenant 3 M de KOH, RbOH et CsOH, respectivement. Fullmer et al. (2014), ont montré, toujours par des mesures SAXS, que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ forme des paires d'ions de contact alors que l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ forme des paires d'ions solvatées en solutions aqueuses. Cette caractéristique est, avec la protonation, la seule divergence observée entre la chimie des ions hexaniobate et celle des ions hexatantalate.

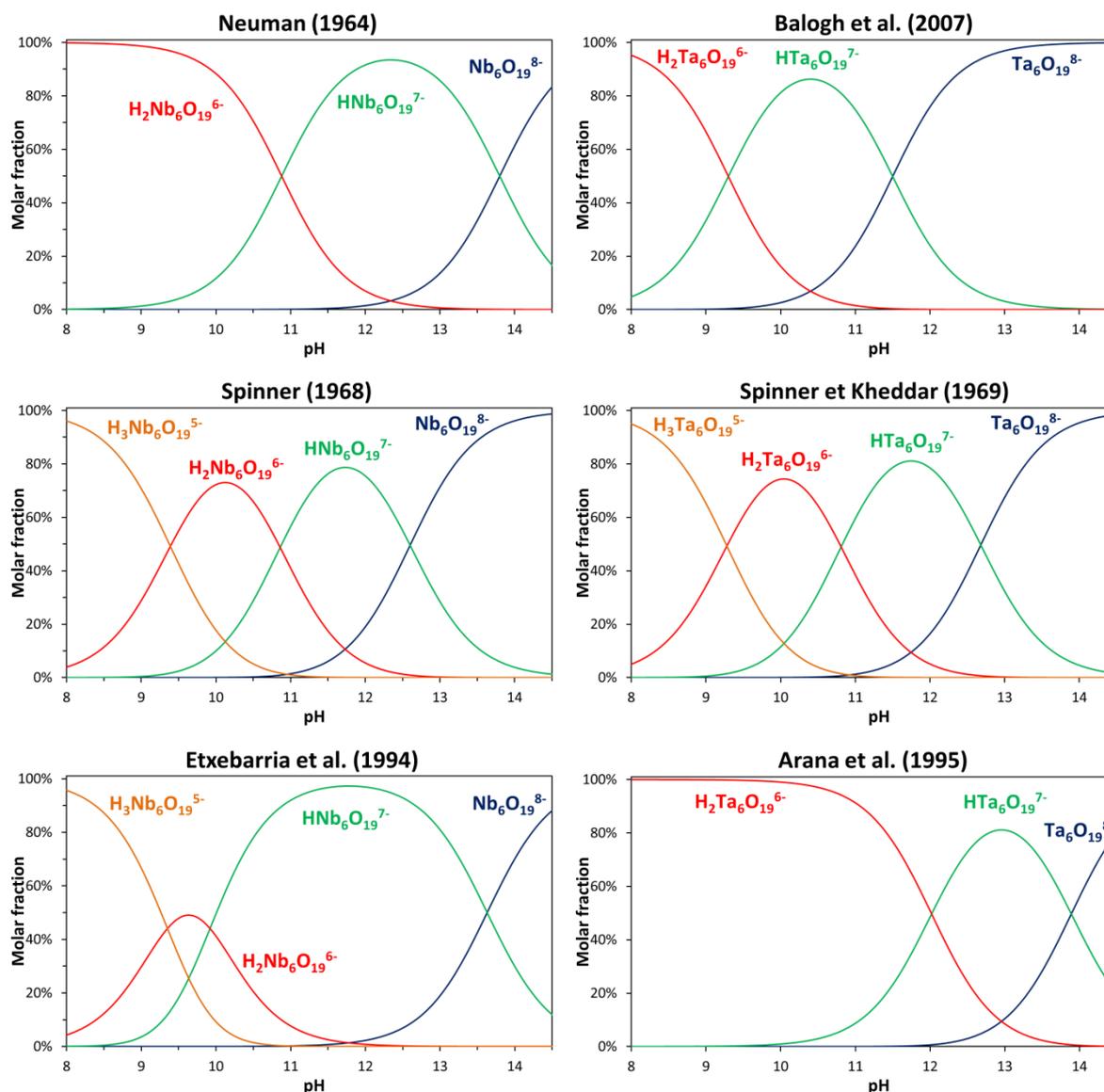


Figure 23 : Diagrammes de prédominance pour les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ (gauche) et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ (droite) tracés à partir des constantes de protonation publiées par Neuman (1964), Spinner (1968), Spinner & Kheddar (1969), Etxebarria et al. (1994), Arana et al. (1995) et Balogh et al. (2007). Conditions de mesure : voir Tableau 16. Ces données ne prennent pas en compte la formation de paires d'ions.

Même si la chimie du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques a retrouvé une certaine dynamique depuis les années 2000, certaines données sont encore manquantes.

Par exemple, aucune donnée quantitative n'est disponible sur la solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate. La seule information qualitative a été donnée par le groupe de May Nyman, en indiquant que les sels de lithium sont moins solubles que les sels de sodium, eux-mêmes moins solubles que les sels de potassium, etc.

On remarquera également que seuls les sels à base d'alcalins ont été étudiés (Tableau 15). L'influence de cations poly-chargés, comme les alcalino-terreux, sur les ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ reste donc à explorer.

Toutes les études sur la protonation des ions hexaniobate et hexatantalate ont également été réalisées en présence de KCl (minimum 1 M – cf. Tableau 16), ce qui n'est pas le cas pour le procédé Maboumine.

Le chapitre suivant est donc dédié à l'étude du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques afin de mieux comprendre la spéciation de ces éléments dans le procédé Maboumine (voie sodique) et de poser les bases pour développer un procédé de séparation Nb-Ta à partir des solutions du procédé voie sodique.

5. Conclusions du chapitre I

Au cours de ce chapitre, les différentes formes du niobium et du tantale ont été présentées dans les milieux naturels, les procédés de la métallurgie extractive et les procédés de transformation existants faisant intervenir des solutions aqueuses alcalines ou acides. Les applications, les spécificités et le marché du niobium et du tantale ont également été présentés.

Ce chapitre nous a montré que les marchés du niobium et du tantale sont très différents. D'un côté le marché du niobium est dominé par un acteur principal, CBMM (Brésil), et la majeure partie du niobium produit se vend sous forme de ferroniobium pour la fabrication d'aciers. Les autres applications du niobium requièrent du Nb₂O₅ ayant une pureté d'au moins 99,5% et dont le prix est au moins le double de celui du ferroniobium de qualité standard. Le marché du niobium est promis à une forte croissance et la position dominante du Brésil fait du niobium une matière critique pour les pays importateurs comme la France.

Le marché du tantale est quant à lui plus hétéroclite et moins monopolistique. La production de tantale est environ 100 fois plus faible que celle du niobium avec 500 à 2 000 t produites annuellement. De ce fait, le marché du tantale est plus volatile que celui du niobium et les concentrés de tantale se vendent plus cher que ceux de niobium. Les spécifications sont aussi moins restrictives avec des concentrés commercialisables dès 20 %m en Ta. Le tantale est également considéré comme une matière critique même si le grand nombre de producteurs tempère le risque d'approvisionnement pour les pays importateurs.

Ensuite, nous avons vu que les procédés existants pour la purification du niobium et du tantale s'opèrent en milieux fluorés et présentent des risques HSE importants. Même si les milieux fluorés sont les plus décrits dans la littérature pour la chimie du niobium et du tantale, Eramet Research a fait le choix de développer un procédé sans fluorures afin de proposer une solution innovante pour la récupération du niobium contenu dans le gisement de Mabounié. Le procédé « Maboumine » actuellement envisagé par Eramet Research ne permet pas de séparer le niobium du tantale et produit un concentré de Nb(V) uniquement valorisable sous forme de ferroniobium. L'enjeu de cette thèse est donc de développer un procédé hydrométallurgique, sans fluorures et en ligne avec le procédé Maboumine, afin de séparer le niobium du tantale. Un tel procédé permettrait à la fois de valoriser le tantale du gisement de Mabounié et de produire un concentré de niobium purifié ($p \geq 99,5\%$).

Une revue de la chimie du Nb(V) et du Ta(V) dans les différents milieux a montré que les données publiées sont peu nombreuses. Le Nb(V) et le Ta(V) sont très peu solubles dans les milieux nitrique, chlorhydrique et sulfurique laissant peu d'espoir de développer un procédé industriel dans ces milieux. Ils sont en revanche solubles en milieux fluorhydriques, oxaliques ou basiques.

La partie Aval-Nb du procédé Maboumine étant opérée en milieu sodique, nous avons choisi une solution basique de Nb(V) et de Ta(V) comme solution d'alimentation pour le procédé de séparation développé durant cette thèse. La revue bibliographique sur la chimie du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques ayant mis en lumière un certain nombre de données manquantes, le second chapitre de cette thèse est focalisé sur la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques. Quant au troisième et dernier chapitre de ce manuscrit, il est centré sur le développement du procédé de séparation Nb-Ta par extraction par solvant en mettant à profit les données nouvelles acquises dans le chapitre 2.



Chapitre II. Nouvelles données sur la physicochimie du niobium et du tantale en milieux basiques

Ce chapitre présente les résultats obtenus durant cette thèse sur la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques.

La première partie détaille les étapes de synthèses et de caractérisations des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate. L'apport de la résonance magnétique nucléaire à l'état solide sur la caractérisation de ces sels y est également abordé.

La seconde partie est focalisée sur la solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux alcalins. Des données quantitatives sur la solubilité des pentoxydes de Nb(V) et de Ta(V) sont présentées et mises en perspectives par rapport aux données de la littérature. La solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate de sodium est également étudiée.

La troisième partie de ce chapitre concerne les propriétés UV-visible des ions hexaniobate et hexatantalate. Leurs propriétés d'absorption sont revisitées et mises à contribution pour déterminer les constantes d'acidité de l'ion hexaniobate. Les propriétés UV-visible des ions hexaniobate et hexatantalate sont également mises à profit afin d'étudier, pour la première fois, la chimie de ces ions par électrophorèse capillaire.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre met en perspective les données fondamentales obtenues sur solutions synthétiques vis-à-vis du procédé Maboumine développé par Eramet Research.

1. Synthèses des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate alcalins

En début de thèse, la revue bibliographique nous a montré que toutes les études faites sur le Nb(V) et le Ta(V) en milieux alcalins ($\text{pH} > 9$) concernent les ions hexaniobate et hexatantalate. Quelques mois avant le début de cette thèse (rapport interne Eramet Research : Duhamel-Achin & Lafon, 2012a), les équipes d'Eramet Research avaient également identifié le sel $\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}$ dans le solide obtenu par réaction du thermoprécipité ($\text{ThP}_{(s)}$) avec $\text{NaOH}_{(aq)}$ dans le procédé « voie sodique » (cf. Chapitre I, partie 3.2). L'étude des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate semblait être un point de départ raisonnable pour l'étude de la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques.

A notre grande surprise, aucun sel d'hexaniobate ou d'hexatantalate n'est commercialisé de nos jours. Cela est probablement dû au fait qu'aucun procédé industriel de traitement du niobium et du tantale n'est opéré en milieu basique à l'heure actuelle (cf. Chapitre I, partie 2).

La première étape avant tout travail sur la chimie aqueuse du Nb(V) et du Ta(V) est donc de synthétiser leurs sels hexamériques. De plus, la multitude de sels répertoriés dans la littérature (Cf. Chapitre I, Tableau 15) impose de caractériser les produits obtenus avant de les utiliser pour préparer des solutions de compositions désirées.

1.1. Synthèse et caractérisations de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}$ a été effectuée par fusion alcaline de Ta_2O_5 et NaOH . Cette synthèse a été choisie par analogie avec la plus récente des synthèses (en début de thèse) rapportée en milieu sodique (Abramov et al., 2011). En effet, de nombreux sels d'hexaniobate et d'hexatantalate ont été synthétisés par fusion alcaline dans la littérature mais les conditions de synthèse sont souvent peu détaillées et les caractérisations du solide sont souvent sommaires. L'article d'Abramov et al. (2011) détaille assez précisément la synthèse de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}$ et c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette méthode de synthèse. La synthèse a été réalisée comme suit :

1) 33,0 g de Ta_2O_5 ont été mélangés à 59,0 g NaOH en pastilles finement broyées à l'aide d'un mortier. Ces quantités correspondent à un rapport molaire Na/Ta de 10 ;

- 2) le mélange a été chauffé à 450°C pendant 5 h dans un creuset métallique ;
- 3) le calciné a ensuite été repulpé dans 500 mL d'eau distillée, filtré sur Büchner puis 3 lavages piston, à l'aide de 600 mL d'eau chacun, ont été réalisés afin d'éliminer l'excès de NaOH ;
- 4) le résidu lavé a ensuite été dissous dans 1 L d'eau chauffée à ~80 °C pendant 2 h ;
- 5) la solution a été filtrée à chaud sur Büchner ;
- 6) après refroidissement à température ambiante, de fins cristaux incolores se forment. Ceux-ci ont été récupérés par filtration sur Büchner puis lavés avec successivement 200 mL d'eau déminéralisée et 100 mL d'éthanol à 95% ;
- 7) le produit a ensuite été séché à température ambiante pendant 48 h.

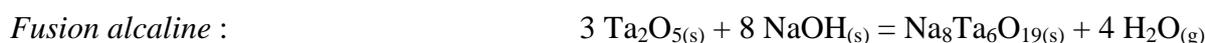
Tableau 1 : Concentration en Ta et Na aux différentes étapes de la synthèse et analyses élémentaires du solide final. Analyses réalisées par ICP-AES par le département analyses d'Eramet Research.

	Repulpage après fusion	Lavage 1	Lavage 2	Lavage 3	Recristallisation
Volume d'eau (L)	0,500	0,600	0,600	0,600	1,000
[Ta] dans les filtrats (g/L)	0,090	4,96	1,18	1,25	10,3
[Na] dans les filtrats (g/L)	24,8	1,46	0,27	0,28	2,26
Na/Ta (mol/mol)	2 269	2,32	1,80	1,76	1,73

	Solide final	Na ₈ Ta ₆ O _{19,24,5} H ₂ O (calculé)
Ta (%m)	51,9	53,9
Na (%m)	8,9	9,1
Na/Ta (mol/mol)	1,35	1,33

La première étape de synthèse (fusion alcaline à 450 °C) est nécessaire pour former le motif « M₆O₁₉ » mais réclame un large excès de soude. De ce fait, la pureté du produit final dépend essentiellement de l'efficacité des étapes de lavage et de recristallisation. On remarque que l'étape de lavage après fusion élimine la majeure partie du sodium excédentaire mais que le bon rapport Na/Ta n'est obtenu qu'après trois étapes de lavage et une recristallisation. Ces nombreuses étapes de purification sont indispensables mais entraînent une perte conséquente en tantale puisque le rendement global de la synthèse n'est que de 45,0 %.

Les équations bilan pour les étapes de la synthèse sont données ci-après.



Les teneurs en Na et Ta dans le solide final sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que le solide analysé était légèrement humide au moment des analyses ICP, soit par la précision sur la procédure analytique (évaluée à 5 %). L'analyse par thermogravimétrie (ATG) du solide final (Figure 1) confirme le nombre d'hydratation du sel avec une teneur en eau mesurée de 22,0 %m contre 21,9 %m calculée pour $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}$. Sur la Figure 1 on remarquera que la déshydratation du sel se fait en deux étapes. D'abord une perte de 9,4 % de la masse initiale à 85 °C qui correspond à la formation de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,15}\text{H}_2\text{O}$ puis une seconde perte de 11,7 % à 150 °C correspondant à la formation de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,1}\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$. On notera qu'Abramov et al. (2011) ont observé une perte de 9 molécules d'eau à 70 °C puis de 14,3 molécules d'eau à 120 °C.

Des analyses par spectroscopie Raman et infrarouge (FTIR) et par microscopie électronique à balayage ont également été réalisées et sont données en Annexe II - 1. Les analyses infrarouges concordent avec celles publiées par Abramov et al. (2011). A notre connaissance, aucune analyse Raman de tantalate de sodium n'est disponible dans la littérature mais les données mesurées sont proches de celles publiées pour des sels d'hexatantalate de potassium (Tobias, 1965 ; Farrell et al., 1969). Les analyses élémentaires et spectroscopiques effectuées sur le produit obtenu permettent de conclure avec un faible degré d'incertitude à l'obtention de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}$.

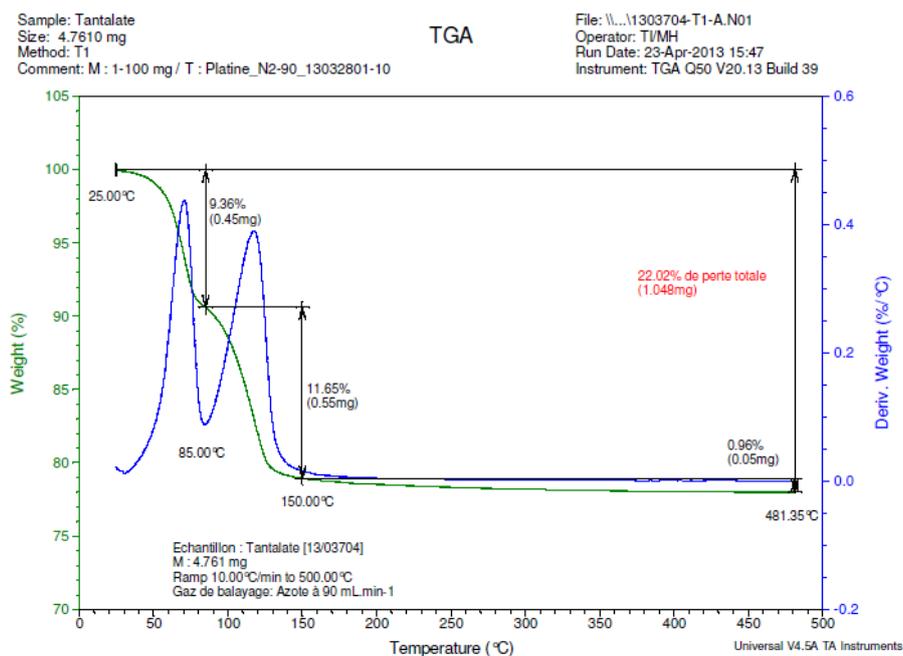


Figure 1. Analyse thermogravimétrique du sel d'hexatantalate de sodium synthétisé. Courbe verte : perte en masse. Courbe bleue : dérivée de la perte en masse.

1.2. Synthèse et caractérisations de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$

Cette synthèse a été reproduite plusieurs fois durant la thèse mais seule celle réalisée avec les quantités les plus importantes est détaillée ici.

La synthèse de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par analogie avec celle de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$. 102,2 g de Nb_2O_5 et 300,8 g de pastilles de NaOH ont été engagés. Les étapes et conditions de synthèse sont les mêmes que pour $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ (cf. partie 1.1), sauf qu'une seconde étape de recristallisation a été ajoutée. La composition des solutions aux différentes étapes sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Concentration en Nb et Na aux différentes étapes de la synthèse et analyses élémentaires du solide final. Analyses réalisées par ICP-AES par le département analyses d'Eramet Research.

	Repulpage après fusion	Lavage 1	Lavage 2	Lavage 3	Recrista- lisation 1	Recrista- lisation 2
Volume d'eau (L)	2,5	1	1	1	2,5	2,5
[Nb] dans les filtrats (g/L)	0,002	0,82	1,00	1,10	2,93	5,41
[Na] dans les filtrats (g/L)	50,3	4,85	0,70	0,49	1,32	1,56
Na/Nb (mol/mol)	101 595	23,9	2,83	1,80	1,80	1,16
	Solide final		$\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ (calculé)			
Nb (%m)	41,6		43,1			
Na (%m)	12,0		12,4			
Na/Nb (mol/mol)	1,17		1,16			

Le rendement pour cette synthèse était de 66,3 %. L'analyse par thermogravimétrie du solide final (Figure 2) confirme le nombre d'hydratation du produit synthétisé avec une teneur en eau mesurée de 21,6 %m contre 20,9 %m pour la valeur théorique. La déshydratation de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ s'effectue en deux temps. D'abord une perte de 19,4% de la masse initiale à 150°C qui correspond à la formation de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},\text{H}_2\text{O}$ puis une seconde perte de 2,1 % entre 150 °C et 480 °C correspondant à la perte de la dernière molécule d'eau.

Il est intéressant de noter que pour des conditions de synthèse similaires, les sels obtenus sont assez différents : $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$.

Le fait d'obtenir un sel monoprotoné pour le niobium et un sel déprotoné pour le tantale n'est pas surprenant lorsque l'on étudie les pKa des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ rapportés dans la littérature (cf. Chapitre I, partie 4.2). Sachant que le pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-} / \text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ est

supérieur à 13, le sel d'hexaniobate se protone probablement durant les étapes de lavage. Les équations bilan pour la synthèse de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ sont résumées ci-après.



Hydratation et protonation du sel lors des lavages:



Ce qui est plus surprenant, c'est l'obtention de différents degrés d'hydratation entre le sel d'hexatantalate et le sel d'hexaniobate. En effet, le sel $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ analogue à $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ existe et a été synthétisé par Anderson et al. (2007a). La synthèse d'Anderson et al. est en revanche une synthèse sans fusion alcaline et nécessite le passage par l'intermédiaire $\text{Na}_2\text{Rb}_6\text{Ta}_6\text{O}_{19},23\text{H}_2\text{O}$. Anderson et al. (2007) ont également noté l'obtention de deux phases cristallines, l'une en forme d'aiguilles correspondant à $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$, et une autre phase hexagonale non-identifiée. La phase hexagonale d'Anderson et al. pourrait correspondre à $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ puisque les cristaux obtenus durant cette thèse ont une morphologie hexagonale (Annexe II - 1).

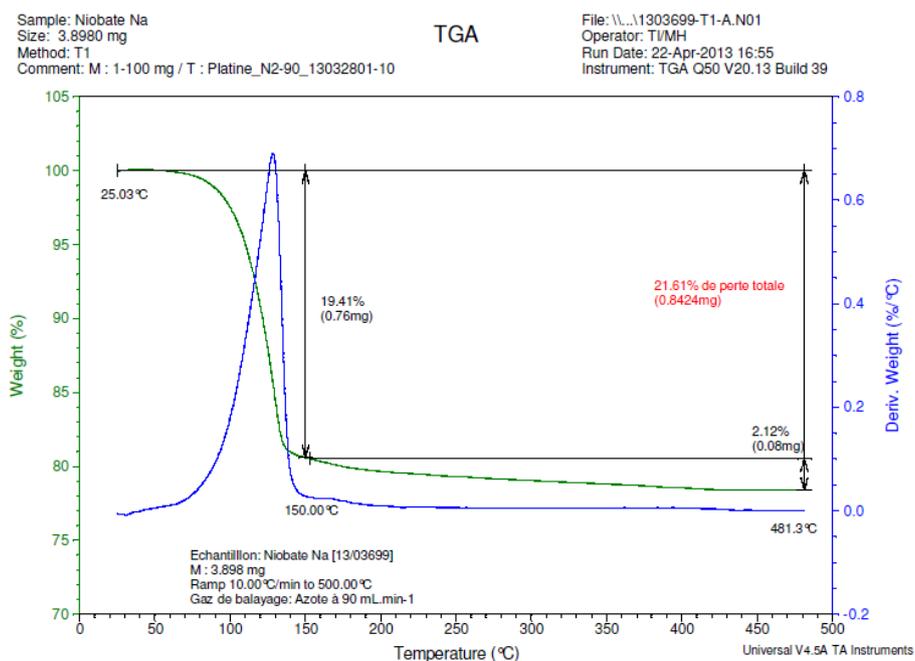


Figure 2. Analyse thermogravimétrique du sel d'hexaniobate de sodium synthétisé. Courbe verte : perte en masse. Courbe bleue : dérivée de la perte en masse.

Des analyses DRX, Raman, FTIR et par MEB ont également été réalisées et sont données dans l'Annexe II - 2. Les analyses infrarouges concordent avec celles de Tanaka & Fujihara, (2012) obtenues sur $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$. L'analyse DRX est en accord avec celle de (Goiffon et al., 1980) obtenue sur le même composé (Annexe II - 2). À notre connaissance, aucune analyse Raman d'un sel d'hexaniobate de sodium n'est disponible dans la littérature mais les données mesurées sont proches de celles publiées pour des sels d'hexaniobate de potassium (Farrell et al., 1969 ; Jehng & Wachs, 1991a). Les analyses élémentaires et spectroscopiques effectuées sur le produit obtenu permettent de conclure de façon quasi-certaine que nous avons bien synthétisé $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$.

1.3. Synthèse et caractérisations de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$

Un sel d'hexaniobate de potassium, plus soluble que son équivalent sodique, a également été synthétisé. Du fait de la solubilité importante des sels d'hexaniobate de potassium dans l'eau (100 à 200 g Nb/L selon Maiorov et al. (2011)), la voie de synthèse par fusion alcaline n'a pas été envisagée. En effet, les lavages nécessaires à l'élimination de l'excès de KOH auraient entraînés des pertes importantes en Nb. De ce fait une voie de synthèse en conditions douces a été privilégiée. Nyman et al. (2006a) ont proposé la formation de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ en faisant réagir $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ avec une solution de KOH 3 M.

Néanmoins, $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ n'est pas vendu par les distributeurs classiques (Alfa Aesar, VWR, Sigma Aldrich...) et ses propriétés dépendent fortement de la méthode de synthèse (Inoue et al., 1985). De plus, le groupe de May Nyman a mentionné que son $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ est particulier et qu'il doit, en partie, leurs nombreux succès dans le domaine à ce précurseur particulier (Nyman, 2011).

Nous avons donc tenté de reproduire la synthèse de Nyman et al. (2006a) en substituant $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ par de l'oxyde commercial Nb_2O_5 . Cette voie de synthèse s'est révélée infructueuse. Ensuite, nous avons synthétisé $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ par hydrolyse de $\text{NbCl}_5(s)$ qui est un composé commercial. La synthèse de $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ puis de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ est décrite ci-dessous.

Typiquement, 14g de NbCl_5 ont été ajoutés par portions de $\sim 0,5$ g dans 500 mL d'eau sous agitation. Le pH a été réajusté à 4 par ajout d'une solution concentrée de KOH entre chaque ajout de NbCl_5 . Après le dernier ajout de NbCl_5 , la suspension a été agitée à pH 4 pendant 1h puis filtrée sur Büchner. Le solide obtenu a ensuite été lavé avec 5×100 mL d'eau. 43 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ont été obtenus (humidité à $110^\circ\text{C} = 81,0\%$).

Ensuite, la procédure est adaptée de celle décrite par Nyman et al. (2006a). Dans un bécher de 100 mL, 43 g de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ fraîchement préparé sont dissous par portion de $\sim 0,5$ g dans 50 mL d'une solution de KOH 3 M chauffée à $\sim 90^\circ\text{C}$. Après dissolution totale de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ la solution est maintenue à 90°C pendant 30 min pour réduire le volume de la solution à ~ 25 mL. La solution est ensuite filtrée à chaud et versée lentement dans un cristalliseur préchauffé puis refroidie lentement à température ambiante. Après quelques heures, de larges cristaux hexagonaux se forment dans le fond du bécher ; la suspension est alors laissée 24 h à 4°C . Les cristaux sont lavés avec 2×25 mL d'eau froide et 3×25 mL d'éthanol à 95%. Le rendement en Nb est de 43,6%.

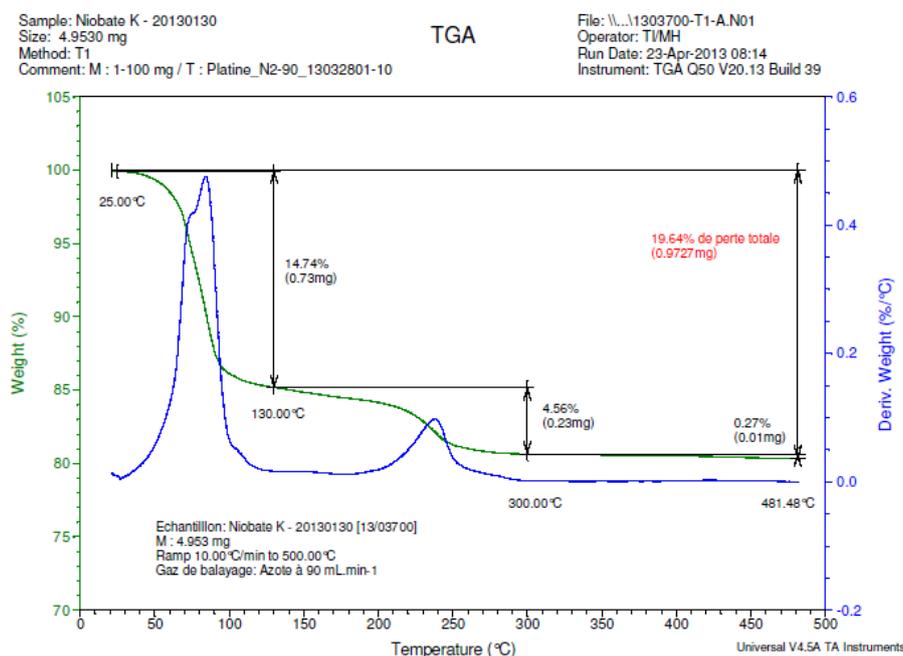


Figure 3 : Analyse thermogravimétrique du sel d'hexaniobate de potassium synthétisé. Courbe verte : perte en masse. Courbe bleue : dérivée de la perte en masse.

Les analyses ICP-AES du sel sont : %Nb = 36,2 (38,1 théorique) et %K = 20,7 (21,4 théorique). L'analyse thermogravimétrique du sel montre une teneur en eau de 19,6 %m contre 19,7 %m calculée pour $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. La déshydratation s'effectue en deux temps avec une perte de 12 molécules d'eau à 130°C puis 4 molécules d'eau à 300°C (Figure 3).

Les analyses infrarouges (Annexe II - 3) concordent avec celles de Farrell et al. (1969) obtenues sur le même composé. Les bandes Raman mesurées sont proches de celles publiées par Jehng et al. pour l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ en solution et celles à l'état solide pour le composé $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}$ publiées par Farrell et al. (1969). Sur l'analyse DRX, des pics supplémentaires par rapport au diffractogramme de référence de Nyman et al. (2006a) sont observées (Annexe II - 3). Le diffractogramme de référence étant donné à basse température (168 K), la comparaison reste cependant délicate.

Sur la base des analyses ATG, Raman et infrarouges le sel obtenu semble bien être $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}$.

1.4. Autres sels synthétisés

Dans le but d'avoir une comparaison des spectres Raman, des sels d'hexaniobate de lithium, sodium, potassium et césium, les synthèses de $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,n}\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,m}\text{H}_2\text{O}$ ont été tentées.

- Pour $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}$, le protocole de Nyman et al. (2006a) a été reproduit en synthétisant $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ à partir de $\text{NbCl}_{5(s)}$ commercial et de $\text{CsOH}_{(aq)}$, comme mentionné précédemment. Des cristaux centimétriques de $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}$ ont pu être obtenus avec un rendement de 89,5 % (Annexe II - 4).

Pour cette synthèse, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à Eramet Research (au CNRS pour les autres). L'appareil dont dispose Eramet Research possède un détecteur masse permettant d'analyser les gaz émis par l'échantillon lors de la montée en température (détails expérimentaux donnés dans l'article : Deblonde et al., 2015b). L'analyse donnée sur la Figure 4 indique une perte en masse de 11,5 % ce qui confirme le nombre d'hydratation du sel (% H_2O calculé = 11,6 pour $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}$). L'analyse des gaz émis confirme également que la perte en masse correspond bien à la perte de molécules d'eau. En effet, les synthèses décrites dans ce chapitre ayant lieu en milieux basiques, certains pourraient supposer la présence de carbonates dans le solide final mais l'analyse ATG l'infirme. Les analyses Raman et DRX de $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}$ sont également données dans l'Annexe II - 4.

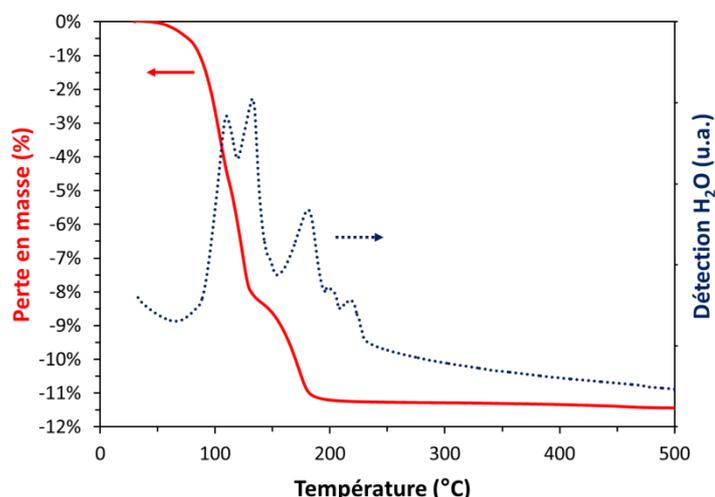


Figure 4. Analyse thermogravimétrique du sel d'hexaniobate de césium synthétisé. Courbe rouge : perte en masse. Courbe bleue : détection, par le détecteur masse, de l'eau dégagée.

- Nous avons également tenté de synthétiser un sel d'hexaniobate de lithium pour effectuer des expériences exemptes de sodium ou de potassium. La synthèse d'un hexaniobate de lithium, $\text{Li}_x\text{H}_{8-x}\text{Nb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$ est assez difficile. Le premier hexaniobate de lithium mentionné dans la littérature date de 2009 et est $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},22\text{H}_2\text{O}$ (Nyman et al., 2009). La résolution d'une structure cristalline date, elle, de 2015 pour le sel $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},15,5\text{H}_2\text{O}$ (Cf. Chapitre I, partie 4.2). Le problème est que les ions hexaniobate sont peu solubles en présence d'ions lithium. Les sels $\text{Li}_x\text{H}_{8-x}\text{Nb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$ ne peuvent donc pas être synthétisés à partir de $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ et LiOH du fait de la réprécipitation immédiate du sel sur $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ en cours de réaction. Les fusions alcalines à partir de Nb_2O_5 et LiOH ne semblent pas fonctionner non plus (Nyman et al., 2009). La synthèse de $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$ passe alors par un échange cationique comme, par exemple, entre un sel d'hexaniobate de césium et d'une solution concentrée de LiOH .

Cette synthèse a été adaptée de l'article de Nyman et al. (2009), seul article rapportant l'obtention d'un hexaniobate de lithium au moment de notre synthèse. 2,1 g de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 50 mL d'eau. Cette solution a ensuite été ajoutée au goutte-à-goutte dans 500 mL de LiOH à 2 M sous agitation. La solution a ensuite été laissée une nuit à température ambiante. Après, une nuit, de fins cristaux apparaissent dans le fond du bécher. Ceux-ci sont récupérés par filtration sur Büchner et lavés avec 3*20 mL d'eau puis 3*50 mL d'éthanol à 95 %. La procédure entière a été répétée 2 fois afin d'éliminer les traces

de potassium. Le solide final a ensuite été séché 24 h à température ambiante. Le rendement est de 75,0 %.

Les résultats ATG donnés sur la Figure 5 indiquent une perte en masse de 24,3 %. Cette perte en masse ne correspond pas à la teneur en eau de $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,22}\text{H}_2\text{O}$ ($\% \text{H}_2\text{O} = 30,2$). En revanche, cette valeur est proche de la valeur théorique pour le sel $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,15,5}\text{H}_2\text{O}$ ($\% \text{H}_2\text{O} = 23,3$) synthétisé par Hou et al. en 2015. De façon surprenante, le protocole utilisé, qui est celui de Nyman et al. (2009), aurait dû aboutir à la formation de $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,22}\text{H}_2\text{O}$. La seule différence entre notre protocole est celui de Nyman et al. (2009) est l'utilisation de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}$ au lieu de $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}$ comme réactif initial. En revanche, dans l'article de Hou et al. (2015), publié après la réalisation de cette synthèse, les auteurs ont aussi utilisé $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}$ comme réactif de départ et ont obtenus $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,15,5}\text{H}_2\text{O}$. La présence d'ions potassium ou césium, même à faible concentration, semble donc influencer le nombre d'hydratation du produit final.

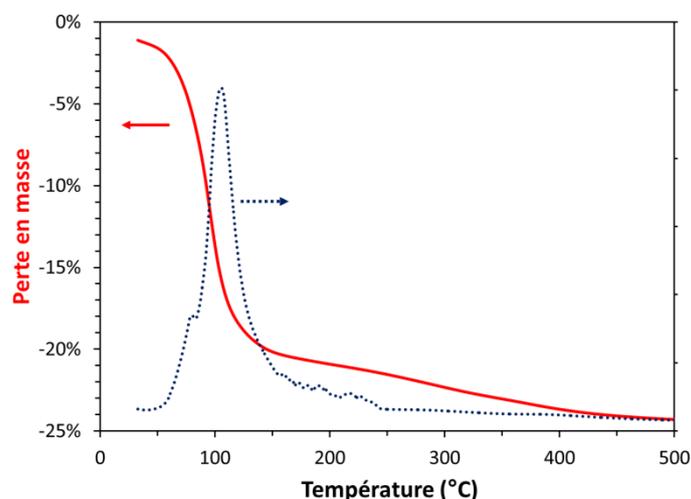


Figure 5. Analyse thermogravimétrique du sel d'hexaniobate de lithium synthétisé. Courbe rouge : perte en masse. Courbe bleue : détection, par le détecteur masse, de l'eau dégagée.

1.5. Apports de la RMN à l'état solide à la caractérisation des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate

Dans le but de caractériser plus précisément nos sels d'hexaniobate et d'hexatantalate, nous avons décidé d'utiliser la résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate alcalins contiennent plusieurs isotopes susceptibles d'être sondés par RMN : ^1H , ^6Li , ^7Li , ^{23}Na , ^{87}Rb , ^{133}Cs et ^{93}Nb . Au moment de cette étude, nous ne disposions pas encore des sels d'hexaniobate de lithium et de césium, l'étude s'est donc limitée aux isotopes suivants : ^1H , ^{23}Na . Les spectres ^{93}Nb RMN de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15}\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ont également été enregistrés mais leur interprétation est encore en cours du fait de la complexité de la RMN du ^{93}Nb à l'état solide.

Une première tentative a été réalisée par RMN du ^{93}Nb sur des solutions aqueuses d'hexaniobate de potassium. Malheureusement, la faible sensibilité de la RMN du ^{93}Nb en solutions aqueuses réclamait des concentrations trop élevées en niobium et des temps d'acquisition extrêmement longs, pour finalement obtenir un rapport signal/bruit assez faible (Annexe II - 5). Cette méthode a donc été rapidement abandonnée dans le cadre de la thèse. D'après ces résultats préliminaires, la RMN ^{93}Nb de solutions de sels plus solubles, comme les hexaniobate de rubidium ou de césium, semble néanmoins possible et pourrait donner lieu à de futures études.

Nous nous sommes alors intéressés à la RMN à l'état solide car cette technique est plus sensible que la RMN en solution du fait de la « concentration » plus importantes des éléments. Cette étude a fait l'objet d'une collaboration avec le professeur Christian Bonhomme (LCMCP-UMPC) et le docteur Cristina Coelho-Diogo (IPCM-UPMC) et les expériences ont été faites au Collège de France. Les résultats obtenus lors de cette étude RMN seront prochainement publiés sous forme d'un article.

Trois sels différents ont été étudiés par RMN-MAS (MAS : Magic Angle Spining) : $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15}\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}$. Les résultats les plus importants sont donnés ci-après.

- RMN du ^1H

Comme mentionné dans le chapitre 1, les sels d'hexaniobate répertoriés sont nombreux et la différence entre certains sels est parfois faible. Notamment, la différence de masse molaire entre un sel protoné, $\text{A}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$, et son équivalent déprotoné $\text{A}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$, est parfois trop faible pour identifier clairement un composé par analyses chimiques. L'analyse RMN peut alors être un bon complément pour déterminer la nature d'un sel.

Par exemple, les sels d'hexaniobate protonés, comme $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$, possèdent deux types de proton : ceux venant des molécules d'eau et celui lié au cluster Nb_6O_{19} . Ainsi le proton lié au cluster a un déplacement chimique différent de celui des protons des molécules d'eau. La présence ou non d'un proton coordonné au cluster Nb_6O_{19} peut alors être vérifiée par RMN. Au niveau de la littérature, seules les articles d'Alam et al. (2004) et de Nyman et al. (2006a) montrent le spectre RMN ^1H de sels d'hexaniobate ($\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_6\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19},9\text{H}_2\text{O}$, respectivement).

Le spectre RMN-MAS ^1H de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ synthétisé durant cette thèse est donné sur Figure 6. Le spectre est en accord avec celui publié par Alam et al. (2004). On remarquera la résonance centrée à +6,3 ppm ayant une largeur de plusieurs ppm. Celle-ci est due aux molécules d'eau. Un second pic est également visible à +1,9 ppm. Celui-ci est attribué au proton lié à la structure Nb_6O_{19} .

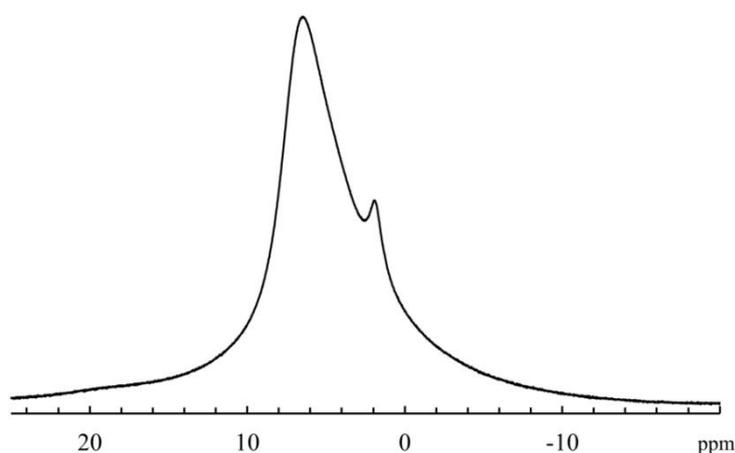


Figure 6 : Spectre RMN-MAS ^1H de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ mesuré à 16.4 T. Fréquence de rotation = 30 kHz. Nombre de scans = 8. Sonde : 2,5 mm. RD = 5 s. LB = 0 Hz. Référence : TMS (tétraméthylsilane).

De manière similaire nous avons mesuré les spectres RMN-MAS ^1H de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ (Figure 7). Contrairement au spectre de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$, ceux de

$K_8Nb_6O_{19},16H_2O$ et $Na_8Ta_6O_{19},24,5H_2O$ présentent des pics beaucoup plus fins ; d'une largeur à mi-hauteur de $\sim 0,5$ ppm. Ces résonances fines, pour $Na_8Ta_6O_{19},24,5H_2O$ ne sont pourtant pas dues à des protons liés aux cluster Ta_6O_{19} puisque nous avons vu qu'aucun sel d'hexatantalate protoné n'a jamais été isolé (Cf. Chapitre I, partie 4.2). De même, les conditions de synthèse utilisées pour l'hexaniobate de potassium ont conduit à l'obtention du sel déprotoné $K_8Nb_6O_{19},16H_2O$ qui présente lui aussi des pics RMN fins. Par comparaison, les molécules d'eau présentent un pic RMN 1H très large dans le cas de $Na_7H_2Nb_6O_{19},15H_2O$ et un pic fin pour $K_8Nb_6O_{19},16H_2O$ et $Na_8Ta_6O_{19},24,5H_2O$.

Il est également intéressant de noter que Nyman et al. (2006a) ont mentionné que les spectres RMN-MAS 1H des composés $Rb_6H_2Nb_6O_{19},9H_2O$ et $Cs_6H_2Nb_6O_{19},9H_2O$ ont une large résonance centrée à environ 5 ppm.

Les indications de Nyman et al., couplées avec la comparaison des spectres donnés en Figures 6 et 7, nous laissent penser que seuls les sels ayant un ou des protons lié(s) au cluster M_6O_{19} présentent un pic très large correspondant à la résonance des molécules d'eau. L'obtention d'un pic large pour les sels protonés peut être la conséquence de l'échange entre les protons des molécules d'eau et celui lié au cluster. Un tel échange a été montré par Alam et al. (2004) sans faire le lien avec la largeur du pic.

L'analyse RMN à l'état solide permet donc de distinguer assez rapidement le caractère protoné ou déprotoné des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate.

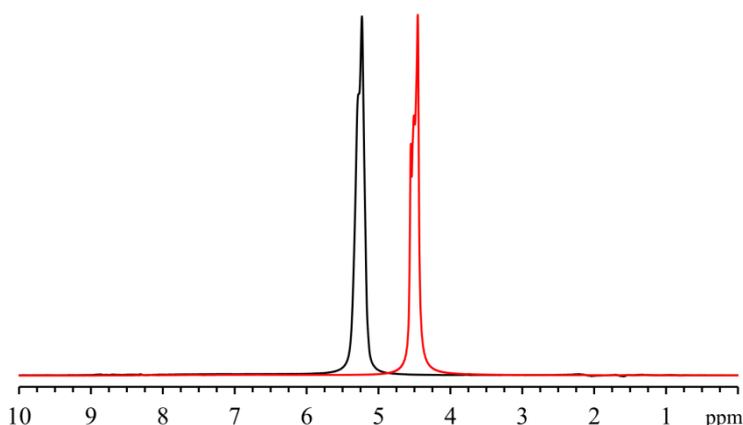


Figure 7 : Spectres RMN-MAS 1H de $K_8Nb_6O_{19},16H_2O$ (noire) et $Na_8Ta_6O_{19},24,5H_2O$ (rouge) enregistrés à 16.4 T. $\nu_{rot} = 30$ kHz. Scans = 32. Sonde : 2,5 mm. RD = 3 s. LB = 0 Hz. Référence : TMS (tétraméthylsilane).

- RMN du ^{23}Na

De par son abondance naturelle (100 %), l'isotope 23 du sodium est un bon candidat pour les études RMN. Le ^{23}Na possède un spin de $+3/2$ et est donc quadripolaire.

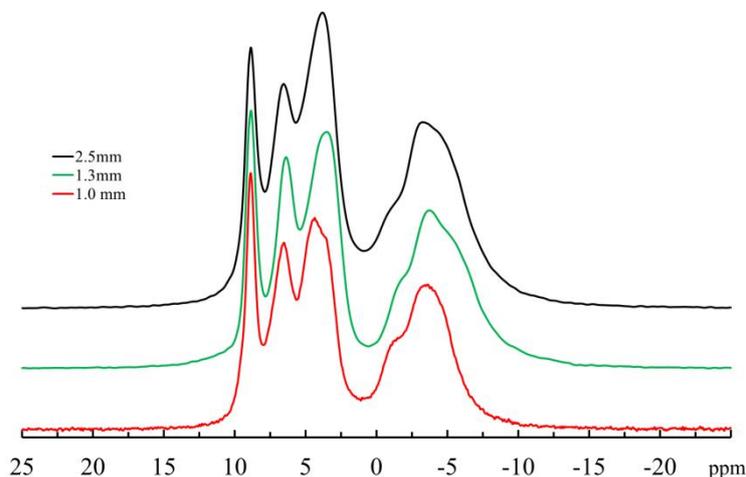


Figure 8 : Spectres RMN-MAS ^{23}Na de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ enregistrés à différentes fréquences de rotation. Courbe noire : 16,4 T et 30 kHz. Courbe verte 16,4 T et 65 kHz. Courbe rouge : 18,8 T et 75 kHz. Référence : NaCl 1 M.

Le spectre RMN-MAS ^{23}Na de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ est donné sur la Figure 8. Entre 0 et +10 ppm, trois pics RMN sont visibles. A ceux-ci s'ajoutent un quatrième pic d'intensité similaire à -3,9 ppm et un cinquième pic sous-jacent à -0,2 ppm. Les mesures du spectre à différentes fréquences de rotation (Figure 8) et celles du spectre RMN MQ Na-Na (non présentées ici) confirment la présence du cinquième pic. La déconvolution des spectres indique que ce 5^{ème} pic représente moins de 5 % de l'air totale des pics. Ces résultats ont été interprétés avec les données cristallographiques de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ publiées par (Anderson et al., 2007a).

La structure cristalline de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$, déterminée par analyses DRX sur monocristaux (Anderson et al., 2007a), indique la présence de 4 sites sodium distincts dans l'unité asymétrique de la maille cristalline de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$. Les quatre pics majoritaires situés à +8,9, +6,6, +3,9 et -3,9 ppm sont donc attribués aux quatre sites sodium présents dans l'unité asymétrique.

La présence d'un cinquième pic RMN, même minoritaire, est surprenante en prenant en compte les nombreuses caractérisations mises en œuvre pour identifier le sel (cf. partie 1.2). Cependant, (Anderson et al., 2007a), ont pu synthétiser le sel $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$, isostructural à $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$. Ces deux sels ont le même groupe d'espace et des structures

crystallines similaires, sauf que $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ possède 5 sites sodium dans son unité asymétrique au lieu de 4 pour $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$. Par analogie avec $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$, il est alors concevable qu'une faible partie du sel soit composé de $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ ayant 5 sites sodium et provoquant l'apparition du 5^{ème} pic sur le spectre ^{23}Na .

Pour confirmer l'attribution de ce 5^{ème} pic sodium, nous avons reproduit la synthèse de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ (cf. partie 1.2) mais en dopant volontairement le sel en tantale. Le rapport Nb/Ta utilisé pour la synthèse était de 17/1 ce qui correspond à la formule $\text{Na}_7\text{HNb}_{5,67}\text{Ta}_{0,33}\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ ou en d'autres termes : 1 atome de tantale tous les 3 clusters.

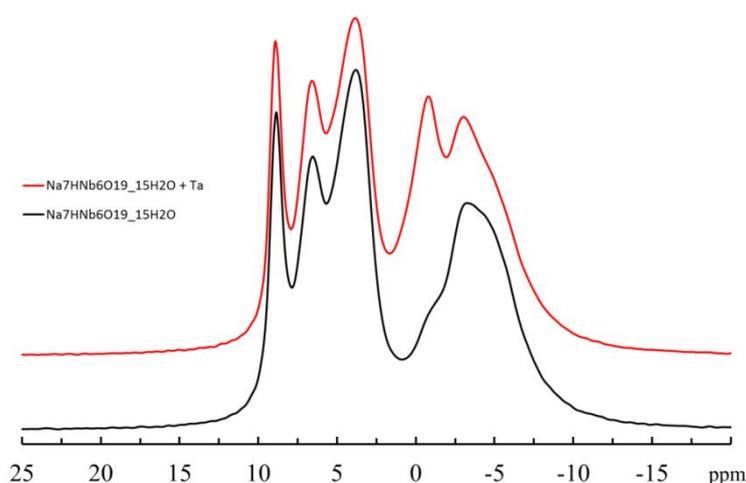


Figure 9 : Spectres RMN-MAS ^{23}Na de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ (noire) et de $\text{Na}_7\text{HNb}_{5,67}\text{Ta}_{0,33}\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ (rouge). Champ : 16.4 T. $\nu_{\text{rot}} = 30$ kHz. Scans = 1 096. Sonde : 2,5 mm. RD = 0,1 s. LB = 0 Hz.

Les spectres RMN-MAS ^{23}Na du sel dopé en tantale et non-dopé sont donnés sur la Figure 9. On remarque l'accroissement du pic à -0,2 ppm dû au 5^{ème} site sodium. En effet, le fait d'ajouter du tantale lors de la synthèse, conduit à la formation d'ions $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ayant à la fois du niobium et du tantale, du fait de l'apport énergétique lors de la synthèse (450 °C) et des rayons ioniques identiques pour le Nb(V) et le Ta(V). De plus, comme mentionné précédemment, les oxygènes liés au tantale ne se protonent pas. Le fait de substituer une partie du niobium par du tantale dans $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ crée alors des clusters sans proton qui, de par la neutralité électronique, récupèrent un sodium supplémentaire. L'ajout de tantale a également une influence sur le spectre ^1H du sel dopé. La Figure 10 montre que l'ajout de tantale fait apparaître un pic fin vers +5 ppm. L'apparition de ce pic confirme la présence de clusters déprotonés (donc avec 1 site Na en plus), comme expliqué plus haut.

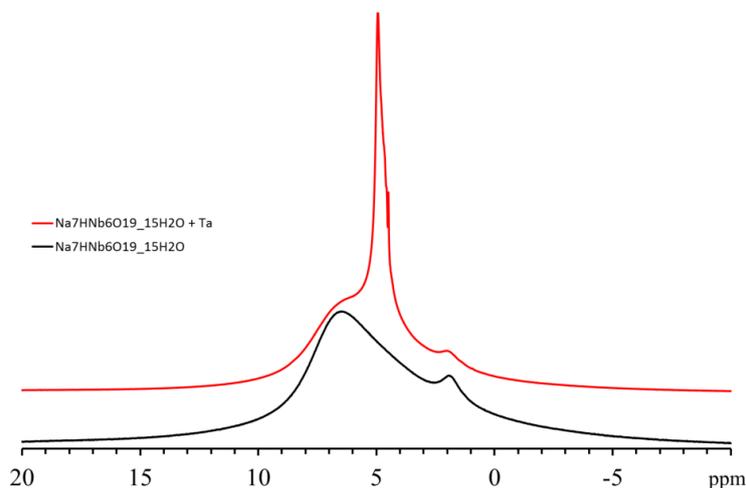


Figure 10 : Spectres RMN-MAS ^1H de $\text{Na}_7\text{HNB}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ (noire) et de $\text{Na}_7\text{HNB}_{5,67}\text{Ta}_{0,33}\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ (rouge). Champ : 16.4 T. $\nu_{\text{rot}} = 30$ kHz. Scans = 32. Sonde : 2,5 mm. RD = 3 s. LB = 0 Hz.

L'étude RMN de $\text{Na}_7\text{HNB}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ montre à quel point la synthèse et la purification des sels d'hexaniobate est délicate. En effet, même si l'analyse chimique donne un rapport Na/Nb parfaitement en accord avec la valeur théorique (Tableau 2) et même si nous avons effectué plus de caractérisation que dans la plupart des articles publiés, le sel d'hexaniobate obtenu ne semble pas pur à 100 %. L'analyse RMN-MAS se montre extrêmement sensible et semble être une technique adéquate pour étudier les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate. Cette technique pourrait donc devenir une méthode de choix pour valider la spéciation de ce genre de sel.

2. Solubilité du niobium et du tantale en milieux basiques (article)

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés sous forme d'article durant la thèse (Deblonde G., Chagnes A., Bélair S., Cote G., *Hydrometallurgy*, 2015, 156, 99-106, *Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions*). L'article est retranscrit ici sans la partie expérimentale et en évitant les redondances, notamment avec la revue bibliographique du chapitre I.

L'oxyde anhydre $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$ possède une solubilité très faible dans l'eau (Yajima et al., 1992 ; Yajima, 1994 ; Peiffert et al., 2010) et est très peu réactif vis-à-vis des solutions aqueuses. Cependant, la fusion alcaline de $\text{M}_2\text{O}_{5(s)}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) avec $\text{NaOH}_{(s)}$ ou $\text{KOH}_{(s)}$ forme les sels hexamériques $\text{A}_8\text{M}_6\text{O}_{19(s)}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$) qui s'hydratent au contact de l'eau puis se dissolvent pour former les ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ (Etxebarria et al., 1994 ; Balogh et al., 2007). Par ailleurs, les solutions aqueuses de Nb(V) et de Ta(V) ne sont pas stables à des pH proches de la neutralité du fait de la précipitation des oxydes hydratés $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Ces pentoxydes hydratés, aussi appelés « acide niobique » et « acide tantalique » ou « pentoxydes fraîchement précipités », sont plus réactifs que leurs équivalents anhydres mais restent néanmoins très peu solubles dans l'eau (Babko et al., 1963). $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ont une importance particulière car ils sont obtenus lors de l'acidification de solutions basiques de Nb(V) et Ta(V) ou par basification de solutions acides de Nb(V) et Ta(V). Par exemple, $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ peut être obtenu en neutralisant des solutions de $\text{NbCl}_{5(aq)}$ et $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{5(aq)}$ ou en acidification des solutions de polyoxoniobates (Sen & Saha, 1982 ; Inoue et al., 1985 ; Nakajima et al., 2011). Par conséquent, $\text{M}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sont obtenus dans la plupart des procédés visant à récupérer du niobium et/ou du tantale, comme tel est le cas pour le procédé conventionnel de séparation Nb-Ta en milieux fluorés. Industriellement, ces oxydes hydratés sont ensuite calcinés puis l'oxyde anhydre est commercialisé (Roskill Information Services, 2009 ; Zhu & Cheng, 2011).

Malgré leur importance industrielle, la solubilité de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a été très peu étudiée. De même, aucune donnée quantitative n'a été publiée sur la solubilité des sels hexamériques $\text{A}_8\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Babko et al. (1963) ont été les premiers à étudier la solubilité de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ en fonction du pH. Ces auteurs ont évalué les limites de solubilité à $[\text{Nb}] = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ et $[\text{Ta}] = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ à $T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$ et $I = 1 \text{ M}$ (KNO_3). Le domaine où la solubilité est minimale s'étend de pH 0 à 7 pour Nb et de pH 2 à 9 pour Ta. Ces données doivent cependant être prises avec précautions

puisqu'elles ont été largement critiquées dans la littérature (Etxebarria et al., 1994; Lothenbach et al., 1999). Le travail de Babko et al. reste néanmoins le seul disponible à ce jour sur la solubilité de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ à pH basique et, par conséquent, celui-ci a été repris dans de nombreuses revues (Baes & Mesmer, 1976 ; Lothenbach et al., 1999 ; Peiffert et al., 2010).

Presque 30 ans plus tard, Yajima et al., (1992 et 1994) ont étudié l'influence du pH sur la solubilité de l'oxyde anhydre $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$ à température ambiante et à $I = 0,1 \text{ M}$ (NaCl). Yajima (1994) a rapporté une limite de solubilité $[\text{Nb}] < 10^{-8} \text{ M}$ entre pH 2 et 8. Plus récemment, Peiffert et al. (2010) ont réalisé une étude très détaillée de la solubilité de $\text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$ en fonction du pH, de la force ionique (NaClO_4) et de la température. Pour Peiffert et al., la limite de solubilité est de $[\text{Nb}] = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et dans NaClO_4 $0,1 \text{ M}$. Cette brève revue bibliographique montre que les données disponibles sur la solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux alcalins sont éparpillées et peu abondantes. La disparité entre les différentes limites de solubilité pour le pentoxyde de Nb prises en compte par les agences nationales du nucléaire ($10^{-4} \leq [\text{Nb}] \leq 10^{-7} \text{ M}$) (Duro et al., 2006) reflète également le besoin d'approfondir nos connaissances sur la solubilité du Nb(V) et du Ta(V).

Dans ce travail, la solubilité de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sera étudiée en fonction du pH (6-13), à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à force ionique constante (milieu Na^+). L'évolution de la phase solide sera suivie par spectroscopie Raman et diffraction des rayons-X dans le but d'évaluer si $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sont réellement les phases limitant la solubilité. La présence d'ions hexaniobate $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ dans les solutions en équilibre avec $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sera également vérifiée par spectrophotométrie UV. Le produit de solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sera également déterminé à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence de NaCl ($I = 0,1 \text{ M}$). Enfin, l'influence des cations présents dans l'électrolyte (Na^+ versus K^+) sur la solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sera étudiée.

2.1. Solubilité des pentoxydes de niobium et de tantale

Les solubilités de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ont été déterminées en fonction du pH à 25 °C et à force ionique constante (0,12 M NaCl/Na₂CO₃/NaOH). Les solubilités du Nb(V) et du Ta(V) augmentent très fortement avec le pH. Comme le montrent la Figure 11 et la Figure 12, les données mesurées sont assez différentes de celles de Babko et al. (1963).

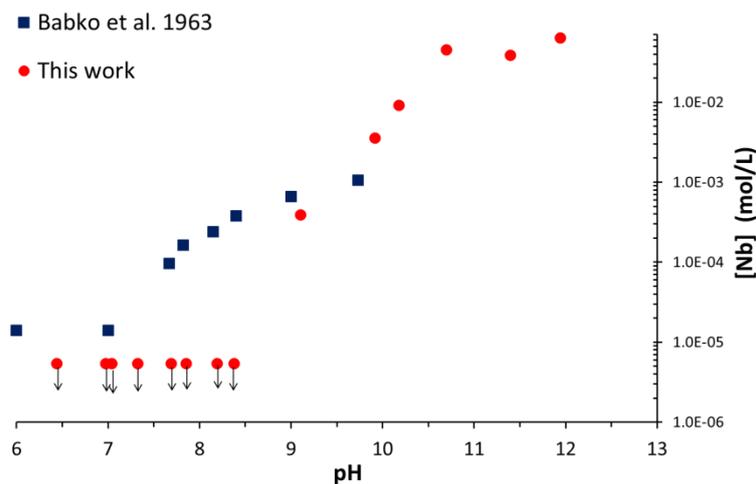


Figure 11. Solubilité de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ en fonction du pH. ■: Babko et al. (1963), T = 19 °C, I = 1 M (KNO₃). ●: Ce travail, T = 25 °C, I = 0,12 M (NaCl/Na₂CO₃/NaOH). Les flèches indiquent les limites de quantification de l'étude.

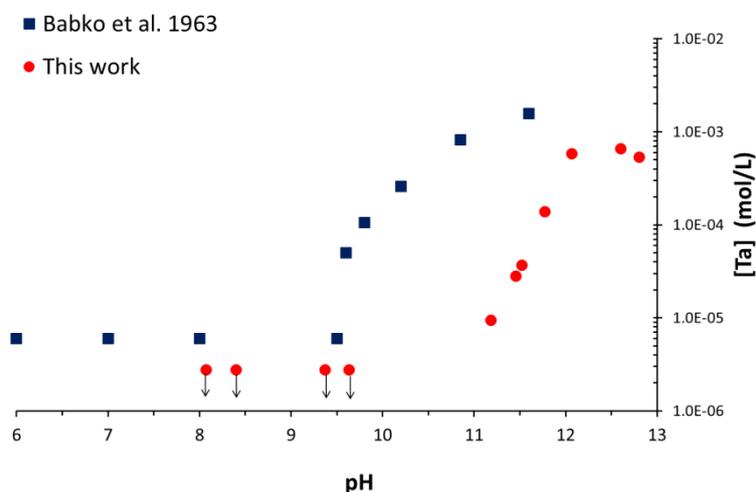


Figure 12. Solubilité de $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ en fonction du pH. ■: Babko et al. (1963), T = 19 °C, I = 1 M (KNO₃). ●: Ce travail, T = 25 °C, I = 0,12 M (NaCl/Na₂CO₃/NaOH). Les flèches indiquent les limites de quantification de l'étude.

Comme rapporté ailleurs (Etxebarria et al., 1994 ; Lothenbach et al., 1999), les données de Babko et al. sont à prendre avec précaution car : (i) il n'est pas clair dans l'étude en question si les valeurs rapportées sont des limites de quantification ou des limites de solubilité

mesurées, (ii) la procédure de centrifugation prolongée (45-60 min à 10 000 tr.min⁻¹) a probablement entraînée une variation de température dans les échantillons et (iii) les constantes de dissociation « *K* » données par Babko et al. semblent être calculées de manière erronée (cf. Annexe I – 2). La présence d'ions potassium dans le cas de l'étude de Babko et al. et de sodium dans notre cas peut également expliquer la disparité des données, comme expliqué plus bas (cf. partie 2.2).

De plus, il est important de noter que Nb₂O_{5,n}H₂O_(s) et Ta₂O_{5,n}H₂O_(s) sont des matériaux amorphes, mal définis et dont les propriétés peuvent varier selon la méthode de préparation et l'âge du solide, d'où l'utilisation du terme « oxydes fraîchement précipités » dans la littérature. Par exemple, Inoue et al. (1985) ont observé que la méthode de synthèse de Nb₂O_{5,n}H₂O_(s) influence son nombre d'hydratation, ses propriétés d'échange cationique et sa dissolution en milieux alcalins. De nombreux oxydes, Nb₂O_{5,n}H₂O_(s) et Ta₂O_{5,n}H₂O_(s), avec des nombres d'hydratation différents, ont été mentionnés dans la littérature et ont été compilés récemment par Nikishina et al. (2012).

En conséquence, les données de solubilité de Nb₂O_{5,n}H₂O_(s) et Ta₂O_{5,n}H₂O_(s) obtenues dans la présente étude montrent que le développement d'un modèle de solubilité pour le Nb(V) et le Ta(V) en milieux basiques n'est pas trivial. En effet, le manque de données concernant la spéciation de ces métaux durs à faibles concentrations a forcé certains auteurs (Babko et al., 1963 ; Etxebarria et al., 1994 ; Hummel et al., 2002 ; Duro et al., 2006 ; Kitamura et al., 2010 ; Peiffert et al., 2010 ; Ervanne et al., 2014) à modéliser les différentes données de solubilité par des équilibres entre M₂O_{5(s)} et les ions M(OH)_n⁵⁻ⁿ_(aq) (M = Nb, Ta; 1 ≤ n ≤ 7). Ces « hydroxydes » de Nb et de Ta sont pourtant purement hypothétiques et leur existence n'a jamais été prouvée expérimentalement. A l'inverse, les études portant sur la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques durant les dernières décennies (cf. Chapitre I, partie 4.2) montrent que ces éléments forment exclusivement des polyoxoanions comme Nb₁₀O₂₈⁶⁻_(aq), H_xNb₇O₂₂^{x-9}_(aq), H_xNb₂₄O₇₂^{x-24}_(aq) ou H_xNb₆O₁₉^{x-8}_(aq). La formation de ces ions polymériques dépend également de la nature du milieu (KOH_(aq), NaOH_(aq), (CH₃)₄NOH_(aq), etc.) comme récemment mis en lumière par Klemperer & Marek, (2013). D'un côté, il est couramment considéré que les cations métalliques ne forment pas d'ions polymériques à faibles concentrations mais, de l'autre côté, du fait de la dureté du Nb(V) et du Ta(V) (rapport charge/rayon ionique très élevé) et des différentes études portant sur la formation de polyoxoniobate/tantalates, on ne peut pas exclure l'existence d'un équilibre entre des polyoxoanions et les phases solides Nb₂O_{5,n}H₂O_(s) et Ta₂O_{5,n}H₂O_(s).

Le domaine de pH pour lequel la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) est la plus connue est à pH > 10 où les ions hexaniobate et hexatantalate, $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$), se forment. Les sels d'hexaniobate sont synthétisés, avec de bons rendements, par fusion alcaline ou par des synthèses aqueuses à pH ≥ 14 . Les spectres Raman, donnés sur la Figure 13, montrent que $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ n'est pas stable à pH supérieur à ~ 8 et, par conséquent, ne peut être considéré comme la phase limitant la solubilité du Nb(V) en milieux alcalins. Le spectre Raman de la phase amorphe $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ possède deux larges bandes centrées à 650 et 250 cm^{-1} du fait des liaisons Nb-O-Nb et Nb-O (Jehng & Wachs, 1991a) ; Nakajima et al., 2011). En augmentant le pH de 7 à 12, la principale bande à 650 cm^{-1} diminue en intensité pendant que de fines bandes à 904, 550 et 250 cm^{-1} apparaissent (Figure 13 et Figure 14).

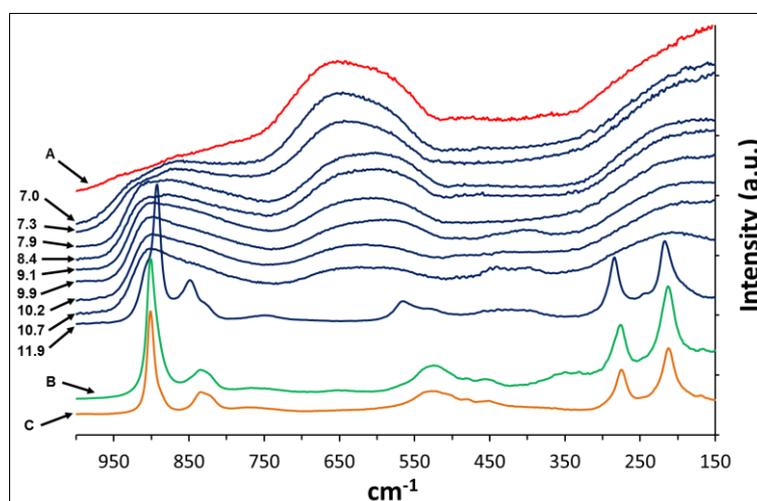


Figure 13. Spectre Raman de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ après 56 jours en contact avec des solutions à pH variable. T = 25 °C. I = 0,12 M (NaCl/Na₂CO₃/NaOH). Les valeurs du pH mesurées à l'équilibre sont données à gauche. A : spectre Raman de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ initial. B : spectre Raman de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ équilibré avec NaOH 1 M. C : spectre Raman de $Na_7HNB_6O_{19} \cdot 15H_2O_{(s)}$ pur.

La fine bande de forte intensité située à ~ 900 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons doubles Nb=O présentes dans le motif Nb_6O_{19} . La bande de faible intensité à ~ 850 cm^{-1} est attribuable au mode de vibration antisymétrique de ces mêmes liaisons Nb=O. Les autres bandes qui apparaissent à 216, 285 et ~ 550 cm^{-1} lorsque le pH augmente sont également dues à des liaisons présentes au sein du motif Nb_6O_{19} (Jehng & Wachs, 1991a). Ces observations indiquent que la phase amorphe $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ se transforme lentement en sel d'hexaniobate, et ce, même dans des conditions douces (T = 25 °C, $7 \leq pH \leq 12$). Le spectre Raman mesuré pour $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ équilibré avec NaOH 1 M à 25 °C est identique à celui du sel de référence $Na_7HNB_6O_{19} \cdot 15H_2O_{(s)}$. Ceci indique clairement que $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ n'est pas la phase thermodynamiquement stable en milieux

alcalins. Les analyses par DRX de l'échantillon équilibré avec NaOH 1 M ont également confirmé la formation de $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.

Il est intéressant de noter que pour l'échantillon équilibré à pH 12, le spectre Raman ne correspond pas exactement à celui de $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (Figure 13). Une analyse détaillée de ce spectre semble indiquer que la phase solide serait un mélange de $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et d'une autre phase, probablement $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ($x > 1$).

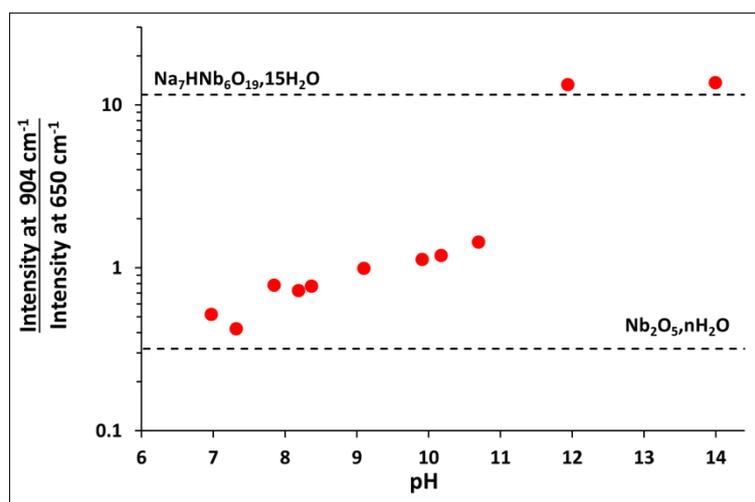


Figure 14. Rapport entre l'intensité de la bande Raman à 904 cm^{-1} et de celle à 650 cm^{-1} en fonction du pH. Intensité de référence (intensité = 0) prise à $1\,300\text{ cm}^{-1}$. Autres conditions, voir Figure précédente. Les rapports d'intensité correspondant pour $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ initial et $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ sont donnés pour comparaison.

Pour les échantillons dont la concentration en Nb à l'équilibre était supérieure à $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, le spectre UV des solutions a été enregistré. Les propriétés UV des ions $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ seront étudiées de manière détaillée dans la partie 3.1 de ce manuscrit. Le spectre d'absorbance de l'échantillon équilibré à pH 12 suggère que des ions $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ sont présents en solution (Figure 15). Cela démontre que les ions hexaniobate peuvent être formés à partir de $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ même dans des conditions douces. Les spectres d'absorbance des échantillons équilibrés à $9 \leq \text{pH} \leq 11,4$ sont décalés vers des longueurs d'ondes plus basses, suggérant que d'autres ions sont présents en solution. Les données de la littérature montrent que l'ion hexaniobate peut être di ou tri-protoné et que la protonation diminue les longueurs d'onde d'absorbance (Jander & Ertel, 1960; Deblonde et al., 2015d). Les ions $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$ et $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}$ sont donc vraisemblablement formés dans les conditions de l'étude mais la présence d'autres polyoxoniobates ne peut pas être exclue à partir de ces seules mesures par spectrophotométrie UV-visible.

Comme souligné par la Figure 14, la transformation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ commence dès pH 8. Les mesures UV montrent également l'obtention de l'ion $HNb_6O_{19}^{7-}$ à partir de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ équilibré à pH ~12. Par conséquent, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ ne peut pas être considéré comme la phase limitant la solubilité du Nb(V) en milieux alcalins, et ce, même dans des conditions douces ($25\text{ }^\circ\text{C}$, $8 \leq \text{pH} \leq 13$).

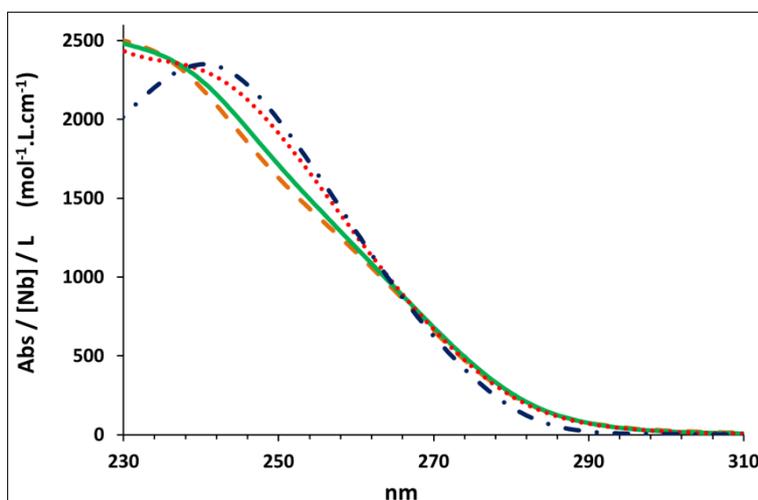
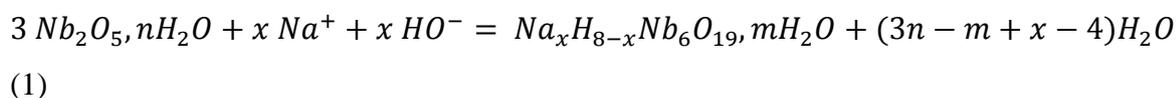


Figure 15. Absorption molaire pour les phases aqueuses recueillies après contact avec $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ pendant 56 jours à $25\text{ }^\circ\text{C}$. $I = 0,1\text{ M}$ ($NaCl/Na_2CO_3/NaOH$). pH mesurés à l'équilibre. pH = 9,9 (pointillés orange); pH = 11,4 (ligne verte); pH = 11,9 (pointillés rouges). L'absorption molaire correspondant à $HNB_6O_{19}^{7-}$ (pointillés bleus) est donnée pour comparaison (Deblonde et al., 2015).

A partir de ces résultats, il est important de souligner que la transformation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ en $Na_xH_{8-x}Nb_6O_{19} \cdot nH_2O_{(s)}$ ($0 \leq x \leq 3$) consomme des ions Na^+ et HO^- présents initialement dans l'électrolyte (Eq. (1)). En conséquence, la force ionique à l'équilibre et la solubilité du Nb(V) en milieux alcalins dépend de paramètres expérimentaux comme le rapport initial entre la quantité de phase solide et le volume d'électrolyte. Ceci rend la comparaison des données encore plus délicate.



Pour $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$, les spectres Raman enregistrés après contact avec des solutions à pH basiques révèlent que $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ est plus stable que $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ (Figure 16). En effet, la Figure 16 montre que la large bande centrée à 650 cm^{-1} , présente initialement dans $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$, commence à disparaître lorsque le pH augmente. Le rapport signal/bruit est plus important que dans le cas du Nb car les oxydes de Ta sont de moins bons diffuseurs Raman. Dans le même temps, une large bande dans la région $750 - 900\text{ cm}^{-1}$ apparaît lorsque

que le pH augmente. Par comparaison avec les résultats obtenus dans le cas du Nb, il peut être considéré que $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ n'est pas thermodynamiquement stable à pH basique et se transforme lentement en sel d'hexatantalate. On peut remarquer que la solubilité de $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ est plus faible que celle de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ dans des conditions similaires (Figure 11 ; Figure 12) et que cela reflète également la plus grande stabilité de $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ en milieux basiques, comparée à celle de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$. L'oxyde de Ta(V) hydraté pourrait donc être un remplaçant de choix pour les applications utilisant du Nb en milieux basiques (catalyse ou échange cationique notamment).

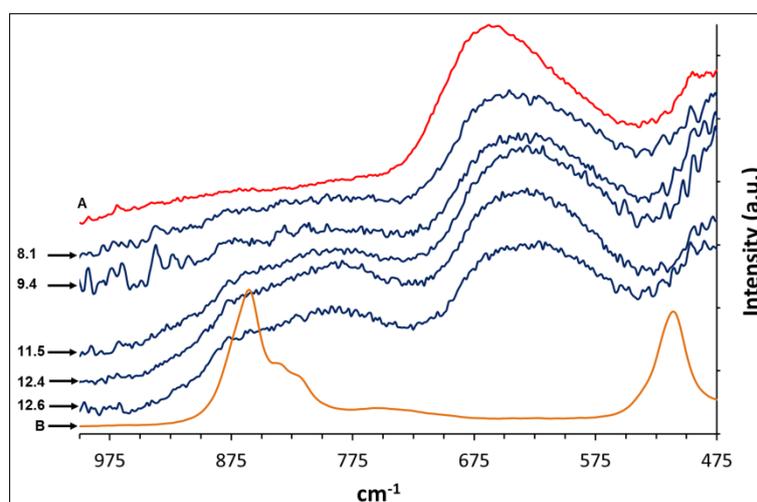
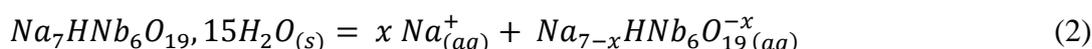


Figure 16. Spectre Raman de $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ après 56 jours en contact avec des solutions à pH variable. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $I = 0,12 \text{ M}$ ($NaCl/Na_2CO_3/NaOH$). Les valeurs du pH mesurées à l'équilibre sont données à gauche. A : spectre Raman de $Ta_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$ initial. B : spectre Raman de $Na_8Ta_6O_{19,24,5}H_2O_{(s)}$ pur.

2.2. Solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate

D'après les résultats précédents, les ions hexaniobate semblent jouer un rôle central dans la solubilité du Nb(V) en milieux alcalins. De ce fait, la solubilité de $Na_7HNb_6O_{19,15}H_2O_{(s)}$ a été mesurée à pH et température constants. A notre connaissance, aucune donnée quantitative n'a été publiée sur la solubilité des sels d'hexamétalate ($A_{8-x}H_xM_6O_{19,n}H_2O_{(s)}$; $M = Nb, Ta$; $A = Na, K$; $0 \leq x \leq 2$). Il est néanmoins communément accepté que la solubilité de ces sels augmente avec le numéro atomique de l'alcalin (Nyman, 2011).

Il est aussi rapporté dans la littérature que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ forme des paires d'ions de type $\text{A}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ ($x = 8$ ou 10) avec les ions Cs^+ , Rb^+ et K^+ (Antonio et al., 2009 ; Kinnan et al., 2014). De plus, il a été observé que l'intensité de l'association hexaniobate-alcalin diminue selon l'ordre $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Li}$ et que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ne forme pas de paires d'ions avec Li^+ (Antonio et al., 2009 ; Kinnan et al., 2014 ; Fullmer et al., 2014). En revanche, le cas des ions Na^+ et $\text{HNB}_6\text{O}_{19}^{7-}$ n'a pas été traité dans la littérature. En prenant en compte la possible formation de paires d'ions $\text{Na}_{7-x}\text{HNB}_6\text{O}_{19}^{-x}(\text{aq})$, la dissolution de $\text{Na}_7\text{HNB}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ peut s'exprimer comme suit (activité de l'eau supposée égale à 1):



$$K_s = [\text{Na}_{(\text{aq})}^+]^x * [\text{Na}_{7-x}\text{HNB}_6\text{O}_{19}^{-x}(\text{aq})] \quad (3)$$

$$[\text{Nb}]_{\text{total}} = \frac{K_s * 6}{[\text{Na}_{(\text{aq})}^+]^x} \quad (4)$$

$$[\text{Nb}]_{\text{total}} = \frac{K_s * 6}{\{[\text{Na}]_{\text{total}} - (7-x) * [\text{Na}_{7-x}\text{HNB}_6\text{O}_{19}^{-x}(\text{aq})]\}^x} \quad (5)$$

$$[\text{Nb}]_{\text{total}} = \frac{K_s * 6}{\{[\text{Na}]_{\text{total}} - (7-x) * \frac{[\text{Nb}]_{\text{total}}}{6}\}^x} \quad (6)$$

La solubilité de $\text{Na}_7\text{HNB}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ a alors été mesurée à pH fixe (12) et en fonction de la concentration en NaCl dans le milieu (Figure 17).

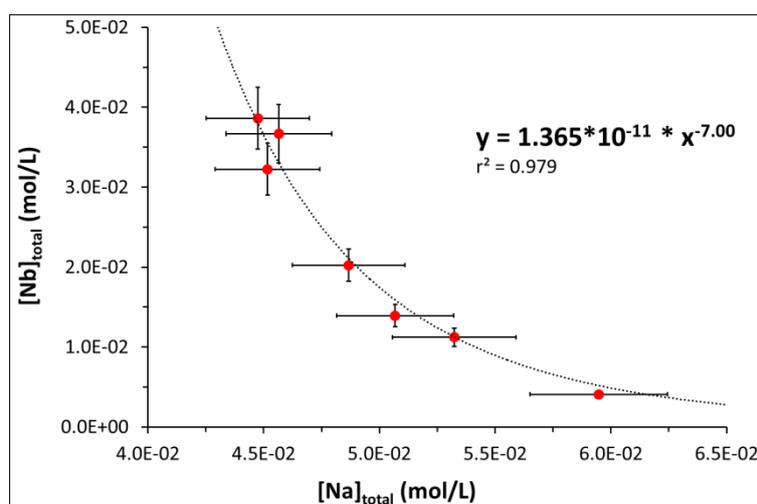
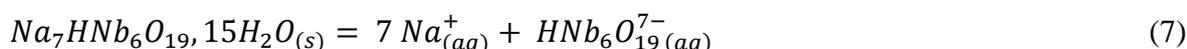


Figure 17. Concentration en Nb mesurée après mise en contact de $\text{Na}_7\text{HNB}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ avec différentes solutions de NaCl. $T = 25,0 \pm 0,1$ °C. $\text{pH} = 11,8 \pm 0,1$. $I = 0,09$ à $0,18$ M (NaCl). Temps d'équilibre : 25 jours. Courbe en pointillés : $y = 1,365 * 10^{-11} * x^{-7}$. Les barres d'erreurs verticales correspondent à $\pm 10\%$. Les barres d'erreurs horizontales correspondent à $\pm 10\%$.

En utilisant l'équation (6), nous avons testé plusieurs valeurs de x (0 à 12) afin de modéliser les données de solubilité données sur la Figure 17. La meilleure corrélation a été obtenue pour $x = 7$, ce qui signifie qu'il n'y a pas de formation de paires d'ions entre les ions Na^+ et $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ dans les conditions de l'étude. La dissolution de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ est donc contrôlée par l'effet d'ion commun et non par la formation de paires d'ions en milieu Na^+ . Le fait qu'une bonne corrélation est obtenue en modélisant la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ à pH 12 par la courbe $[\text{Nb}]_{\text{total}} = k * [\text{Na}]_{\text{total}}^{-7}$ confirme également de manière indirecte la prédominance de l'ion $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ à pH 12, ce qui est en accord avec les pK_a de $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ rapportés dans la littérature (cf. Chapitre I, partie 4.2). La dissolution de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ se résume donc par l'équation (7) :



Du fait de la libération d'ions Na^+ et $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ par $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et du fait des interactions potentielles entre $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et de nombreux ions (voir ci-dessous et partie 2.3), la force ionique n'a pu être maintenue constante durant les mesures de solubilité. En prenant en compte les ions Na^+ , Cl^- et $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, la force ionique varie de 0,09 à 0,18 M pour les points de la Figure 17. Le produit de solubilité est dans ces conditions $K_s(\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}) = 2,28*10^{-12}$ à 25 °C. Il est également intéressant de noter que la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ mesurée dans l'eau pure ($[\text{Nb}]_{\text{totale}} = 3,9*10^{-2}$ M et $[\text{Na}]_{\text{totale}} = 4,5*10^{-2}$ M) est proche de la concentration en Nb obtenue pour $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ équilibré à pH 12 (Figure 11), confirmant encore une fois la formation de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ à partir de $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.

Enfin, la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ a été évaluée à pH 12 en milieu $\text{KCl}_{(aq)}$ et $\text{NaCl}_{(aq)}/\text{KCl}_{(aq)}$ (Figure 18). La présence d'ions potassium dans l'électrolyte influence drastiquement la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. A pH 12 et à 25 °C, la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ passe de $[\text{Nb}]_{\text{totale}} = 3,9*10^{-2}$ M (sans KCl) à $5,3*10^{-2}$ M en présence de $5,5*10^{-2}$ M de KCl. Cela suggère que les ions K^+ interagissent avec $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et que la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ n'est plus contrôlée par l'effet d'ion commun. La formation des paires d'ions $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19(aq)}$ et $\text{K}_{10}\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{2+(aq)}$ en présence de KOH 3 M a été démontrée récemment par Antonio et al. (2009). Par conséquent la formation de paires d'ions entre les ions K^+ et $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ peut être envisagée. Une autre série de mesures réalisée en milieu $\text{NaCl}_{(aq)}/\text{KCl}_{(aq)}$, avec une concentration totale en Na^+ constante, a permis de découpler

les effets des ions Na^+ et K^+ sur la solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (Figure 18). Il est clair d'après les deux séries de mesures que les ions K^+ dopent la solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et que l'équilibre (7) est déplacé dans le sens direct par formation de paires d'ions entre les ions K^+ et $\text{HfNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$. Les analyses DRX des phases solides à l'équilibre n'ont pas révélé de changement du solide $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ confirmant que les interactions ont bien lieu en solution. En conséquence, les interactions entre les ions K^+ et $\text{HfNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ empêchent de déterminer le produit de solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ dans les milieux $\text{NaCl}_{(aq)}/\text{KCl}_{(aq)}$. Néanmoins, l'augmentation de la solubilité observée pour $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ en présence d'ions potassium peut être un moyen simple d'obtenir des solutions plus concentrées en niobium dans les procédés hydrométallurgiques. L'application de cet effet au procédé voie sodique d'Eramet Research sera réalisée dans la partie 4.3.

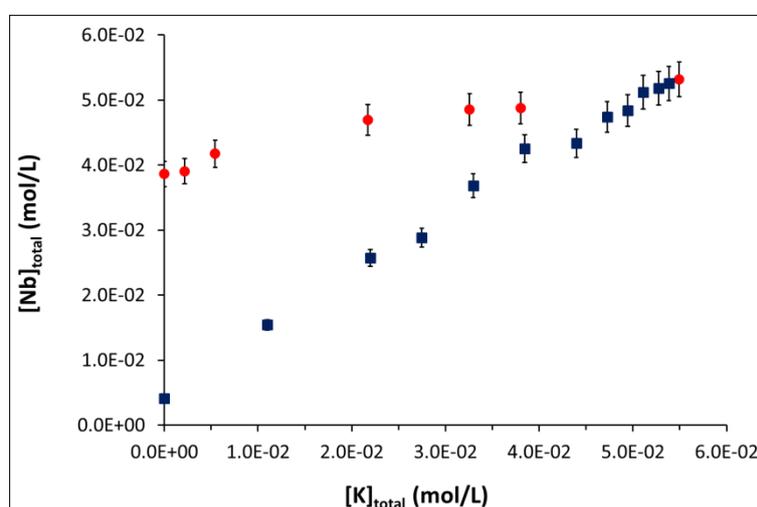


Figure 18. ●: Concentrations en Nb obtenues par contact de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ avec des solutions de KCl (concentration totale en Na^+ non-constante pour cette série de mesures). ■: Concentrations en Nb obtenues par contact de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ avec des solutions de KCl/NaCl ($[\text{Na}^+]_{\text{totale}} = 56 \pm 2 \text{ mM}$ pour cette série de mesures). $T = 25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{pH} = 11,9 \pm 0,15$. Temps d'équilibre = 25 jours. Barres d'erreurs : $\pm 5\%$.

2.3. Données supplémentaires

La solubilité de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ a également été étudiée. La solubilité du sel dans l'eau à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a été mesurée à $8,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($\pm 0,06 \cdot 10^{-3}$). Cette valeur correspond à $9,17 \text{ g}$ de Ta/L. Pour comparaison, la solubilité mesurée pour $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ est de $6,38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($\pm 0,07 \cdot 10^{-3}$) soit $3,56 \text{ g}$ de Nb/L. Les produits de solubilité apparents issus de ces résultats sont $K_s(\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}) = 3,66 \cdot 10^{-12}$ et $K_s(\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}) = 2,28 \cdot 10^{-12}$.

De manière similaire au sel d'hexaniobate de sodium, l'influence des ions potassium sur la solubilité de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$ a été évaluée. Le même travail a également été réalisé avec l'ion tétraméthylammonium (TMA^+). En effet, depuis la découverte de la formation de paires d'ions entre les ions alcalins et $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ par Antonio et al. (2009), le lien est souvent fait entre solubilité des sels et formation de paires d'ions. Ainsi, le groupe de May Nyman affirme que la solubilité des sels $\text{A}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,n\text{H}_2\text{O}}$ suit l'ordre $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ et que cela est dû à la formation de paires d'ions plus importante en présence de Cs^+ , que de Rb^+ , etc (Anderson et al., 2007b ; Antonio et al., 2009 ; Nyman, 2011 ; Fullmer et al., 2014). Or, d'après le même groupe, les ions TMA^+ ne forment pas de paires d'ions avec $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (Antonio et al., 2009 ; Fullmer et al., 2014)). Les ions TMA^+ ne devraient donc pas influencer la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$.

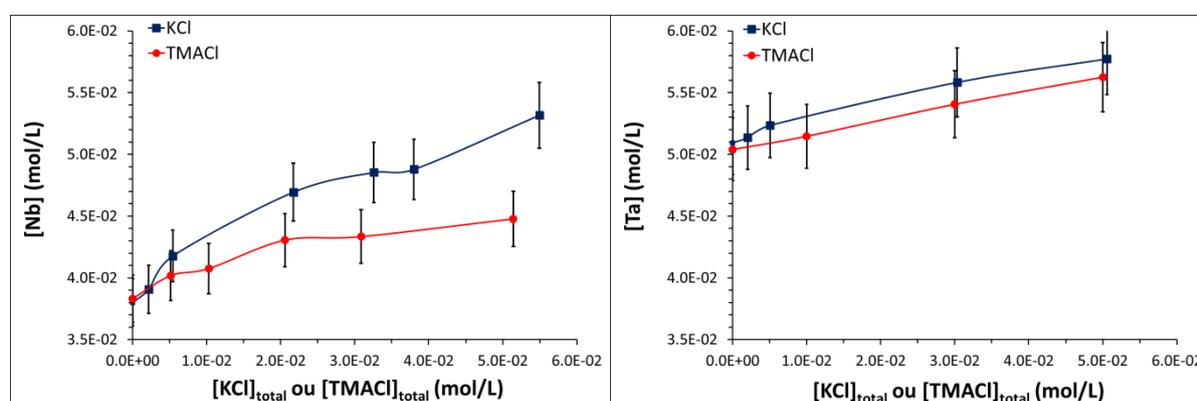


Figure 19. Gauche: Solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O(s)}}$ mesurée dans des solutions de KCl (■) ou TMACI (●) à 25 °C. pH = 11, $8 \pm 0,1$. Droite: Solubilité de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O(s)}}$ mesurée dans des solutions de KCl (■) ou TMACI (●) à 25 °C. pH = 11, $8 \pm 0,2$. Temps d'équilibre : 22 jours. Les barres d'erreurs correspondent à $\pm 5\%$ (incertitude mesurée sur la procédure entière).

La Figure 19 montre l'influence des ions K^+ et TMA^+ sur la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19,15\text{H}_2\text{O}}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$. On remarque que même en présence de TMACI, la solubilité des deux sels est augmentée alors que les ions TMA^+ et $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ne forment pas de paires d'ions d'après la littérature. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ces résultats :

- (i) soit l'ion TMA^+ forme effectivement des paires d'ions avec les ions hexaniobate et hexatantalate dans les conditions de l'étude. En effet, les études d'Antonio et al. (2009) et de Fullmer et al. (2014) ont été faites dans TMAOH 1 à 3 M alors que dans notre cas il s'agit de TMACI à moins de 0,05 M. La présence d'hydroxydes pourrait avoir concurrencé la formation de paires d'ions entre TMA^+ et $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Antonio et al. et Fullmer et al. ont également fait leurs mesures à partir de sels de potassium, rubidium ou césium dissous dans TMAOH, la présence de K^+ , Rb^+ ou Cs^+ pourrait avoir empêché l'interaction avec TMA^+ ;

- (ii) soit l'augmentation des solubilités de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ en présence de TMAcI s'explique par le simple effet de la force ionique car certains sels ont une solubilité qui augmente avec la force ionique. Dans ce cas, on remarquera que le gain entre KCl et TMAcI est quasiment négligeable dans le cas du tantale alors qu'il est significatif dans le cas du niobium. La formation de paires d'ions hexaniobate-potassium serait alors plus importante que pour les paires d'ions hexatantalate-potassium. Fullmer et al. (2014) ont montré que les paires d'ions formées de K^+ , Rb^+ ou Cs^+ avec $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ sont différentes de celles formées avec $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Des paires d'ions de contact sont formées dans le cas de $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et des paires d'ions solvatées dans le cas de $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Les résultats obtenus ici semblent corroborer les observations de Fullmer et al. (2014) dans le sens où une interaction moins forte dans le cas de $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ entraînerait une moins forte augmentation de la solubilité en présence d'ions potassium.

Ces hypothèses restent cependant spéculatives et demanderaient de plus amples vérifications. Nous avons également mesuré la solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ dans des solutions de CsCl. Etant donnée la formation de paires d'ions entre Cs^+ et $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (Antonio et al., 2009 ; Fullmer et al., 2014), nous nous attendions à une augmentation importante de la solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ en présence de CsCl. La Figure 20 montre pourtant une diminution de la solubilité des deux sels avec l'augmentation de la concentration en Cs^+ .

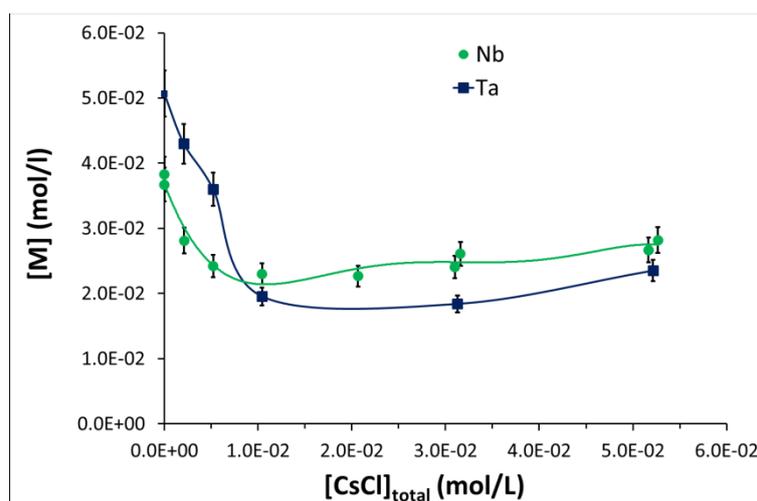


Figure 20. ■: Solubilité de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ mesurée dans des solutions de CsCl à 25 °C. pH = 11,65 ± 0,08. ●: Solubilité de $\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ mesurée dans des solutions de CsCl à 25 °C. pH = 11,44 ± 0,08. Temps d'équilibre : 22 jours. Les barres d'erreurs correspondent à ± 7% (incertitude mesurée sur la procédure entière).

Cette diminution de la solubilité est surprenante mais pourrait s'expliquer par la formation de sels mixtes de type $Cs_xNa_yH_{8-x-y}M_6O_{19,n}H_2O$ ($M = Nb, Ta$) moins solubles que $Na_7HNb_6O_{19,15}H_2O$ et $Na_8Ta_6O_{19,24,5}H_2O$. Un sel de ce type a déjà été isolé ($Cs_6Na_2Nb_6O_{19,9}H_2O$; Nyman et al., 2006a) mais aucune donnée concernant sa solubilité n'a été rapportée. De plus, les analyses DRX sur poudre, des phases solides récupérées après contact avec CsCl n'ont pas pu révéler la présence de ce genre de phase. Les expériences ayant été menées par la méthode de sous-saturation (cf. Deblonde et al., 2015a), la phase solide était composée initialement de $Na_7HNb_6O_{19,15}H_2O$ (ou $Na_8Ta_6O_{19,24,5}H_2O$) et le peu de phase $Cs_xNa_yH_{8-x-y}M_6O_{19,n}H_2O$ formée était donc probablement en dessous des limites de détection en DRX.

En conclusion sur cette étude de la solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques, nous avons vu que les modèles de solubilité actuels doivent être revisités. En effet, les modèles actuels ne prennent pas en compte la formation de polyoxoniobates et polyoxotantalates. Nous avons montré que l'oxyde hydraté Nb_2O_5,nH_2O se transforme en $Na_7HNb_6O_{19,15}H_2O$ même à température ambiante et à $8 < pH < 12$. Les ions hexaniobate et hexatantalate ont donc un rôle central dans la solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques et les modèles utilisant les espèces hypothétiques $M(OH)_x^{5-x}$ doivent être révisés. Ces résultats peuvent avoir un intérêt pour la précipitation du Nb(V) et Ta(V) dans les procédés hydrométallurgiques, la dispersion de ces éléments à partir des effluents industriels et également le stockage des déchets nucléaires où les isotopes à vie longue ^{94}Nb et ^{93m}Nb sont présents (Pilkington & Stone, 1990).

Les résultats obtenus ici montrent également que certains phénomènes restent encore incompris, notamment le lien entre formation de paires d'ions et solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate. Il est communément admis que la solubilité de ces sels augmente dans le sens $Li < Na < K < Rb < Cs$ et que l'ion TMA^+ ne forme pas de paires d'ions avec $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$. La solubilité de $Na_7HNb_6O_{19,15}H_2O$ et $Na_8Ta_6O_{19,24,5}H_2O$ mesurée en présence d'ions potassium semble confirmer ces hypothèses, alors que les résultats obtenus en présence de TMA^+ et Cs^+ semblent les infirmer. Cette situation montre à quel point la chimie du Nb(V) et du Ta(V) reste encore méconnue et reflète le besoin de données quantitatives sur la solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate. Par exemple, une revue détaillée d'un récent article du groupe de May Nyman (Hou et al., 2015) montre qu'ils ont réussi à préparer des solutions contenant jusqu'à 50 mM de $Li_8Nb_6O_{19,15,5}H_2O$ à

température ambiante (soit 27,9 g de Nb/L) ce qui est largement supérieure à la solubilité mesurée pour $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (3,56 g de Nb/L)). Le groupe de May Nyman affirme pourtant depuis plusieurs années (Anderson et al., 2007b) que les sels de lithium sont les moins solubles...

3. Physicochimie des ions hexaniobate et hexatantalate (articles)

Les résultats présentés dans cette partie ont été publiés sous forme d'articles durant la thèse. Ceux-ci sont retranscrits en évitant les redondances avec les parties précédentes.

La partie 3.1 correspond à l'article suivant : Deblonde G., Moncomble A., Cote G., Bélair S., Chagnes A., *RSC Advances*, **2015**, 5, 7619-7627, *Experimental and computational exploration of the UV-visible properties of hexaniobate and hexatantalate ions*.

La partie 3.2 correspond à l'article suivant : Deblonde G., Delaunay N., Lee D., Chagnes A., Cote G., Gareil P., *RSC Advances*, **2015**, 5, 64119-64124, *First investigation of polyoxoniobate and polyoxotantalate aqueous speciation by capillary zone electrophoresis*.

3.1. Propriétés UV-visible des ions hexaniobate et hexatantalate

Malgré le regain d'intérêt récent pour les solutions alcalines de Nb et Ta, les méthodes analytiques pour ce type de solutions sont toujours limitées à l'analyse ICP (Inductively Coupled Plasma spectrometry). Dans cette optique, les propriétés UV-visible des ions hexaniobate et hexatantalate peuvent aider à développer de nouvelles méthodes, simples et peu coûteuses, pour la détermination des concentrations en Nb et Ta. Les propriétés UV des ions hexaniobate et hexatantalate peuvent également être utilisées pour sonder les propriétés thermodynamiques de ces ions comme leurs pKa ou leur stabilité. De façon surprenante, les études sur le sujet sont peu nombreuses et ont toutes été publiées dans les années 60-70 lorsque l'existence même des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ faisait encore débat. Au début des années 60, Jander & Ertel (1960) ont été les premiers à étudier par spectrophotométrie UV les ions hexaniobate et ont montré que ceux-ci possèdent une forte absorbance en dessous de 300 nm avec une bande centrée à 230-250 nm. La seule étude portant sur les propriétés UV des ions hexatantalate a été réalisée par Nelson & Tobias (1963) et ces derniers ont montré que les solutions d'ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ absorbent très peu par rapport à celles d'ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. Sachant que le Nb(V) et Ta(V) ont un rayon ionique identique et une configuration électronique similaire, menant à une structure quasi-identique pour les ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$ (Balogh et al., 2007), il est très surprenant que les solutions d'ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ possèdent des propriétés UV-visible si différentes.

L'étude suivante a pour but de revisiter les propriétés UV des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$. Les objectifs étaient d'actualiser et de compléter les données disponibles sur les propriétés d'absorbance de ces ions avec l'espoir de développer une méthode simple permettant d'accéder aux concentrations en Nb et Ta dans des échantillons synthétiques et industrielles.

3.1.1. Résultats

Propriétés UV des ions hexaniobate : Les spectres UV des solutions d'ions hexaniobate mettent en évidence une forte absorbance en dessous de 300 nm avec un maximum entre 240 et 250 nm selon le pH (Figure 21). En augmentant la concentration en ions HO^- dans le milieu, le maximum de la bande d'absorbance se décale de 241,5 nm pour $[HO^-] = 0,01$ M à 247,5 nm pour $[HO^-] = 3,00$ M. Des mesures effectuées dans KOH 3 à 9 M ne montrent pas de variation supplémentaires au-delà de $[HO^-] = 3,00$ M (Figure 22). Le décalage vers les plus grandes longueurs d'ondes est caractéristique de la déprotonation et suggère qu'au moins 3 M d'ions HO^- sont nécessaires pour déprotoner totalement les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ dans nos conditions de mesure. Le point isobestique à 240 nm indique la présence d'un équilibre, probablement entre $HNb_6O_{19}^{7-}$ et $Nb_6O_{19}^{8-}$. Les données suggèrent aussi que le coefficient d'extinction molaire (ϵ) de l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$ peut être déterminé si la concentration en ions HO^- est d'au moins 3 M.

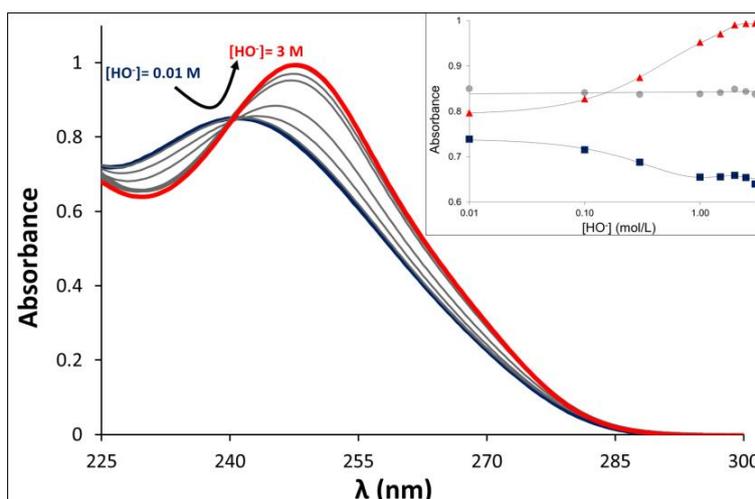


Figure 21. Spectres UV de solutions d'ions hexaniobate en fonction de la concentration en HO^- . $[HO^-]_{\text{totale}} = 0,01$ à $3,00$ M. $I = 3$ M (KCl/KOH). $T = 25$ °C. $[Nb_6O_{19}]_{\text{total}} = 6,3 \cdot 10^{-5}$ M. Trajet optique = $10,00$ mm. Insert: variation de l'absorbance à $247,5$ nm (\blacktriangle), $240,0$ nm (\bullet) et $230,0$ nm (\blacksquare) et modélisation correspondante obtenue avec le logiciel HypSpec.

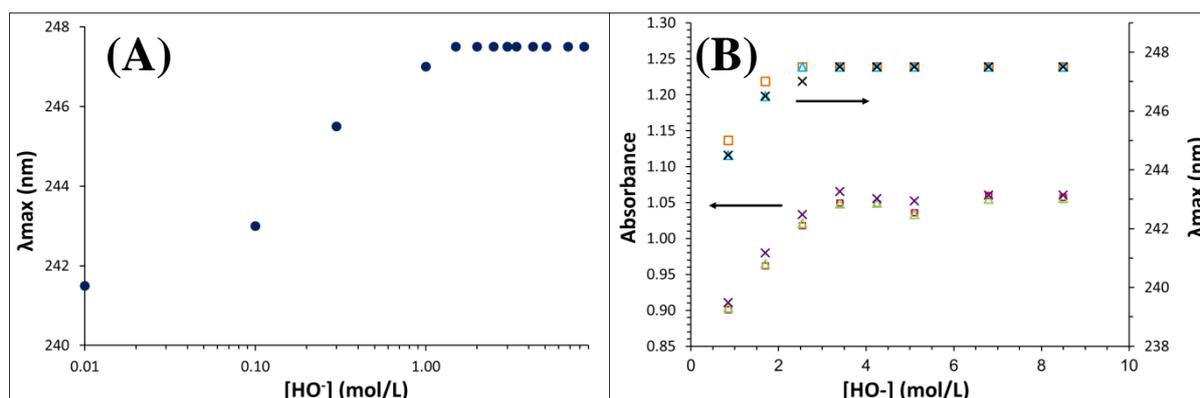


Figure 22. (A) : Variation de la longueur d'onde d'absorbance maximale (λ_{\max}) de $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ en fonction de la concentration en HO^- . $I = 3 \text{ M}$ (KCl/KOH) pour les échantillons avec $[\text{HO}^-] \leq 3 \text{ M}$. Force ionique non constante pour les échantillons avec $[\text{HO}^-] > 3 \text{ M}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{total}} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. (B) : Absorbance et λ_{\max} mesurées pour des solutions d'ions hexaniobate à différentes concentrations en ions hydroxyde et en fonction du temps. Temps d'équilibre : 3h (carrés), 11 jours (triangles) et 35 jours (croix). $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{total}} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Du fait de la grande disparité des données de la littérature (Jander & Ertel, 1960 ; Gridchina, 1963 ; Goiffon et al., 1973), une attention particulière a été portée sur la détermination du coefficient d'extinction molaire de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Plus, de 30 échantillons synthétiques indépendants ont été préparés dans différents milieux (cf. Annexe II - 6), puis dilués dans KOH 4 M. Leurs spectres UV ont ensuite été enregistrés et leurs concentrations en Nb ont été déterminées par ICP-AES. Les résultats obtenus permettent d'évaluer le coefficient d'extinction molaire $\epsilon(\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}) = 15,900 \pm 600 \text{ L/mol/cm}$ au maximum d'absorbance, c'est-à-dire à 247,5 nm.

Dans le but de confirmer cette valeur, différents échantillons de Nb ont été préparés à partir de composés commerciaux ($\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dissous dans H_2O et NbCl_5 dissous dans HCl). Ces échantillons ont ensuite été dilués dans KOH 4 M puis leurs spectres UV ont été enregistrés après un temps d'équilibre de 10 min. La concentration en Nb dans ces échantillons a ensuite été calculée en utilisant la loi de Beer-Lambert ($\text{Abs} = \epsilon \cdot L \cdot [\text{Nb}]$) et le coefficient $\epsilon(\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-})$ déterminé précédemment. La corrélation obtenue entre les concentrations en Nb déterminées par UV et par ICP est très bonne pour ces échantillons d'oxalate et de chlorure de niobium (cf. Annexe II - 6).

La méthode a également été appliquée à 17 échantillons industriels provenant du procédé voie sodique développé par Eramet Research. La corrélation pour ces échantillons industriels est elle-aussi très bonne (cf. partie 4.1), confirmant la valeur de 15,900 L/mol/cm pour $\epsilon(\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-})$. Le domaine de linéarité de la méthode UV a été évalué à $5 \cdot 10^{-6} \leq [\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}] \leq 10^{-4} \text{ M}$.

L'influence de la base utilisée (NaOH, KOH ou CsOH) sur le spectre UV de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ a ensuite été étudiée. La nature de l'alcalin n'influence par la forme générale de la bande d'absorbance mais décale légèrement la longueur d'onde d'absorbance maximale, passant de 246,5 nm dans NaOH à 247,5 nm dans KOH et à 249 nm dans CsOH (Figure 23).

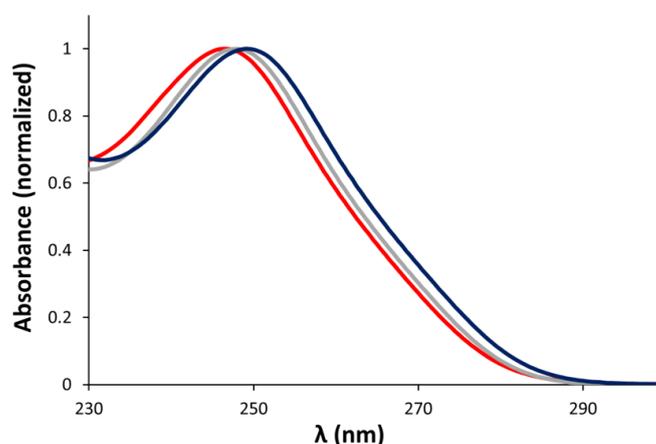


Figure 23. Absorbance de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ mesurée dans NaOH 4 M (rouge), KOH 4 M (gris) et CsOH 4 M (bleu).

Propriétés UV des ions hexatantalate : Comparées aux solutions d'ions hexaniobate, celles d'ions hexatantalate absorbent très peu dans le domaine UV. Des mesures faites avec une concentration en ions HO^- allant de 0,01 M à 9 M n'ont pas montré de changements significatifs indiquant que les ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ sont déjà totalement déprotonés à pH 12. A 247,5 nm, qui est la longueur d'onde d'absorbance maximale pour $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ dans KOH, le coefficient d'extinction molaire de $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ est environ 80 fois plus faible que celui de $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (Figure 24). Au point isobestique à 240 nm, le rapport $\epsilon_{\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}}/\epsilon_{\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}}$ est d'environ 20.

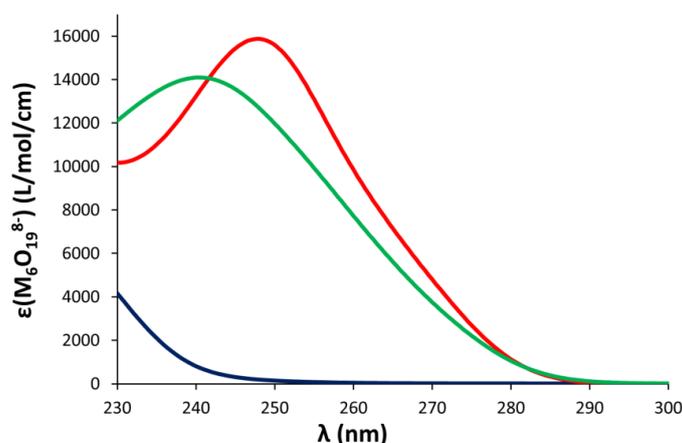


Figure 24. Coefficient d'extinction molaire des ions $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (bleu) et $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (rouge) mesuré expérimentalement et celui de l'ion $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ (vert) calculé à partir des titrages UV (voir texte).

Détermination du pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$: Les variations observées sur les spectres des solutions d'ions hexaniobate en fonction du pH (Figure 21) sont suffisamment importantes pour déterminer de manière précise le pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Des séries d'échantillons ayant une concentration fixe en Nb et des concentrations variables en ions HO^- ont été préparées en milieux NaOH/NaCl et KOH/KCl. Pour une température et une force ionique données, le spectre UV de chaque échantillon a été mesuré. L'évolution des spectres UV pour chaque série de mesures permet ensuite d'accéder au pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ moyennant un traitement non-linéaire à l'aide du logiciel HypSpec (cf. Deblonde et al., 2015d pour plus de détails).

Pour une température donnée, le pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ diminue lorsque la force ionique augmente. Pour une force ionique et une température données, la valeur du pKa est plus faible en milieu NaOH/NaCl par rapport à celle obtenue en milieu KOH/KCl. Les résultats sont résumés ci-dessous.

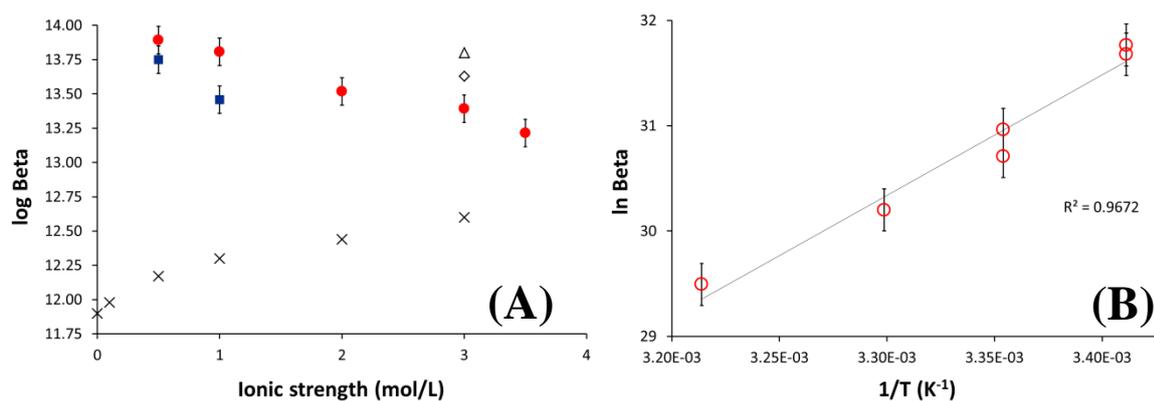


Figure 25. (A) : Constante de protonation de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ mesurée à 25 °C en milieu KCl/KOH (●) et NaCl/NaOH (■). Valeurs extrapolée par Neumann (1964) (Δ), Spinner (1968) (X) et Etxebarria et al. (1994) (◊) sur la base de mesures potentiométriques. (B) : Effet de la température sur la protonation de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. $I = 3 \text{ M}$ (KCl/KOH). Les barres d'erreur correspondent à $\pm 0,1$ unité logarithmique.

Pour une force ionique de 3 M (KOH/KCl), le pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ a été déterminé à différentes températures (Figure 25-B). La protonation de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ s'est révélée exothermique. Le traitement des données en utilisant l'équation de Van't Hoff montre que l'enthalpie de réaction ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + \text{H}^+ = \text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$) est de $\Delta_r H = -95,1 \text{ kJ}$ par mole.

3.1.1. Discussion

Bien que les ions hexaniobate et hexatantalate soient étudiés depuis les années 50, les données disponibles sur leurs propriétés UV sont très parcellaires. A notre connaissance, les seules données publiées sont sous forme de graphiques (Nelson & Tobias, 1963 ; Goiffon et al., 1973 ; Neumann, 1964 ; Gridchina, 1963 ; Black et al., 2006). L'extrapolation des coefficients d'extinction molaire à partir de ces graphiques est donnée dans le Tableau 3. La grande disparité entre les données peut être imputable, en partie, aux méthodes d'analyses du Nb utilisées pour les publications les plus anciennes comme la calcination des solutions suivie d'une pesée en considérant que l'échantillon est Nb₂O₅. Ce genre de méthode est évidemment peu précis et peut être facilement biaisé par la présence d'ions alcalins et du fait de la formation de métaniobate ANbO₃ (A = Na, K...).

Tableau 3: Compilation des données publiées sur les propriétés UV des ions hexaniobate.

Gamme de pH de l'étude	Espèce	λ_{max} (nm)	ϵ^a (L/mol/cm)	Référence
9,9 – 11,2	/	~233	~25 000	Jander & Ertel (1960)
13	/	~243	~24 000	
14	/	~248	~29 000	
13,5	/	242	~10 900	Gridchina (1963)
10,2 – 11,5	H ₃ Nb ₆ O ₁₉ ⁵⁻	~235	3 200	Goiffon et al. (1973)
10,2 – 11,5	H ₂ Nb ₆ O ₁₉ ⁶⁻	~232	3 000	
10,2 – 11,5	HNb ₆ O ₁₉ ⁷⁻	~235	2 400	
	Nb ₆ O ₁₉ ⁸⁻	~248	3 000	
8,5	/	230	~12 500	Black et al. (2006)
12 ~14,6	HNb ₆ O ₁₉ ⁷⁻	240,5	14 300 ± 400	Ce travail
12 ~14,6	Nb ₆ O ₁₉ ⁸⁻	247,5	15 900 ± 600	Ce travail
12,2	Ta ₆ O ₁₉ ⁸⁻	/	3 600 at 230 nm	Nelson & Tobias (1963)
12 ~15	Ta ₆ O ₁₉ ⁸⁻	/	4 000 ± 150 at 230 nm	Ce travail

a : valeurs calculées en considérant la concentration en Nb, le trajet optique et l'absorbance mentionnés dans l'article considéré. Les valeurs d'absorbance et de longueur d'onde ont été déterminées avec le logiciel PlotDigitizer.

- D'après les résultats obtenus dans la présente étude, l'ion hexaniobate est totalement déprotoné lorsque la concentration en ions hydroxyde est supérieure à 3 M. Dans une étude précédente, le groupe du Dr. Spinner (Goiffon et al., 1973) ont rapporté qu'après 3 jours à pH ≥ 14, les ions hexaniobate se transforment en espèces tétramériques Nb₄O₁₂(OH)₄⁸⁻ et Nb₄O₁₆¹²⁻. Cette hypothèse était basée sur des mesures par spectrophotométrie UV. Dans notre étude, aucune variation significative du spectre UV n'a été observée pour des solutions d'ions hexaniobate en fonction du temps, et ce, même pour [HO⁻] allant jusqu'à 9 M (Figure 22-B).

Il doit être souligné que les sels d'ions hexaniobate sont synthétisés dans des conditions extrêmement basiques, comme la fusion alcaline et qu'il serait donc surprenant que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ne soit pas stable à pH élevé. De plus, il convient de souligner que le groupe de Spinner a proposé des valeurs de $\varepsilon(\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8})$ très nettement inférieures par rapport aux autres auteurs (Tableau 3). Bien que la formation d'espèce tétramériques n'ait jamais été confirmée par d'autres groupes, l'étude de Spinner a été reprise dans quelques revues bibliographiques (Etxebarria et al., 1994; Rozantsev et al., 2000; Sahureka et al., 2003). De plus, l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ a été observé expérimentalement à $\text{pH} \geq 14$ par de nombreuses techniques comme le Raman, la SAXS et la RMN. Par conséquent, la formation des ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ et $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ semble peu probable.

- La forte absorbance de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ offre aussi une voie alternative (ou complémentaire) à l'ICP pour la détermination des concentrations en Nb. Plusieurs méthodes basées sur l'absorbance dans le domaine UV-visible de complexes du Nb(V) ont été publiées (Patel et al., 1996; Chhakkar & Kakkar, 1995; Agnihotri et al., 2006; Agnihotri & Mehta, 2005). Cependant, toutes ces méthodes nécessitent l'utilisation d'agents complexants toxiques et onéreux et ne sont pas applicables pour des échantillons basiques. Certaines de ces méthodes requièrent également une étape d'extraction liquide-liquide avant l'analyse. Avec la méthode développée dans la présente étude, une simple dilution de l'échantillon dans KOH 4 M permet d'accéder en quelques minutes à la concentration en Nb dans un grand nombre d'échantillons synthétiques et industriels. Il est important de souligner que cette méthode ne pouvait être mise au point sans avoir déterminé préalablement les conditions d'existence de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et sans avoir mesuré de manière précise son coefficient d'extinction molaire. Notons que le développement de la méthode impliquait aussi de synthétiser et de caractériser les sels d'hexaniobate qui ne sont, malheureusement, pas commercialisés. La méthode développée à néanmoins ses limites, notamment pour les échantillons contenant une quantité importante de fer car celui-ci précipite lors de la dilution dans KOH 4 M. Un protocole incluant une étape de filtration pourrait cependant être développé. La présence d'ions absorbants vers ~ 250 nm (notamment les ions NO_3^-) peut également être gênante.

Les résultats obtenus à partir d'échantillons de chlorures et d'oxalates de Nb(V) sont également à souligner. En milieux chlorures, le Nb(V) forme des oxo-chloro anions $[\text{NbO}_m(\text{OH})_n\text{Cl}]^{5-2m-n-1}$ alors qu'il forme en milieux oxalates les complexes $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et

$[\text{NbO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ (cf. Chapitre I, partie 4). Les résultats obtenus montrent que les oxo-chlorures de Nb(V) et les oxalates de Nb(V) peuvent être transformés en ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ car : (i) la dilution de solutions d'oxalates ou de chlorures de Nb(V) dans KOH 4 M provoque l'apparition d'un large bande d'absorbance similaire à celle de $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et (ii) la concentration en Nb déterminée par ICP-AES et celle déterminée par spectrophotométrie UV concordent. Le fait de pouvoir transformer, en quelques minutes, des chlorures ou oxalates de Nb(V) en ions hexaniobate peut ouvrir la voie à de nouvelles méthodes de synthèse plus rapides et plus douces que la fusion alcaline. La méthode de dosage développée pourrait également servir à doser rapidement le Nb présent dans $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, qui est obtenu dans de nombreux procédés hydrométallurgiques, comme celui développé par Eramet Research.

- Plusieurs études se sont intéressées aux propriétés acido-basiques des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Les valeurs de pKa de ces ions sont compilées dans le Tableau 4. Tous les pKa précédemment publiés ont été déduits de mesures potentiométriques et, du fait de la valeur élevée du pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ($> 12,5$), les valeurs publiées pour ce dernier ont été extrapolées et non mesurées. Pour une force ionique de 3 M (KCl/KOH), la valeur déterminée dans la présente étude ($13,4 \pm 0,1$) est dans la gamme des valeurs précédemment extrapolées. On pourra remarquer que la valeur du pKa proposée par Spinner (1968) est environ une unité logarithmique plus basse que celles proposées par Neuman (1964), Etxebarria et al. (1994) et dans la présente étude.

Tableau 4: Constantes de protonation des ions hexaniobate et hexatantalate

i	$\log \beta_i$ pour la réaction: $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-} + i \text{H}^+ = \text{H}_i\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{i-8}$			
1	13,8 ±0,2	12,6 ±0,1	13,63 ±0,04	13,4 ±0,1
2	24,68 ±0,05	23,46 ±0,15	23,55 ±0,04	/
3	/	32,85 ±0,17	32,90 ±0,07	/
	3 M KCl, T = ? 10,7 ≤ pH ≤ 12,4 Potentiométrie	3 M KCl, 25°C 8 ≤ pH ≤ 12,1 Potentiométrie	3 M KCl, 25°C 9,7 ≤ pH ≤ 13,1 Potentiométrie	3 M KCl, 25°C 12 ≤ pH ≤ 14,5 UV-vis
Référence	Neumann (1964)	Spinner (1968)	Etxebarria et al. (1994)	Ce travail
i	$\log \beta_i$ pour la réaction: $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-} + i \text{H}^+ = \text{H}_i\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{i-8}$			
1	< 10	12,68 ±0,1	13,89 ±0,02	11,5
2	/	23,49 ±0,2	25,91 ±0,01	20,8
3	/	32,77 ±0,25	/	/
	0,5 M KCl, 25°C 10 ≤ pH ≤ 13 Potentiométrie	1 M KCl, 25°C 8,5 ≤ pH ≤ 12 Potentiométrie	3 M KCl, 25°C 12,4 ≤ pH ≤ 13 Potentiométrie	3 M KCl, 25°C 10,4 ≤ pH ≤ 14,5 RMN de ^{17}O
Référence	Nelson & Tobias (1963)	Spinner & Kheddar (1969)	Arana et al. (1995)	Balogh et al. (2007)

Les mesures faites à différentes forces ioniques montrent une diminution du pKa lorsque la concentration en ions K^+ augmente (Figure 25-A). Encore une fois, cette tendance est en désaccord avec les données de Spinner.

Comme mentionné précédemment, des interactions entre l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$ et les ions K^+ , Rb^+ ou Cs^+ ont été mises en évidence par le groupe de May Nyman sur la base de mesures SAXS (Antonio et al., 2009; Kinnan et al., 2014). La formation des paires d'ions $K_8Nb_6O_{19}$ et $[K_{10}Nb_6O_{19}]^{2+}$ a notamment été observée dans KOH 3 M. Dans le solide $K_8Nb_6O_{19,n}H_2O$, chaque ion K^+ est positionné face à trois oxygènes pontants situés sur chacune des huit faces du cluster Nb_6O_{19} (cf. Chapitre I, partie 4.2). Il a aussi été prouvé par des analyses RMN que la protonation de l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$ s'effectue sur les oxygènes pontants Nb-O-Nb et non sur les oxygènes terminaux Nb=O (Alam et al., 2004). Ainsi à forte concentration en ions K^+ , la protonation de $Nb_6O_{19}^{8-}$ (sur les oxygènes pontants) doit être plus difficile du fait de la stabilisation de l'ion sous forme de paires d'ions $K_8Nb_6O_{19}$ et/ou $[K_{10}Nb_6O_{19}]^{2+}$. Ainsi, une force ionique élevée diminue le pKa apparent du couple $HNb_6O_{19}^{7-}/Nb_6O_{19}^{8-}$.

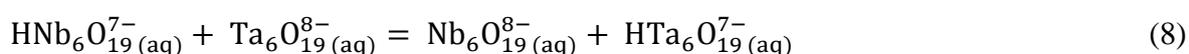
Du fait de la faible solubilité de l'ion hexaniobate en milieu Na^+ (cf. partie 2.2) et des concentrations en Nb élevée requises pour les mesures potentiométriques, les précédentes études, basées sur la potentiométrie, n'ont pas été réalisées en milieu sodique (Tableau 4). A l'inverse, la faible concentration en Nb ($[Nb_6O_{19}] = 1 \text{ à } 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) nécessaire aux mesures UV permettent de déterminer le pKa du couple $HNb_6O_{19}^{7-}/Nb_6O_{19}^{8-}$ en milieu sodique. Les valeurs de pKa obtenues en milieu NaCl/NaOH sont plus faibles que celles obtenues en milieu KCl/KOH (Figure 25-A). Il est connu que les interactions $A^+-Nb_6O_{19}^{8-}$ diminuent selon l'ordre $Cs > Rb > K > Na > Li$ (Nyman, 2011 ; Kinnan et al., 2014). Contrairement à K^+ , Rb^+ et Cs^+ , les ions Li^+ et Na^+ semblent être moins enclins à stabiliser les formes protonées de l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$. En effet, cela est visible d'après les composés solides déjà répertoriés dans la littérature (cf. Chapitre I, partie 4.2). Par exemple, des sels d'hexaniobate mono et di-protonés ont déjà été isolés avec K^+ , Rb^+ et Cs^+ (Santos et al., 2002 ; Nyman et al., 2006a) alors que des sels d'hexaniobate de sodium ou de lithium di-protonés n'ont jamais été isolés. L'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$ semble donc plus facile à protoner en présence d'ion K^+ , Rb^+ ou Cs^+ qu'en présence d'ion Li^+ ou Na^+ ce qui est en accord avec les plus faibles valeurs de pKa obtenues en milieu NaCl/NaOH.

Les résultats obtenues dans cette étude suggèrent donc que la protonation/déprotonation des ions hexaniobate ne peut être vue comme un simple transfert de protons mais doit plutôt être perçu comme un échange proton-alcalin. L'électrolyte n'est donc pas simple spectateur vis-à-

vis des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. La stœchiométrie des paires d'ions formées avec Na^+ ou K^+ et les ions $HNb_6O_{19}^{7-}$ étant inconnue à l'heure actuelle, la contribution des paires d'ions ne peut pas être incluse dans le modèle acido-basique actuel. Toutes les constantes de protonation publiées sont donc à considérer comme des constantes apparentes.

Concernant l'effet de la température sur le pKa du couple $HNb_6O_{19}^{7-}/Nb_6O_{19}^{8-}$ (Figure 25-B), l'enthalpie de réaction mesurée est de $\Delta_rH = -95,1$ kJ/mol. La réaction est donc exothermique et l'augmentation de la température favorise la formation de l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$. Le pKa du couple $HNb_6O_{19}^{7-}/Nb_6O_{19}^{8-}$ diminue ainsi d'environ une unité entre 20 °C et 40 °C, soulignant l'importance de ce paramètre lors des synthèses et au niveau des procédés industriels.

- Pour les ions hexatantalate, aucun changement sur le spectre UV n'a été observé pour $pH \geq 12$ suggérant que les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ sont déjà totalement déprotonés à pH 12. Les valeurs publiées pour le pKa du couple $HTa_6O_{19}^{7-}/Ta_6O_{19}^{8-}$ sont très dispersées, allant de 11,5 à 13,9 (Tableau 4). Nos observations sont en accord avec les mesures les plus récentes (Balogh et al., 2007) où le pKa a été estimé à 11,5 par des mesures RMN de l'oxygène 17. Sachant qu'aucun sel d'hexatantalate protoné n'a été isolé à partir de solutions aqueuses, les valeurs de 12,7 et 13,9 proposées, respectivement, par Arana et al. (1995) et Spinner et Kheddar (1969) sur la base de mesures potentiométriques, semblent surestimées. Pour supporter nos observations, des calculs DFT ont été réalisés. Ce travail a été effectué par Aurélien Moncomble (Maître de conférences à l'Université de Lille 1, laboratoire LASIR). L'enthalpie libre standard de réaction pour la réaction (8) a été calculée (cf. Deblonde et al., 2015d pour plus de détails).



La valeur obtenue est de $\Delta_rG^\circ = 7,1$ kJ/mol ce qui correspond à une différence $pKa(HNb_6O_{19}^{7-}/Nb_6O_{19}^{8-}) - pKa(HTa_6O_{19}^{7-}/Ta_6O_{19}^{8-})$ de 1,3. Ce résultat est cohérent avec la valeur de 13,4 déterminée ici pour $pKa(HNb_6O_{19}^{7-}/Nb_6O_{19}^{8-})$ et la valeur de 11,5 déterminée par Balogh et al. (2007) pour $pKa(HTa_6O_{19}^{7-}/Ta_6O_{19}^{8-})$. Ces calculs DFT confirment également que les ions hexatantalate sont plus difficiles à protoner que les ions hexaniobate.

- La surprenante différence entre les spectres UV des ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$ a également été étudiée par DFT (cf. Deblonde et al., 2015d pour plus de détails). Les spectres UV calculés pour $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$ sont donnés sur la Figure 26. Un bon accord est obtenu

entre les spectres calculés et les spectres expérimentaux (Figure 24 et Figure 26. Attention, l'axe des abscisses s'étend jusqu'à 200 nm pour la Figure 26). Ces calculs DFT permettent notamment de confirmer la plus faible absorbance de l'ion hexatantalate par rapport à l'ion hexaniobate. Les principales transitions spectrales responsables de l'absorbance des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ sont détaillées dans le Tableau 5.

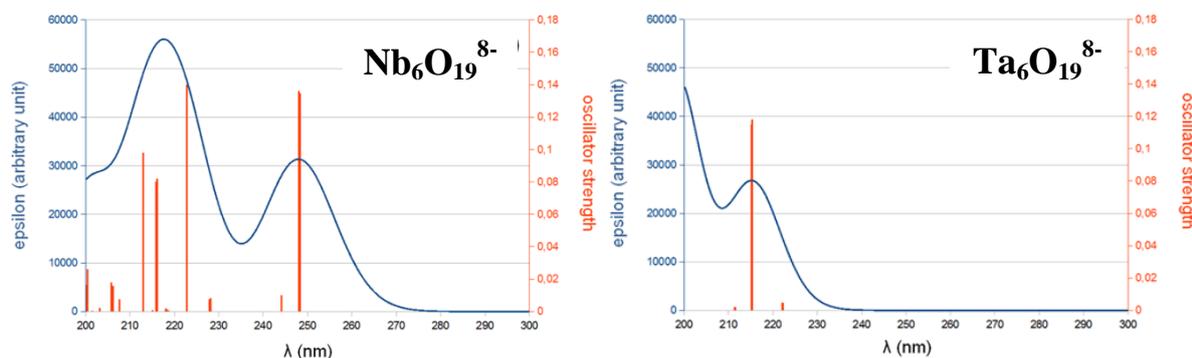


Figure 26. Transitions calculées (orange) et spectres convolués (bleus) entre 200 et 300 nm pour les ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Les échelles sont identiques sur les deux graphiques. Pour $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$, de nombreuses transitions sont calculées autour de 199 nm d'où la forme générale du spectre convolué.

L'étude détaillée des transitions impliquées explique deux aspects importants pour les spectres d'absorbance des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

Premièrement, la très faible absorbance observée expérimentalement pour les solutions d'ions hexatantalate est due essentiellement au fait que le spectre est décalé vers des longueurs d'onde plus courtes que celles des ions hexaniobate (< 230 nm). En effet, les transitions déplacent la densité électronique des oxygènes pontants M-O-M vers les orbitales π^* majoritairement localisées sur le métal en question. Le niveau énergétique des orbitales π^* du Ta(V) étant plus élevé que dans le cas du Nb(V), les transitions $n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{M}-\mu_2\text{O})$ sont plus élevées en énergie et apparaissent donc à des longueurs d'ondes plus courtes pour $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

Deuxièmement, l'effet de la protonation sur le spectre UV des ions hexaniobate (Figure 24) consiste principalement en un décalage vers des longueurs d'onde plus courtes. Encore une fois, cela s'explique par la nature des transitions impliquées. La protonation sur les oxygènes pontants Nb-O-Nb (comme démontrée par Alam et al., 2004) augmente les niveaux énergétiques des transitions $n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{M}-\mu_2\text{O})$ et entraîne alors un décalage du spectre d'absorbance de l'ion $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ vers les courtes longueurs d'onde.

Tableau 5: Principales transitions électroniques ($f > 0,03$) calculées dans le domaine 200-300 nm pour les ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$

Ion	Longueur d'onde (nm)	Force de l'oscillateur	Nature de la transition
$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$	248,3	0,135	$n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{Nb}-\mu_2\text{O})$
	248,1	0,136	$n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{Nb}-\mu_2\text{O})$
	248,1	0,136	$n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{Nb}-\mu_2\text{O})$
	222,8	0,140	$n(\text{O}(\text{all})) \rightarrow n(\mu_2\text{O})$
	222,7	0,136	$n(\text{O}(\text{all})) \rightarrow n(\mu_2\text{O})$
	222,7	0,136	$n(\text{O}(\text{all})) \rightarrow n(\mu_2\text{O})$
$\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$	215,4	0,118	$n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{Ta}-\mu_2\text{O})$
	215,3	0,118	$n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{Ta}-\mu_2\text{O})$
	215,2	0,115	$n(\mu_2\text{O}) \rightarrow \pi^*(\text{Ta}-\mu_2\text{O})$

3.1.3. Conclusion de la partie 3.1.

Tirant avantage des propriétés UV des ions hexaniobate, une méthode simple, rapide et peu coûteuse a été développée pour déterminer la concentration en Nb dans des échantillons synthétiques et industriels. Cette méthode consiste simplement à diluer les échantillons dans KOH 4 M afin de former l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ qui absorbe fortement à 247,5 nm. Le coefficient d'extinction molaire de cet ion ayant été redéterminé de manière précise $\epsilon(\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}) = 15,900 \pm 600 \text{ L/mol/cm}$ à 247,5 nm ; un simple dosage UV permet d'accéder à la concentration en Nb en quelques minutes et sans utiliser de réactifs toxiques, contrairement aux méthodes précédemment publiées. La faible absorbance de l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ permet également d'appliquer la méthode à des échantillons de Nb pollués par du Ta. A l'inverse, la méthode permettrait également d'évaluer rapidement la pollution d'échantillons de Ta par du Nb.

Pour la première fois, le pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et son enthalpie de réaction ont été déterminés expérimentalement (et non extrapolé). La nature de l'électrolyte influence fortement les propriétés acido-basiques des ions hexaniobate. Ceci souligne le besoin pour une caractérisation plus fine des paires d'ions alcalin-hexaniobate. Les spectres UV des ions $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ont également été calculés par DFT et supportent les résultats expérimentaux.

La méthode développée dans cette étude a accéléré les recherches tout au long de cette thèse en permettant d'évaluer rapidement les concentrations en Nb lors des différents tests. L'absorbance des ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ nous a également permis d'étudier les solutions alcalines de Nb et Ta par électrophorèse capillaire, comme développé dans les parties 3.2 et 4.2 de ce chapitre.

3.2. Etude par électrophorèse capillaire des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$

Comme mentionné dans la partie précédente, les spectres d'absorbance expérimentaux des ions hexaniobate et hexatantalate montrent un fort coefficient d'extinction entre 220 et 290 nm pour le Nb(V) et une faible absorbance pour le Ta(V) entre 220 et 240 nm. L'étude par DFT montre également que les ions hexatantalate et hexaniobate absorbent fortement entre 200 et 220 nm.

A partir de ces constatations, nous voulions utiliser ces propriétés UV afin d'étudier plus finement la spéciation des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ en solution. L'électrophorèse capillaire semblait être une technique adéquate car elle combine plusieurs avantages : détecteur UV allant jusqu'à 190 nm, séparation très efficace, rapidité d'analyse, mise en œuvre possible en milieux basiques, quelques nano litres d'échantillon requis...

Nous avons alors collaboré avec le docteur Nathalie Delaunay et le professeur Pierre Gareil du laboratoire LSABM à l'ESPCI ParisTech. Cette partie du manuscrit relate donc les résultats obtenus à l'ESPCI ParisTech en 2014 et 2015.

La partie 3.2.1 décrit les premiers résultats obtenus, en 2014, sur la spéciation des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ par électrophorèse capillaire. Ces résultats ont été publiés durant cette thèse : Deblonde G. J.-P. ; Delaunay N. ; Lee D. ; Chagnes A. ; Cote G. ; Gareil P. ; *First investigation of polyoxoniobate and polyoxotantalate aqueous speciation by capillary zone electrophoresis*. RSC Advances, 2015, 5, 64119-64124.

La partie 3.2.2 donne les résultats obtenus en 2015 dans le cadre du stage de M^{elle} Dahye Lee, étudiante en Master 2 (Paris Centre, spécialité chimie analytique, physique et théorique), et encadrée par moi-même durant cette thèse. Le stage de Dahye Lee s'est focalisé sur l'amélioration de la méthode analytique pour les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ suite aux premiers résultats obtenus en 2014. Ces résultats seront probablement publiés après la soutenance de thèse.

3.2.1. Apport de l'électrophorèse capillaire à la spéciation des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$

Préambule : les définitions des concepts propres à l'électrophorèse capillaire, et utilisés dans les parties 3.2.1 et 3.2.2, sont définies en Annexe II - 7. Par souci de concision, le descriptif du montage expérimental est également en annexe. Le lecteur est donc invité à parcourir cette annexe avant de lire les résultats présentés ci-dessous.

Du fait de l'intérêt croissant pour la récupération du Nb et du Ta en milieu basique, de nouvelles méthodes analytiques doivent être développées pour accompagner le développement de ces nouveaux procédés.

Bien que l'ion $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ soit environ 60 % plus lourd que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (1390 vs. 861 g.mol⁻¹), les deux ions sont isostructuraux et ont une taille quasi-identique (cf. Chapitre I – partie 4.2 – Figure 22). Leur séparation est donc particulièrement ardue. Les ions hexaniobate et hexatantalate sont connus depuis les années 50 et ont donc été étudiés par de nombreuses techniques, incluant la spectroscopie Raman, la RMN, la DRX, l'ESI-MS, la SAXS, etc (cf. Chapitre I, partie 4.2). Étonnamment, les solutions alcalines de Nb et Ta n'ont jamais été étudiées par électrophorèse capillaire (CE).

De façon plus générale, les articles portant sur l'analyse par CE de solutions de Nb(V) ou de Ta(V) sont au nombre de 4 et sont tous focalisés sur des solutions acides de Nb et Ta. La première étude (Timerbaev et al., 1994) a montré que le Nb(V) et le Ta(V) peuvent être séparés par CE lorsqu'ils sont complexés par l'Arsenazo-III à pH 7. Néanmoins le ligand Arsenazo-III est un réactif très toxique et les temps de migration des complexes de Nb et Ta étaient supérieurs à 40 min. Ensuite, B.-F. Liu et al. (2001) ont utilisé le 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) comme ligand chromophore afin de pouvoir détecter les complexes de M(V) (M = V, Nb, Ta) par détection UV à 540 nm. En plus du PAR, la méthode de B.-F. Liu et al. (2001) nécessite de travailler à pH 6,5 et d'ajouter un excès d'acide tartrique pour stabiliser V, Nb et Ta par formation de complexes ternaires M-PAR-citrate. Bien qu'assez complexe, la méthode de B.-F. Liu et al. (2001) permet une séparation V-Nb-Ta en 10 min. Dans un second article du même groupe (E.-B. Liu et al., 2001), les auteurs utilisent l'acide α -hydroxyisobutyrique pour la stabilisation et la séparation du Nb(V) et du Ta(V) à pH 2,5. Dans cette méthode, la détection des complexes est réalisée par chimiluminescence après ajout de luminol et de peroxyde d'hydrogène. Cette méthode reste, à ce jour, la méthode la plus rapide pour séparer Nb et Ta avec un temps d'analyse de 7 min. Enfin, Vachirapatama et al. (2001) ont également étudié la séparation Nb-Ta par CE en utilisant des dérivés du PAR. Leurs conditions nécessitent l'addition de citrate et un pH de 6 afin de former les complexes ternaires M-PAR-citrate. Le temps d'analyse est alors de 11 min.

Les quatre travaux publiés jusqu'à présent sur l'étude par CE de solutions de Nb et Ta sont tous centrés sur la séparation et la quantification des métaux. Cette brève revue bibliographique montre que toutes les méthodes proposées requièrent l'ajout de complexants

et/ou de réactifs chromophores afin de pallier le manque d'absorbance et de luminescence du Nb(V) et du Ta(V) en milieu acide.

Comme développé dans la partie précédente (3.1), les ions hexaniobate absorbent fortement dans l'UV avec une large bande centrée à ~240 nm et les ions hexatantalate absorbent en dessous de 240 nm. Le niobium et le tantale formant naturellement ces ions à pH supérieur à ~9, les ions hexaniobate et hexatantalate semblent offrir la possibilité de développer une méthode électrophorétique permettant de détecter le Nb et le Ta sans utiliser de ligand chromophore toxique et onéreux, comme tel est le cas pour les méthodes précédemment publiées. Nous avons décidé d'étudier des solutions basiques de Nb et Ta par électrophorèse capillaire en utilisant une détection par UV direct. Les résultats ci-dessous décrivent le développement de cette méthode et représentent la toute première étude des ions hexaniobate et hexatantalate par électrophorèse capillaire.

- **Résultats et discussion**

Les spectres UV de solutions d'ions hexaniobate et d'hexatantalate mesurés avec le système d'électrophorèse capillaire sont donnés sur le Figure 27. Bien que pour l'appareil de CE le trajet optique soit très faible (diamètre interne du capillaire de 50 μm contre 1 cm pour les spectrophotomètres classiques), les spectres obtenus sont en accord avec notre précédente étude (Deblonde et al., 2015d) menée par spectrophotométrie UV classique. Ces spectres enregistrés jusqu'à 215 nm confirment aussi les calculs DFT réalisés précédemment et qui prévoient une absorbance des ions hexatantalate en dessous de 220 nm.

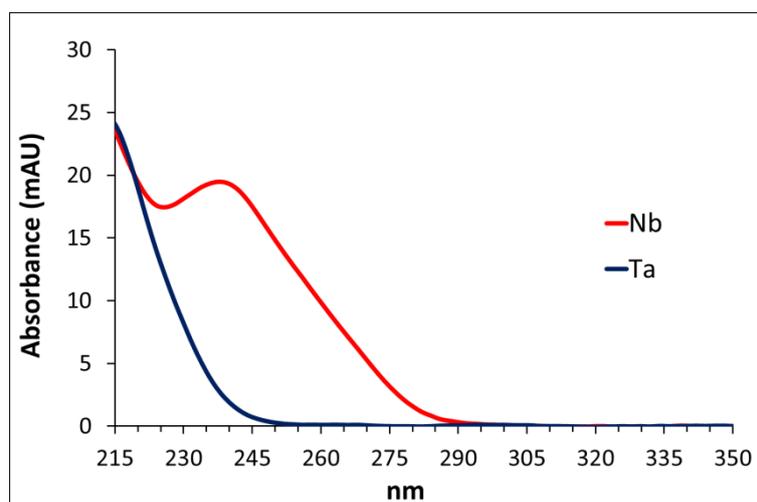


Figure 27. Absorbance d'une solution contenant 0,50 mM de $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (rouge) ou 0,50 mM de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ (bleu) mesurée avec le système d'électrophorèse capillaire. pH = 12, I = 75 mM (NaCl/NaOH). Diamètre interne du capillaire: 50 μm . T = 25 °C.

Les électrophérogrammes de solutions de Nb et Ta à pH 11,7 ($I = 50$ mM) sont donnés sur la Figure 28-A. Contre toute attente, même si les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ ont des propriétés chimiques et structurales très proches, ceux-ci possèdent des temps de migration très différents. On notera que pour cette méthode, non-optimisée, le temps de migration le plus élevé ($t_{Nb} \sim 5$ min) est déjà plus court que le temps d'analyse le plus rapide proposé dans la littérature ($t \sim 7$ min, E.-B. Liu et al., 2001). L'optimisation du temps d'analyse de notre méthode sera développée dans la partie 3.2.2 de ce manuscrit. La séparation Nb-Ta pour des solutions contenant simultanément les deux métaux a également été vérifiée (Figure 28-B). La séparation des deux métaux et les limites de détection de la méthode seront, elles aussi, optimisées dans la partie 3.2.2 de ce manuscrit.

Ces premiers résultats, non-optimisés, démontrent le potentiel de l'électrophorèse capillaire en milieux basiques pour effectuer la séparation Nb-Ta à des fins analytiques. La faible absorbance des ions hexatantalate à 240 nm permet également de détecter sélectivement le niobium du tantale (Figure 28-B). De plus, il faut rappeler que la détection du Nb et Ta est effectuée sans ajout de réactif.

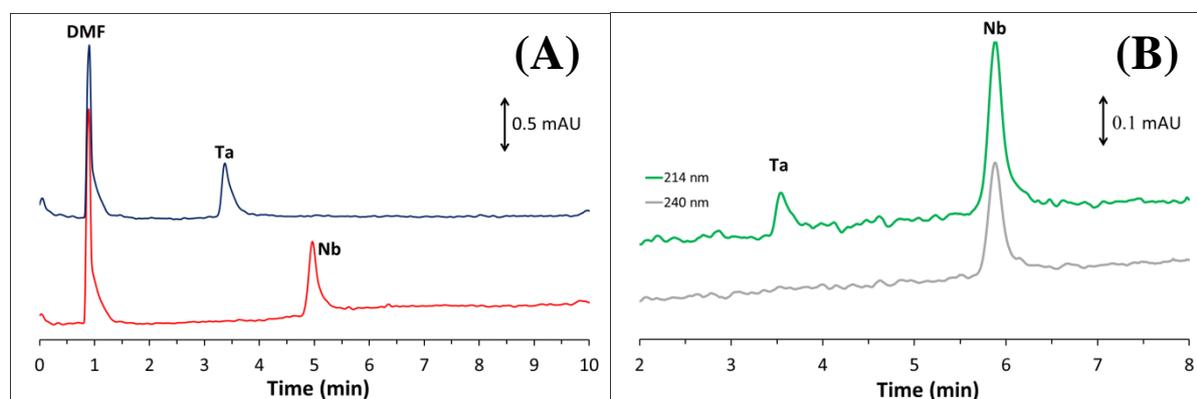


Figure 28. (A) : Electrophérogramme typique d'une solution contenant 0,25 mM de $Na_8Ta_6O_{19},24.5H_2O$ (bleu) ou 0,25 mM de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ (rouge), pH = 11,7. Détection à 214 nm. (B) : Electrophérogramme d'un échantillon contenant simultanément 0,050 mM de $Na_8Ta_6O_{19},24.5H_2O$ et 0,125 mM de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$. Electrolyte : LiOH/LiCl, pH = 12,0, $I = 50$ mM. Détection : UV à 214 nm (vert) et 240 nm (gris). Conditions CE : Capillaire en silice fondue, 50 μm . $L = 35$ cm (détection à 8,5 cm). Injection hydrodynamique du côté anodique : 3 s, 10 mbar. Tension appliquée : 10 kV côté injection. $T = 25$ °C. Marqueur neutre: DMF: 0,1 %vol.

Grâce aux temps de migration relativement faibles observés pour les ions hexaniobate et hexatantalate, les mobilités électrophorétiques (définitions données en Annexe II - 7) des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ ont pu être déterminées dans plusieurs milieux et en fonction du pH (9 à 13). D'après la littérature, les ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ peuvent avoir entre 0 et 3 protons (cf. partie 3.2.1). La variation de la mobilité électrophorétique effective (μ_{eff}) en fonction du

pH est classiquement utilisée pour déterminer les pKa des ions car μ_{eff} est fonction du rapport charge/rayon hydrodynamique de l'ion en question. La mesure de μ_{eff} pour les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ en fonction du pH semblait donc être une méthode directe pour accéder aux pKa de ces ions, notamment ceux des couples $\text{H}_3\text{M}_6\text{O}_{19}^{5-} / \text{H}_2\text{M}_6\text{O}_{19}^{6-}$ et $\text{H}_2\text{M}_6\text{O}_{19}^{6-} / \text{HM}_6\text{O}_{19}^{7-}$. La Figure 29 donne la variation de μ_{eff} en fonction du pH pour les ions hexaniobate.

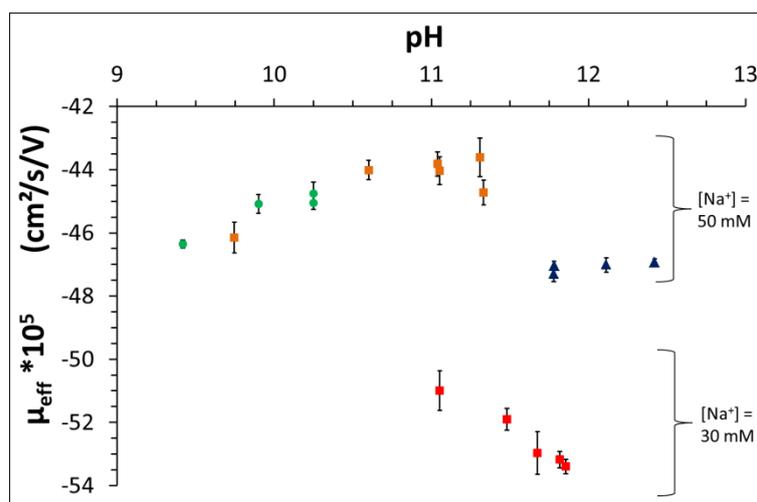


Figure 29. Mobilité électrophorétique effective déterminée pour les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ en fonction du pH. Electrolyte : milieu Na^+ , $I = 50 \text{ mM}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,25 \text{ mM}$. Tampons: CHES 40 mM + NaCl/NaOH (●) ; CAPS 40 mM + NaCl/NaOH (■) ; NaCl/NaOH (▲) ; $\text{Na}_3\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (■). Autres conditions : voir Figure 28. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type obtenu pour trois injections du même échantillon.

Les résultats donnés sur la Figure 29 montrent que l'évolution de $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})$ en fonction du pH n'est pas triviale. Lorsque que le pH augmente de 9,5 à 11,0 (à force ionique constante), $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})$ décroît en valeur absolue de 46 à $44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. Cette variation n'était pas attendue puisque la déprotonation de $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ devrait augmenter la charge globale de l'ion et donc augmenter sa mobilité électrophorétique (en valeur absolue). A l'inverse, lorsque le pH augmente de 11,0 à 12,5, la valeur absolue de $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})$ passe de 44 à $47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$. L'évolution générale de $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})$ observée entre pH 9,5 et 12,5 suggère que la protonation/déprotonation n'est pas le seul phénomène mis en jeu dans le système étudié. Ces évolutions non-monotones de la courbe $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb}) = f(\text{pH})$ sont généralement observées lorsque l'espèce étudiée interagit avec les ions présents dans l'électrolyte. Dans le cas des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ les résultats obtenus laissent, bien évidemment, penser à la formation de paires d'ions avec les ions alcalins de l'électrolyte.

Pour rappel, Antonio et al. (2009) ont montré que l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ existe essentiellement sous la forme de paires d'ions en milieux basiques en présence d'un excès d'ion K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Les paires $[\text{K}_{10}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]^{2+}$, $[\text{K}_8(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$, $[\text{Rb}_8(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$ et $[\text{Cs}_8(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]$ ont ainsi été observées respectivement en milieu KOH 3 M, RbOH 3 M et CsOH 3 M. Nous avons également montré (Deblonde et al., 2015a ; Deblonde et al., 2015d) que la solubilité et les propriétés acido-basiques des ions hexaniobate sont influencées par la nature des ions alcalins présents dans le milieu d'étude. Les résultats d'électrophorèse capillaire décrits ici suggèrent que les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ sont associés aux ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ dans les conditions de l'étude ($[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,25 \text{ mM}$; $[\text{Na}]_{\text{totale}} = 50 \text{ mM}$; $9 \leq \text{pH} \leq 13$). Cependant, avec le montage expérimental utilisé, la détection des espèces $\text{Na}_y\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x+y-8}(\text{aq})$ confirme que ces paires d'ions ont une charge globale négative. Cela signifie que les paires d'ions formées dans nos conditions d'études sont différentes de celles observées par Antonio et al. (2009) à une force ionique et un pH beaucoup plus élevés.

L'influence des ions alcalins sur la mobilité électrophorétique des ions hexaniobate a également été confirmée en effectuant des mesures dans des solutions de Na_3PO_4 et Na_2HPO_4 . Ces solutions tampons permettent d'obtenir une force ionique proche de 50 mM (similaire aux autres tampons) tout en diminuant la concentration en ions Na^+ de 50 à 30 mM. Si les ions Na^+ n'interagissaient pas avec les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$, la valeur de $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})$ devrait être identique à celles obtenues dans d'autres tampons avec $[\text{Na}^+] = 50 \text{ mM}$. Or, la mobilité $\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})$ augmente (en valeur absolue) lorsque la concentration en Na^+ diminue pour un pH et une force ionique donnés (Figure 29). L'influence des ions Na^+ semble tout aussi importante que celle du pH avec une augmentation de $|\mu_{\text{eff}}(\text{Nb})|$ de 47 à $52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ lorsque $[\text{Na}^+]$ passe de 50 à 30 mM. Sur la base de ces résultats et des études précédentes, la protonation/déprotonation des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ n'est plus à considérer comme un simple transfert de protons mais plutôt comme un échange entre ion alcalin et proton. La nature des paires d'ions alcalin-hexaniobate formées reste à l'heure actuelle inconnue et est probablement dépendante de nombreux paramètres expérimentaux (pH, force ionique, rapport [alcalin]/[hexaniobate], température...). Toutes les constantes de protonation rapportées pour les ions hexaniobate (et hexatantalate) sont donc à considérer comme des constantes apparentes.

Des mesures similaires ont été réalisées pour les ions hexatantalate (Figure 30). Comme attendue, la mobilité des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ suit une évolution similaire à celle des ions

$H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ en fonction du pH. Les ions Na^+ semblent interagir également avec les ions hexatantalate empêchant toute détermination du pKa des couples $H_3Ta_6O_{19}^{5-} / H_2Ta_6O_{19}^{6-}$ et $H_2Ta_6O_{19}^{6-} / HTa_6O_{19}^{7-}$. On peut néanmoins noter que sur toute la gamme de pH investiguée, la mobilité électrophorétique des ions hexatantalate est toujours plus faible (~10 % plus faible en valeur absolue) que celle des ions hexaniobate. Une telle différence n'était vraiment pas attendue étant données les similarités structurales des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$.

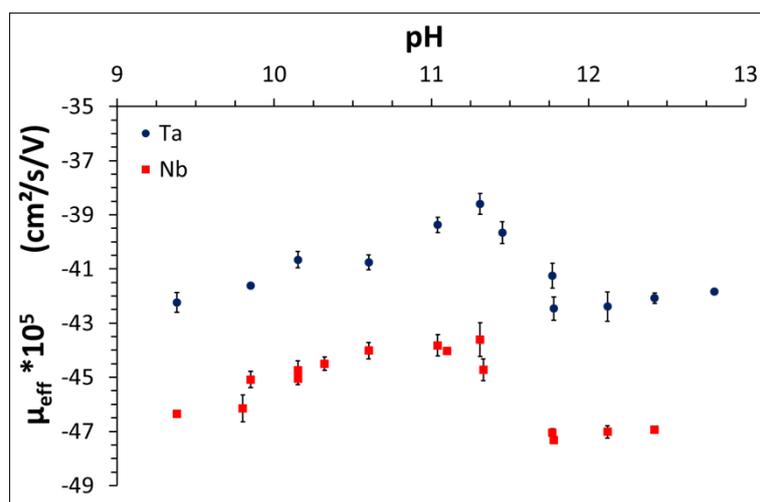


Figure 30. Mobilité électrophorétique effective déterminée pour $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ (●) et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ (■) en fonction du pH. Electrolyte : milieu Na^+ , $I = 50$ mM, $T = 25$ °C. $[M_6O_{19}]_{totale} = 0,25$ mM. $[Na]_{totale} = 50$ mM. Conditions CE : voir Figure 28. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type obtenu pour trois injections du même échantillon.

Les résultats indiquent donc que les ions hexatantalate sont moins mobiles que les ions hexaniobate. En examinant la géométrie des ions nus $Ta_6O_{19}^{8-}$ et $Nb_6O_{19}^{8-}$ (cf. Chapitre I – partie 4.2 – Figure 22), leur charge identique et leur géométrie quasi-identique devrait aboutir à une densité de charge similaire, c'est-à-dire à des mobilités électrophorétiques très proches, voire identiques.

La différence importante entre les mobilités électrophorétiques des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ pourrait s'expliquer de deux manières :

- (i) soit les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ ont des états de protonation différents et donc des densités de charge différentes sur toute la gamme de pH étudiée ;
- (ii) soit les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ forment des paires d'ions avec les alcalins de nature différentes et ayant des densités de charge différentes.

Concernant de possibles états de protonation distincts dans la gamme $9 \leq pH \leq 13$, alors que les valeurs de pKa publiées pour les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ sont assez cohérentes entre elles, la disparité des valeurs rapportées pour les pKa des ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ est très importante (cf.

partie 3.1 - Tableau 4). Ainsi, les pKa (à T = 25 °C et I = 3 M) des ions hexaniobate sont respectivement de 9,37 (± 0,03), 10,6 (± 0,5) et 13,6 (± 0,2) pour les couples $\text{H}_3\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{5-}/\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}/\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. A l'inverse, les valeurs de pKa publiées pour le couple $\text{HTa}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ s'étalent de 11,5 à 13,9 et celles du couple $\text{H}_2\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{6-}/\text{HTa}_6\text{O}_{19}^{7-}$ vont de 9,3 à 12,0 (à T = 25 °C et I = 3 M). Il est donc difficile d'établir un diagramme de spéciation précis pour les ions hexatantalate.

Néanmoins, comme expliqué précédemment (cf. Chapitre I – partie 3.2 et Chapitre II – partie 3.1), les ions hexatantalate sont plus difficiles à protoner que les ions hexaniobate. La charge globale des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ est donc, *a priori*, plus élevée que celle des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$. Du fait de leurs tailles quasi-identiques, la densité de charge des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ est donc normalement plus élevée que celle des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$. En considérant uniquement les effets de protonation, les ions hexatantalate devraient donc être plus mobiles que les ions hexaniobate, ce qui est en désaccord avec les résultats obtenus.

La mobilité électrophorétique des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ a alors été mesurée en fonction de la force ionique et à pH constant (Figure 31). L'évolution de μ_{eff} en fonction de la force ionique est souvent utilisée pour comparer les charges effectives des ions (Friedl et al., 1995), des courbures différentes indiquant des charges différentes. Dans le cas des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$, l'évolution de μ_{eff} en fonction de la force ionique est très similaire (Figure 31). Ces résultats indiquent que la charge globale portée par les ions hexaniobate et hexatantalate est très proche. La différence observée sur la mobilité des ions semble donc provenir d'une différence entre la taille des ions.

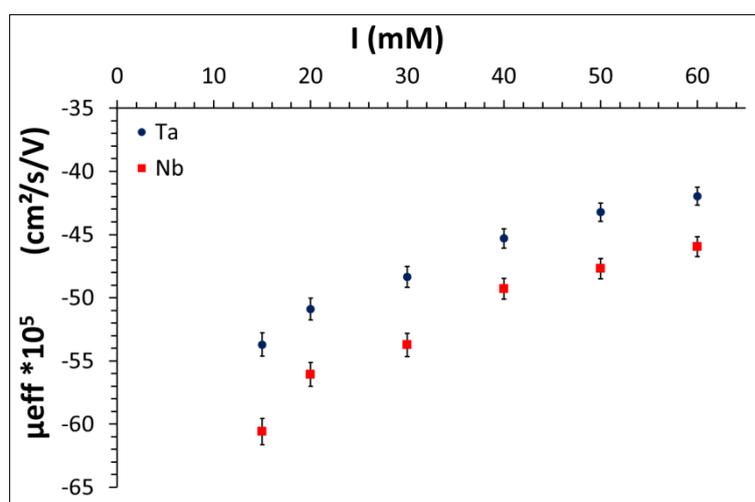


Figure 31. Mobilité électrophorétique effective déterminée pour $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ (●) et $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ (■) en fonction de la force ionique. Electrolyte : NaOH/NaCH₃COO. pH = 12. T = 25 °C. Conditions CE : voir Figure 28. Barres d'erreur : écart type obtenu pour trois injections du même échantillon.

La formation de paires d'ions $A_yH_xM_6O_{19}^{x+y-8}$ ($M = Nb$ ou Ta) ayant des densités de charge différentes pourrait expliquer pourquoi les ions hexatantalate sont moins mobiles que les ions hexaniobate. En effet, Fullmer et al. (2014) ont observé très récemment par SAXS que les ions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$ forment des paires d'ions différentes avec les ions K^+ , Rb^+ ou Cs^+ . Les auteurs rapportent, qu'en présence d'un excès d'ions alcalins, l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$ forme des paires d'ions de contact alors que l'ion $Ta_6O_{19}^{8-}$ forme des paires d'ions solvatées. Même si dans les conditions de notre étude ($9 \leq pH \leq 13$) les ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ sont certainement en partie protonés, la formation de paires d'ions solvatées dans le cas du tantale et de contact dans le cas du niobium est cohérente avec nos résultats d'électrophorèse capillaire. La présence de molécules d'eau entre le cluster $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et les ions alcalins augmente la taille des paires d'ions sans changer leur charge ce qui diminue leur densité de charge et donc la mobilité électrophorétique (μ_{eff}) des ions hexatantalate. Cette différence, apparemment anodine, entre les paires d'ions alcalin-hexaniobate et alcalin-hexatantalate se traduit donc par un effet macroscopique en électrophorèse capillaire et permet de séparer le niobium et le tantale assez facilement.

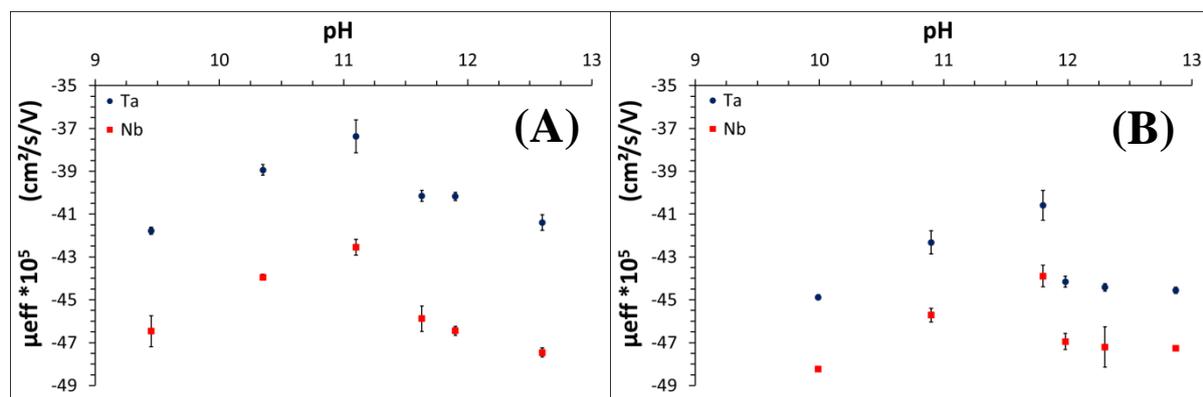


Figure 32. Mobilité électrophorétique effective déterminée pour $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ (●) et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ (■) en fonction du pH en présence d'ions Li^+ (A) et d'ions K^+ (B). Concentration totale en Li^+ ou K^+ = 50 mM. I = 50 mM. T = 25 °C. $[M_6O_{19}]_{totale} = 0,25$ mM. Conditions CE : voir Figure 28. Les barres d'erreur correspondent à l'écart type obtenu pour trois injections du même échantillon.

Des mesures de mobilité ont aussi été réalisées en fonction du pH et en présence d'ions lithium et potassium (Figure 32). L'évolution de μ_{eff} en fonction du pH pour les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ est assez similaire à ce qui est observé en présence d'ions sodium. On notera que les mobilités sont légèrement supérieures en présence d'ions K^+ , qu'en présence d'ions Na^+ et Li^+ . Cela est en accord avec le rayon hydraté des ions alcalins qui diminue selon l'ordre $K^+_{(aq)} < Na^+_{(aq)} < Li^+_{(aq)}$ (Conway, 1981 ; Dove & Nix, 1997). Plus la taille de l'alcalin est importante, plus les paires d'ions hexamétalate-alcalin seront de taille importante est donc moins mobiles. La diminution de la taille des paires d'ions selon l'ordre

$\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+$ avait également été notée par Antonio et al. (2009) pour l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$. Il est donc logique d'observer des mobilités électrophorétiques plus élevées en milieu K^+ . Enfin, on notera que l'effet de la nature de l'alcalin est plus important pour les ions hexatantalate que pour les ions hexaniobate.

Finalement, la Figure 33 donne le rapport des mobilités électrophorétiques effectives pour les ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ et $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ en fonction du pH et en présence d'ions lithium, sodium ou potassium. Comme mentionné précédemment, la mobilité des ions hexaniobate est toujours plus élevée (en valeur absolue) que celle des ions hexatantalate, et ce, sur toute la gamme de pH investiguée et quelle que soit la nature des ions alcalins dans l'électrolyte. Au-delà de nous renseigner sur la chimie des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ et $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$, l'électrophorèse capillaire reste avant tout une technique robuste et efficace pour séparer les ions hexaniobate et hexatantalate. D'après la Figure 33, la meilleure séparation est obtenue en présence d'ions Li^+ et à pH élevée. Cela est en accord avec le rayon hydraté plus important pour $\text{Li}^+(\text{aq})$ par rapport à $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{K}^+(\text{aq})$ car plus l'alcalin est gros plus celui-ci est susceptible d'exacerber la différence de taille entre les espèces $\text{A}_y\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x+y-8}(\text{aq})$ et $\text{A}_y\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x+y-8}(\text{aq})$.

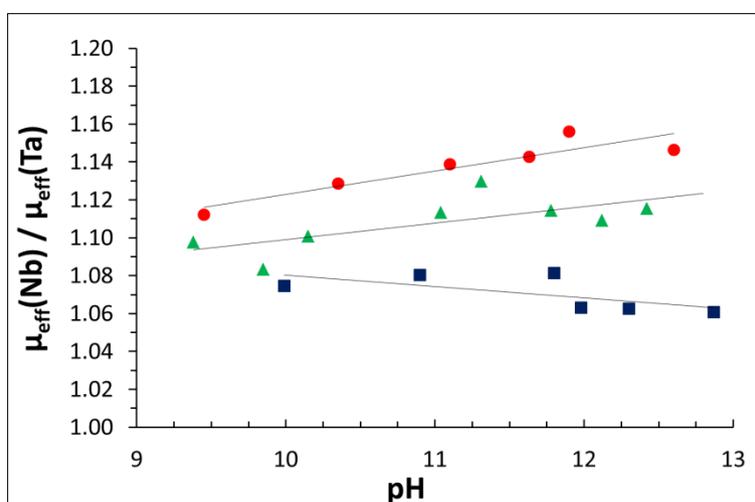


Figure 33. Rapport entre la mobilité électrophorétique effective des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ et celle des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}(\text{aq})$ en fonction du pH. (●) milieu Li^+ , $[\text{Li}] = 50 \text{ mM}$. (▲) milieu Na^+ , $[\text{Na}] = 50 \text{ mM}$. (■) milieu K^+ , $[\text{K}] = 50 \text{ mM}$. $I = 50 \text{ mM}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{M}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,25 \text{ mM}$. Conditions CE : voir Figure 28

- **Conclusion de la partie 3.2.1**

Les résultats présentés dans cette partie représentent la première étude par électrophorèse capillaire de solutions alcalines de Nb et Ta. Les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ ($0 \leq x \leq 3$), formés naturellement à $pH > 9$, ont pu être détectés directement par UV du fait de leur absorbance en dessous de 240 nm. La mesure par UV permet de détecter Nb et Ta sans utiliser les réactifs chromophores, onéreux et toxiques, requis dans les méthodes précédemment publiées.

Les mobilités électrophorétiques effectives des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ ont été déterminées en fonction du pH (9 à 13) en présence d'ions $Li^+_{(aq)}$, $Na^+_{(aq)}$ et $K^+_{(aq)}$. Les pKa des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}_{(aq)}$ n'ont pas pu être calculés à partir de ces mesures électrophorétiques du fait d'interactions avec les ions alcalins présents dans l'électrolyte. Quel que soit le milieu utilisé pour la séparation, les ions hexatantalate sont toujours moins mobiles que les ions hexaniobate. Compte tenu des similitudes chimiques et structurales des anions $Nb_6O_{19}^{8-}$ et $Ta_6O_{19}^{8-}$, une telle différence n'était pas attendue. Celle-ci semble être causée par la formation de paires d'ions de contact dans le cas du Nb et de paires d'ions solvatées (donc plus grosses) dans le cas du Ta.

En plus de mettre en lumière des différences subtiles entre les ions hexaniobate et hexatantalate, l'électrophorèse capillaire s'est révélée être une méthode de choix pour la séparation des deux métaux en milieux basique. Pour rappel, la séparation Nb-Ta par électrophorèse capillaire n'a pas été optimisée dans cette partie et l'étude s'est focalisée sur la spéciation des ions hexaniobate et hexatantalate en solution. L'optimisation de la méthode analytique pour séparer et quantifier le niobium et le tantale est donc décrite dans la partie suivante de ce manuscrit.

3.2.2. Développement d'une méthode électrophorétique pour l'analyse de solutions d'ions hexaniobate et hexatantalate

Les premiers résultats obtenus par électrophorèse capillaire sur les solutions d'ions hexaniobate et hexatantalate n'ont pas permis de déterminer leurs pKa car, même à force ionique faible (50 mM), des interactions subsistent avec les ions alcalins de l'électrolyte. En revanche, l'électrophorèse capillaire s'est révélée être capable de séparer assez facilement les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. Une seconde étude a alors été réalisée à l'ESPCI ParisTech afin d'optimiser la séparation du Nb(V) et du Ta(V) et de développer une méthode analytique capable de les quantifier dans des solutions alcalines synthétiques et industrielles. Le point de départ de l'étude fut l'électrophérogramme montré sur la Figure 28-B. Les objectifs de l'étude étaient de diminuer le temps d'analyse, minimiser les limites de détection, déterminer la linéarité de la méthode, améliorer sa sélectivité et la tester sur des échantillons industriels.

Les premiers résultats nous ont orientés vers une séparation à pH élevé (11-13) et en milieux Na^+ ou Li^+ . Dans cette étude, toutes les expériences ont donc été faites à pH 12 ; soit 10 mM de NaOH ou de LiOH en plus d'un sel de fond. Les paramètres, autres que le pH, qui influencent une méthode électrophorétique sont nombreux : force ionique, température, tension appliquée, nature du sel de fond, longueurs d'onde de détection, longueur du capillaire... Nous avons donc opté pour une optimisation en 4 temps :

1) les longueurs d'onde de détection, la nature du sel de fond et la recherche d'un étalon interne ont d'abord été optimisés par des tests paramétriques ;

2) la force ionique et la température optimales pour la séparation Nb-Ta ont été recherchées en effectuant deux plans d'expériences : l'un en milieu Li^+ et l'autre en milieu Na^+ ;

3) une fois la température et la force ionique optimales déterminées, la tension appliquée a été ré-optimisée puis la linéarité et la robustesse de la méthode ont été déterminées ;

4) enfin quelques tests ont été réalisés sur des échantillons du procédé voie sodique développé par Eramet Research.

- **Optimisation des longueurs d'onde de détection, du sel de fond et recherche d'un étalon interne**

La détection est l'un des premiers facteurs à optimiser pour une méthode analytique. La détection par UV-direct comprend cinq paramètres impactant directement le signal mesuré : le trajet optique, la longueur d'onde de détection (λ_{det}), la longueur d'onde de référence (λ_{ref}), la largeur de bande de détection (σ_{det}) et la largeur de bande de référence (σ_{ref}). Le trajet optique n'a pas été optimisé dans notre étude puisque celui-ci est directement lié au capillaire utilisé et que nous avons décidé de garder le capillaire standard en silice ayant un diamètre interne de 50 μm . La Figure 34 donne le rapport signal/bruit déterminé pour un même échantillon d'ions hexaniobate ou d'hexatantalate en fonction de λ_{det} et de σ_{det} . Les résultats pour λ_{ref} et σ_{ref} sont donnés en Annexe II - 8. Les paramètres de détection optimum sont : $\lambda_{\text{det}} = 211 \pm 4 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ref}} = 325 \pm 20 \text{ nm}$ pour le niobium et $\lambda_{\text{det}} = 211 \pm 5 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ref}} = 325 \pm 50 \text{ nm}$ pour le tantale. $\lambda_{\text{det}} = 211 \pm 5 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{ref}} = 325 \pm 50 \text{ nm}$ semblent également convenir pour le Nb, ce qui permet de détecter les deux éléments avec la même longueur d'onde. Le signal à 241 nm $\pm 5 \text{ nm}$ est également enregistré dans toutes nos expériences car cette longueur d'onde permet de discriminer les ions hexaniobate des ions hexatantalate en cas de doute sur l'identification du pic (cf. Figure 27 et Figure 28-B).

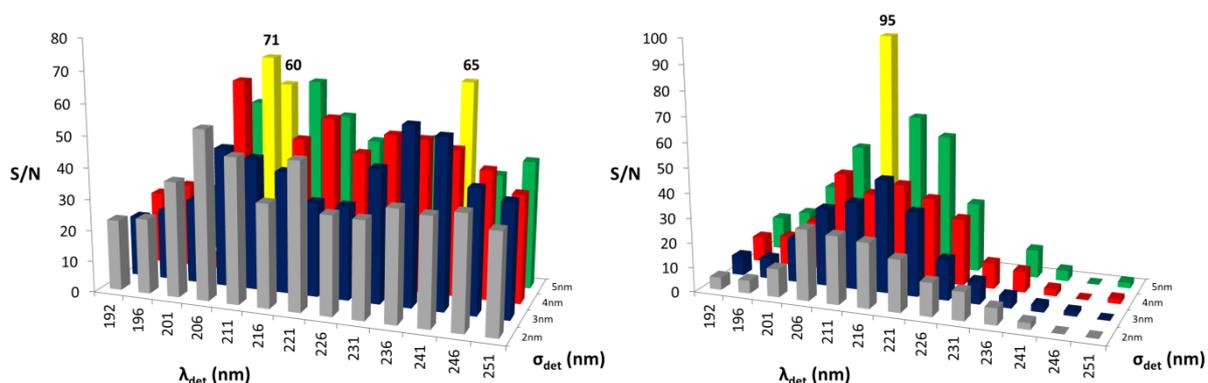


Figure 34. Variation du rapport signal/bruit en fonction de la longueur d'onde de détection et de la largeur de bande associée. Gauche : $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,2 \text{ mM}$. Droite : $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,5 \text{ mM}$. $\text{pH} = 12$, $I = 50 \text{ mM}$ (LiOH/LiCl), $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Conditions CE : capillaire en silice fondue, DI 50 μm , $L_{\text{tot}} 30 \text{ cm}$ (détection à 8,5 cm). Injection hydrodynamique coté anodique : 3 s, 10 mbar. $U = -10 \text{ kV}$.

Pour varier la force ionique dans nos expériences, nous ajoutons un électrolyte en plus des 10 mM de LiOH (ou NaOH). L'électrolyte ajouté ne doit pas interférer chimiquement ou spectralement avec les ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. De plus, les ions hexaniobate et hexatantalate étant anioniques, l'anion du sel ajouté doit avoir une mobilité proche de celles des ions $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ afin de ne pas déformer leurs pics. Les candidats

remplissant potentiellement ces trois conditions étaient l'ion chlorure, l'ion formiate et l'ion acétate. Par conséquent nous avons mesuré les électrophérogrammes des ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ dans les milieux NaCl/NaOH, NaHCOO/NaOH et NaCH₃COO/NaOH. La Figure 35 montre que la symétrie des pics du tantale et du niobium est meilleure en présence d'ion acétate. Ceci est cohérent avec l'évolution de la mobilité des ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ avec la force ionique (Figure 31) et les valeurs de mobilité à force ionique nulle tabulées pour HCOO⁻ ($\mu^\circ = -42 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), CH₃COO⁻ ($\mu^\circ = -57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et Cl⁻ ($\mu^\circ = -79 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Bocek et al., 1988). Au regard des résultats, nous avons donc effectué le reste des expériences dans les milieux suivants : NaOH 10 mM + NaCH₃COO et LiOH 10 mM + LiCH₃COO.

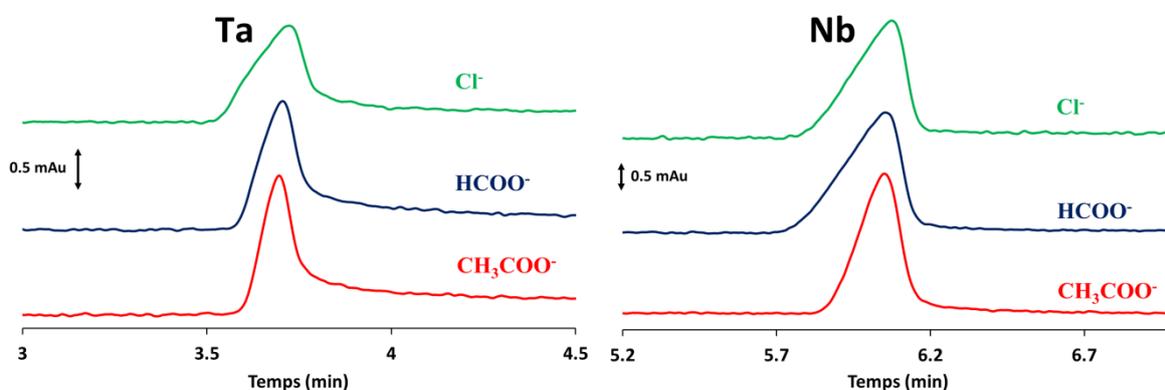


Figure 35. Evolution de la forme des pics en fonction de la nature de l'anion du sel de fond. $[Nb_6O_{19}]_{total} = 0,1 \text{ mM}$, $[Ta_6O_{19}]_{total} = 0,1 \text{ mM}$. Milieux : NaOH 10 mM + 40 mM NaCl (vert) ou NaOH 10 mM + 40 mM NaHCOO (bleu) ou NaOH 10 mM + 40 mM NaCH₃COO (rouge). $\lambda_{det} = 211 \pm 5 \text{ nm}$ $\lambda_{ref} = 325 \pm 50 \text{ nm}$. Autres conditions CE : voir Figure 34.

Enfin dans le but d'avoir une méthode quantitative, il est nécessaire d'ajouter un étalon interne dans les échantillons pour corriger les petites fluctuations inhérentes au système de nano-injection de l'électrophorèse capillaire. L'étalon interne doit être chimiquement inerte vis-à-vis des ions analysés. Il doit également absorber fortement dans l'UV afin d'être détecté tout en étant présent en faible quantité. De plus l'étalon interne doit avoir une mobilité électrophorétique proche mais différente de celles des ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. Idéalement le pic de l'étalon interne doit être situé entre ceux de $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ tout en gardant une résolution des pics suffisante (cf. Annexe II - 7). D'après les données de la littérature, les dérivés sulfonés du naphthalène semblaient remplir la plupart de ces critères. Par chance, le premier composé que nous avons testé, qui est le naphthalène-1,5-disulfonate, s'est révélé être un étalon interne adéquat pour les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. Les pKa du naphthalène-1,5-disulfonate sont inférieurs à 1 (SenGupta et al., 2005), l'étalon interne est donc totalement déprotoné dans nos conditions d'analyse (pH 12). La formule du composé et

un électrophérogramme d'un échantillon contenant les trois composés sont donnés sur la Figure 36.

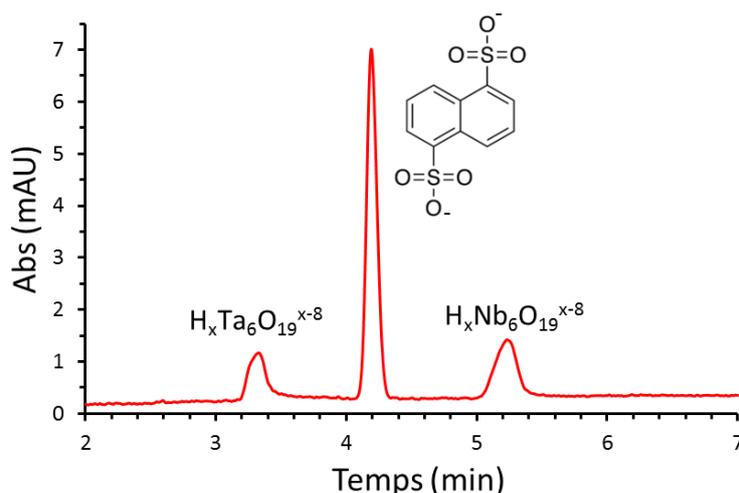


Figure 36. Electrophérogramme d'un échantillon contenant 0,2 mM de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}\cdot 24,5\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ainsi que 0,005 %m de naphthalène-1,5-disulfonate. $\lambda_{\text{det}} = 211 \pm 5 \text{ nm}$. $\lambda_{\text{ref}} = 325 \pm 50 \text{ nm}$. Electrolyte : NaOH 10 mM + NaCH_3COO 40 mM, pH 12, T = 25,0 °C. CE : voir Figure 34.

- **Recherche de la force ionique et de la température optimales**

A la suite des premières optimisations par des tests paramétriques, la température et la force ionique restaient encore à optimiser. Il a été décidé d'effectuer deux plans d'expériences (l'un en milieu Li^+ , l'autre en milieu Na^+) afin de réduire le nombre d'expériences à réaliser. Les conditions fixées durant les plans d'expériences sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6: Paramètres de la méthode fixés pour les plans d'expériences.

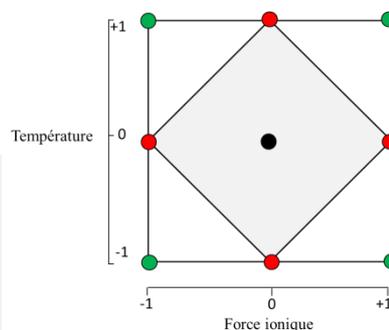
Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
$[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}}$	0,05 mM	Electrolyte	LiOH 10 mM + LiCH_3COO
$[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}}$	0,10 mM		ou NaOH 10 mM + NaCH_3COO
[Etalon interne]	0,005 %m	Injection	3 s, 10 mbar (côté anodique)
Détection	Nb : $211 \pm 4 \text{ nm}$	Capillaire	Silice fondue
	Ta : $211 \pm 5 \text{ nm}$		$L_{\text{totale}} = 30 \text{ cm} - L_{\text{effective}} = 8,5 \text{ cm}$
Référence	Nb : $325 \pm 20 \text{ nm}$	Tension appliquée	-10 kV
	Ta : $325 \pm 50 \text{ nm}$		

Pour le design et l'exploitation des données issues des plans d'expériences, nous avons collaboré avec le docteur Isabelle Rivals (Maître de conférences - ESPCI ParisTech – ESA) et le docteur Jérôme Vial (Maître de conférences - ESPCI ParisTech– LSABM).

Les domaines investigués pour la force ionique et la température étaient respectivement de 25 à 75 mM et de 25 à 40 °C. Le type de plan d'expériences choisi est un plan à composite centrale avec 3 niveaux (-1 ; 0 ; +1) et 2 facteurs (température et force ionique). Les points expérimentaux testés sont donnés dans le Tableau 7. Les électrophérogrammes des treize points décrits dans le Tableau 7, à la fois pour le milieu LiOH/LiCH₃COO et le milieu NaOH/NaCH₃COO, sont données en Annexe II - 9.

Tableau 7: Descriptif des points testés pour les plans d'expériences en milieux Li⁺ et Na⁺.

N° expérience	Niveau force ionique	Niveau température
1	0	0
2	-1	-1
3	-1	+1
4	+1	-1
5	+1	+1
6	0	0
7	0	0
8	+1	0
9	-1	0
10	0	0
11	0	+1
12	0	-1
13	0	0



Notes: Pour la force ionique : niveau -1 = 25 mM, niveau 0 = 40 mM et niveau +1 = 75 mM.
 Pour la température : niveau -1 = 25 °C, niveau 0 = 32,5 °C et niveau +1 = 40 °C

Les réponses que nous avons choisies initialement étaient : le temps d'analyse, la résolution des pics pris deux à deux et la symétrie des pics (cf. Annexe II - 7 pour définitions). Les critères déterminant les conditions de température et de force ionique optimales (fonction de désirabilité) étaient :

- temps d'analyse minimum ;
- symétrie des pics la plus proche de 1 ;
- résolutions maximales.

Malheureusement, comme déductible de l'Annexe II - 9 et explicité sur la Figure 37, la force ionique influence à la fois le temps d'analyse et la sélectivité de la méthode (ordre des pics). La température n'a, en revanche, pas d'effet sur la sélectivité mais joue uniquement sur le temps d'analyse. Le changement de sélectivité avec la force ionique n'était pas attendu mais est probablement dû à la différence de charge entre le naphthalène-1,5-disulfonate et les ions hexaniobate et hexatantalate. En effet, on remarque que le changement de sélectivité correspond à un déplacement du pic de l'étalon interne par rapport aux pics Nb et Ta mais

que les ions hexatantalate migrent toujours plus rapidement que les ions hexaniobate (Figure 37). Ceci est cohérent avec un nombre de protonation identique ou très proche pour les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ à pH 12, comme expliqué dans la partie 3.2.1.

Le changement de sélectivité avec la force ionique complique alors le traitement des données. Etant donné les changements de sélectivité observés pour $25 \leq I \leq 75$ mM, il est évident que pour certaines forces ioniques le pic de l'étalon interne sera superposé à celui du niobium ou du tantale.

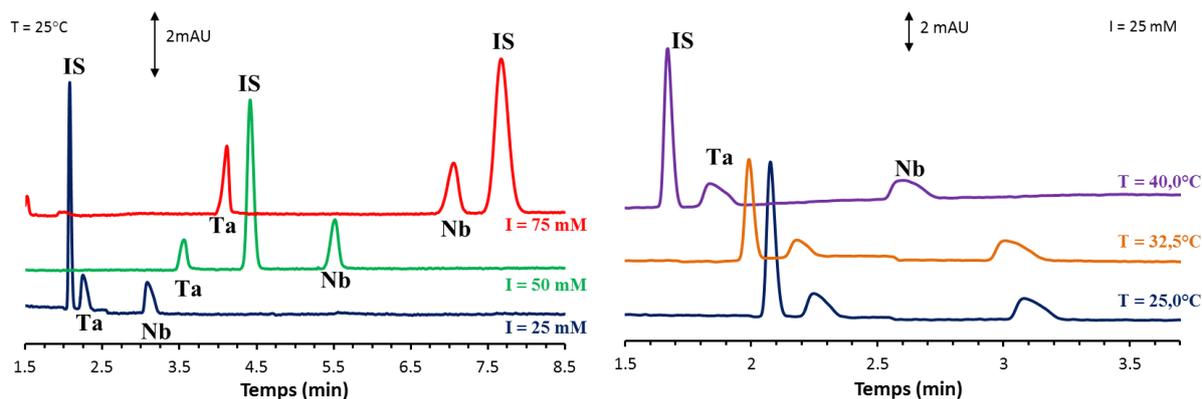


Figure 37. Gauche: Effet de la force ionique sur la sélectivité de la méthode. Température fixée à 25,0 °C et force ionique variable (NaOH 10 mM + NaCH₃COO) : 25 mM (bleu), 50 mM (vert) et 75 mM (rouge). Droite : Influence de la température sur le temps d'analyse. Force ionique fixée à 25 mM et température variable : 25,0 °C (bleu), 32,5 °C (orange) et 40,0 °C (violet). Identification des pics : Etalon interne (IS), ions hexatantalate (Ta), ions hexaniobate (Nb). Autres conditions : voir Tableau 6. Voir Annexe II - 9 pour les plans d'expériences complets.

La résolution, initialement pressentie comme une réponse adéquate, devient alors une fonction non-monotone (détails en Annexe II - 10) ce qui empêche le traitement des données des plans d'expériences par des méthodes classiques. Par conséquent, de nouvelles réponses ont été définies pour prendre en compte le changement de sélectivité avec la force ionique, à savoir : le temps de début (t^{start}), d'intensité maximale (t^{m}) et de fin (t^{end}) pour chaque pic. La fonction de désirabilité a alors été adaptée en conséquence, avec les quatre critères suivants :

- pas de recouvrement entre les pics (écart minimal fixé à 0,1 min) ;
- symétrie la plus proche de 1 pour chaque pic ;
- largeur des pics minimale (car un pic peut être symétrique mais large) ;
- temps d'analyse minimum.

La subtilité du traitement des données était donc de prédire les points du domaine (température ; force ionique) remplissant ces critères. La modélisation des effets de la force ionique fait intervenir des fonctions non-monotones nécessitant un traitement mathématique particulier. Ce travail a été effectué par le docteur Isabelle Rivals (Equipe de Statistiques

Appliquées, ESPCI ParisTech) avec un code de calculs développé à façon sous MatLab (Ferey et al., 2014).

Le traitement mathématique des données n'est pas développé ici puisqu'il s'agit du travail du docteur Rivals. Néanmoins, un exemple de prédiction des temps de migration, largeur des pics, recouvrement des pics et désirabilité globale sur l'ensemble du domaine de température et de force ionique investigué est donné en Annexe II - 11. A partir de ces prédictions, nous avons sélectionné quatre points pouvant satisfaire notre fonction désirabilité définie plus haut. Ces points ont ensuite été testés expérimentalement. Les résultats pour les quatre points optimaux sélectionnés en milieu Li^+ et Na^+ sont donnés sur la Figure 38.

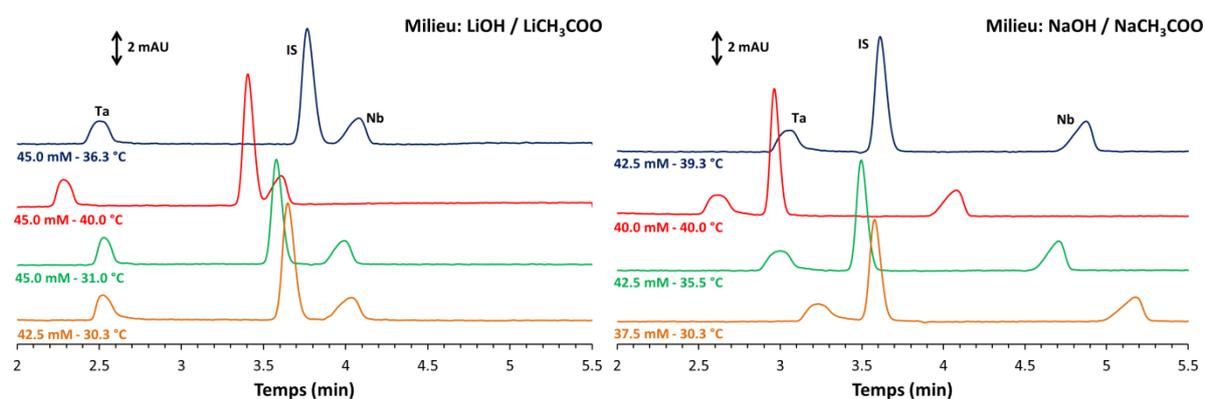


Figure 38. Gauche : Points optimaux testés en milieu LiOH 10 mM + LiCH₃COO. Droite : Points optimaux testés en milieu NaOH 10 mM + NaCH₃COO. Conditions de température et de force ionique indiquées sous chaque électrophérogramme. Identification des pics: ions hexatantalate (Ta), étalon interne (IS), ions hexaniobate (Nb). Ordre de migration identique pour les 8 échantillons.

A partir des résultats présentés en Figure 38, nous avons sélectionné nos conditions optimales finales, c'est-à-dire : **T = 31,0 °C, I = 45,0 mM et milieu LiOH/LiCH₃COO.**

Ayant déterminé les conditions de force ionique et de température optimales pour la séparation des ions hexaniobate et hexatantalate (en présence de l'étalon interne), nous avons pu ré-optimiser la tension appliquée. En effet, plus la tension est élevée, plus les temps de migration sont courts. En revanche, la tension maximale applicable est limitée par l'effet Joule qui peut créer un échauffement du capillaire. L'effet Joule dépendant du milieu utilisé pour l'analyse (nature des ions et concentrations), la tension maximale applicable ne pouvait être déterminée qu'une fois les conditions de force ionique et température déterminées. Les résultats concernant la mesure de l'effet Joule dans les conditions de séparation optimales sont donnés en Annexe II - 12.

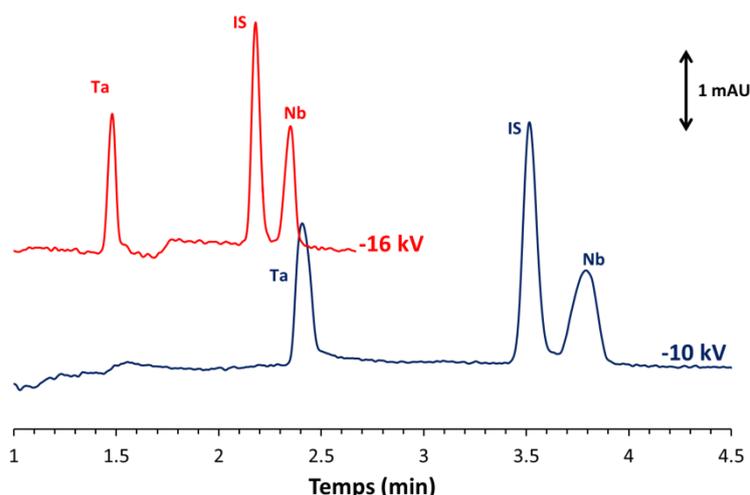


Figure 39. Electrophérogramme du point optimum avec une tension appliquée de -10 kV (courbe bleue) et une tension ré-optimisée de -16 kV (courbe rouge). $T = 31,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I = 45,0\text{ mM}$; $\text{LiOH } 10\text{ mM} + \text{LiCH}_3\text{COO}$. $[\text{IS}] = 0,0025\text{ \%m}$. $\lambda_{\text{det}} = 211 \pm 5\text{ nm}$. $\lambda_{\text{ref}} = 325 \pm 50\text{ nm}$. Autres conditions, voir Tableau 6.

La Figure 39 montre l'électrophérogramme obtenu après ré-optimisation de la tension appliquée. On remarque que la séparation niobium-tantale est effectuée en moins de 2,5 min. Pour rappel, la séparation par électrophorèse capillaire la plus rapide mentionnée dans la littérature pour le Nb(V) et le Ta(V) est de 7 min (E.-B. Liu et al., 2001 ; cf. partie 3.2.1). A des fins de comparaison, la Figure 40 donne l'électrophérogramme d'un échantillon obtenu avec la méthode optimisée et celui d'un échantillon comparable mesuré avec la méthode non-optimisée (méthode utilisée dans la partie 3.2.1).

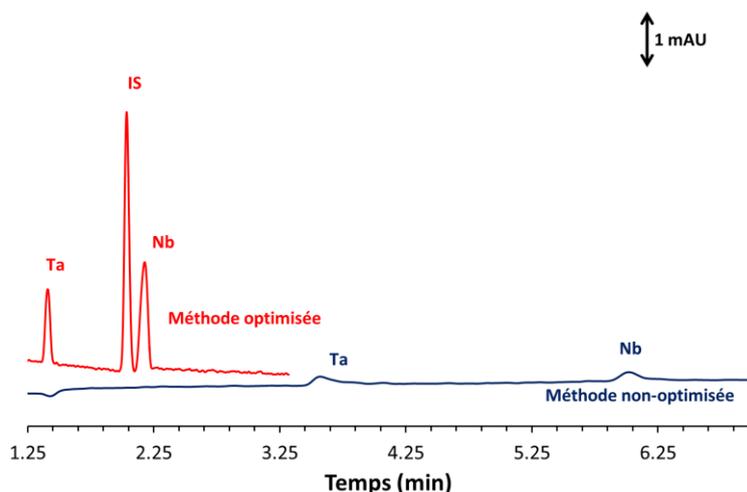


Figure 40. Courbe bleue : électrophérogramme d'une solution contenant Nb et Ta obtenu avec la méthode non-optimisée : $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{tot}} = [\text{Ta}_6\text{O}_{19}]_{\text{tot}} = 0,125\text{ mM}$. $T = 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 50,0\text{ mM}$ (10 mM LiOH + 40 mM LiCl). $U = -10\text{ kV}$. Capillaire silice fondue : $50\text{ }\mu\text{m} * 35\text{ cm}$. $\lambda_{\text{det}} = 214 \pm 2\text{ nm}$. $\lambda_{\text{ref}} = 350 \pm 40\text{ nm}$. Courbe rouge : électrophérogramme d'une solution contenant Nb et Ta obtenu avec la méthode optimisée : $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{tot}} = [\text{Ta}_6\text{O}_{19}]_{\text{tot}} = 0,050\text{ mM}$. $[\text{IS}] = 0,0025\text{ \%m}$. $T = 31,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I = 45,0\text{ mM}$ (10 mM LiOH + 35 mM LiCH₃COO). $U = -16\text{ kV}$. Capillaire silice fondue : $50\text{ }\mu\text{m} * 30\text{ cm}$. $\lambda_{\text{det}} = 211 \pm 5\text{ nm}$. $\lambda_{\text{ref}} = 325 \pm 50\text{ nm}$.

D'après la Figure 40, il paraît clair que la méthode a été améliorée. La symétrie des pics a été nettement améliorée, le temps d'analyse a été divisé par $\sim 2,5$ et les limites de quantification ont été diminuées d'un facteur ~ 10 ; le tout en incluant un étalon interne dans la méthode.

Après ces optimisations, la linéarité de la méthode a été déterminée et sa robustesse a été vérifiée (Annexe II - 12). La méthode est linéaire jusqu'à $1,0 \cdot 10^{-3}$ M pour les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $4,0 \cdot 10^{-3}$ M pour les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$. Pour le Nb(V), la linéarité est limitée par un recouvrement des pics du Nb et de l'étalon interne au-delà de $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ M en $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. L'analyse en milieu NaOH/NaCH₃COO (optimum donné en Figure 38), permettrait d'étendre la gamme de linéarité pour le Nb(V) car les pics sont plus éloignés mais allongerait le temps d'analyse. Pour le Ta(V) la gamme est sans doute plus étendue mais nous nous sommes limités à $4,0 \cdot 10^{-3}$ M en ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ pour éviter d'éventuels problèmes de cristallisation. Les limites hautes de la linéarité correspondent à 0,557 g/L en Nb et 4,34 g/L en Ta ce qui est largement suffisant pour analyser des échantillons industriels. Les limites de quantification (rapport signal/bruit = 10) sont estimées à $1,6 \cdot 10^{-5}$ M en ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ (9 mg/L en Nb) et $2,2 \cdot 10^{-5}$ M en ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ (24 mg/L en Ta). Ces limites de quantification sont à mettre en perspective avec le faible volume d'échantillon requis par rapport à d'autres techniques. En effet, dans les conditions de notre méthode optimisée (injection 10 mBar, 3 s, capillaire : 50 μ m x 30 cm), le volume d'échantillon injecté n'est que de $\sim 1,7$ nL !

La méthode développée permet de séparer les ions hexaniobate et hexatantalate en moins de 3 min, tout en gardant une bonne résolution et des limites de quantification relativement basses. De plus, l'étendue de la gamme de linéarité permettrait d'analyser des échantillons sans dilution, ce qui est un avantage par rapport à d'autres techniques comme l'ICP. L'électrophorèse capillaire pourrait être utile dans de nombreuses études portant sur les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ dont les méthodes d'analyses se limitent, pour l'instant, à l'analyse élémentaire par ICP.

D'autres applications de la méthode électrophorétique sont aussi envisageables comme le screening ultra-rapide, sans étalon interne, pour contrôler de manière semi-quantitative si un échantillon de tantale est pollué par du niobium et inversement. Enfin, bien que développée en fin de thèse, la méthode a pu être testée sur des échantillons industriels fournis par Eramet Research, comme exposé dans la partie 4.2.

3.2.3. Conclusion de la partie 3.2

Dans cette partie, nous avons mis à contribution les propriétés UV des ions hexaniobate et hexatantalate pour étudier ces polyoxoanions, pour la première fois, par l'électrophorèse capillaire. Cette technique, couplée à une détection UV directe, permet d'étudier le Nb(V) et le Ta(V) directement en solutions alcalines, et ce, sans utiliser de réactifs chromophores et toxiques contrairement aux méthodes proposées dans la littérature.

La détermination des pKa des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$; $M = Nb, Ta$) par électrophorèse capillaire s'est révélée impossible du fait de l'interaction des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ avec les cations de l'électrolyte. Néanmoins, l'étude électrophorétique a montré que les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ sont nettement moins mobiles que les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$, et ce, malgré leurs propriétés acido-basiques et structurales quasi-identiques. L'hypothèse la plus probable est que les ions possèdent des charges quasi-similaires à un pH donné mais que les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ forment des paires d'ions solvatées avec les ions alcalins alors que les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ forment des paires d'ions de contact.

Cette différence subtile permet de séparer les ions $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ de manière très efficace par électrophorèse capillaire. Nous avons alors développé et optimisé une méthode analytique permettant de séparer et de quantifier simultanément les ions hexaniobate et hexatantalate. La séparation est réalisée en moins de 3 min et la méthode est linéaire sur une large gamme de concentrations. A notre connaissance, cette méthode est la seule capable d'effectuer la séparation $H_xTa_6O_{19}^{x-8}/H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et pourrait être utile à de nombreuses études dans le domaine, notamment pour des suivis cinétiques. Elle ouvre également la voie à l'étude d'autres polyoxoanions par électrophorèse capillaire. La méthode d'analyse élaborée dans cette partie sera, par ailleurs, appliquée à des échantillons industriels venant du procédé voie sodique d'Eramet, comme développé dans la partie 4.2.

4. Mise en perspectives des données obtenues vis-à-vis du procédé Maboumine

Cette partie a pour but de faire le lien entre, d'une part, les données obtenues sur la physicochimie du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques à partir de composés synthétiques et, d'autre part, la chimie du Nb(V) et du Ta(V) au sein du procédé voie sodique développé par Eramet Research.

4.1. Identification des ions hexaniobate dans le procédé et analyse du niobium par UV

Comme mentionné dans la partie 3.1, les ions hexaniobate absorbent dans le domaine 200-300 nm et leur spectre d'absorbance est dépendant du pH (Figure 21). Cette signature spectrale est dès lors une manière d'identifier les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ en solution. De plus, le fait d'avoir pu déterminer de façon précise le spectre UV de l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$, à partir de composés synthétiques, offre une méthode alternative ou complémentaire à l'analyse ICP pour le dosage du niobium au sein des procédés industriels.

Le procédé voie sodique d'Eramet Research comprend une étape de mise en solution du Nb(V) et du Ta(V) (Cf. Chapitre I, partie 3.2). La solution de Nb est obtenue par réaction du solide « ThP » avec NaOH 10 M chauffée à 110 °C. Bien que des analyses DRX du solide après réaction aient montré la présence de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ (Duhamel-Achin & Lafon, 2012a), il n'était pas certain que 100 % du niobium en solution soit sous la forme d'hexaniobate, notamment du fait de la présence de phases amorphes non-identifiées.

Afin d'identifier les espèces du niobium mises en solution au sein du procédé voie sodique, le spectre UV d'une solution industrielle a été mesuré en fonction de la concentration en ions hydroxyde (Figure 41). L'allure générale des spectres ainsi que le point isobestique à ~240 nm sont similaires à ce qui est observé pour une solution synthétique d'ions hexaniobate.

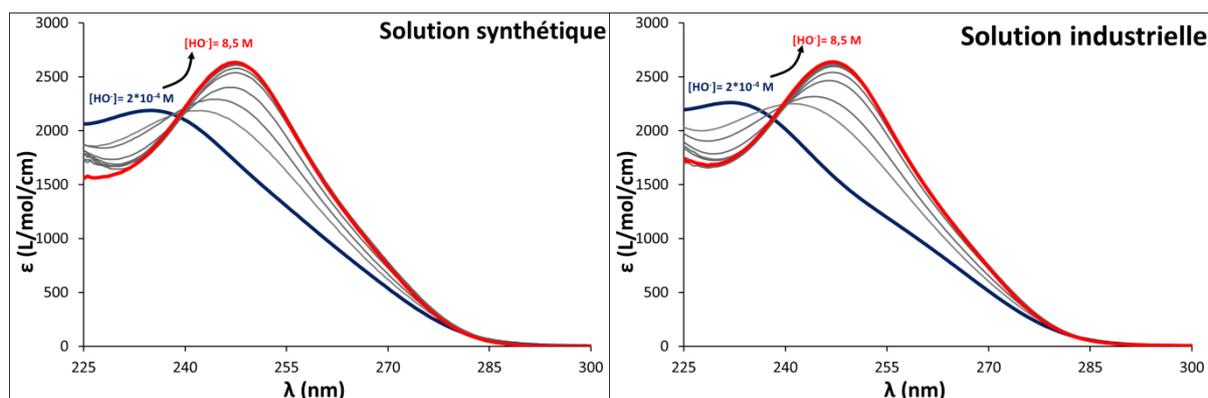


Figure 41. Évolution du coefficient d'absorbance ($\epsilon = \text{Abs}/L_{\text{cuve}}/[\text{Nb}]_{\text{totale}}$) en fonction de la concentration en HO^- pour une solution synthétique (gauche) et industrielle (droite). Dilution 1/40 de la solution initiale dans KOH allant de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ à 8,5 M. Blanc fait avec KOH à la concentration correspondante. Solution industrielle prélevée sur le procédé voie sodique – sortie Unité 27 – Campagne 2013-2-poste 14. $[\text{Nb}]_{\text{avant dilution}} = 1,36 \text{ g/L}$ (analyse fournie par Eramet Research).

De même, les valeurs du coefficient d'absorbance ($\epsilon = \text{Abs} / L_{\text{cuve}} / [\text{Nb}]_{\text{totale}}$) et de la longueur d'onde d'absorbance maximale sont identiques (incertitude de mesure évaluée à 5 %) sur toute la gamme de $[\text{HO}^-]$ investiguée (Figure 42). La signature spectrale de la solution issue du procédé est très similaire à celle d'une solution synthétique d'ions hexaniobate. La spéciation du niobium lors de l'étape de mise en solution du procédé voie sodique peut donc être assimilée à celle des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. Si jamais d'autres espèces sont présentes dans les solutions du procédé, alors leur proportion est inférieure à la précision des méthodes utilisées, c'est-à-dire 5 %.

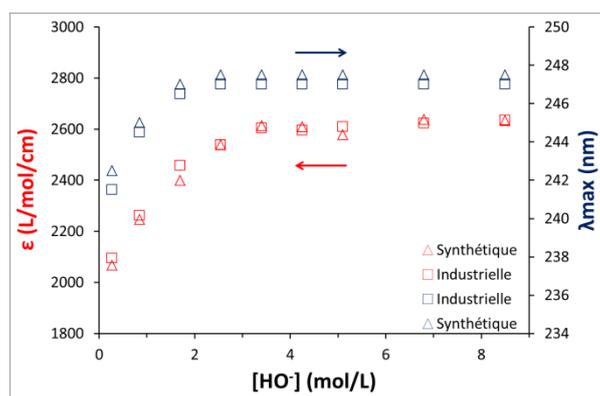


Figure 42. Points bleus : longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} en fonction de $[\text{HO}^-]$ pour une solution synthétique d'ions hexaniobate (Δ) et une solution industrielle (\square). Points rouges : coefficient d'absorbance à 247,5 nm ($\epsilon = \text{Abs}_{247,5}/L_{\text{cuve}}/[\text{Nb}]_{\text{totale}}$) en fonction de $[\text{HO}^-]$ pour une solution synthétique d'ions hexaniobate (Δ) et une solution industrielle (\square). Descriptif des solutions : voir figure précédente.

Les pK_a des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ ($0 \leq x \leq 3$) restent inconnus dans les conditions du procédé voie sodique ($I = 0,05 - 0,10 \text{ M}$; $T = 25 - 40 \text{ }^\circ\text{C}$, milieu NaOH), malgré nos essais, notamment par électrophorèse capillaire. Spinner (1968) a bien publié des pK_a pour les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ à une force ionique de 0,1 M (KCl) mais ces données semblent peu fiables (cf.

partie 3.1). La donnée se rapprochant le plus des conditions du procédé est $pK_a(\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}) = 13,8 (\pm 0,1)$ mesuré par spectrophotométrie pour une force ionique de 0,50 M (NaOH/NaCl) et à 25 °C (Deblonde et al., 2015d). Le pK_a du couple $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}/\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ a été évalué entre 9,9 et 10,9 pour une force ionique de 3 M (KCl) et à 25 °C (cf. Tableau 4). La solution issue de la mise en solution du Nb dans le procédé voie sodique ayant un pH compris entre 11 et 13, les espèces en solution sont probablement un mélange $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}/\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ majoritairement composé de $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$. Cette information est importante pour la compréhension du procédé et notamment pour le calcul de la consommation en acide sulfurique lors de l'acidification de la solution de Nb afin de précipiter $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (cf. Chapitre I, partie 3.2, Figure 13).

La solution de Nb issue du procédé voie sodique étant composée d'ions hexaniobate, la spectrophotométrie UV peut également être utilisée comme méthode de dosage pour le niobium dans le procédé voie sodique (et les essais R&D associés). Le coefficient d'extinction molaire de l'ion $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ déterminé sur solutions synthétiques a alors été utilisé pour doser le Nb dans des échantillons du procédé voie sodique avec la méthode UV décrite dans la partie 3.1. Un test en aveugle a été réalisé sur 17 échantillons prélevés lors de la campagne de pilotage 2013-2. Les concentrations obtenues par dosages UV et par dosages ICP-AES (réalisés par le département analyses d'Eramet Research) sont données sur la Figure 43.

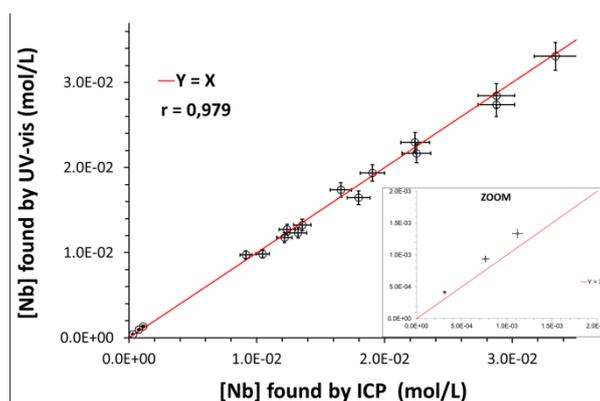


Figure 43. Concentrations déterminées par ICP-AES et par dosage UV sur 17 échantillons du procédé voie sodique (champagne 2013-2). Méthode UV décrite en partie 3.1 : dilution des échantillons dans KOH 4 M et dosage à 247,5 nm avec $\epsilon(\text{Nb}_6\text{O}_{19}) = 15,900 \text{ L/mol/cm}$. Barres d'erreur : $\pm 5\%$.

La corrélation obtenue entre les analyses ICP et UV est relativement bonne étant donnée l'incertitude sur la méthode ICP (5 %). L'écart relatif moyen est de 3,9 % pour les échantillons contenant plus 100 mg/L en Nb (10^{-3} M). Sachant que la concentration en Nb

usuelle dans le procédé voie sodique est d'environ 2 g/L, l'analyse du Nb par UV au sein du procédé semble tout à fait adaptée. L'analyse UV peut donc être une méthode complémentaire de l'ICP pour le suivi de la concentration en Nb dans le procédé, d'autant plus que cette technique demande peu de formation pour les opérateurs et est peu coûteuse. La procédure de dosage UV est également rapide (moins de 5 min) ce qui permettrait un suivi plus régulier du procédé. Enfin, le développement d'un outil de mesure *in situ* est également envisageable.

4.2. Formation d'ions substitués $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}^{y-}$ au sein du procédé voie sodique

Le niobium et le tantale existent uniquement au degré +V en solutions aqueuses. De plus, ces deux éléments appartiennent à la même colonne du tableau périodique et ont des rayons ioniques identiques (Chapitre I, Tableau 1). Leur spéciation est par conséquent quasi-identique, quel que soit le milieu étudié. De légères différences sont néanmoins observées, notamment en présence d'acide fluorhydrique (Chapitre I). Les milieux basiques ont en revanche un statut particulier puisque le Nb(V) et le Ta(V) forment les polyoxoanions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$.

Jusqu'à présent, nous avons étudié ces ions séparément et nous nous sommes attardés sur leur séparation par électrophorèse capillaire. L'étude par RMN à l'état solide (partie 1.5) nous a aussi montré que des ions mixtes, de type $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}^{8-}$, pouvaient être synthétisés par fusion alcaline. La substitution Nb-Ta au sein de la structure M_6O_{19} n'est pas étonnante au regard de l'apport énergétique de la fusion alcaline (400 °C pendant 5 h) et du rayon ionique similaire du Nb(V) et du Ta(V). Des substitutions Nb-Ta sont également rapportées dans la littérature, notamment pour les oxydes KNbO_3 - KTaO_3 et Nb_2O_5 - Ta_2O_5 (Doussineau & Levelut, 2002 ; Wang et al., 2010 ; Nikishina et al., 2012).

Eramet Research ayant choisi un milieu alcalin pour traiter ses concentrés de niobium-tantale, la formation d'ions hexaniobate substitués $\text{H}_x\text{Nb}_{6-y}\text{Ta}_y\text{O}_{19}^{x-8}$ au sein du procédé voie sodique peut être envisagée.

Note : Les protons et les charges des ions $H_xNb_{6-y}Ta_yO_{19}^{x-8}$ ne sont plus mentionnés dans la suite par soucis de clarté.

Le rapport Nb/Ta dans le procédé Maboumine est d'environ 45 g/g, soit 88 mol/mol. Par conséquent, le pourcentage $\frac{Ta}{Nb+Ta}$ n'est que de 1,12. La substitution du tantale dans la structure Nb_6O_{19} peut potentiellement créer les ions suivants : Nb_5TaO_{19} , $Nb_4Ta_2O_{19}$, $Nb_3Ta_3O_{19}$, $Nb_2Ta_4O_{19}$ et $NbTa_5O_{19}$. En tenant compte du rapport Nb/Ta dans le procédé et en considérant que le tantale ne forme qu'une seule espèce, les répartitions suivantes sont obtenues pour le niobium (Tableau 8).

Tableau 8 : Répartition du niobium entre les ions hexaniobate purs $H_yNb_6O_{19}^{y-8}$ et les ions substitués $H_yNb_{6-x}Ta_xO_{19}^{y-8}$ dans l'hypothèse qu'une seule sorte d'ion substitué se forme pour le tantale.

Espèces	Nb_6O_{19} (mol/mol)	$Nb_{6-x}Ta_xO_{19}$ (mol/mol)
Nb_6O_{19} + Nb_5TaO_{19}	93,2 %	6,8 %
Nb_6O_{19} + $Nb_4Ta_2O_{19}$	96,6 %	3,4 %
Nb_6O_{19} + $Nb_3Ta_3O_{19}$	97,9 %	2,3 %
Nb_6O_{19} + $Nb_2Ta_4O_{19}$	98,3 %	1,7 %
Nb_6O_{19} + $NbTa_5O_{19}$	98,6 %	1,4 %
Nb_6O_{19} + Ta_6O_{19}	98,9 %	1,1 %

Dans l'hypothèse où aucun ion n'est substitué, les ions hexatantalate purs (Ta_6O_{19}) n'auraient pas été détectés par spectrophotométrie UV du fait de leur coefficient d'absorbance faible (Figure 24) et de leur proportion peu élevée (1,1 %). Pour les autres ions substitués, leur proportion est importante (au maximum 6,8 %) mais celle-ci augmente avec le nombre d'atome de Nb dans la structure M_6O_{19} . Ainsi, les ions potentiellement les plus abondants sont ceux qui sont le plus susceptibles d'avoir des propriétés UV proches de celles de l'ion pur Nb_6O_{19} . La spectrophotométrie UV ne semble alors pas capable de détecter les ions substitués dans le cas du procédé Maboumine.

Pour confirmer ou infirmer la formation d'ions $Nb_{6-x}Ta_xO_{19}$ au sein du procédé voie sodique, nous avons utilisé la méthode par électrophorèse capillaire développée précédemment. En effet, la méthode que nous avons développée permet de séparer les ions hexaniobate purs Nb_6O_{19} des ions hexatantalate purs Ta_6O_{19} .

Dans le cas où le tantale serait effectivement substitué au niobium nous devrions voir sur les électrophérogrammes des pics intermédiaires à ceux des ions purs Nb_6O_{19} et Ta_6O_{19} . Dans le cas où le tantale ne serait pas substitué au niobium, nous devrions voir uniquement deux pics correspondant aux ions purs Nb_6O_{19} et Ta_6O_{19} , comme dans les expériences de la partie 3.2.

Nous avons donc étudié par électrophorèse capillaire plusieurs échantillons du procédé voie sodique (prélevés lors de la campagne de pilotage 2015-1). Les échantillons contenaient environ 2 g/L de Nb et 45 mg/L en Ta. Les limites de quantification pour la méthode électrophorétique optimisée sont de 9 mg/L pour le Nb et 24 mg/L pour le Ta (cf. partie 3.2.2). Par conséquent, nous avons mesuré l'électrophérogramme de ces échantillons sans les diluer afin d'être certains de détecter les ions Ta_6O_{19} éventuellement présents. Un exemple d'électrophérogramme obtenu est donné sur la Figure 44. Les autres échantillons prélevés présentent un profil électrophorétique similaire.

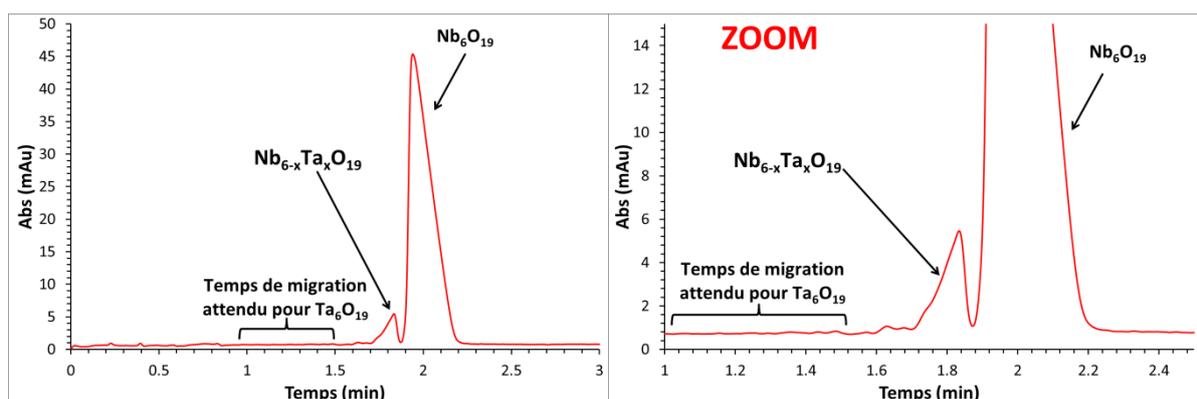


Figure 44. Electrophérogramme d'une solution de Nb(V) et de Ta(V) du procédé voie sodique (prélevée en sortie de l'unité mise en solution Nb/Ta – campagne Aval-Nb 2015-1). Echantillon non-dilué. Méthode CE optimisée, voir Figure 40 pour les détails analytiques.

Premièrement, on remarque un pic important correspondant aux ions hexaniobate Nb_6O_{19} , confirmant une nouvelle fois la présence de ces ions dans le procédé voie sodique. De plus, on note l'absence du pic correspondant aux ions hexatantalate purs. Les électrophérogrammes d'échantillons industriels volontairement dopés avec des ions hexatantalate purs sont donnés en annexe pour comparaison (Annexe II - 13). Ce résultat confirme à lui seul la formation d'ions substitués $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}$ au sein du procédé voie sodique.

Ensuite, on remarque l'apparition d'un second pic, très proche de celui des ions Nb_6O_{19} mais d'intensité beaucoup plus faible. Etant donné que le temps de migration observé pour ce pic est très proche de celui de notre étalon interne utilisé dans la partie (3.2.2), nous avons vérifié que ce pic ne provenait pas de traces d'étalon interne dans le système (Annexe II - 13). Ce

petit pic n'étant pas dû à des traces d'étalon interne, celui-ci est attribué aux ions substitués $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}$.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons également mesuré les électrophérogrammes de solutions Nb(V) et Ta(V) obtenues par dissolution de composés synthétiques dopés, $\text{Na}_7\text{HNb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Ces composés ont été synthétisés par fusion alcaline avec la méthode décrite dans la partie 1.2. Les rapports Nb/Ta pour ces échantillons synthétiques étaient de 20 et 25 mol/mol, ce qui correspond à ~4 fois plus de tantale que dans le cas du procédé Maboumine. Des solutions contenant environ 2 g/L de Nb ont été préparées à partir de ces sels et leurs électrophérogrammes sont donnés ci-dessous.

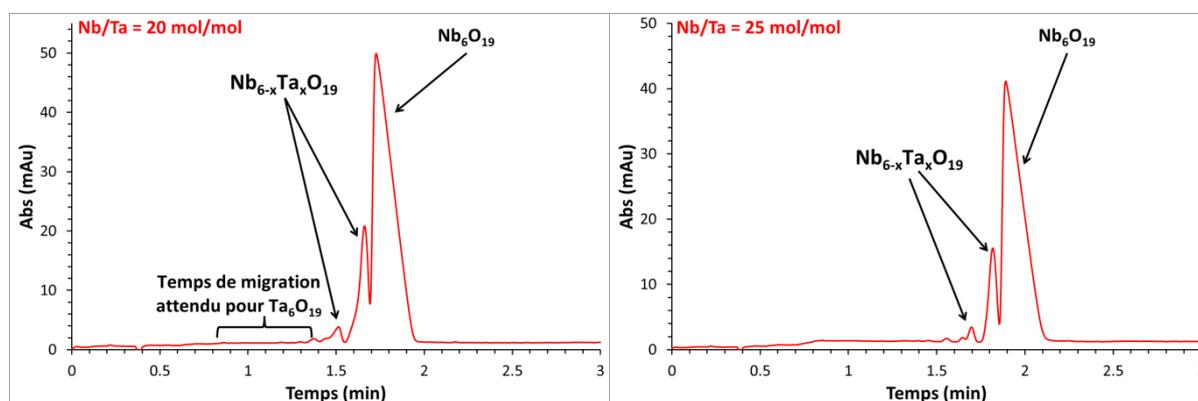


Figure 45. Electrophérogramme de solutions de Nb(V) et de Ta(V) obtenus par dissolution de sels synthétiques $\text{Na}_7\text{HNb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Gauche : Nb/Ta = 20 mol/mol. Droite : Nb/Ta = 25 mol/mol. [Nb]~ 2 g/L. Méthode CE optimisée, voir Figure 40 pour détails analytiques.

On remarque que les électrophérogrammes des échantillons synthétiques sont très similaires à ceux des échantillons du procédé voie sodique (Figure 45). Les échantillons sont majoritairement composés d'ion purs Nb_6O_{19} et des ions substitués sont également présents, comme attendu. A la différence des échantillons industriels, on observe deux pics minoritaires au lieu d'un seul. Cela est probablement dû au rapport Ta/Nb quatre fois plus important que pour les échantillons synthétiques. Ce rapport Ta/Nb plus élevés a sans doute entraîné la formation de plusieurs types d'ions substitués $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}$. De plus, le rapport (R) entre l'aire due aux pics minoritaires et celle due au pic majoritaire diminue lorsque la teneur en Ta diminue dans le sel $\text{Na}_7\text{HNb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ($R = 0,240$ lorsque Nb/Ta = 20 mol/mol contre $R = 0,171$ lorsque Nb/Ta = 25 mol/mol). Par comparaison, le rapport des aires est $R = 0,070$ pour les échantillons du procédé Maboumine. Ceci est cohérent avec l'attribution des pics minoritaires aux ions substitués $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}$.

Il convient de souligner que le rapport des aires n'est pas proportionnel à la teneur en tantale dans l'échantillon. En effet, les ions substitués contiennent à la fois du Nb et du Ta. Leurs propriétés UV étant inconnues, il est difficile de savoir si leur absorbance est due aux liaisons niobium-oxygène, tantale-oxygène ou les deux. Les ions substitués sont cependant détectés également à 241 nm (Annexe II - 13), ce qui tend à prouver que les liaisons niobium-oxygène contribuent à leur absorbance.

Concernant le procédé voie sodique, le rapport Nb/Ta élevé est, *a priori*, favorable à la formation d'ions ayant peu de tantale comme Nb_5TaO_{19} et $Nb_4Ta_2O_{19}$. Le temps de migration des ions substitués étant très proche de celui des ions purs Nb_6O_{19} , cela semble conforter cette hypothèse. Par comparaison avec les composés synthétiques dopés, les solutions du procédé voie sodique contiennent très certainement les ions Nb_6O_{19} et Nb_5TaO_{19} dans la proportion indiquée dans le Tableau 8.

Au regard de la faible quantité de tantale dans le procédé voie sodique, la formation des ions substitués $Nb_{6-x}Ta_xO_{19}$ paraît anecdotique vis-à-vis du comportement du Nb. En revanche, cela a une importance primordiale dans le cadre d'un procédé de séparation niobium-tantale, en ligne avec le procédé voie sodique. En effet, la découverte d'un extractant sélectif des ions Ta_6O_{19} vis-à-vis des ions Nb_6O_{19} semble déjà être un défi scientifique compte tenu des similarités chimiques et structurales de ces ions. Dès lors, la découverte d'un extractant sélectif des ions Nb_5TaO_{19} vis-à-vis des ions Nb_6O_{19} paraît très peu probable. A ce sujet, Eramet Research a recherché, sans succès, un extractant sélectif avant de connaître la spéciation du niobium dans les solutions du procédé voie sodique (CSIRO et al., 2013b). La formation des ions substitués explique sans doute le manque de sélectivité des extractants testés à l'époque (Aliquat 336, Alamine 336, Cyanex 923, Cyanex 471X, LIX 63, LIX 54 et DEHPA seuls ou en mélange).

Dans le cadre de cette thèse, la recherche d'un extractant sélectif pour la séparation Nb-Ta à partir de la solution du procédé voie sodique ne sera donc pas abordée. La stratégie consistera plutôt à extraire les deux éléments dans une phase organique puis les désextraire sélectivement dans un milieu adéquat.

Enfin, on notera l'efficacité remarquable de l'électrophorèse capillaire pour la séparation des ions Nb_6O_{19} , Ta_6O_{19} et $Nb_{6-x}Ta_xO_{19}$. L'observation des ions substitués n'aurait pas été possible sans l'optimisation de la méthode (partie 3.2.2). La méthode développée pourra donner lieu à d'autres études, notamment pour déterminer les mobilités électrophorétiques des ions substitués et suivre cinétiquement leur formation à partir des ions purs.

4.3. Dopage de la solubilité du niobium et du tantale

Cette partie fait le lien entre les données de solubilité du Nb(V) et du Ta(V) obtenues sur les composés synthétiques (partie 2) et l'unité de mise en solution du procédé voie sodique (cf. Chapitre I, partie 3.2). Les données obtenues sur composés synthétiques et l'identification des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ dans le procédé permettent de comprendre un peu plus le fonctionnement de l'unité de mise en solution.

Dans cette unité, Nb et Ta sont introduits sous forme solide et mis en solution dans l'eau. Le rendement de mise en solution pour Nb et Ta est d'environ 60-70 %. Le solide initial est issu de l'unité de conversion sodique et est constitué :

- d'hexaniobate de sodium soluble ($Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ pur et substitué au tantale) ;
- d'une phase insoluble contenant du fer, du titane et du niobium ;
- de la soude imprégnée qui provient des lavages du solide avec NaOH 0,25 M.

Lors de la mise en contact du solide initial et de l'eau, seuls l'hexaniobate de sodium et la soude imprégnée sont solubilisés. La solution obtenue est donc une solution d'hexaniobate de sodium ayant un excès d'ions Na^+ (provenant de la soude). NaOH étant beaucoup plus soluble que $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$, le système est contraint vis-à-vis de la concentration en Nb pouvant être obtenue.

Premièrement, la concentration en Nb est limitée par la quantité de solide introduite dans le système. Deuxièmement, la concentration en Nb est limitée par la solubilité de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ à la température du procédé (25 – 40 °C). La solubilité de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ a été évaluée à 3,56 g/L en Nb à 25 °C à partir du composé synthétique (partir 2.2). Troisièmement, la concentration en Nb est limitée par l'effet d'ion commun induit par la présence de NaOH.

Ceci impose à Eramet de travailler à des taux en solide (TS) relativement faibles (20 g de solide sec / L). En effet, NaOH étant très soluble, plus on apporte de solide au système, plus la concentration en Na^+ est élevée et moins on solubilise $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$. A l'inverse, une faible quantité de solide permet de solubiliser la totalité de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ mais la concentration en Nb obtenue est faible ce qui impose d'avoir des unités industrielles volumineuses (donc coûteuses). L'augmentation de la température du système peut aider à augmenter la solubilité de $Na_7HNb_6O_{19},15H_2O$ mais la température est limitée à 40-50 °C,

car au-delà, une partie des impuretés (Ti, Fe) est mise en solution en même temps que le niobium (rapport interne Eramet Research : Delvallée, 2014).

Dès lors, l'augmentation de la solubilité de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ en présence d'ions K^+ peut offrir une solution à ce système à faible degré de liberté. La Figure 46 montre l'influence de l'ajout de KCl à l'étape de mise en solution. L'augmentation de la solubilité en présence d'ions K^+ observée pour les sels synthétiques $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ (partie 2.2 et 2.3) est également vérifiée sur le solide industriel du procédé voie sodique. Nb et Ta ont un comportement similaire, étayant encore l'hypothèse de la formation d'ions substitués.

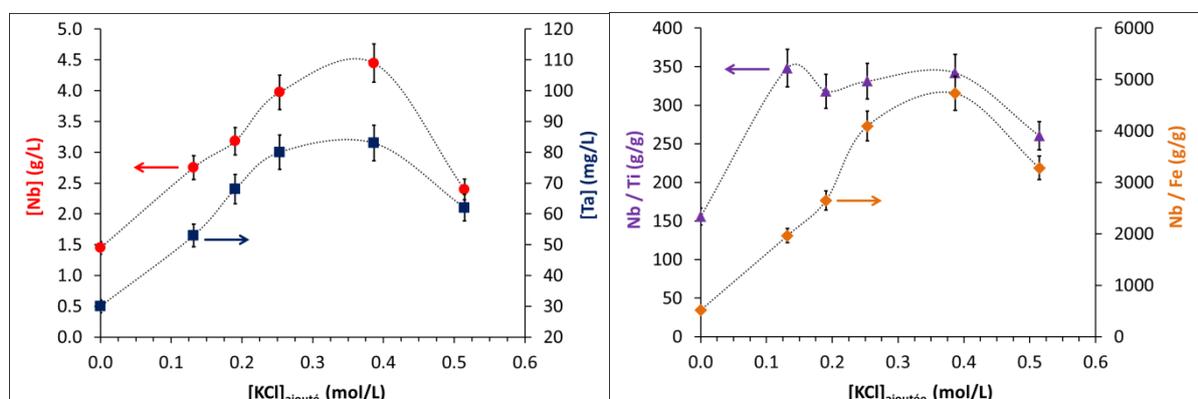


Figure 46. Concentrations en Nb (●) et Ta (■) et rapports Nb/Ti (▲) et Nb/Fe (◆) obtenus en fonction de la concentration en KCl ajoutée dans la solution. Solide initial issue de l'unité de conversion du procédé voie sodique. T = 19 °C. Temps de mise en solution = 4 h. TS = 38,6 g de solide sec / L. Détails expérimentaux donnés en Annexe II - 14. Barres d'erreur : ± 7 %.

En présence de 0,35 M de KCl, les concentrations en Nb et Ta sont quasiment multipliées par trois par rapport à celles obtenues dans l'eau. De plus, l'ajout de KCl améliore les performances de séparation du procédé puisque les rapports Nb/Ti et Nb/Fe augmentent également d'un facteur ~3. La mise en solution en présence de K^+ permettrait de produire une solution très épurée en fer et titane. L'effet des ions K^+ semble cependant avoir ses limites puisqu'au-delà de 0,4 M les concentrations en Nb et Ta diminuent.

L'effet des ions K^+ peut aussi être utilisé pour augmenter le taux de solide, tout en gardant un bon rendement de mise en solution et des performances de séparation élevées vis-à-vis du titane et du fer, dans le but de réduire la taille des unités industrielles. La Figure 47 donne l'évolution de la concentration en Nb, du rendement de mise en solution et du rapport Nb/Ti en fonction du taux de solide. Les mesures ont été faites à 19 °C et à 40 °C et en présence ou non de KCl ([K] = 0,26 M).

La présence d'ions K^+ permet d'augmenter significativement la concentration en Nb, avec une valeur maximale de 6,2 g/L (40 °C, taux de solide = 60 g/L). La présence de K^+ permet alors d'étendre la plage de fonctionnement du procédé avec un rendement qui est maintenu à ~60 % jusqu'à TS = 40 g/L à 19 °C et TS = 60 g/L à 40 °C. Pour comparaison, le rendement est maintenu jusqu'à TS = 20 g/L lorsque la mise en solution est faite simplement dans l'eau (cas actuel du procédé). L'effet bénéfique des ions K^+ permettrait donc de diminuer la taille des unités d'un facteur 2.

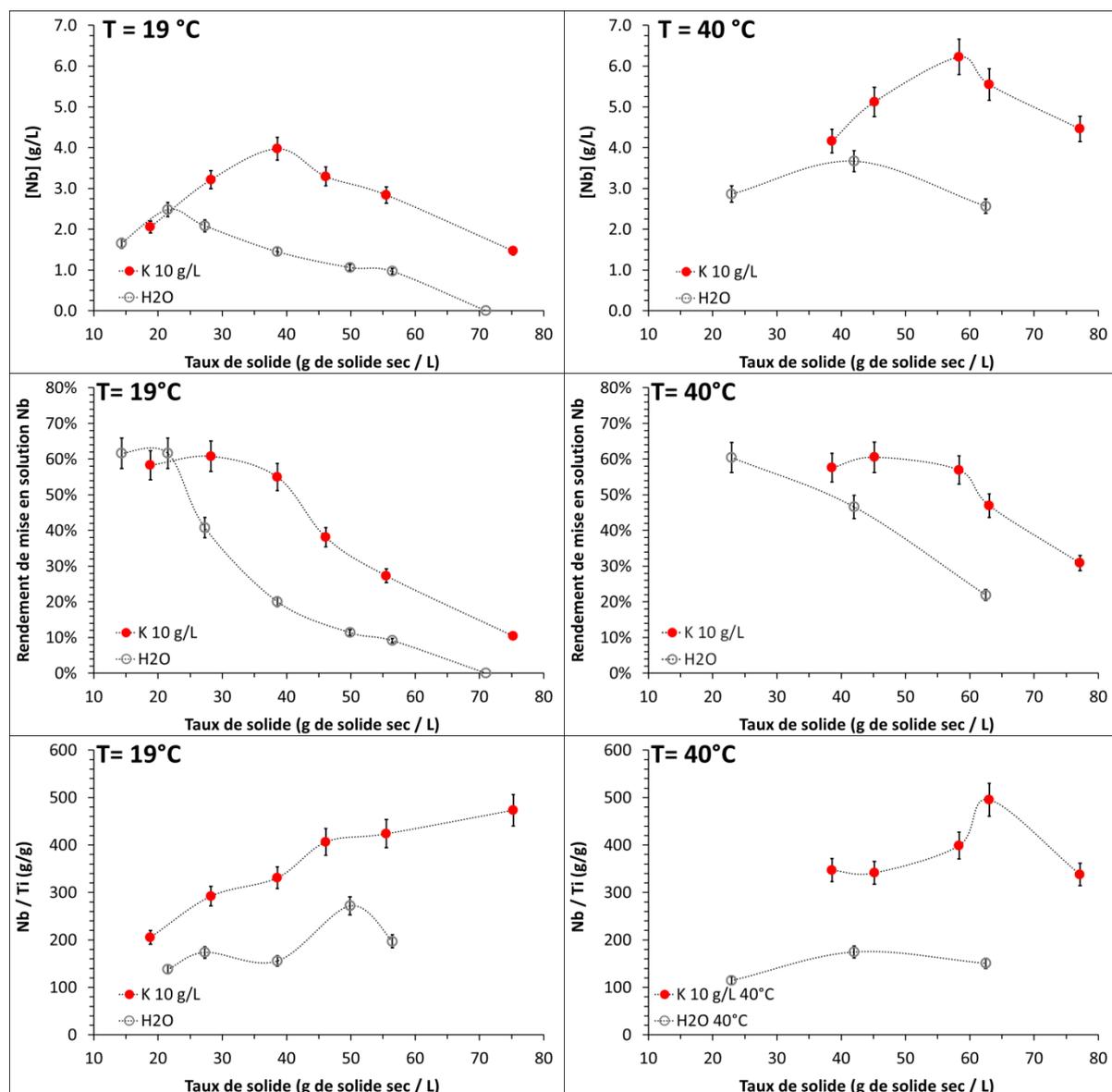


Figure 47. Evolution de la concentration en Nb, du rendement de mise en solution du Nb et du rapport Nb/Ti obtenu en solution en fonction du taux de solide initial. (●) mise en solution dans KCl 0,26 M. (○) mise en solution dans l'eau. L'évolution du rapport Nb/Fe est donnée en Annexe II - 14. Temps de mise en solution = 4 h. Barres d'erreur : ± 7%.

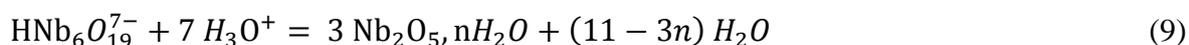
Bien évidemment, le gain obtenu en termes de taille des unités et à mettre en perspective avec le coût lié au sel de potassium ajouté et à son éventuel recyclage. Cette évaluation économique n'a pas été réalisée durant cette thèse par manque de temps. Néanmoins cet exemple montre qu'un effet tel que la formation de paires d'ions, qui paraît anecdotique et éloigné des considérations industrielles, peut avoir des répercussions concrètes sur un procédé. Cet exemple montre aussi l'importance de connaître avec précision la spéciation des éléments rencontrés dans les solutions industrielles.

4.4. Précipitation directe du Nb(V) et du Ta(V) à pH basique (article)

Les résultats non-confidentiels de cette partie ont été soumis sous forme d'article au journal *Hydrometallurgy* en juin 2015: Deblonde G., Chagnes A., Weigel V., Cote G. *Direct recovery of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents*. Les données sont retranscrites en évitant les redondances avec les parties précédentes.

La récupération du Nb et du Ta en milieux alcalins suscite un intérêt croissant pour les industriels (dont Eramet). Par exemple, le grillage à l'aide de KOH de minerais naturels de Nb et Ta a été étudié par Wang et al. (2009). La lixiviation à pression atmosphérique de minerais faiblement concentrés en Nb et Ta permet également d'obtenir des rendements de récupération élevés tout en les séparant du fer et du manganèse d'après Zhou et al. (2005b). Même pour des minerais naturels, la dissolution du Nb et du Ta par attaque basique est due à la formation des ions hexaniobate et hexatantalate (Zhou & Tokuda, 2000 ; Zhou et al., 2005a). Dans le cas d'Eramet, le procédé voie sodique passe également par la production d'une solution d'ions hexaniobate (majoritairement $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ d'après les études précédentes). Tous ces procédés en développement qui s'opèrent en milieux alcalins devront donc jongler avec des solutions de polyoxoniobate et polyoxotantalate.

Une fois mis en solution, le Nb et le Ta doivent ensuite être précipités avant d'obtenir le produit commercial final, comme le ferroniobium. Pour l'instant, la seule méthode utilisée est l'acidification à pH 2-6 et la précipitation sous forme d'oxyde hydraté $\text{M}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La réaction de précipitation est donnée par l'équation (9) dans le cas du niobium.



D'après l'équation (8), la précipitation des solutions d'hexaniobate sous forme d'oxyde de Nb hydraté consomme 7 protons par ion $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$. En plus de cette consommation inévitable, l'excès d'ions hydroxyde, issu des étapes en amont (lixiviation, grillage alcalin, conversion sodique...) doit lui-aussi être neutralisé. De même, il faut mentionner que le précipité obtenu contient généralement une quantité importante d'eau, typiquement 50 à 80 %m pour $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et 60 à 70 %m pour $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ (Nikishina et al., 2012).

Etant données la consommation importante de réactif et l'obtention d'un précipité très humide, de nouvelles méthodes de précipitation doivent être mises au point afin d'accompagner le développement de ces nouveaux procédés opérant en milieux alcalins.

Dans le cas du procédé voie sodique, par exemple, la solution d'ions $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ (à ~3,5 mM) à un pH de 12-13 et est neutralisée à pH 4 par ajout d' H_2SO_4 . Le précipité de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ ainsi formé (contenant également du Ta ; Nb/Ta = 45 g/g) a une teneur en Nb d'environ 55 %m après séchage à 110 °C. Ce précipité est ensuite envoyé dans la partie pyrométallurgique du procédé Maboumine afin d'être transformé en ferroniobium de qualité standard.

Lors de la dernière campagne de pilotage en continu du procédé voie sodique, la consommation totale en acide sulfurique était de 22,6 moles de H_3O^+ par mole d'ions Nb_6O_{19} (campagne Aval-Nb 2015-1, valeur moyenne calculée sur 23 postes). En d'autres termes, la consommation associée était donc 11,3 moles de H_2SO_4 par mole de Nb_6O_{19} (soit 2,0 g H_2SO_4 / g Nb). Cette valeur sera utilisée pour comparaison avec le nouveau mode de précipitation développé durant cette thèse.

La neutralisation de la soude libre est en fait le principale poste de consommation d'acide. En considérant une concentration en soude libre de 36 mM (pH = 12,6), la consommation due au niobium est de 7,0 ($\pm 1,9$) moles de H_3O^+ par mole d'ions Nb_6O_{19} ce qui est cohérent avec l'équation (9).

L'acide sulfurique est utilisé pour précipiter Nb et Ta car c'est l'acide le moins cher industriellement (< 100 \$/t). En revanche, l'ajout d'un réactif soufré n'est pas judicieux du fait de la spécification drastique sur la teneur en soufre dans le ferroniobium (Nb / S \geq 1200 g/g) (International Organization for Standardization, 1980). La surconsommation due au pH basique de la solution d'hexaniobate est également un problème pour les industriels. Nous avons alors recherché un mode de précipitation alternatif pour le Nb et le Ta. Sur la base de

quelques indications disponibles dans la littérature, nous avons étudié la possibilité de précipiter directement Nb et Ta à pH basique par l'ajout d'ions $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$.

4.4.1. Réaction de précipitation entre les ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}_{(\text{aq})}$ et $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$

Les études portant sur la précipitation des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ par des cations divalents sont très rares. A notre connaissance, la première étude a été rapportée par Süe (1937). La thèse de Süe décrit de nombreux tests de précipitation réalisés à partir de « solutions alcalines de niobium ». Malheureusement, la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieux alcalins n'était pas encore connue à l'époque et les tests restent très qualitatifs. Süe indique néanmoins la possibilité de précipiter des « solutions alcalines de niobium » avec les ions Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ , Tl^+ , Hg^+ , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} et Al^{3+} . Une autre étude, publiée par Dartiguenave et al. (1965), utilise BaCl_2 comme agent précipitant. Sur la base de titrages pH-métriques et conductimétriques, les auteurs ont annoncé avoir précipité $\text{Ba}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_7(\text{HNb}_6\text{O}_{19})_2,n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ba}_4(\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2,n\text{H}_2\text{O}$ à partir de solutions de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},12,5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{K}_6\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19},10\text{H}_2\text{O}$, respectivement. Presque 50 ans plus tard, cette étude semble très discutable face au manque de caractérisation des phases solides et du fait de la variation importante du pH lors de la précipitation (diminution de 12 à 7). Les solides obtenus par Dartiguenave et al. (1965) étaient probablement pollués par $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$. Les auteurs ont également ignoré la présence d'ions potassium dans le milieu et nous verrons que ceux-ci ne sont pas que des ions spectateurs. Enfin, il faut mentionner qu'aucune étude n'a été réalisée, jusqu'à présent, sur la précipitation des solutions d'hexatantalate par des cations divalents.

- La Figure 48 donne le pourcentage de précipitation du niobium mesuré après addition d'une solution d'acétate de calcium à une solution d'ions hexaniobate à pH ~11. Le complexe d'acétate de calcium a été choisi pour ces premières expériences pour sa solubilité élevée (3,1 mol/kg d'eau à 25 °C) et sa faible constante de formation ($\log \beta [\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})^+] = 0,55$ à $I = 0,1\text{M}$) (Saury et al., 1993; Martell et al., NIST Database). La Figure 48 montre que les ions hexaniobate peuvent être précipités quantitativement à pH~11 lorsque le rapport Ca/Nb est supérieur à $0,372 \pm 0,005$ mol/mol. Des résultats similaires ont également été obtenus en utilisant des solutions d'acétate de strontium.

A pH ~11, l'espèce prédominante pour le Nb(V) est l'ion monoprotoné $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ (cf. partie 3). La transformation de cet ion en $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ requiert un rapport H^+/Nb de 1,17 mol/mol

(7/6). Par comparaison, la précipitation avec l'acétate de calcium nécessite un rapport Ca/Nb de 0,37 mol/mol soit environ 3 fois moins de réactif. De plus, la précipitation du Nb par l'acétate de calcium a lieu à pH basique ce qui signifie que la neutralisation des ions HO^- en excès est évitée.

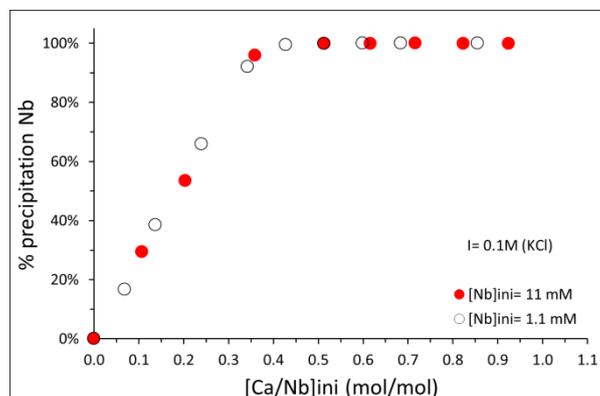


Figure 48. Rendement de précipitation du Nb lors de l'addition d'une solution d'acétate de calcium à une solution d'hexaniobate de potassium. $\text{pH}_{\text{final}} = 10,7 \pm 0,1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Nb}]_{\text{ini}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (●), $[\text{Nb}]_{\text{ini}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (○). $I = 0,1 \text{ M}$ (KCl).

- Des expériences similaires ont été réalisées avec des solutions d'hexatantalate. La Figure 49 donne le rendement de précipitation du Ta à pH ~ 11 en fonction de la quantité d'acétate de calcium ajoutée. De manière analogue au niobium, le tantale peut être précipité à pH basique par ajout d'ions calcium. Pour un rapport Ca/Ta supérieur à 0,385 mol/mol le tantale est récupéré quantitativement. Ce rapport de $\sim 0,39$ mol/mol est également confirmé par le rendement de précipitation du calcium (Figure 49).

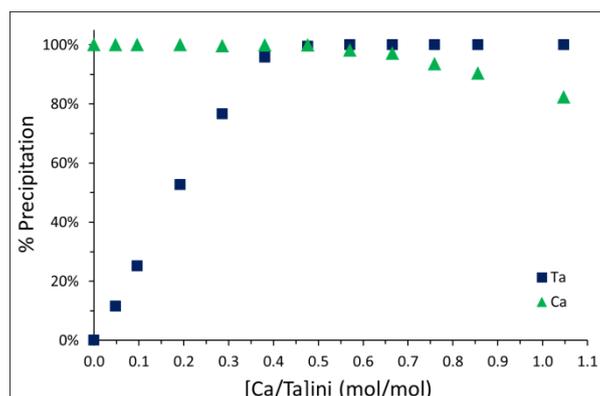


Figure 49. Rendement de précipitation du tantale (■) et du calcium (▲) lors de l'addition d'une solution d'acétate de calcium à une solution d'hexatantalate de sodium. $\text{pH}_{\text{final}} = 10,9 \pm 0,1$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Ta}]_{\text{ini}} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. $I = 0,1 \text{ M}$ (KCl).

La précipitation des ions hexatantalate était évidemment attendue du fait de leur chimie quasi-identique à celles des ions hexaniobate. Ces résultats démontrent néanmoins que la

méthode de précipitation proposée ici peut aussi bien fonctionner pour un procédé de récupération du niobium ou du tantale. La précipitation conjointe des deux éléments est étudiée ci-après.

- A partir de ces résultats, des tests de précipitation ont été effectués pour des solutions contenant initialement des ions hexaniobate et hexatantalate à concentrations identiques. La Figure 50 montre que les ions $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ ont une meilleure affinité envers les ions hexatantalate. Néanmoins, la différence entre les rendements de précipitation est trop faible pour envisager une précipitation sélective du Ta vis-à-vis du Nb. De plus, comme démontré plus haut pour le procédé voie sodique, la plupart des procédés contiennent probablement des ions substitués « $\text{Nb}_{6-x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}$ » et non des ions hexaniobate et hexatantalate purs. La méthode de précipitation du niobium et du tantale à pH basique, proposée dans la présente étude, est donc à considérer comme une méthode quantitative mais non-sélective.

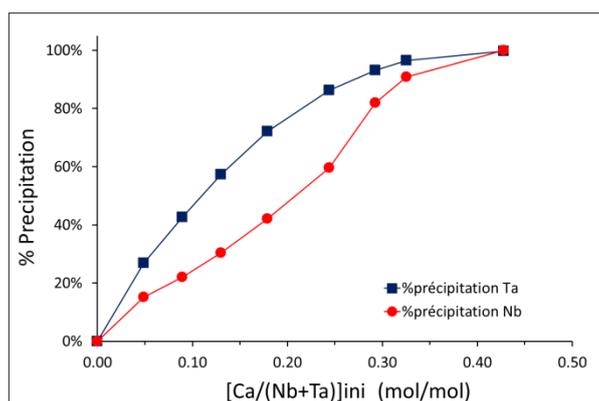


Figure 50. Rendement de précipitation du tantale (■) et du niobium (●) lors de l'addition d'une solution d'acétate de calcium à une solution de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$. $\text{pH}_{\text{final}} = 10,7 \pm 0,1$, $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{Ta}]_{\text{ini}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $[\text{Nb}]_{\text{ini}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $I = 0,1 \text{ M (KCl)}$.

- L'influence de la concentration initiale en métal sur les rendements de précipitation a ensuite été étudiée (Figure 51). Toutes conditions égales par ailleurs, le rendement de précipitation du Nb et du Ta diminue lorsque que la concentration initiale de ces derniers diminue. Néanmoins pour un rapport Ca/M de 0,75 mol/mol, la précipitation reste quantitative si la concentration initiale en Nb est supérieure à $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (28 mg/L) et celle en Ta supérieure à $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (18 mg/L). Ces limites peuvent sans doute être diminuées en utilisant des rapports Ca/M plus élevés mais ces résultats démontrent que la méthode peut fonctionner même avec des solutions peu concentrées en éléments de valeur. La précipitation des solutions alcalines de Nb et Ta par les ions calcium pourrait donc être également utile aux traitements des effluents. De plus, il faut noter que dans le cas d'une précipitation sous forme

de $M_2O_5 \cdot nH_2O$, la précipitation des solutions faiblement concentrées est délicate du fait de la formation de précipité difficilement filtrable ou de colloïdes (Fairbrother, 1967). Dans le cas de la méthode proposée ici, même les solutions faiblement concentrées produisent des précipités aisément filtrables.

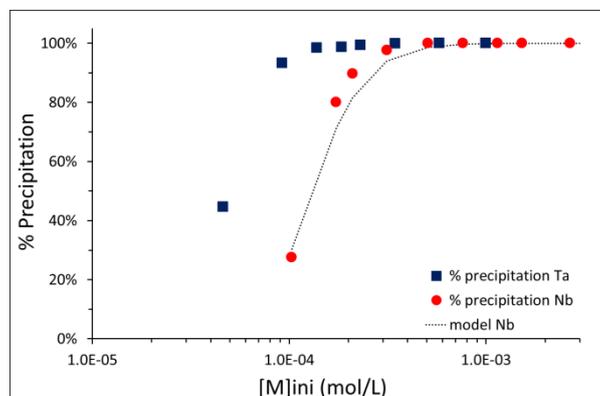


Figure 51. Rendement de précipitation du tantale (■) et du niobium (●) en fonction de la concentration initiale en métal. T = 25 °C. $[Ca]_{ini}/[M]_{ini} = 0,75$ mol/mol, (M = Nb ou Ta). I = 0,1 M (KCl). pH = $10,7 \pm 0,1$ pour Ta. pH = $11,1 \pm 0,1$ pour Nb. Pointillées : rendement de précipitation calculé en utilisant l'équation (10) et $\log K(25\text{ °C}) = 12,7$ (voir texte pour plus de détails).

- Différents réactifs porteurs d'ions calcium ont été testés pour la précipitation des ions hexaniobate, notamment, le chlorure de calcium, l'acétate de calcium, le 2-[bis(carboxyméthyl)amino]acétate de calcium (Ca-NTA), l'éthylènediaminetétraacétate de calcium (Ca-EDTA), le carbonate de calcium et l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte). La précipitation du niobium est quantitative avec l'utilisation d'acétate, chlorure ou hydroxyde de calcium (Tableau 9). Le rendement de précipitation est en revanche nul si le Ca-NTA, Ca-EDTA ou $CaCO_{3(s)}$ sont utilisés comme réactif. L'absence de précipitation avec ces réactifs est certainement due à la stabilité des complexes Ca-NTA, Ca-EDTA et à la faible solubilité de $CaCO_{3(s)}$ en milieux basiques (Tableau 9).

Ces résultats ont une certaine importance concernant les modèles de solubilité actuels pour le Nb(V) et le Ta(V). Nous avons montré précédemment (cf. partie 2 et Deblonde et al., 2015a) que la solubilité du Nb(V) en milieux basiques est gouvernée par la formation des ions hexaniobate et peut être influencée par les ions alcalins présents dans l'électrolyte, notamment les ions K^+ . Les résultats développés dans cette partie montrent quant à eux que la présence d'ions $Ca^{2+}_{(aq)}$ peut limiter de façon drastique la solubilité des ions hexaniobate et hexatantalate en milieux alcalins. Ceci engendre donc un degré de complexité supplémentaire pour modéliser la spéciation du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques. Par exemple, pour prévoir la dispersion des isotopes à vie longue ^{94}Nb et ^{93m}Nb , présents dans les déchets

nucléaires qui seront stockés en milieux cimentaires (milieux basiques et contenant du calcium, Pilkington & Stone, 1990), il faudra donc tenir compte de la formation des ions hexaniobate.

Il est intéressant de noter que Talerico et al. (2004) avait rapporté que la solubilité du Nb(V) dans les eaux cimentaires diminue en présence d'ions calcium. Les auteurs n'avaient cependant pas pu identifier le ou les phases solides limitant la solubilité. Une étude récente (Ervanne et al., 2014) portant sur la sorption du Nb(V) à pH basique sur des argiles mentionne également que la sorption du Nb(V) augmente avec l'addition d'ion calcium dans l'électrolyte.

Tableau 9. Rendement de précipitation du Nb obtenu avec différents réactifs porteurs d'ions calcium. T = 25 °C, I = 0,1 M (KCl). pH = 11,0 ± 0,1. [Ca]_{ini}/[Nb]_{ini} = 0,75 mol/mol. Les constantes de stabilité des complexes et les produits de solubilité des réactifs solides sont donnés pour comparaison.

Réactif	log β_{11} ou log K_s (T = 298 K)	Rendement de précipitation du Nb
CaCl _{2(aq)}	/	≥ 99,8 %
[Ca(CH ₃ COO)] ⁺ _(aq)	0,55 (I = 0,1M) ^a	≥ 99,8 %
[Ca(NTA)] ⁻ _(aq)	6,44 (I = 0,1M) ^a	< 1 %
[Ca(EDTA)] ²⁻ _(aq)	10,65 (I = 0,1M) ^a	< 1 %
Ca(OH) _{2(s)}	-5,29 (I = 0) ^a	≥ 99,8 %
CaCO _{3(s, calcite)}	-8,48 (I = 0) ^a	0 %

a: référence, Martell et al. (NIST Database).

D'un point de vue hydrométallurgique, il faut souligner que la précipitation du Nb et du Ta par addition de calcium à température ambiante est très rapide (quasi-instantanée) avec l'acétate de calcium et le chlorure de calcium. Le processus prend en revanche quelques minutes (< 30 min) en utilisant la chaux. L'utilisation de chaux reste cependant très intéressante d'un point de vue industriel du fait de son prix faible (~ 215 \$/t de Ca(OH)₂ en 2015) et du fait de la régénération de NaOH ou KOH lors de la précipitation.

- Enfin l'influence du pH sur la précipitation des ions hexaniobate et hexatantalate par ajout d'ions calcium a été évaluée. Le Tableau 10 donne les rendements de précipitation mesurés dans la gamme $9 \leq \text{pH} \leq 13$. Même si les ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ peuvent avoir entre 0 et 3 protons dans cette gamme de pH, la précipitation reste totale. Cela veut dire que la méthode proposée ici est robuste et peut être opérée sur une large gamme de pH. L'application de la

méthode aux solutions du procédé voie sodique, dont le pH est compris entre 11 et 13, sera décrite dans la partie 4.4.3.

Tableau 10. Rendement de précipitation du Nb et du Ta en fonction du pH. T = 25 °C, I = 0,1 M (KCl). [Nb]_{limi} = 5,0*10⁻⁴ M. [Ta]_{limi} = 5,0*10⁻⁴ M. [Ca]_{limi}/[M]_{limi} = 0,75 mol/mol (M = Nb, Ta).

pH	9,1	9,8	10,3	11,0	11,2	12,0	13,0
Rendement de précipitation Nb	98,9	99,0	99,6	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8
pH	9,1	9,8	10,4	10,8	11,0	12,1	13,0
Rendement de précipitation Ta	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8

4.4.2. Caractérisation du précipité Nb-Ca

Avant d'appliquer la méthode aux solutions du procédé voie sodique, le précipité obtenu à partir de solutions d'ions hexaniobate par ajout d'ions calcium à pH 11 et en présence de 0,1 M de KCl a été caractérisé. Premièrement, il est important de noter que tous les précipités obtenus par précipitation à température ambiante (avec CaCl₂, Ca(OH)₂ ou Ca(CH₃COO)⁺) étaient amorphes et que toutes nos tentatives de cristallisation ont échoué.

Les analyses ICP-AES du concentré Nb-Ca révèlent que celui-ci contient 40,2 (±0,1) %m de niobium. Cela prouve qu'un concentré avec une teneur en Nb élevée peut être obtenu avec la méthode développée. Les analyses ICP-AES ont également révélé la présence de potassium dans le concentré avec un rapport K/Nb de 0,50 ± 0.01 mol/mol. La présence de potassium dans le précipité est à mettre en perspective avec les résultats obtenus dans ce chapitre. En effet, nous avons vu que la formation de paires d'ions alcalins-hexaniobate joue un rôle central sur la chimie du Nb(V) en milieux basiques. Les expériences de précipitation ayant été réalisées à force ionique constante dans KCl 0,1 M, la présence de potassium dans le précipité prouve encore une fois que, même à pH ~11 et en solutions diluées ([Nb₆O₁₉] < 10⁻² M, [K⁺] = 0,1 M), les paires d'ions K_yH_xNb₆O₁₉^{x+y-8} existent. Les ions alcalins aident alors probablement à neutraliser les charges de l'ions H_xNb₆O₁₉^{x-8} lors de l'addition des ions Ca²⁺_(aq).

Les analyses ATG-MS du concentré de niobate de calcium montrent que le précipité est un hydrate et que l'eau de constitution est relarguée vers 250 °C (Figure 52). Ces résultats sont à comparer avec les propriétés des oxydes hydratés Nb₂O₅.nH₂O qui retiennent leur eau de

constitution jusqu'à plus de 550 °C (Nikishina et al., 2012). La précipitation du niobium à l'aide d'ions calcium présente donc également cet avantage de produire un concentré calcinable à plus basse température.

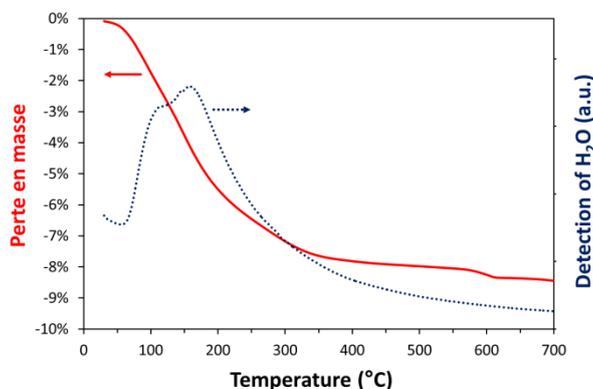


Figure 52. Analyses ATG-MS d'un précipité obtenu par précipitation d'une solution d'hexaniobate de potassium par ajout d'une solution de CaCl_2 à $T = 25$ °C, $\text{pH} = 11$ et en présence de 0,1 M de KCl. Courbe rouge : perte en masse. Pointillés bleus : détection de H_2O dans les gaz relargués.

Enfin, le précipité de niobate de calcium a été caractérisé par spectroscopie Raman. Le même travail a également été réalisé pour le précipité de tantalate de calcium. La Figure 53 donne le spectre Raman des précipités de niobate de calcium et de tantalate de calcium ainsi que ceux de $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19,15}\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,16}\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19,14}\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5}\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ pour comparaison. Les composés solides d'hexaniobate et d'hexatantalate possèdent une fine et intense bande Raman vers $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ (selon l'alcalin) du fait de l'élongation des liaisons terminales $\text{Nb}=\text{O}$ et $\text{Ta}=\text{O}$ présentes dans le motif M_6O_{19} . Cette bande est également accompagnée, $\sim 50\text{ cm}^{-1}$ plus bas, d'une bande de faible intensité du fait de l'élongation antisymétrique de ces mêmes liaisons. Les composés $\text{A}_y\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19,n}\text{H}_2\text{O}$ ont aussi une bande Raman vers 530 cm^{-1} du fait la vibration symétrique des liaisons pontantes M-O-M (Jehng & Wachs, 1991a).

Il est clair d'après la Figure 53 que les concentrés obtenus possèdent des liaisons similaires à celles observées dans les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate et que, par conséquent, le motif M_6O_{19} reste intact durant la précipitation par ajout d'ions calcium.

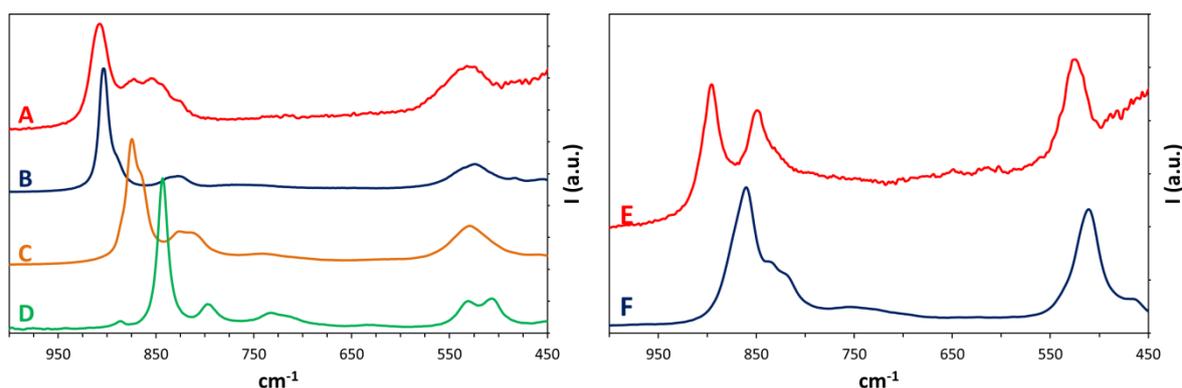


Figure 53. A : Spectre Raman d'un précipité obtenu par précipitation d'une solution d'hexaniobate de potassium par ajout d'une solution d'acétate de calcium à $T = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 11$ et en présence de $0,1\text{ M}$ de KCl . **B :** Spectre Raman de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. **C :** Spectre Raman de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. **D :** Spectre Raman de $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},14\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. **E :** Spectre Raman d'un précipité obtenu par précipitation d'une solution d'hexatantalate de potassium par ajout d'une solution d'acétate de calcium à $T = 25\text{ °C}$, $\text{pH} = 11$ et en présence de $0,1\text{ M}$ de KCl . **F :** spectre Raman de $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$. Synthèses des sels de référence décrites dans la partie 1.

De façon intéressante, les spectres Raman des précipités obtenus ne correspondent à aucun niobate ou tantalate de calcium répertorié. Par exemple, Jehng & Wachs (1991b) ont publié les spectres Raman d'une série de niobate de calcium de formule générale $\text{KCa}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($3 \leq n \leq 5$). Tous ces composés possèdent une fine bande Raman située à 930 cm^{-1} comparé à 908 cm^{-1} pour le précipité d'hexaniobate de calcium obtenu ici.

Sur la base d'un très grand nombre de composés à base de Nb (oxydes, oxalates, phosphates, etc.), Hardcastle & Wachs (1991) ont proposé un modèle empirique faisant le lien entre les longueurs des liaisons niobium-oxygène dans des composés et leurs bandes Raman. Nous avons alors utilisé le modèle de Hardcastle & Wachs pour calculer les longueurs des liaisons au sein du précipité d'hexaniobate de calcium obtenu dans la présente étude. Les structures cristallines de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},14\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ étant disponibles dans la littérature, nous avons également appliqué le modèle de Hardcastle & Wachs à ces sels d'hexaniobate à des fins de comparaison (Figure 54).

Les longueurs des liaisons $\text{Nb}=\text{O}$ et $\text{Nb}-\text{O}$ (au sein de $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$) calculées pour le précipité d'hexaniobate de calcium sont respectivement de $1,749\text{ Å}$ et $2,027\text{ Å}$. Ces valeurs sont proches de celles déterminées par cristallographie pour $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},14\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (Figure 54). Il est intéressant de remarquer que la longueur des liaisons terminales $\text{Nb}=\text{O}$ diminue selon la série $\text{Ca} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$. Il semble donc que les liaisons $\text{Nb}=\text{O}$ dépendent du rapport charge/rayon ionique du contre-ion présent dans le sel d'hexaniobate. Une tendance similaire peut être attendue pour les liaisons $\text{Ta}=\text{O}$ en comparant les spectres Raman de la Figure 53 bien que le modèle de Hardcastle & Wachs ne concerne que les composés de niobium.

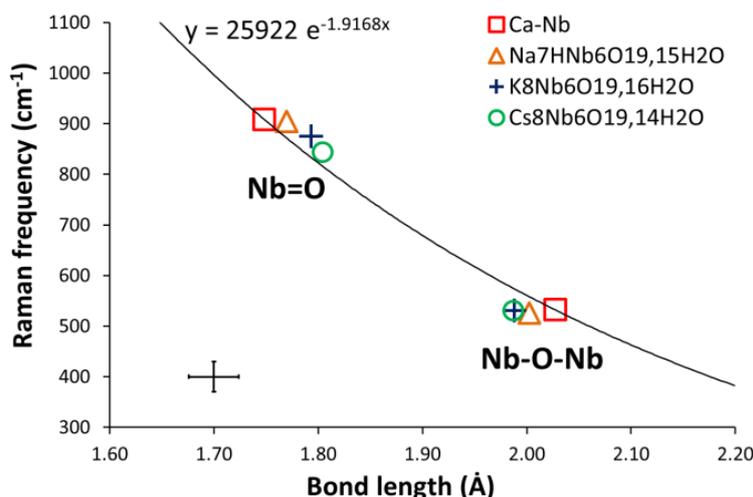
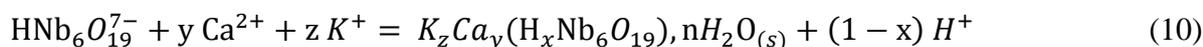


Figure 54. Fréquence Raman en fonction de la longueur de liaison pour les liaisons Nb=O et Nb-O-Nb. (□) : précipité obtenu par précipitation d'une solution d'hexaniobate de potassium par ajout d'une solution d'acétate de calcium à T = 25 °C, pH = 11 et en présence de 0,1 M de KCl. Longueurs de liaisons calculées avec le modèle de Hardcastle & Wachs ($y = 25922 \cdot \exp[-1,9168 \cdot x]$) et le spectre Raman donné sur la Figure 53. Pour les Na₇HNb₆O₁₉,15H₂O (Δ), K₈Nb₆O₁₉,16H₂O (+) et Cs₈Nb₆O₁₉,14H₂O (○) : le modèle de Hardcastle & Wachs a été appliqué en prenant en compte les bandes Raman données sur la Figure 53 et les données cristallographiques de Nyman et al. (2006a) et Anderson et al. (2007a). Les barres d'erreurs en bas à gauche correspondent à l'incertitude donnée par Hardcastle & Wachs.

D'après les tests de précipitation réalisés (partie 4.4.1), des analyses ICP, ATG-MS et Raman du précipité, la précipitation des solutions d'hexaniobate de potassium par les ions calcium, à pH ~11, peut être résumée comme suit :



Avec: $x = 0,6$, $y = 2,2$, $z = 3,0$ et $n = 5,2$.

D'après les rapports K/Nb et Ca/Nb mesurés, la somme des charges des ions K⁺ et Ca²⁺ dans le précipité final est égale à 7,4 (± 0,1). Cette valeur est donc supérieure à 7, contrairement à ce qui est attendu pour la précipitation des ions HNb₆O₁₉⁷⁻. Le fait d'obtenir 7,4 peut s'expliquer, soit par un effet de relargage de proton, comme explicité par l'équation (10), soit par le fait que dans nos conditions de mesure (pH ~11, I = 0,1 M) la solution initiale était un mélange d'ions HNb₆O₁₉⁷⁻ et Nb₆O₁₉⁸⁻. Expérimentalement, une très légère diminution du pH est observée lors de la précipitation ce qui confirmerait la validité de l'équation (10).

On notera également, que la présence de proton(s), d'ions calcium et d'ions potassium au sein du précipité peut mener à la formation de nombreux isomères de position ce qui explique probablement le caractère amorphe des précipités obtenus. En considérant la formation de K₃Ca_{2,2}(H_{0,6}Nb₆O₁₉)_n·nH₂O_(s) et les rendements de précipitation mesurés en fonction de la concentration initiale en Nb (Figure 51), il est possible de calculer la constante de réaction

associée à l'équation (10). D'après nos résultats, $\log K(25\text{ °C}, I = 0,1\text{ M}) = 12,7 (\pm 0,2)$. La corrélation entre les rendements de précipitation mesurés et ceux calculés avec cette constante est rapportée sur la Figure 51.

4.4.3. Application au procédé voie sodique

Sur la base des résultats obtenus sur solutions synthétiques, la précipitation de Nb et Ta par les ions calcium a été appliquée aux solutions du procédé voie sodique. Comme attendu, ce mode de précipitation fonctionne également pour les solutions industrielles (Figure 55).

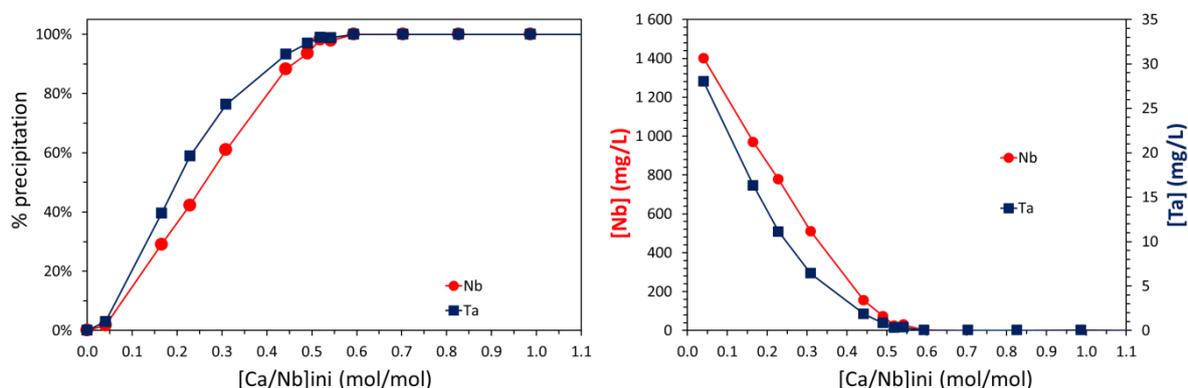


Figure 55. Précipitation de Nb et Ta en fonction de l'ajout d'acétate de calcium à une solution du procédé voie sodique (sortie unité de mise en solution – campagne Aval-Nb 2013-2). Gauche : rendements de précipitation. Droite : concentrations résiduelles en Nb (●) et Ta (■). Force ionique ~ 0,05 M. pH = 11,5 ± 0,2, T = 25 °C.

On remarque que le rapport Nb/Ca nécessaire pour précipiter quantitativement le Nb est supérieur à celui obtenu en milieu K^+ (0,50 au lieu de 0,37 mol/mol). Cela est probablement dû à la différence entre les paires d'ions $[Na_xHnNb_6O_{19}]^{x-7}$ et $[K_yHnNb_6O_{19}]^{y-7}$. En effet, il est connu que l'interaction alcalins-hexaniobate diminue selon la série $Li > Na > K > Rb > Cs$ (Antonio et al., 2009 ; Fullmer et al., 2014). Par conséquent, il faut apporter plus d'ions calcium pour neutraliser les charges des ions $HnNb_6O_{19}^{x-7}$ en présence d'ion sodium qu'en présence d'ion potassium.

De plus, les analyses ICP du solide indiquent que le précipité formé dans le cas du procédé voie sodique est $NaCa_3(HNb_6O_{19})_n \cdot nH_2O$, au lieu de $K_3Ca_{2,2}(H_{0,6}Nb_6O_{19})_n \cdot nH_2O$ en milieu K^+ .

La précipitation à l'aide de lait de chaux a également été testée et fonctionne. Cela veut dire que l'unité de précipitation du procédé voie sodique pourrait fonctionner avec du lait de chaux au lieu de l'acide sulfurique (cf. Chapitre I, partie 3.2). La consommation en réactif est alors de 3,0 moles de $Ca(OH)_2$ par mole de Nb_6O_{19} ($6 \times 0,50$). Cela est à comparer aux 11,3

moles de H_2SO_4 par mole de Nb_6O_{19} mesurés lors de la dernière campagne de pilote du procédé voie sodique (cf. introduction de la partie 4.4).

En conclusion, une nouvelle méthode de précipitation a été développée pour les solutions d'ions hexaniobate et hexatantalate. La précipitation du Nb(V) et du Ta(V) directement à pH basique, via l'ajout d'ions $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$, fonctionne sur des solutions synthétiques et industrielles. Ce mode de précipitation semble très intéressant pour le procédé voie sodique car la méthode consommerait $\sim 3,8$ fois moins de réactif et n'apporte pas de soufre au système. De plus, la présence de calcium dans le concentré final ne serait, *a priori*, pas gênante pour la fabrication de ferroniobium. En effet, de la chaux est déjà ajoutée lors de l'étape de pyrométallurgie afin de diminuer le point de fusion du mélange. La chaux consommée lors de la précipitation du Nb serait alors économisée dans la partie pyrométallurgique du procédé.

Une évaluation économique globale de ce nouveau mode de précipitation reste à faire, et ce, en tenant compte des coûts liés à la précipitation du Nb, au séchage du précipité, à sa calcination et au traitement du calciné par pyrométallurgie.

5. Conclusions du chapitre II

Dans ce chapitre, la physicochimie du Nb(V) et du Ta(V) en milieux alcalins a été étudiée. Sur la base de la revue bibliographique du chapitre I et des indications sur la présence de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ dans le procédé voie sodique, les études se sont centrées sur les ions hexaniobate et hexatantalate.

Les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate n'étant pas commerciaux, une première partie a consisté à synthétiser et caractériser les sels suivants : $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},15,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},14\text{H}_2\text{O}$.

Une seconde partie a été dédiée à la solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques ($8 \leq \text{pH} \leq 13$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Les résultats montrent que $\text{Nb}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ta}_2\text{O}_5,n\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas les phases limitant la solubilité mais plutôt $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},n\text{H}_2\text{O}$. Bien qu'ils jouent un rôle prédominant, les sels d'hexaniobate et d'hexatantalate ne sont pourtant pas pris en compte dans les modèles actuels de solubilité du Nb(V) et du Ta(V).

De plus, la solubilité des sels d'hexaniobate et d'hexatantalate est fortement impactée par la nature de l'électrolyte. Ainsi nous avons montré que les solubilités de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$ sont augmentées en présence d'ions K^+ ou TMA^+ mais diminuent en présence de Cs^+ . De même les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ forment des composés très peu solubles avec les alcalino-terreux. Tous ces phénomènes indiquent que les modèles de solubilité actuels, prenant uniquement en compte les espèces hypothétiques $\text{M}(\text{OH})_x^{5-x}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$), sont trop simplistes et doivent être revisités. Ces résultats peuvent avoir un impact significatifs, tant pour les procédés hydrométallurgiques que pour la dispersion du niobium et du tantale dans l'environnement.

Ensuite, constatant le manque de techniques d'analyses pour le Nb(V) et le Ta(V) et la grande disparité des données publiées sur les propriétés UV des ions hexaniobate et hexatantalate, nous avons revisité les propriétés d'absorbance des ions $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ et $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$. La spectrophotométrie UV nous a alors permis de : (i) mesurer le pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-} / \text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ à différentes forces ioniques et déterminer l'enthalpie de réaction associée ; (ii) montrer que les ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ et $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ suggérés par Goiffon et al. (1973) ne sont finalement pas formés en milieux basiques et (iii) développer une méthode simple pour le dosage du Nb dans des solutions synthétiques et industrielles.

Tirant profit de l'absorbance des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$, nous avons étudié, pour la première fois, ces ions par électrophorèse capillaire. L'étude a mis une nouvelle fois en évidence la formation de paires d'ions entre $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ et les ions alcalins. L'électrophorèse capillaire a aussi mis en lumière la différence subtile entre les paires d'ions solvatées pour $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ et les paires d'ions de contact pour $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. Nos résultats confirment des conclusions très récentes (Fullmer et al., 2014) obtenues par diffraction des rayons-X aux petites angles. Après optimisation, notre méthode permet la séparation et la quantification des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ en moins de 3 minutes. A notre connaissance, c'est la seule méthode analytique capable d'effectuer une telle séparation. Les performances de la méthode ont même été poussées jusqu'à la séparation des ions purs $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et des ions substitués $H_xNb_{6-y}Ta_yO_{19}^{x-8}$.

En lien avec les études réalisées sur solutions synthétiques, nous avons pu prouver par spectrophotométrie UV que les solutions du procédé voie sodique contiennent les ions $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$, $HNb_6O_{19}^{7-}$ et $Nb_6O_{19}^{8-}$ avec majoritairement $HNb_6O_{19}^{7-}$.

Ensuite, la solubilité du Nb et Ta a pu être augmentée par ajout d'ion K^+ au niveau de l'unité de mise en solution du procédé. Ceci offre la possibilité de réduire la taille des flux dans le procédé voie sodique sans dégrader les performances de séparation vis-à-vis du titane et du fer. Une méthode innovante de précipitation du Nb et du Ta directement en milieu basique a aussi été développée. La précipitation sous forme d'hexaniobate de calcium semble compétitive vis-à-vis de la récupération sous forme de pentoxyde hydraté. L'évaluation économique de la mise en solution du Nb en présence d'ions K^+ et sa précipitation à l'aide de lait de chaux reste néanmoins à effectuer.

Enfin, l'électrophorèse capillaire a prouvé qu'au sein du procédé voie sodique, le tantale n'existe pas sous forme d'ions purs $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ mais est sous forme substituée $H_xNb_{6-y}Ta_yO_{19}^{x-8}$; avec très probablement $H_xNb_5TaO_{19}^{x-8}$ comme espèce majoritaire pour le tantale. Cette information, capitale, enlève tout espoir de trouver un extractant sélectif vis-à-vis du Nb ou du Ta à partir des solutions issues du procédé voie sodique.

Ce chapitre nous a montré l'importance de connaître précisément la spéciation des éléments de valeur dans le procédé. Sur la base des connaissances acquises dans ce chapitre, le chapitre III est dédié à l'élaboration d'un procédé de séparation Nb-Ta en ligne avec le procédé voie sodique.



Chapitre III. Développement et optimisation d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantale au sein du projet Maboumine

Ce chapitre détaille la façon dont nous avons élaboré un procédé de séparation du niobium et du tantale n'utilisant aucun réactif fluoré. La stratégie était de développer un procédé ayant comme flux d'alimentation la solution issue de l'unité de mise en solution du procédé voie sodique (cf. Chapitre I, partie 3.2). Le but de ce travail est de (i) récupérer le niobium du gisement de Maboumine sous forme purifiée ($\geq 99,5\%$), (ii) produire un concentré de Ta valorisable ($\%Ta \geq 20\%$) et (iii) avoir un procédé hydrométallurgique ayant moins de contraintes pour l'Homme et l'environnement que les procédés classiques de séparation Nb-Ta opérés en milieux fluorés.

Dans la partie 1, nous étudierons un procédé mis au point par Eramet Research et le CSIRO permettant de remplir partiellement les objectifs fixés. Nous verrons comment nous avons pu mettre en lumière certaines difficultés technico-économiques inhérentes à ce procédé et comment nous avons pu les contourner afin d'obtenir un procédé techniquement et économiquement viable.

Dans la partie 2, l'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par l'Aliquat® 336 sera étudiée car ce produit commercial est l'échangeur d'anions choisi pour notre procédé de séparation du niobium et du tantale.

Dans la partie 3, le procédé développé durant cette thèse sera détaillé. Les performances du procédé seront abordées au travers d'essais en laboratoire puis une validation du procédé en continu et à l'échelle pilote sera présentée.

Enfin, la partie 4, donne une évaluation des coûts opératoires liés aux procédés hydrométallurgiques permettant la séparation du niobium et du tantale. Deux cas seront présentés : (i) le procédé sans fluorure développé durant cette thèse et (ii) le procédé classique en milieux fluorés appliqué au concentré « MOP » du procédé voie sodique (cf. Chapitre I, partie 3.2).

1. Etude du procédé de séparation Nb-Ta initialement développé par Eramet Research

1.1. Présentation du procédé

Entre 2011 et 2013, les équipes d'Eramet Research ont développé un procédé d'extraction par solvant pour la séparation du niobium et du tantale à partir de la solution issue de l'unité de mise en solution du procédé voie sodique. Pour rappel, une composition typique de la solution issue du procédé voie sodique est donnée ci-dessous.

Tableau 1 : Composition typique de la solution issue du procédé voie sodique. pH de la solution : 11-13.

Nb	Ta	Ti	Fe	Al	P	Na	Nb / (Nb + Ta + Ti)	Nb / (Nb + Σ impuretés)
2000 mg/L	45 mg/L	10 mg/L	3 mg/L	<0,1 mg/L	2 mg/L	1200 mg/L	97,3 %	61,3 %

A cette époque, la spéciation des éléments en solution était inconnue. Avec le concours du CSIRO (Perth, Australie), Eramet Research a néanmoins développé un procédé, sans réactif fluoré, capable de séparer Nb et Ta. Le schéma de procédé est donné sur la Figure 1.

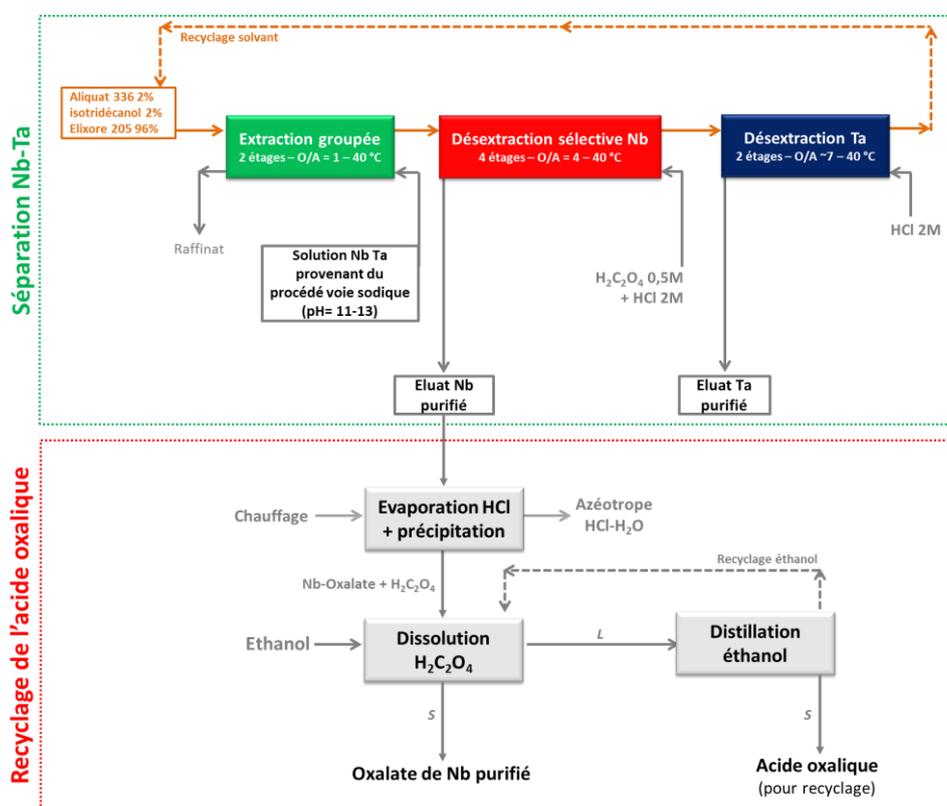


Figure 1. Schéma de procédé du procédé développé par Eramet Research et le CSIRO.

La séparation Nb-Ta par extraction liquide-liquide est effectuée en trois temps (cadre vert sur la Figure 1):

- 1) extraction groupée du Nb, du Ta et des impuretés (Ti, Fe) à l'aide d'Aliquat® 336 ;
- 2) désextraction sélective du Nb à l'aide du mélange H₂C₂O₄ 0,50 M + HCl 2 M ;
- 3) désextraction du Ta et des impuretés restantes avec HCl 2 M.

Ensuite, l'éluat contenant le Nb purifié en milieu H₂C₂O₄-HCl est chauffé à environ 109 °C dans le but de distiller l'azéotrope HCl-H₂O et, par la même occasion, de précipiter l'oxalate de niobium et l'acide oxalique éventuellement en excès. Ensuite, le mélange d'oxalate de niobium et d'acide oxalique est mis en contact avec de l'éthanol dans le but de dissoudre sélectivement l'acide oxalique (l'oxalate de Nb étant moins soluble que l'acide oxalique dans l'éthanol). La stratégie consistait ensuite à distiller l'éthanol et à récupérer l'acide oxalique en excès afin de le réutiliser dans le procédé. Le tantale est quant à lui désextrait par HCl 2 M puis l'éluat Ta est évaporé pour produire un concentré de tantale.

La partie extraction par solvant (cadre vert sur la Figure 1) a été testée à l'échelle pilote à Eramet Research au cours de 3 campagnes de pilotage (3*14 jours) à des débits de l'ordre de 1 L/h. Le Tableau 2 donne les rendements typiques obtenus aux différentes étapes du procédé lors des campagnes de pilotage en fonctionnement continu (Delvallée et al., 2013).

Tableau 2 : Rendements typiques obtenus avec le procédé décrit sur la Figure 1.

Etape :	Extraction	Désextraction Nb	Désextraction totale
Température	40 °C	40 °C	40 °C
O/A	1	4	5-10
Nombre d'étages	2	4	2
Rendements*	Nb > 99,9 %	Nb > 95 %	Nb 60 - 80 %
	Ta > 99 %	Ta 30 - 40 %	Ta 60 - 80 %
	Ti > 99 %	Ti 30 - 40 %	Ti 60 - 80 %
Concentrations** en sortie d'étape	Nb < 1 mg/L	Nb 8 000 - 10 000 mg/L	Nb 30 - 400 mg/L
	Ta < 1 mg/L	Ta 40 - 60 mg/L	Ta 200 - 500 mg/L
	Ti < 1 mg/L	Ti 10 mg/L	Ti 40 - 120 mg/L

* rendement d'extraction ou de désextraction selon l'étape en question. ** en phase aqueuse.

Dans la partie suivante, une revue critique de ce procédé est effectuée afin de savoir si ses performances pouvaient être améliorées ou si la stratégie globale du procédé devait être repensée.

1.2. Viabilité technico-économique du procédé

Les analyses de concentrés d'oxalate de Nb purifié obtenus avec le procédé décrit sur la Figure 1 sont données dans le Tableau 3. Les performances de séparation obtenues avec ce procédé sont relativement mitigées puisque que le concentré final de Nb contient encore trop d'impuretés. Sans même prendre en compte le fer susceptible d'être présent (non-analysé à l'époque), le concentré de Nb contient trop de Ta et d'impuretés non-volatiles (Ti et Na) et l'objectif des 99,5 % de pureté n'a jamais été atteint avec ce procédé. Par conséquent, le concentré final n'a pas de plus-value par rapport au ferroniobium standard. Rappelons toutefois que le procédé était totalement en rupture par rapport aux procédés industriels classiques et qu'il n'était qu'au stade de la R&D.

Tableau 3 : Composition élémentaire (%m) des concentrés de Nb purifié obtenus avec le procédé décrit sur la Figure 1 (évaporation de l'éluat Nb puis lavage à l'éthanol pour éliminer H₂C₂O₄ non-complexé). Analyses effectuées par ICP-AES au département analyse d'Eramet Research. Solides séchés à 60°C.

Eléments :	Nb	Ta	Ti	Na	Cl	Nb /	Nb /
						(Nb+Ta+Ti)	(Nb+Ta+Ti +Na+Cl)
						(g/g)	(g/g)
Concentré 1 ^a	38,8	0,31	0,04	0,59	<0,05	99,1 %	97,6 %
Concentré 2 ^a	36,4	0,34	0,05	0,69	<0,05	98,9 %	97,1 %
Concentré 3 ^a	38,5	0,30	0,05	0,61	<0,05	99,1 %	97,6 %
Concentré 4 ^a	36,8	0,29	0,05	0,53	<0,05	99,1 %	97,7 %
Concentré 5 ^a	37,4	0,29	0,05	0,60	<0,05	99,1 %	97,5 %
Concentré 6 ^a	35,4	0,33	0,07	0,20	0,14	98,9 %	98,0 %
Concentré 7 ^a	38,2	0,29	0,07	0,13	<0,05	99,1 %	98,6 %
Moyenne	37,4	0,31	0,05	0,48	/	99,0 %	97,7 %
Concentré 8 ^b	38,4	0,11	0,36	/	/	98,8 %	/

a : concentrés obtenus à Eramet Research, bulletins d'analyses : 504058 / 504072 / 504207.

b : concentré obtenu au CSIRO par des essais en batch (CSIRO et al., 2013b).

Avant d'espérer un quelconque gain en termes de purification du Nb, il était important d'évaluer la viabilité même du procédé. En effet, le procédé est fondé sur une dés extraction sélective du Nb dans un mélange H₂C₂O₄ 0,5 M + HCl 2 M et d'une récupération de l'acide oxalique excédentaire avant calcination de l'oxalate de niobium. En d'autres termes, l'acide oxalique complexé au Nb est perdu avec ce type de procédé. Or, l'acide oxalique est le réactif le plus coûteux du procédé (~1 200 \$/t ; source interne Eramet, 2015) ; l'économie du système sera donc tributaire des pertes en H₂C₂O₄.

Les pertes en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se divisent en deux parties :

- celles induites par la complexation avec le Nb (inévitables avec ce procédé) ;
- celles inhérentes au rendement du recyclage de l'acide non-complexé (à minimiser).

La revue bibliographique (Chapitre I, partie 4.1) a montré qu'un grand nombre d'études s'accordent sur la formation des complexes $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ en milieux oxaliques. La perte minimale en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ induite par la complexation est donc de 1 900 à 2 900 t pour 1 000 t de Nb traitées, soit l'équivalent de 2,3 à 3,5 \$/kg de Nb (en 2015).

La dés extraction du Nb devant se faire avec une concentration initiale en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ de 0,50 M (insoluble au-delà et perte de sélectivité Nb-Ta en deçà, CSIRO et al., 2013a), l'économie du procédé serait optimale si la totalité des oxalates était complexée au Nb. Dans ce cas, la partie « recyclage » du procédé serait caduque. La Figure 2 montre que l'acide oxalique est entièrement utilisé pour la complexation si la concentration en Nb dans l'éluat est supérieure à 15 g/L. Or, la concentration maximale en Nb obtenue avec le procédé est de 10 g/L (Delvallée et al., 2013 ; Tableau 2). Ainsi, le procédé utilise seulement 43 à 65 % des oxalates introduits ce qui rend le recyclage de l'acide oxalique libre indispensable.

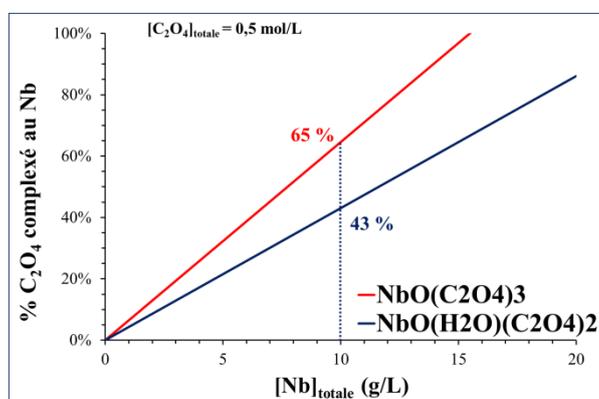


Figure 2. Pourcentage d'oxalate complexé en fonction de la concentration totale en Nb dans l'éluat du procédé décrit sur la Figure 1. $[\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{totale}} = 0,50$ M. Complexe formé : $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (courbe rouge) ou $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ (courbe bleue).

Cependant, la faisabilité même du recyclage de l'acide oxalique libre peut être remise en question. Tout d'abord, l'étape de distillation de l'azéotrope $\text{HCl-H}_2\text{O}$ (~109 °C) risque de dégrader l'acide oxalique présent lors de cette étape. En effet, la présence d'acide, de cations métalliques et de l'activation thermique sont propices à la décarboxylation de l'acide oxalique. Une distillation sous vide est une alternative mais entraînerait un surcoût et compliquerait le procédé. Ensuite, l'étape où l'excès de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est récupéré par dissolution

dans l'éthanol puis distillation risque, elle aussi, d'entraîner une perte en $H_2C_2O_4$. En effet, toutes les conditions semblent réunies pour estérifier l'acide oxalique (excès d'éthanol, traces d'acide, chauffage). Les données de Jewel & Butts (1931) montrent des rendements d'estérification compris entre 35 et 85 % dans des conditions proches du procédé Eramet-CSIRO. De plus, la dissolution dans l'éthanol n'est pas totalement sélective et environ 10 % de l'oxalate de Nb sont dissous à cette étape (CSIRO et al., 2013a). Les pertes en $H_2C_2O_4$ seront donc, *a priori*, largement supérieures à celles entraînées par la complexation avec le niobium.

Dans ces conditions l'efficacité et la rentabilité du procédé de recyclage décrit sur la Figure 1 (cadre rouge) sont remises en cause. La consommation totale en $H_2C_2O_4$ pourrait atteindre 4 500 t pour 1 000 t de Nb purifié, soit l'équivalent de 5,4 \$/kg de Nb traité. De ce fait, même pour une production relativement faible de 1 000 t de Nb (cf. Chapitre I, partie 1.3), la consommation de $H_2C_2O_4$ représenterait environ 9 % des exportations de la Chine, premier exportateur mondial d'acide oxalique (Research and Markets, 2012). La consommation en $H_2C_2O_4$ serait donc excessivement élevée et coûteuse.

En résumé, le procédé développé par Eramet Research, avec le soutien du CSIRO, a le mérite d'avoir esquissé les grandes lignes d'une stratégie innovante pour la séparation Nb-Ta à partir de la solution issue du procédé voie sodique. Par contre, le procédé n'a jamais permis d'atteindre la pureté visée pour le concentré de niobium ($\geq 99,5$ %) et le rendement de récupération du tantale est faible (Tableau 2 et Tableau 3). Au-delà même des performances du procédé, sa viabilité technico-économique est mise en doute. En effet, le procédé consomme trop d'acide oxalique du fait de la complexation par le Nb et le recyclage de l'acide excédentaire semble peu plausible avec la stratégie proposée.

Partant de ce constat, nous avons alors pris en considération le recyclage des réactifs les plus coûteux pour repenser ce procédé de séparation Nb-Ta afin de le rendre viable d'un point de vue technico-économique.

2. Extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par

l'Aliquat® 336

Préambule : les définitions des grandeurs associées à l'extraction par solvant sont données en Annexe III - 1. Le lecteur novice est invité à parcourir cette annexe avant d'étudier les résultats présentés ci-après.

2.1. Définition du système d'extraction

Dans le chapitre II, nous avons vu que les solutions du procédé voie sodique contiennent les ions hexaniobate purs $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et substitués $H_xNb_5TaO_{19}^{x-8}$ laissant peu d'espoir d'obtenir une sélectivité Nb-Ta directement à l'étape d'extraction. Le procédé initialement développé par Eramet Research comprenait une étape d'extraction à l'aide de l'Aliquat® 336. La phase organique était constituée de 1 à 5 %vol d'Aliquat® 336, de 2,5 %vol d'isotridécaneol (modificateur de phase) dilués dans de l'Elixore 205 (diluant, voir Annexe III - 2).

Les rendements d'extraction étant très bons (Tableau 2), nous avons décidé de garder ce système d'extraction. En revanche, la spéciation des éléments en phases aqueuse et organique étant inconnue à l'époque, nous avons décidé d'étudier l'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par le système d'extraction Aliquat® 336-Isotridécaneol-Elixore 205 afin de comprendre les phénomènes mis en jeu.

L'Aliquat® 336 (A336 en abrégé) est un produit fabriqué et commercialisé par BASF depuis plusieurs décennies. Il ne s'agit pas d'un produit pur mais d'un mélange de chlorures de méthyltri-C₈-C₁₀-alkylammoniums, avec la fraction en C₈ majoritaire (Figure 3).

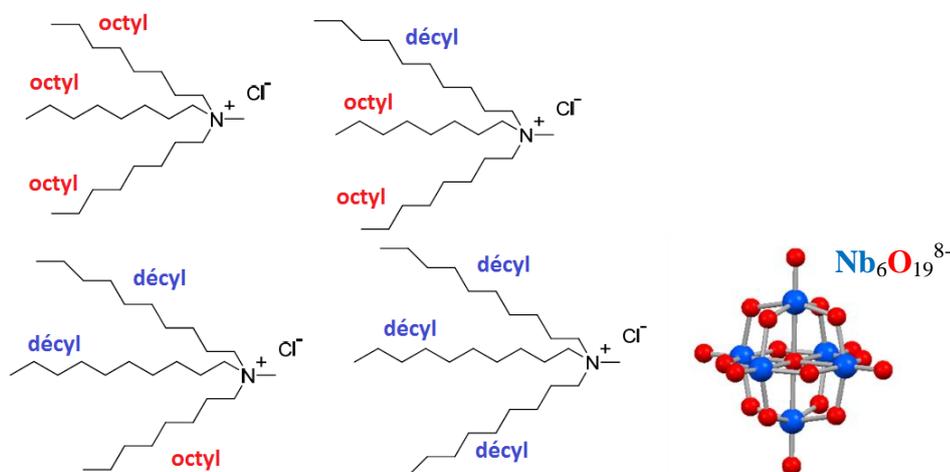
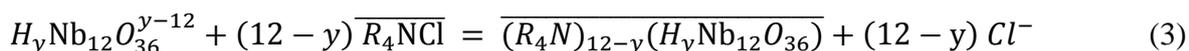
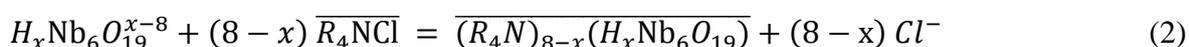


Figure 3. Gauche : Formules développés des quatre ammoniums quaternaires présents dans l'Aliquat® 336. Droite : Structure de l'ion $Nb_6O_{19}^{8-}$ donnée pour rappel. Voir le chapitre I pour plus de détails.

Les ions hexaniobate et hexatantalate étant des anions et l'Aliquat® 336 étant un ammonium, le mécanisme attendu est celui de l'échange anionique. Dans la littérature, un seul article mentionne l'extraction du Nb(V) à pH basique par un produit proche de l'Aliquat® 336 et aucun article ne fait état de l'extraction du Ta(V) à pH basique.

Zhou & Tokuda (2000) ont étudié l'extraction du Nb présent dans des solutions de KOH/KCl (pH 10,7-13, I = 50-200 mM) par le chlorure de méthyltrioctylammonium (constituant majeur de l'Aliquat® 336) dilué dans le toluène. Les auteurs ne semblant pas connaître la spéciation du niobium à pH basique, ces derniers ont proposé trois équations susceptibles d'expliquer l'extraction du Nb(V) :



Etant données les preuves accumulées sur la présence d'ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ en solutions basiques, seule l'équation (2) semble crédible. . Un équilibre similaire peut être attendu pour l'extraction du Ta sous forme d'anion $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$. De plus, certains sels d'hexaniobate et d'hexatantalate ont récemment été synthétisés avec des ammoniums quaternaires (cf. Chapitre I, Tableau 15), notamment les sels $TBA_5H_3Nb_6O_{19}, 20H_2O$ et $TMA_6H_2Ta_6O_{19}, 10H_2O$.

Cependant, bien que l'équation (2) proposée par Zhou & Tokuda (2000) est, à première vue, adaptée pour expliquer l'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par un ammonium quaternaire, cette équation paraît également trop simpliste pour le système étudié. En l'occurrence, un changement de protonation de l'ion $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ n'est pas envisagé et la formation de paires d'ions en phase aqueuse n'est pas considérée. En effet, la formation des paires d'ions hexaniobate-alcalin n'a été mise en évidence qu'en 2009 par Antonio et al. alors que l'étude de Zhou & Tokuda date de l'année 2000.

Face au peu de données disponibles dans la littérature, nous avons réalisé un certain nombre d'expériences d'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par le système Aliquat® 336-Isotridécanol-Elixore 205 pour tenter d'éclaircir le ou les équilibre(s) d'extraction mis en jeu. Les résultats sont détaillés ci-après.

2.2. Résultats et discussion

2.2.1. Détermination du rapport Aliquat® 336 / hexaniobate par la méthode des pentes

Tout d'abord, nous avons mesuré le coefficient de distribution du niobium (D_{Nb}) en fonction de la concentration en Aliquat® 336 dans le solvant. D'après l'équation (2) proposée par Zhou & Tokuda (2000), les relations suivantes peuvent être écrites:

$$K_{ext} = \frac{[(R_4N)_{8-x}(H_xNb_6O_{19})]_{\acute{e}q} \times [Cl^-]_{\acute{e}q}^{8-x}}{[H_xNb_6O_{19}^{x-8}]_{\acute{e}q} \times [R_4NCl]_{\acute{e}q}^{8-x}} \quad (4)$$

Avec : K_{ext} : constante d'extraction exprimée en termes de concentration. $[X]_{\acute{e}q}$: concentration de l'espèce X à l'équilibre. R_4NCl : un chlorure d'ammonium quaternaire, ici l'Aliquat® 336.

$$D_{Nb} = \frac{[Nb]_{totale}}{[Nb]_{totale}} = \frac{\sum_x [(R_4N)_{8-x}(H_xNb_6O_{19})]_{\acute{e}q}}{\sum_x [H_xNb_6O_{19}^{x-8}]_{\acute{e}q}} \quad (5)$$

Dans la gamme de pH 11-13, l'ion $HNb_6O_{19}^{7-}$ prédomine en solution aqueuse (cf. Chapitre II, partie 3). Dans ce cas, la valeur de « x » est égale 1 et l'espèce extraite en phase organique serait, *a priori*, $(A336)_7(HNb_6O_{19})$. La relation suivante peut alors être écrite :

$$\log D_{Nb} = \log K_{ext} - 7 \log [Cl^-]_{\acute{e}q} + 7 \log [A336]_{\acute{e}q} \quad (6)$$

Si l'équilibre d'extraction proposé par Zhou & Tokuda (2000) est vérifié, le tracé de $\log D_{Nb} = f(\log [A336]_{\acute{e}q})$ dans la gamme de pH 11-13, et à concentration fixe en Cl^- , devrait donner une droite dont la pente est proche de 7. Cette méthode est communément appelée « méthode des pentes » et celle-ci a été appliquée pour l'extraction des ions hexaniobate à pH $11,9 \pm 0,1$ par l'Aliquat® 336 (Figure 4).

Pourtant, les résultats donnés sur la Figure 4, montrent qu'aucune des pentes obtenues n'est proche de 7, et ce, malgré une étude réalisée sur une large gamme de concentrations en Aliquat® 336, pour différentes forces ioniques (0,1 M et 0,2 M) et pour différentes concentrations totales en Nb (10^{-2} M et $3 \cdot 10^{-3}$ M). L'équation (2), proposée par Zhou & Tokuda (2000), ne semble donc pas représenter correctement l'extraction des ions hexaniobate par l'Aliquat® 336.

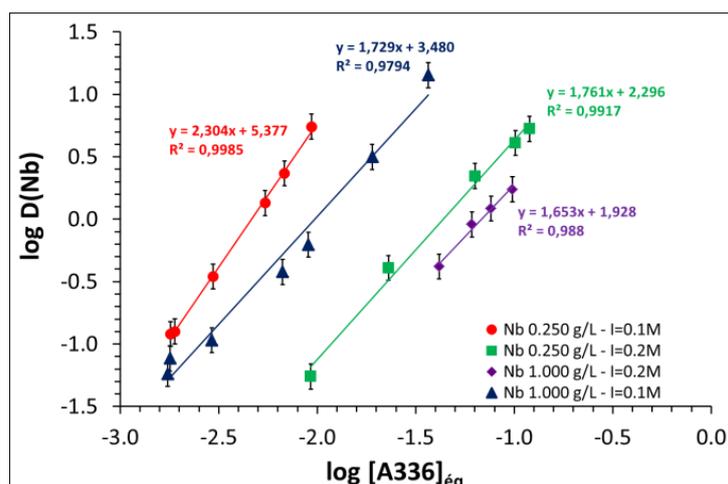


Figure 4. Variation de $\log D(\text{Nb})$ en fonction de $\log [\text{A336}]_{\text{eq}}$. $[\text{A336}]_{\text{eq}}$ exprimée en molarité et calculée selon : $[\text{A336}]_{\text{eq}} = [\text{A336}]_{\text{ini}} - \text{pente} * [\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{org}}$. (●) $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}]_{\text{ini}} = 0,45 \text{ mM}$. NaOH 10 mM + NaCl 90 mM. (▲) $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}]_{\text{ini}} = 1,8 \text{ mM}$. NaOH 10 mM + NaCl 90 mM. (■) $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}]_{\text{ini}} = 0,45 \text{ mM}$. NaOH 10 mM + NaCl 190 mM. (◆) $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}]_{\text{ini}} = 1,8 \text{ mM}$. NaOH 10 mM + NaCl 190 mM. T = 25,0 °C. Temps de contact = 30 min. O/A = 1. Solvant : Aliquat® 336 + isotridécanol 42 mM + Elixore 205 (diluante). Barres d'erreurs : $\pm 0,1$ unité log.

Les pentes observées sur la Figure 4 peuvent être dues à plusieurs facteurs qui ont été négligés par Zhou & Tokuda (2000) :

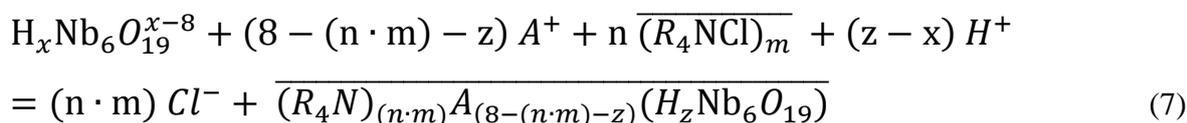
- (i) l'état de protonation de l'ion $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ est susceptible de changer lors de son extraction. En effet, il faut rappeler qu'en phase aqueuse les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ peuvent contenir entre 0 et 3 protons (cf. Chapitre II, partie 3.1). De même, des sels à base d'ion de Lindqvist et d'ammonium quaternaire contenant jusqu'à 4,5 protons sont rapportés dans la littérature : $\text{TBA}_4\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 7\text{H}_2\text{O}$ isolé par Maekawa et al. (2006) et $\text{TBA}_{3,5}\text{H}_{4,5}\text{Ta}_6\text{O}_{19}, 2\text{THF}, 5,5\text{H}_2\text{O}$ par Matsumoto et al. (2012) (cf. chapitre I, partie 4.2) ;

- (ii) en plus de la protonation, il est envisageable que les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ soient co-extraits avec un ou des ions alcalins présents initialement en phase aqueuse. En effet, nous avons vu tout au long de ce manuscrit l'affinité particulière qu'ont les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ pour les ions alcalins. La présence de sodium dans le concentré d'oxalate de Nb purifié obtenu par le procédé décrit en partie 1.1 (Tableau 3), semble confirmer cette hypothèse. En effet, la présence de sodium dans le concentré final ne peut s'expliquer que par une co-extraction $\text{Na}^+ - \text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ en amont car seule la solution aqueuse initiale apporte du sodium dans le procédé (Figure 1) ;

- (iii) ladite méthode des pentes ne permet de prendre en compte l'éventuelle agrégation de l'extractant. Ainsi, les pentes observées ne correspondent pas forcément au rapport Aliquat/ Nb_6O_{19} effectif si l'extractant est sous la forme d'agrégats $(\text{Aliquat}^\circledast 336)_m$. De plus, les ammoniums quaternaires ont tendance à former des micelles en présence d'alcool (Wang et al., 1994). L'effet du rapport isotridecanol/Aliquat® 336 en phase

organique sur l'extraction du Nb mériterait d'être investigué mais cela n'a pas été fait par manque de temps.

En prenant en compte un possible changement de protonation, la co-extraction d'ions alcalins et l'éventuelle agrégation de l'Aliquat® 336, la réaction d'extraction généralisée serait :



Avec $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq z \leq 7$, $1 \leq n \cdot m \leq 8$, A^+ un ion alcalin et $R_4 NCl$ l'Aliquat® 336.

L'équation (7), si elle est vérifiée, révèle aussi la complexité du problème de la spéciation du Nb en phase organique. En effet, le nombre d'espèces potentiellement formées est très élevé puisque le système possède plusieurs degrés de liberté : nombre de protons, nombre d'ion $R_4 N^+$, nature de l'ion A^+ . Par exemple, en considérant pour l'espèce extraite entre 0 et 7 H^+ , entre 0 et 7 Na^+ et de 1 à 8 $R_4 N^+$, 36 espèces différentes sont potentiellement formées ! Le grand nombre d'espèces potentiellement extraites explique sans doute les légères variations observées selon les conditions d'extraction sur la Figure 4.

En plus des degrés de liberté mentionnés plus haut, il faut ajouter l'isomérisie de position, le fait que l'Aliquat® 336 est un mélange de 4 molécules, l'extraction possible de molécules d'eau et la co-extraction possible de plusieurs types d'alcalin dans des milieux complexes comme NaOH/KOH. Enfin, l'équation (7) ne considère l'extraction que d'un seul ion $H_x Nb_6 O_{19}^{x-8}$. Cette hypothèse paraît cohérente vu la taille importante de l'ion (~1 nm) mais d'autres mécanismes d'extraction pourraient être envisagés comme, par exemple, l'extraction micellaire.

2.2.2. Co-extraction Na^+ - $H_x Nb_6 O_{19}^{x-8}$

Tout d'abord, nous avons essayé d'évaluer la quantité de sodium co-extraite en phase organique par dosage ICP-AES du sodium dans la phase aqueuse avant et après extraction des ions $H_x Nb_6 O_{19}^{x-8}$. Les variations observées sur la phase aqueuse étaient cependant trop faibles pour être quantifiées de manière fiable par ICP-AES.

Néanmoins, la co-extraction $\text{Na}^+ \text{-H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ a pu être vérifiée par RMN du ^{23}Na directement en phase organique. La Figure 5 montre les spectres RMN ^{23}Na d'une phase organique après extraction des ions hexaniobate. Un signal RMN ^{23}Na est effectivement observé, confirmant la présence de sodium en phase organique. Une expérience similaire effectuée sans Nb ne montre en revanche aucun signal RMN ^{23}Na en phase organique.

Même si des déplacements chimiques de plusieurs ppm peuvent être observés en RMN ^{23}Na (Lim et al., 2002), cela n'est pas le cas ici. Ceci suggère que les ions Na^+ sont faiblement coordonnés à l'ion hexaniobate en phase organique. Ceci est également observé en phase aqueuse (Figure 5) et est cohérent avec le fait que l'intensité des paires d'ions alcalin-hexaniobate évolue dans le sens $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$. Il aurait été intéressant de faire de la RMN du ^{133}Cs après extraction d'une solution d'hexaniobate ou hexatantalate de césium mais ceci n'a pas été fait par manque de temps.

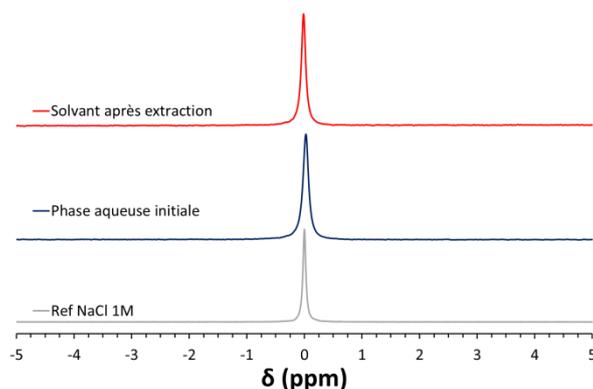


Figure 5. Spectre RMN ^{23}Na d'une phase organique (courbe rouge) après extraction d'une solution aqueuse de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$. Solvant : Aliquat® 336 45 mM + isotridécanol 42 mM + Elixore 205 (diluante). $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{solvant}} = 1,7 \text{ mM}$. Pour comparaison, les spectres RMN ^{23}Na de la solution aqueuse initiale (courbe bleue) et d'une solution aqueuse de NaCl 1 M (courbe grise) sont également donnés.

Pour quantifier le rapport $\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ en phase organique, nous avons alors réalisé des séries d'extractions d'une solution de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$, suivie d'une étape de dés extraction totale de la phase organique à l'aide d'un mélange H_2O_2 3 % vol + HNO_3 5 % vol (O/A = 1, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$). Le rapport $\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ mesuré est relativement faible : entre 0,1 et 0,2 mol/mol. L'incertitude est cependant élevée sur cette valeur du fait des faibles concentrations en Na observées et de la difficulté de doser cet élément par ICP-AES. L'ordre de grandeur du rapport $\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ est cependant cohérent avec celui mesuré dans les concentrées d'oxalate de Nb purifié dans le procédé décrit en partie 1 ($\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19} = 0,1 \text{ à } 0,5 \text{ mol/mol}$. cf. Tableau 3).

Le rapport $\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ est, certes, faible mais celui-ci est suffisant pour entraîner une pollution importante du niobium produit par le procédé de purification en ligne avec le procédé voie sodique. Par exemple, la Figure 6 donne les concentrations en Na obtenues en phase aqueuse après (i) extraction d'une solution d'hexaniobate de sodium provenant du procédé voie sodique à l'aide de l'Aliquat® 336 puis (ii) dés extraction sélective du Nb à l'aide du mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. La concentration en Na^+ obtenue représente à elle seule ~0,5 %m de la concentration en Nb dans l'éluat. D'après ces résultats il est évident qu'un procédé fondé sur l'extraction d'une solution d'hexaniobate de sodium par l'Aliquat® 336 suivie d'une dés extraction et de l'évaporation de l'éluat Nb (comme celui décrit en partie 1), pourra difficilement produire un concentré de niobium purifié à 99,5 %.

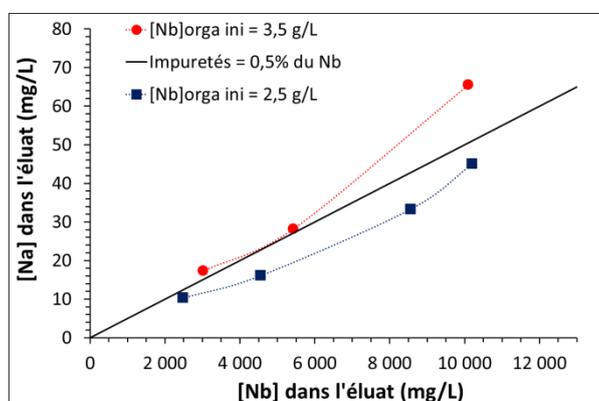


Figure 6 : Concentration en Na mesurée dans la solution aqueuse de dés extraction du Nb (milieu HNO_3 0,5 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M) provenant d'une phase organique chargée en ions hexaniobate. O/A = 1-2-4 et 8 afin d'obtenir différentes concentrations en Nb. Phase organique initiale : Aliquat® 336 45 mM (2,5 %vol) + isotridécaneol 84 mM (2 %vol) + Elixore 205 (diluante). Concentration initiale de Nb_6O_{19} en phase organique : 6,3 mM (●) ou 4,5 mM (■). La droite noire représente la concentration limite en impuretés pour obtenir du niobium purifié à 99,5 %.

En conclusion, les résultats obtenus confirment la co-extraction $\text{Na}^+\text{-H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ par l'Aliquat® 336. Le rapport $\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ est difficile à quantifier précisément du fait des faibles concentrations en sodium dosées. Néanmoins le rapport $\text{Na}/\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ en phase organique est évalué entre 0,1 et 0,2 mol/mol. Les résultats supportent donc l'équation (7). La co-extraction hexaniobate-sodium par l'Aliquat® 336 est donc à prendre en compte lors du développement d'un procédé de purification du Nb.

2.2.3. Influence des cations présents en solution aqueuse

Comme nous l'avons observé précédemment, les ions Na^+ peuvent être co-extraits avec les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. De plus, nous avons vu dans les précédents chapitres l'importance de la formation de paires d'ions, en solutions aqueuses, entre les ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et les alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+). Dès lors, il est important d'évaluer l'influence des ions alcalins présents en phase aqueuse sur l'extraction des ions hexaniobate en phase organique.

Tout d'abord, nous avons réalisé des séries d'extractions en mettant en contact des solutions de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$ dissous dans des mélanges aqueux de $\text{NaCl} + \text{LiCl}$, $\text{NaCl} + \text{KCl}$ ou $\text{NaCl} + \text{CsCl}$. Le seul paramètre variable dans ces expériences est le rapport Na^+/A^+ initial ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Cs}$) en phase aqueuse.

On remarque sur la Figure 7 une diminution de l'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ (formés à partir de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$) lorsque le rapport K^+/Na^+ ou Cs^+/Na^+ augmente. A l'inverse, l'extraction est exaltée en présence d'ions Li^+ . Les tendances observées sont cohérentes avec la formation de paires d'ions en phase aqueuse. En effet, il est connu que l'interaction alcalin-hexaniobate augmente selon la série $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ (cf. chapitre I, partie 4.2).

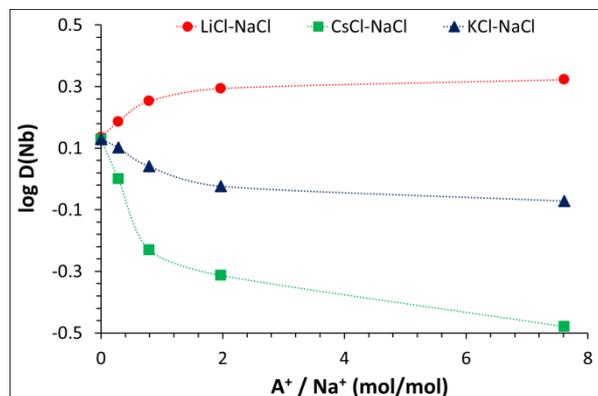


Figure 7. Extraction du Nb en fonction du rapport A^+/Na^+ dans la solution aqueuse. Solution aqueuse initiale : $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}] = 0,45 \text{ mM}$. $[\text{NaOH}] = 10 \text{ mM}$. $[\text{Cl}]_{\text{tot}} = 100 \text{ mM}$. $[\text{NaCl}] = 0 \text{ à } 100 \text{ mM}$. $[\text{A}^+] = 0 \text{ à } 100 \text{ mM}$. Somme $[\text{Na}^+] + [\text{A}^+]$ fixée à 110 mM . ● : milieu LiCl-NaCl. ▲ : milieu KCl-NaCl. ■ : milieu CsCl-NaCl. $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Temps de contact = 30 min. $O/A = 1$. Solvant : Aliquat® 336 5,4 mM + isotridécaneol 42 mM + Elixore 205 (diluante).

Nous avons observé le même comportement dans des milieux ne contenant aucun autre cation que Li^+ (dissolution de $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 15,5\text{H}_2\text{O}$ dans LiOH/LiCl), Na^+ (dissolution de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$ dans NaOH/NaCl) ou K^+ (dissolution de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 16\text{H}_2\text{O}$ dans KOH/KCl) comme illustré sur la Figure 8.

Le milieu Li^+ semble en effet le plus favorable pour extraire les ions hexaniobate car la compétition entre l'extraction en phase organique et la formation de paires d'ions en phase aqueuse est moins importante. Le mécanisme d'extraction est alors plus complexe qu'attendu puisqu'au-delà des effets mentionnés plus haut, il faut tenir compte également des interactions alcalin-hexaniobate en phase aqueuse.

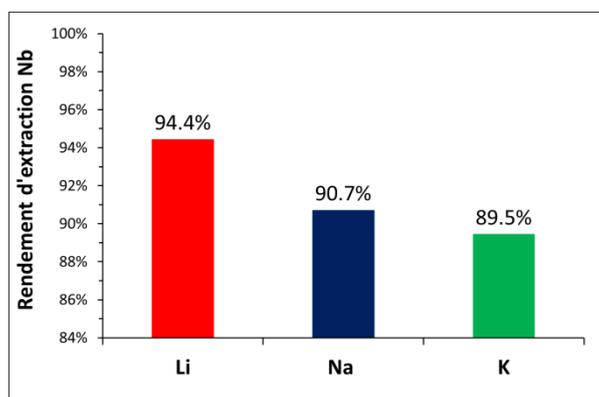


Figure 8. Rendement d'extraction du Nb en fonction de la nature du cation alcalin. ■ : $\text{Li}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 15, 5\text{H}_2\text{O}$ dissous dans LiOH 10 mM + LiCl 50 mM . ■ : $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$ dissout dans NaOH 10 mM + NaCl 50 mM. ■ : $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 16\text{H}_2\text{O}$ dissous dans KOH 10 mM + KCl 50 mM. $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{ini}} = 1,8$ mM. $T = 25,0$ °C. Temps de contact = 30 min. O/A = 1. Solvant : Aliquat® 336 8,9 mM + isotridécanol 42 mM + Elixore 205 (diluante).

2.2.4. Influence des anions présents en solution aqueuse

L'influence des anions en solution sur l'extraction des ions hexaniobate par l'Aliquat® 336 a également été étudiée. En effet, l'Aliquat® 336 étant un échangeur anionique, les anions présents en phase aqueuse sont susceptibles d'entrer en compétition avec l'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$.

La Figure 9 montre l'influence des ions carbonate, sulfate, oxalate, chlorure et nitrate sur l'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. La présence d'ions carbonate dans la solution aqueuse n'influence pas le rendement d'extraction du Nb. Les ions sulfate et oxalate diminuent légèrement l'extraction. Les ions chlorure et nitrate ont en revanche un impact très négatif sur l'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. Les expériences ayant été faites dans des conditions identiques, nous pouvons déduire que l'affinité de l'Aliquat® 366 suit l'ordre $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- \gg \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \sim \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$. Il est intéressant de noter que Lo & Shiue (1998) ont également observé l'affinité de l'Aliquat® 366 selon l'ordre $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ vis-à-vis de l'extraction du Cr(VI) à pH acide. Les résultats observés ici ajoutent un degré de complexité au

mécanisme d'extraction des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ puisqu'en plus des interactions propres aux ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$, il faut également prendre en considération l'extraction d'autres anions éventuellement présents.

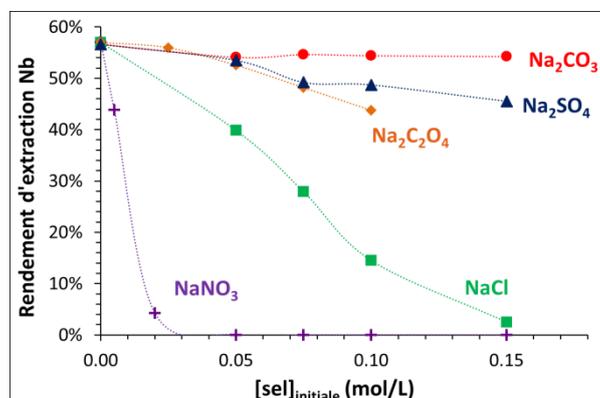


Figure 9. Rendement d'extraction du Nb en fonction de la concentration en sel dans la solution aqueuse initiale. $[Na_7HNb_6O_{19}, 15H_2O]_{ini} = 0,45$ mM. $[NaOH]_{ini} = 10$ mM. Concentration en sel variable, Na_2CO_3 (●), Na_2SO_4 (▲), $Na_2C_2O_4$ (◆), $NaCl$ (■) et $NaNO_3$ (+). $T = 25,0$ °C. Temps de contact = 30 min. O/A = 1. Solvant : Aliquat® 336 1,8 mM + isotridécaneol 42 mM+ Elixore 205 (diluante). $pH_{eq} = 11,9 \pm 0,1$.

D'un point de vue hydrométallurgique, ces résultats signifient que l'extraction du Nb(V) par l'Aliquat® 366 ne pourra se faire en présence d'un fort excès d'ions nitrate ou chlorure. La présence de sulfates, carbonates ou oxalates à l'étape d'extraction sera quant à elle tout à fait gérable.

2.2.5. Influence du pH

Toutes les expériences mentionnées plus haut ont été réalisées à $pH \sim 12$ afin de se rapprocher du pH de la solution du procédé voie sodique. L'influence du pH sur l'extraction des ions hexaniobate par l'Aliquat® 336 a néanmoins été étudiée. La Figure 10 montre une augmentation du rendement d'extraction lorsque que le pH diminue.

Les résultats confirment donc qu'un ou plusieurs protons interviennent dans l'équation d'extraction des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. Dans la gamme de pH investiguée les ions $HNb_6O_{19}^{7-}$, $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ et $H_3Nb_6O_{19}^{5-}$ coexistent en phase aqueuse (cf. Chapitre I, Figure 23). Les résultats semblent confirmer que plus l'ion est protoné, meilleure est son extraction. Cela serait cohérent avec une diminution de l'encombrement stérique de l'espèce $(R_4N)_nA_{(8-n-z)}(H_zNb_6O_{19})$ lorsque son degré de protonation augmente.

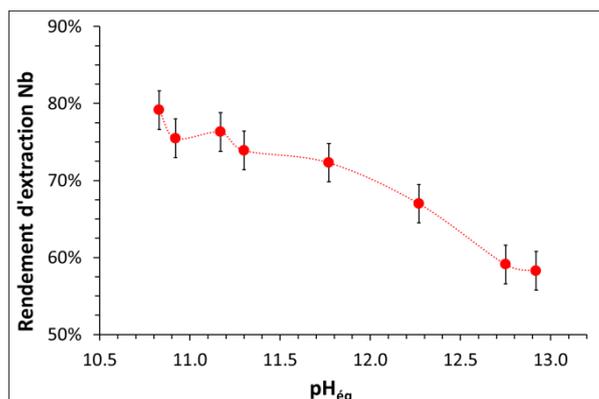


Figure 10. Rendement d'extraction du Nb en fonction du pH mesuré à l'équilibre. Phases aqueuses initiales : $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}] = 0,45 \text{ mM}$. $[\text{NaCl}] = 50 \text{ mM}$. Na_2CO_3 0 à 100 mM. NaOH 0 à 200 mM. $[\text{Na}]_{\text{tot}} = 250 \text{ mM}$. Solvant : Aliquat® 336 5,4 mM + isotridécaneol 42 mM + Elixore 205 (diluant). $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Temps de contact = 30 min. O/A = 1. Barres d'erreurs : $\pm 2,5\%$.

Il faut cependant rester prudent face à ces résultats car la variation du pH est susceptible d'influencer plusieurs facteurs à la fois : (i) plus le pH est faible, moins il y a de compétition possible entre l'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et celle des ions HO^- par l'Aliquat® 336 (Galan et al., 1994 ; Zhou & Tokuda, 2000) et (ii) la diminution du pH perturbe probablement les équilibres de formation des paires d'ions $\text{A}^+ - \text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$.

Vu la complexité des réactions mises en jeu, les résultats ci-dessus ne peuvent pas être utilisés pour déterminer le nombre de protons engagés dans l'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. On peut néanmoins noter qu'industriellement, un procédé fonctionnant à un pH compris entre 10 et 11 (précipitation de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ en deçà) sera plus efficace.

2.2.6. Charge maximale en Nb et Ta dans le solvant

Un des paramètres importants au niveau industriel est la concentration maximale en éléments d'intérêt qui peut être obtenue dans le solvant. Des séries d'extractions ont alors été réalisées à des concentrations constantes en Aliquat® 336 et en faisant varier le rapport des volumes des phases (également appelées « isotherme d'extraction »).

La Figure 11 donne l'isotherme d'extraction des ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une concentration en Aliquat® 336 de 8,9 mM (soit 0,5 % vol). Premièrement, on note que la concentration maximale en Nb en phase organique varie selon la concentration en ions Cl^- dans la phase aqueuse. Plus la concentration en Cl^- est élevée, plus la charge maximale du solvant en Nb est limitée. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec l'influence des anions

en solution décrite précédemment. Cela est important d'un point de vue industriel puisque le rendement d'extraction du Nb est affecté par les anions mais la charge maximale du solvant est également impactée par la présence d'anions.

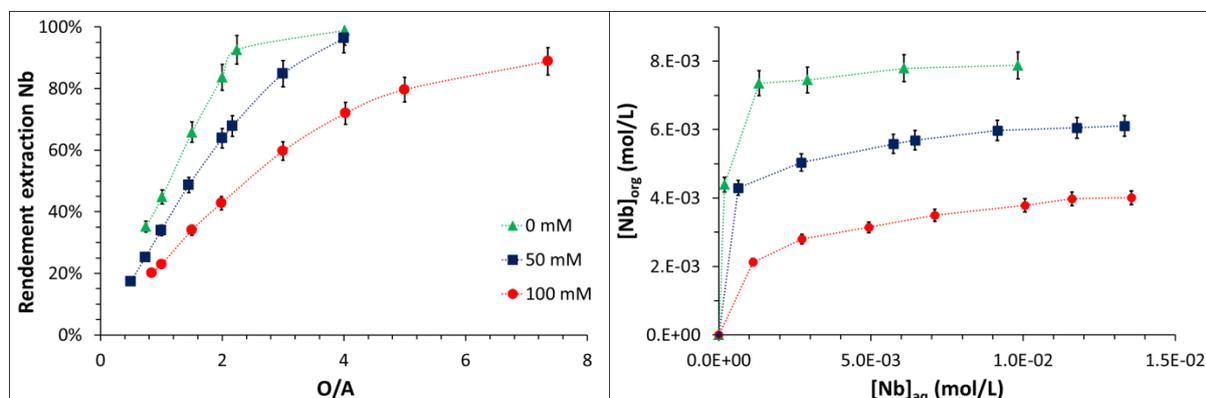


Figure 11. Gauche : Rendement d'extraction du Nb en fonction du O/A (v/v). Droite : Isothermes d'extraction correspondantes. $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 0,1)$. $\text{pH} = 11,9 (\pm 0,1)$. Phase aqueuse initiale : $[\text{Na}_7\text{HfNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}] = 3,0 \text{ mM} + \text{NaOH } 10 \text{ mM} + \text{NaCl } 100 \text{ mM}$ (●) ou 50 mM (■) ou sans NaCl (▲). Solvant : Aliquat® 336 $8,9 \text{ mM}$ + isotridécaneol 42 mM + Elixore 205 (diluante). Temps de contact = 30 min . Barres d'erreurs : $\pm 5\%$.

Au-delà des considérations industrielles, il est intéressant de calculer le rapport Aliquat® 336/ Nb_6O_{19} obtenu lorsque la concentration en Nb dans le solvant est maximale. Ce calcul a été fait pour deux isothermes réalisées sans addition d'ions chlorure (Figure 12). Pour l'une des deux isothermes, la concentration en ions Cl^- relargués par l'Aliquat® 336 en phase aqueuse lors de l'échange anionique a été mesurée.

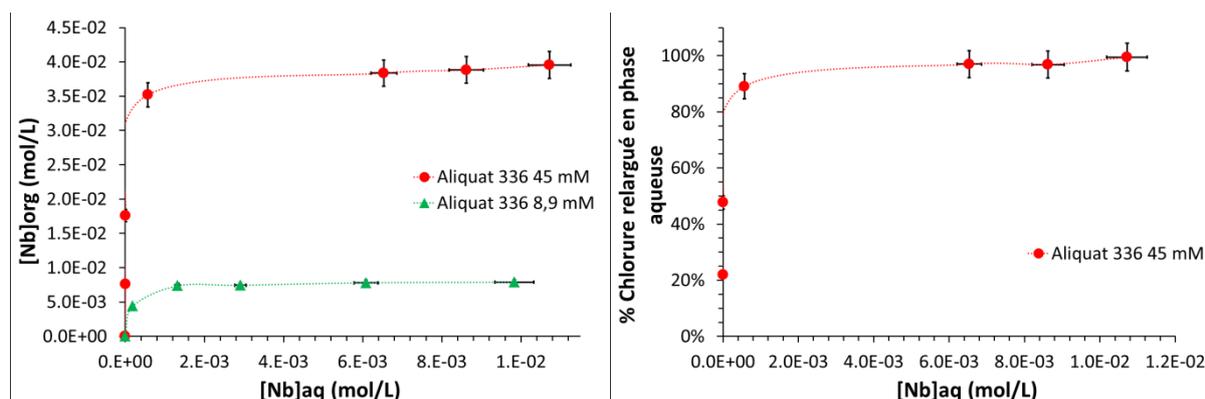


Figure 12. Gauche : Isotherme d'extraction du Nb sans ajout de NaCl dans la phase aqueuse. Droite : Pourcentage d'ions chlorure relargués par l'Aliquat® 336 en phase aqueuse ; dosage réalisé par argentimétrie. $\text{pH} = 11,9 (\pm 0,1)$. $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 0,1)$. $[\text{Aliquat}^\circ 336] = 45 \text{ mM}$ (●) ou $8,9 \text{ mM}$ (▲). Solvant : Aliquat® 336 + isotridécaneol 42 mM + Elixore 205 (diluante). Temps de contact = 30 min . Barres d'erreurs : $\pm 5\%$.

Pour les deux isothermes de la Figure 12, le rapport $\frac{[\text{A336}]_{\text{totale}}}{[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}}}$ obtenu à saturation est identique et égale à $6,74 (\pm 0,34) \text{ mol/mol}$. On remarquera également que la

totalité des ions chlorures provenant de l'Aliquat® 336 est relarguée en phase organique. Le mécanisme d'échange anionique est donc confirmé et cela signifie surtout que la totalité de l'Aliquat® 336 est associée aux ions hexaniobate. Le rapport $[\overline{A336}]_{totale}/[\overline{Nb_6O_{19}}]_{totale}$ calculé correspond donc à la stœchiométrie du ou des complexe(s) en phase organique.

La valeur obtenue est proche de celle attendue pour l'extraction de l'ion $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ (pH ~12) par un ammonium quaternaire R_4N^+ . Il pourrait également s'agir d'un mélange de $(\overline{A336})_7(\overline{\text{HNb}_6\text{O}_{19}})$ et de $(\overline{A336})_6(\overline{\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}})$ ou de l'espèce $(\overline{A336})_{6,7}\text{Na}_{0,3}(\overline{\text{HNb}_6\text{O}_{19}})$. On peut cependant s'interroger sur l'encombrement stérique de ce type d'espèce compte tenu de la taille des ions méthyltri- C_8 - C_{10} -alkyl ammoniums de l'Aliquat® 336 (Figure 3). Des calculs de dynamique moléculaire seraient nécessaires pour établir la structure de telles espèces mais ceux-ci n'ont pas pu être effectués durant cette thèse par manque de temps.

Enfin, on peut noter que le rapport Aliquat® 336/ Nb_6O_{19} mesuré par saturation de la phase organique est différent du rapport obtenu par la méthode des pentes (6,7 au lieu de 1,7 à 2,6 mol/mol, Figure 4 et Figure 12). Cette situation particulière peut être le résultat, soit de l'agrégation de l'Aliquat® 336 en phase organique, soit d'une spéciation du Nb phase organique différente en selon les conditions expérimentales (Aliquat® 336 saturé ou en excès). Cet effet est important à souligner car le calcul de la charge maximale en Nb dans le solvant serait très nettement surestimé (~3 fois plus) à partir du rapport Aliquat® 336/ Nb_6O_{19} établi par la « méthode des pentes » usuelle. La charge maximale du solvant mesurée à partir des isothermes est de 0,890 ($\pm 0,04$) mol de Nb par mol d'Aliquat® 336. De manière plus pratique, cela correspond à 1,48 g/L en Nb pour 1 %vol d'Aliquat® 336 dans le solvant Aliquat® 336-Isotridécanol-Elixore 205.

Des expériences similaires ont été réalisées avec les ions hexatantalate (Figure 13). Le rapport $[\overline{A336}]_{totale}/[\overline{\text{Ta}_6\text{O}_{19}}]_{totale}$ est de 8,03 ($\pm 0,40$) mol/mol. La valeur obtenue est cohérente avec la prédominance de l'ion déprotoné $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ à pH 12. Cela confirme indirectement que les ions hexatantalate sont plus facilement déprotonés que les ions hexaniobate ; ce qui est cohérent avec les données de la littérature (cf. Chapitre II, partie 3). Par ailleurs, les résultats montrent que l'Aliquat® 336 peut également être utilisé pour extraire de manière importante le tantale à partir de solutions basiques (0,747 ($\pm 0,06$) mol de Ta par mol d'Aliquat® 336 soit 2,42 g/L de Ta pour 1 %vol d'Aliquat® 336 dans le solvant).

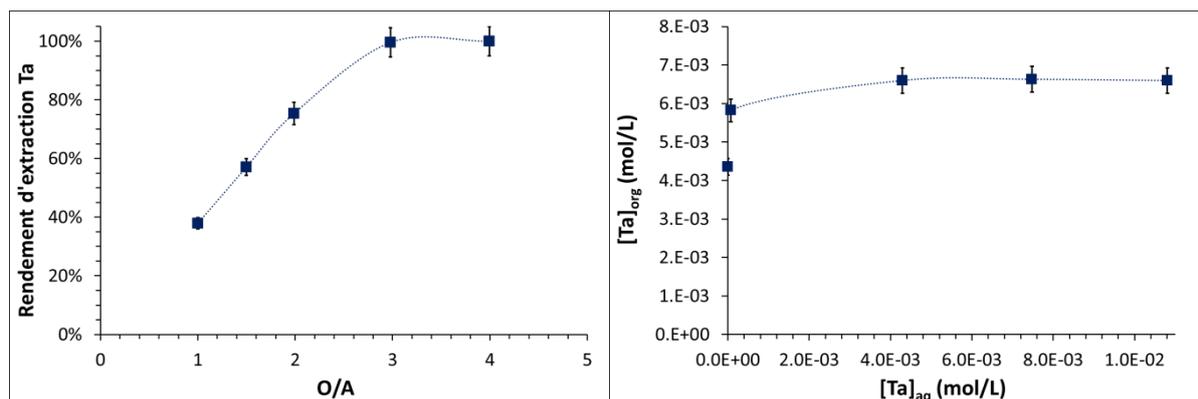


Figure 13. Gauche : Rendement d'extraction du Ta en fonction du O/A (v/v). Droite : Isotherme d'extraction correspondante. $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 0,1)$. $\text{pH} = 11,9 (\pm 0,1)$. Phase aqueuse initiale : $[\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}] = 2,9 \text{ mM} + \text{NaOH } 10 \text{ mM}$. Solvant : voir Figure 11.

2.2.7. Affinité de l'Aliquat® 336 vis-à-vis des ions hexaniobate/hexatantalate

L'Aliquat® 336 pouvant extraire à la fois les ions hexaniobate et hexatantalate, les rendements d'extraction du Nb et du Ta ont été mesurés pour des solutions contenant simultanément les deux éléments. La Figure 14 montre que l'Aliquat® 336 extrait mieux les ions hexaniobate que les ions hexatantalate. Cela est cohérent avec la densité de charge plus élevée sur les ions hexaniobate, comme observée par électrophorèse capillaire (Chapitre II, partie 3.2). Il est intéressant de noter que le ratio $[\overline{\text{A336}}]_{\text{totale}}/[\overline{\text{M}_6\text{O}_{19}}]_{\text{totale}}$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$) est de $6,7 (\pm 0,3) \text{ mol/mol}$ pour ces expériences.

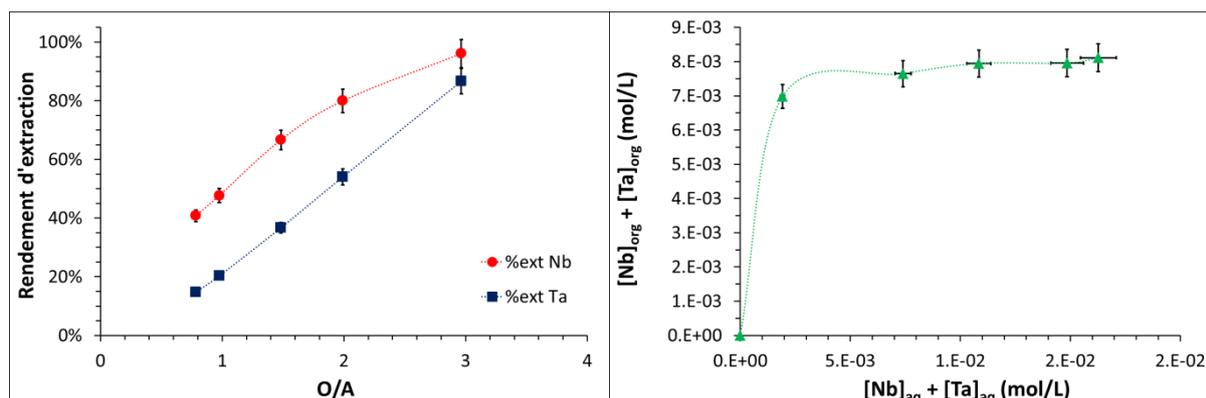


Figure 14. Gauche : Rendement d'extraction du Nb (●) et du Ta (■) en fonction du O/A (v/v). Droite : isotherme d'extraction cumulée (Nb+Ta). $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 0,1)$. $\text{pH} = 11,9 (\pm 0,1)$. Phase aqueuse initiale : $[\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \text{ mM} + [\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \text{ mM} + \text{NaOH } 10 \text{ mM}$. Solvant : voir Figure 11. Barres d'erreurs : $\pm 5\%$.

Constatant la sélectivité Nb-Ta obtenue par extraction de solutions synthétiques, nous avons réalisé des séries d'extractions comparatives avec une solution issue du procédé voie sodique

et une solution synthétique préparée par dissolution de $\text{Na}_7\text{H Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}$. Les solutions aqueuses initiales avaient les mêmes concentrations en Nb (2 g/L) et en Ta (50 mg/L) et le même pH (12,4). La Figure 15 montre le rendement d'extraction du Nb en fonction de celui du Ta.

Pour la solution synthétique, les rendements d'extraction du Nb sont supérieurs à ceux du Ta, comme attendu d'après les résultats précédents. En revanche, pour la solution industrielle, le rendement d'extraction est similaire pour les deux éléments *i.e.* aucune sélectivité Nb-Ta n'est observée. Ces résultats prouvent, encore une fois, que le tantale n'existe pas sous forme d'ions hexatantalate purs dans le procédé voie sodique mais plutôt sous forme d'ions substitués « $\text{Nb}_{6x}\text{Ta}_x\text{O}_{19}$ ». Le tantale perd alors sa singularité vis-à-vis du niobium et la sélectivité de l'Aliquat® 336 envers les ions hexaniobate est ainsi perdue (ou non mesurable).

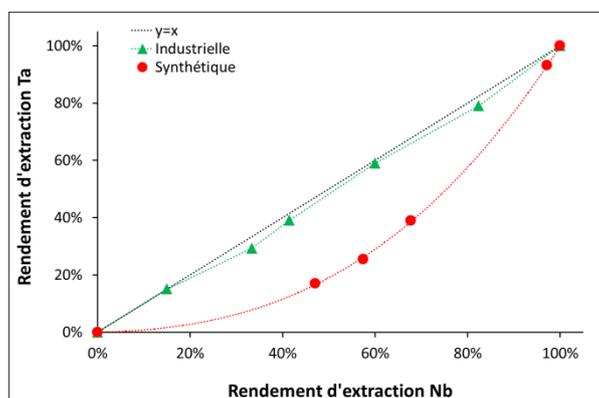


Figure 15. Rendement d'extraction de Nb et Ta pour une solution synthétique (●) et une solution industrielle (▲). Solution synthétique : $[\text{Na}_7\text{H Nb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}] = 3,5 \text{ mM}$ + $[\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19},24,5\text{H}_2\text{O}] = 0,05 \text{ mM}$. Solution industrielle prélevée sur le procédé voie sodique (campagne 2015-1). $[\text{Nb}] = 2,0 \text{ g/L}$. $[\text{Ta}] = 50 \text{ mg/L}$. Solvant : Aliquat® 336 45 mM + isotridécanol 105 mM + Elixore 205 (diluant). Temps de contact = 30 min. O/A variables (0,2 à 3). $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Droite noire : $y = x$.

2.2.8. Extraction de l'eau

Finalement, l'extraction de molécules d'eau lors de l'extraction des ions hexaniobate a été mesurée. La Figure 16 donne la teneur en eau mesurée dans le solvant en fonction de la concentration en niobium extrait dans la phase organique. Les résultats montrent qu'environ 8 molécules d'eau sont extraites par atome de niobium. Cela correspond à 48 molécules d'eau par ion hexaniobate !

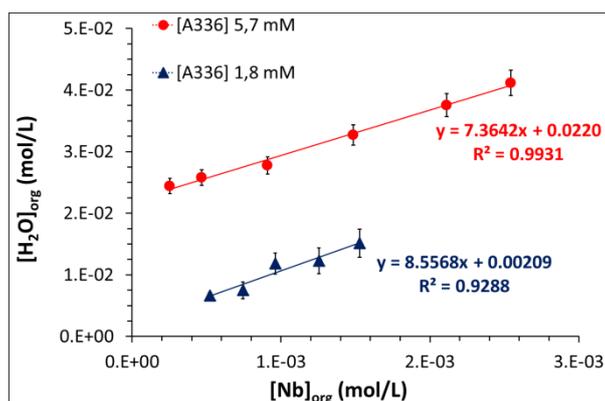


Figure 16. Concentration d'eau en fonction de la concentration de Nb dans la phase organique. $[H_2O]_{org}$ mesurée par la méthode de Karl-Fischer. $[Nb_6O_{19}]$ en phase organique variable obtenue par extraction de solutions aqueuses contenant initialement 0,45 mM de $Na_7H_2Nb_6O_{19} \cdot 15H_2O$ et des concentrations variables de NaCl (0 à 150 mM). Solvant : [Aliquat® 336] = 5,67 mM (●) ou 1,84 mM (▲) + isotridécaneol 42 mM + Elixore 205 (diluante). T = 25,0 °C. Temps de contact = 30 min. O/A = 1. Les barres d'erreurs correspondent à, au minimum, trois mesures réalisées sur le même échantillon.

Ce nombre, très important, de molécules d'eau est à mettre en perspective avec la taille des ions engagés dans les réactions étudiées. En effet, le diamètre des ions hexaniobate est d'environ 1 nm et la taille des ions méthyltri- C_8 - C_{10} -ammonium est également importante (Figure 3). L'extraction de nombreuses molécules d'eau avec les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ doit probablement aider à stabiliser la structure en phase organique.

Il est important de souligner que Ohlin et al., (2008) et Fullmer et al. (2015) ont isolés les sels $TMA_5H_3Nb_6O_{19} \cdot 20H_2O$ et $TMA_6H_2Ta_6O_{19} \cdot 21H_2O$. L'ion tétraméthylammonium est beaucoup plus petit que l'Aliquat® 336 mais les sels comportent pourtant 20-21 molécules d'eau ; qui plus est à l'état cristallisé. Il est donc concevable que l'extraction des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ par l'Aliquat® 336 se fasse conjointement avec l'extraction de nombreuses molécules d'eau. La taille importante des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$, leur forme quasi-sphérique et l'extraction de nombreuses molécules d'eau laisse également penser à une structure de type micelle inverse, avec un cœur inorganique hydrophile ($H_xNb_6O_{19}^{x-8}$) et les chaînes hydrophobes de l'Aliquat® 336 pointant vers l'extérieure.

Il est également intéressant de noter la contribution de l'Aliquat® 336 sur l'extraction de l'eau (ordonnées à l'origine sur Figure 16). Pour 1,8 mM d'Aliquat® 336, la concentration en eau extraite est de 2,1 mM alors qu'elle est de 22 mM pour une concentration en Aliquat® 336 de 5,7 mM. Cela correspond à un rapport H_2O /Aliquat® 336 de 1,1 mol/mol et 3,9 mol/mol, respectivement. Ces résultats suggèrent que la spéciation de l'Aliquat® 336 évolue selon la concentration utilisée (ou selon le rapport isotridécaneol/Aliquat® 336 dans le solvant). Une étude plus poussée du système Aliquat® 336-Isotridécaneol-Elixore 205

(notamment des mesures de tension de surface ou de coefficient osmotique) permettrait d'élucider si, avant même l'extraction du Nb en phase organique, l'Aliquat® 336 existe sous forme de monomères, d'oligomères ou de micelles. Cela n'a pas été fait durant cette thèse par manque de temps mais pourrait sans doute aider à modéliser l'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par l'Aliquat® 336.

2.2.9. Conclusions sur l'extraction des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$

Les résultats obtenus montrent la complexité des phénomènes d'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par l'Aliquat® 336. La seule étude disponible dans la littérature (Zhou & Tokuda, 2000) propose un équilibre d'extraction qui semble trop simple pour décrire les phénomènes mis en jeu.

Nous avons tout d'abord montré la co-extraction $Na^+ - H_xNb_6O_{19}^{x-8}$. La quantité d'ions sodium co-extraits est faible ($Na/Nb_6O_{19} \leq 0,5$ mol/mol) mais celle-ci est suffisante pour détériorer notablement la pureté de l'éluat de Nb dans le cadre d'un procédé de purification. La co-extraction $Na^+ - H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ est sans doute une conséquence de la formation de paires d'ions hexaniobate-alcalin en phase aqueuse et qui perdure lors de l'extraction du Nb en phase organique. Le rendement d'extraction du Nb évolue dans le sens $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$. L'extraction évolue ainsi dans le sens opposé de la solubilité des sels d'hexaniobate.

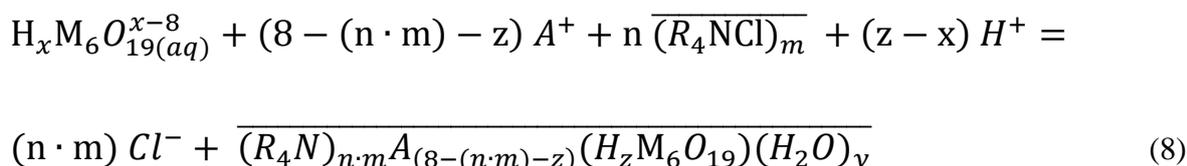
Les anions en phase aqueuse influencent aussi l'extraction du Nb par compétition. L'extraction des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ évolue dans le sens $NO_3^- < Cl^- < C_2O_4^{2-} \sim SO_4^{2-} < CO_3^{2-}$ et révèle l'affinité de l'Aliquat® 336 pour ces anions. Comme attendu, l'extraction des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ est aussi dépendante du pH et l'extraction augmente lorsque le pH diminue.

Les concentrations maximales en Nb et Ta atteignables dans le solvant ont pu être déterminées dans les conditions du procédé voie sodique (pH ~12, sans anions compétiteurs). Les rapports $[A336]/[M_6O_{19}]$ mesurés à saturation du solvant sont 6,7 ($\pm 0,3$) mol/mol pour Nb et 8,0 ($\pm 0,3$) mol/mol pour Ta. Ces résultats correspondent donc, à saturation du solvant, à la formation de l'espèce $(A336)_8(Ta_6O_{19})$ pour Ta et à $(A336)_{6,7}Na_{0,3}(HNb_6O_{19})$ pour Nb. Ces rapports $[A336]/[M_6O_{19}]$ sont environ 3 fois supérieurs à ceux déterminés par ladite méthode des pentes, témoignant probablement d'une agrégation de l'Aliquat® 336. La structure des espèces en phase organique mériterait d'être étudiée par des méthodes plus

poussées comme la diffraction des rayons-X aux petits angles ou des calculs de dynamique moléculaire.

Enfin, l'extraction conjointe de molécules d'eau a été observée, avec environ 48 molécules d'eau par ion hexaniobate. Ces molécules d'eau pourraient stabiliser la structure des espèces extraites. Le nombre élevé de molécules d'eau extraites n'est pas étonnant au regard de certains composés solides d'hexaniobate et d'ammonium reportés dans la littérature. Sur ce point, on peut souligner la facilité avec laquelle les ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ sont extraits en phase organique par l'Aliquat® 336. Cela pourrait ouvrir la voie à de nouvelles synthèses organiques avec les ions hexaniobate/hexatantalate car jusqu'à présent les sels organiques rapportés dans la littérature demandent des synthèses longues et utilisant de fortes concentrations en TMAOH ou TBAOH (Ohlin et al., 2008 ; Maekawa et al., 2006 ; Matsumoto et al., 2011 ; Fullmer et al., 2015).

En conclusion, l'extraction des ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xTa_6O_{19}^{x-8}$ par l'Aliquat® 336 est très complexe et ne peut être vue comme une extraction classique, avec des espèces bien définies en phase organique. Les variables du système sont nombreuses et la nature des espèces extraites dépend probablement des conditions d'extraction. L'extraction peut être résumée par l'équation (8). La Figure 17 tente également de rationaliser les interactions mises en jeu lors de l'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate.



Avec $0 \leq x \leq 3$; $0 \leq z \leq 7$; $1 \leq n \cdot m \leq 8$; A^+ un ion alcalin ; $M = Nb$ ou Ta et R_4NCl l'Aliquat® 336.

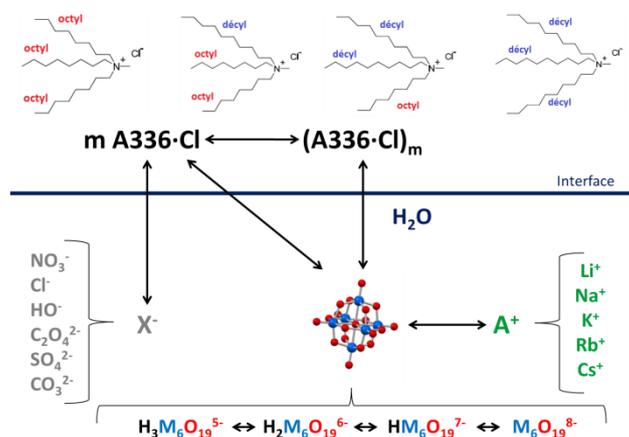


Figure 17. Illustration des interactions mises en jeu lors de l'extraction des ions hexaniobate ou hexatantalate par le solvant d'extraction Aliquat® 336-Isotridécaneol-Elixore 205.

3. Développement et optimisation du procédé Eramet

Préambule : sauf indication contraire, tous les tests décrits dans cette partie ont été réalisés à partir de solutions industrielles provenant du procédé voie sodique développé par Eramet Research.

3.1. Stratégie du procédé développé pendant la thèse

S'inspirant du procédé initialement développé par Eramet Research (partie 1), un procédé innovant pour la séparation Nb-Ta à partir de la solution d'hexaniobate a été développé et optimisé. Ce procédé devait répondre au cahier des charges suivant :

- 1) n'utiliser aucun réactif fluoré ;
- 2) permettre la production d'un flux de Nb purifié (impuretés métalliques $\leq 0,5$ %m) ;
- 3) permettre la production d'un concentré de Ta valorisable ($Ta \geq 20$ %m) ;
- 4) être économiquement viable.

La stratégie globale du procédé consistait à :

- 1) extraire de manière quantitative et non-sélective le niobium et le tantale initialement contenus dans la solution basique issue du procédé voie sodique (mélange d'ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_5TaO_{19}^{x-8}$) à l'aide du solvant Aliquat® 366-Isotridécanol-Elixore 205 ;
- 2) dés-extraire sélectivement le Nb vis-à-vis du Ta dans une solution aqueuse acide ;
- 3) dés-extraire totalement la phase organique épuisée en Nb afin de récupérer le Ta.

Comme mentionné dans la partie 1.1 de ce chapitre, le procédé initialement développé par Eramet Research utilisait une solution contenant $H_2C_2O_4$ 0,5 M + HCl 2 M pour dés-extraire sélectivement le niobium après son extraction par l'Aliquat® 336. L'utilisation d'acide oxalique rendait le procédé trop coûteux car ce réactif onéreux était non-recyclé (cf. partie 1.2). Notre première stratégie a donc été d'essayer de remplacer l'acide oxalique par un autre acide organique hydrosoluble. Des tests de dés-extraction ont ainsi été faits avec plusieurs acides (formique, acétique, glycolique, malonique, maléique, citrique et L-ascorbique) dissous dans HCl 2 M ou HCl 1,5 M + NaCl 0,5 M ou NaOH 0,5 M. Malheureusement aucune de ces solutions de dés-extraction ne s'est avérée capable de dés-extraire sélectivement le niobium du tantale. Dans la plupart des tests, un précipité était obtenu en phase en aqueuse (Tableau 4).

Tableau 4 : Tests d'orientation pour la dés extraction du Nb avec différents acides organiques.

Milieu :	HCl 2 M	HCl 0,5 M + NaCl 1,5 M	NaOH 0,25 M
Acide* :			
Acide formique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	Rdt < 0,1 %
Acide glycolique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	Rdt 0,16 %
Acide acétique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	Rdt < 0,1 %
Acide malonique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>
Acide maléique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	<i>Acide insoluble</i>
Acide citrique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	Rdt = 2,5 %
Acide L-ascorbique	émulsion	<i>Précipité</i>	Rdt < 0,1 %
Acide oxalique	61,4 %	<i>Acide insoluble</i>	<i>Non-testé</i>
Sans acide organique	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>	<i>Précipité</i>

* Concentration de 0,5 M pour tous les acides testés. Phase organique initiale : [Nb] = 1,6 g/L, [Ta] = 40 mg/L, Aliquat® 336 45 mM (2,5 % vol). Dés extraction : 1 contact de 30 min, O/A = 4, T = 25 °C. Rdt = rendement de dés extraction du Nb.

Constatant que l'acide oxalique est difficilement remplaçable, nous avons recherché un système contenant de l'acide oxalique, capable de dés extraire sélectivement le Nb vis-à-vis du tantale et permettant de recycler la majeure partie de l'acide oxalique. La stratégie globale du procédé reste le même que celui proposé sur la Figure 1 sauf que la dés extraction sélective du Nb doit être optimisée et que le recyclage de l'acide oxalique doit être totalement repensé. Ces deux points sont respectivement détaillés dans les parties 3.2 et 3.3.

3.2. Optimisation de la dés extraction sélective du Nb

3.2.1. Evolution des rendements de dés extraction et des sélectivités Nb-Ta et Nb-Ti en fonction de l'acide inorganique utilisé

Dans la partie 1, les analyses du concentré de Nb purifié obtenu par le procédé développé par Eramet Research montrent qu'il ne contient pas de chlore (partie 1.2, Tableau 3). Cela veut dire que les ions chlorures du mélange H₂C₂O₄ 0,5 M + HCl 2 M ne participent pas à la complexation du Nb. Ceci est cohérent avec les données de la littérature (cf. Chapitre I, partie 4.1) mais cela signifie surtout que l'acide chlorhydrique peut être substitué par un autre acide pour dés extraire sélectivement le Nb.

Nous avons également vu dans la partie 2 de ce chapitre, que l'affinité de l'Aliquat® 336 évolue dans le sens NO₃⁻ > Cl⁻ > C₂O₄²⁻ ~ SO₄²⁻ > CO₃²⁻. Dès lors, la dés extraction du Nb et du Ta a été mesurée dans des solutions contenant un mélange de H₂C₂O₄ à 0,5 M et de différents acides inorganiques (HNO₃, HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ ou HClO₄) à concentrations variables. La Figure 18 montre les rendements de dés extraction pour le Nb et le Ta obtenus

en fonction de la concentration en acide inorganique dans le système. L'ordre d'affinité de l'Aliquat® 336, $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, qui est observé à l'étape d'extraction (cf. partie 2.2) est également vérifié ici.

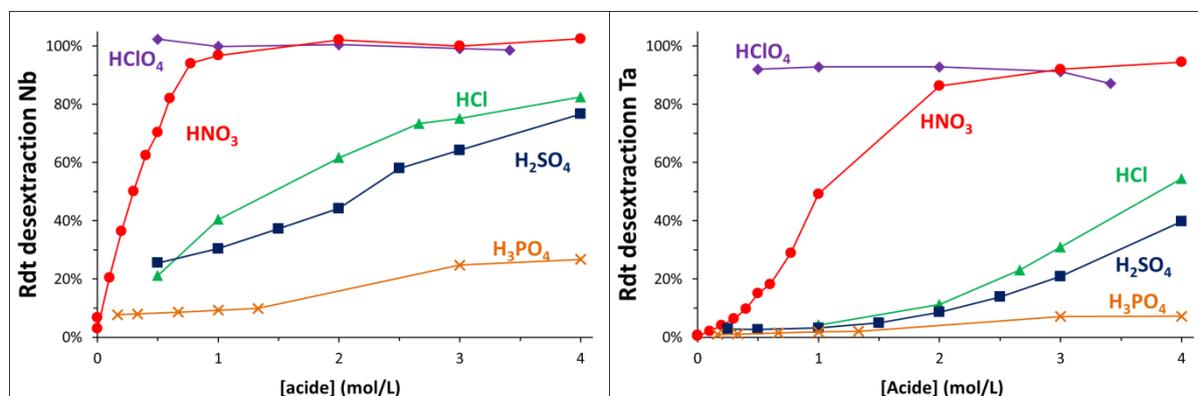


Figure 18. Rendement de dés extraction du Nb (gauche) et Ta (droite) en fonction de la concentration initiale en acide inorganique dans le mélange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + Acide. (♦) HClO_4 , (●) HNO_3 , (▲) HCl , (■) H_2SO_4 , (×) H_3PO_4 . Phase organique initiale: $[\text{Nb}] = 1\,435$ mg/L, $[\text{Ta}] = 31$ mg/L, $[\text{Ti}] = 3,1$ mg/L, $[\text{Fe}] = 1,6$ mg/L, Aliquat® 336 45 mM (2,5 %vol) + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluante). Dés extraction : 1 contact de 15 min, O/A = 1/4, T = 20 °C.

Les rendements de dés extraction du Nb et du Ta évoluent dans le sens $\text{HClO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$. Le mélange d'acide perchlorique et d'acide oxalique présente des rendements quasi-quantitatifs à la fois pour Nb et pour Ta ; la sélectivité Nb-Ta est donc nulle. Les mélanges contenant de l'acide sulfurique ou phosphorique présentent eux une certaine sélectivité Nb-Ta mais les rendements sont inférieurs à ceux mesurés avec le système de référence ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$).

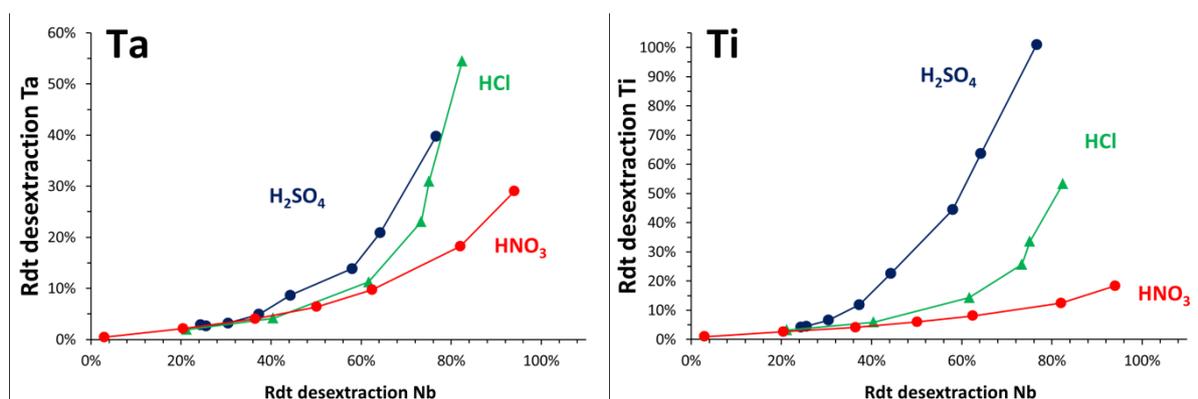


Figure 19. Rendement de dés extraction du Ta (gauche) et du Ti (droite) en fonction du rendement de dés extraction du Nb. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + H_2SO_4 (■) ou HCl (▲) ou HNO_3 (●). Autres conditions de mesures : voir Figure 18.

Le mélange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$ est, quant à lui, intéressant. En effet, les solutions contenant l'acide nitrique conduisent à une dés extraction plus efficace du niobium que celles contenant de l'acide chlorhydrique. De plus, pour une concentration en HNO_3 de l'ordre de 0,5 M, la

sélectivité Nb-Ta est supérieure à celle obtenue avec le système de référence. L'augmentation de la sélectivité est également observée vis-à-vis du titane, comme explicité sur la Figure 19. Le mélange de dés extraction $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HNO}_3$ est donc plus efficace et plus sélectif que le mélange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$.

3.2.2. Evolution des rendements de dés extraction et des sélectivités Nb-Ta et Nb-Ti en fonction de la concentration en acide oxalique

La solution de dés extraction contenant $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et HNO_3 semble donc être le meilleur compromis entre le rendement de dés extraction du Nb et les sélectivités Nb-Ta et Nb-Ti. Le milieu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M + HNO_3 0,5 M est donc à la base de notre procédé de purification du niobium. L'acide nitrique a aussi l'avantage, par rapport à l'acide chlorhydrique, de mieux solubiliser l'acide oxalique. Par exemple, la faible solubilité de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans HCl 2 M (~0,55 M à 25 °C, Chapin & Bell, 1931) obligeait Eramet Research à opérer le procédé décrit en partie 1.1 à 40 °C. Le procédé développé ici fonctionne parfaitement à température ambiante. D'autres tests ont été réalisés pour tenter d'optimiser le système de référence (diminution de la concentration en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ajout de NaCl ...) mais les optimisations obtenues n'ont pas rendues le procédé suffisamment rentable ; les résultats ne sont donc pas présentés ici.

La Figure 20 montre l'influence de la concentration en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pour une concentration en HNO_3 fixée à 0,50 M, sur la sélectivité Nb-Ta et Nb-Ti lors de la dés extraction. On remarque que la sélectivité vis-à-vis du Ta et du Ti est quasiment indépendante de la concentration en acide oxalique. Ce phénomène a également été observé pour les mélanges $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Dès lors, deux effets sont à distinguer lors de la dés extraction sélective du Nb. D'une part, les anions apportés par la phase aqueuse (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) déterminent le rendement de dés extraction selon l'affinité de l'Aliquat® 336 pour les anions en question et d'autre part, l'acide oxalique permet de stabiliser les éléments dés extraits (Nb, Ta, Ti) par formation de complexes en phase aqueuse acide. Cette hypothèse est supportée par l'observation de précipité blanc (probablement $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en phase aqueuse lorsque la dés extraction est effectuée sans acide oxalique (Tableau 4).

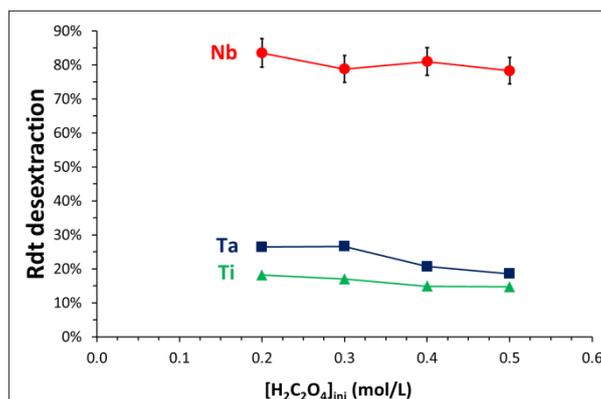


Figure 20. Rendement de dés extraction de Nb (●), Ta (■) et Ti (▲) en fonction de la concentration initiale en acide oxalique dans la solution H₂C₂O₄ + HNO₃. [HNO₃]_{ini} = 0,50 M. Phase organique initiale: [Nb] = 1 383 mg/L, [Ta] = 31 mg/L, [Ti] = 17 mg/L, [Fe] = 9,2 mg/L, Aliquat® 336 45 mM (2,5 %vol) + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluant). Dés extraction : 1 contact de 15 min, O/A = 1/4, T = 20 °C. Barre d'erreurs : ± 5%.

D'après les données de la littérature (cf. Chapitre I, partie 4.1) les complexes d'oxalate de Nb ou d'oxalate de Ta identifiés en phase aqueuse sont : [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ et [TaO(C₂O₄)₃]³⁻, [NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ et [TaO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ mais aussi [NbO(OH)(C₂O₄)₂(H₂O)]²⁻ et [Ta₄O₈(C₂O₄)₃]²⁻. Dans le milieu H₂C₂O₄ + HNO₃, la spéciation du niobium la plus probable est [NbO(C₂O₄)₃]³⁻ d'après l'article de Jehng & Wachs (1991a). Pour le tantale, la spéciation reste à établir. On remarquera néanmoins que tous les complexes identifiées sont anioniques et donc susceptibles d'être extraits par l'Aliquat® 336.

Le niobium et le tantale, initialement en phase organique, sous la forme d'hexaniobate/hexatantalate, sont donc probablement transférés en phase aqueuse par échange anionique avec NO₃⁻ (ou Cl⁻ ou SO₄²⁻ selon la solution de dés extraction utilisée). Ensuite, les ions hexaniobate/hexatantalate n'étant pas stables en milieux acides, l'acide oxalique présent stabilise le Nb(V) et le Ta(V) par complexation et les complexes formés peuvent alors être ré-extraits par l'Aliquat® 336. La sélectivité Nb-Ta observée peut être due à des complexes d'oxalate de stœchiométrie différente ou des complexes similaires mais ayant une différence d'affinité pour l'Aliquat® 336. La sélectivité est aussi dépendante des anions présents dans le milieu (Figure 19) car ceux-ci interviennent dans le mécanisme d'échange anionique.

Etant donnée la complexité de la spéciation du Nb et du Ta en phase organique avant contact avec la solution de dés extraction (cf. partie 2.2) et des incertitudes sur la spéciation du Nb et du Ta en milieu oxalique, il est impossible à l'heure actuelle de déterminer précisément les équations des réactions mises en jeu. Un résumé des équilibres pouvant intervenir durant la

désextraction sélective du Nb sera néanmoins donné dans la conclusion de cette partie (cf. partie 3.2.5, Figure 25).

Les résultats de la Figure 20 semblent suggérer que la concentration en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pourrait être diminuée dans la solution de désextraction. Cependant la concentration initiale en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ détermine la concentration maximale en Nb dans l'éluat du fait de la complexation. Par exemple, pour 0,50 M en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ introduit, la concentration maximale en Nb serait de 0,17 M (15,5 g/L) dans l'hypothèse du complexe $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Une diminution de $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ n'améliorait donc pas forcément le coût du procédé car les flux seraient plus dilués.

3.2.3. Evolution des rendements de désextraction et des sélectivités Nb-Ta et Nb-Ti en fonction de l'acidité du milieu

L'influence de l'acidité de la solution de désextraction a également été étudiée. Pour cela, une phase organique chargée en métaux d'intérêt a été désextraite à l'aide de solutions contenant 0,50 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et 0,45 M d'ions nitrate à acidité variable (la concentration en ions nitrate étant fixée à l'aide de mélanges $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$). La Figure 21 donne les rendements de désextraction obtenus et l'évolution des sélectivités Nb-Ta et Nb-Ti en fonction de l'acidité initiale.

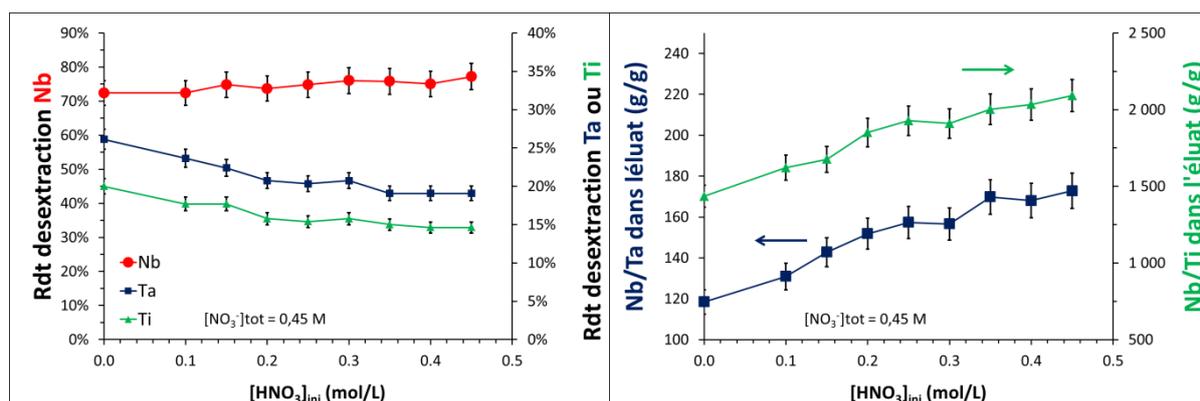


Figure 21. Gauche : Rendement de désextraction de Nb (●), Ta (■) et Ti (▲) en fonction de la concentration initiale en HNO_3 dans la solution $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 + NH_4NO_3 . $[\text{NO}_3]_{\text{ini}} = 0,45$ M. Droite : Rapport Nb/Ta et Nb/Ti obtenus dans la solution de désextraction. Phase organique initiale: $[\text{Nb}] = 1714$ mg/L, $[\text{Ta}] = 40$ mg/L, $[\text{Ti}] = 4$ mg/L, $[\text{Fe}] < 1$ mg/L, Aliquat® 336 45 mM (2,5 %vol) + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluant). Désextraction : 1 contact de 15 min, O/A = 1/6, T = 20 °C. Barre d'erreurs : $\pm 5\%$.

Les sélectivités Nb/Ta et Nb/Ti augmentent nettement avec l'acidité de la solution de désextraction entre 0 et 0,25 M en HNO_3 . Pour $0,25 \text{ M} \leq [\text{HNO}_3] \leq 0,50 \text{ M}$, les sélectivités

Nb/Ta et Nb/Ti n'augmentent que très légèrement. Des résultats similaires ont été obtenus avec des solutions de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ (Annexe III - 3). La variation de la sélectivité avec l'acidité vient probablement du fait que la nature des complexes d'oxalate de Nb et d'oxalate de Ta est fonction de l'acidité. Cela a été démontré pour les oxalates de Nb (Jehng & Wachs, 1991a) dans une gamme de pH proche de celle investiguée ici. Pour le Ta, aucune donnée n'a été publiée sur l'influence du pH sur les complexes d'oxalate de Ta. On remarque sur la Figure 21 que l'augmentation de la concentration en protons influence peu le rendement de désextraction du Nb mais diminue nettement celui du Ta. Dans l'hypothèse d'une réextraction sélective du Ta sous forme d'oxalate, les résultats Figure 21 indiquent que les oxalates de Ta formés à forte acidité sont préférentiellement ré-extraits par l'Aliquat® 336.

D'un point de vue hydrométallurgique, les résultats de la Figure 21 montrent qu'une bonne sélectivité vis-à-vis du Nb peut être obtenue avec un mélange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M. La concentration en protons dans cette solution est donc ~7 fois moins importante que pour le système de référence $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HCl 2 M. Nous verrons que ce paramètre a un impact considérable sur le coût du procédé.

3.2.4. Isotherme de désextraction et leviers pour augmenter la sélectivité du système vis-à-vis du niobium

Enfin, l'isotherme de désextraction du Nb a été déterminée dans le but d'évaluer le nombre d'étages requis pour désextraire quantitativement et sélectivement le niobium. La Figure 22 donne la construction de McCabe & Thiele pour une phase organique contenant initialement 2 g/L en Nb et pour un rapport des volumes de phases de 5. Les résultats montrent que le Nb peut être récupéré quantitativement avec environ 5 étages de désextraction. Ces paramètres opératoires seront utilisés ultérieurement lors de la validation du procédé en fonctionnement continu.

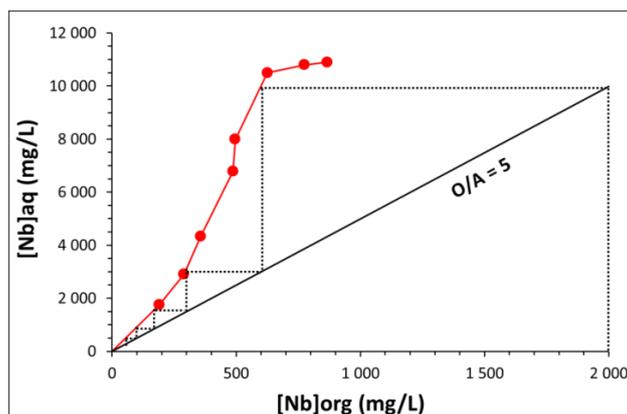


Figure 22. Isotherme de dés extraction du Nb avec la solution HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M. $T = 20^\circ\text{C}$. La droite noire correspond à un rapport des volumes des phases de 5. Les droites en pointillés représentent la construction de type McCabe & Thiele. Phase organique initiale : $[\text{Nb}] = 1820 \text{ mg/L}$, $[\text{Ta}] = 70 \text{ mg/L}$, $[\text{Ti}] = 6,9 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}] = 1,7 \text{ mg/L}$, Aliquat® 336 45 mM (2,5 %vol) + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluante).

Il a été noté que pour les isothermes de dés extraction obtenues, la sélectivité Nb-Ta augmente lorsque le rapport des phases O/A augmente. La Figure 23 montre les concentrations obtenues en phase aqueuse lors de la dés extraction d'une phase organique chargée en Nb et Ta à l'aide de solutions contenant 0,50 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et 0,45 M d'ions nitrate (HNO_3 seul et mélanges $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ ou $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$). La concentration en Nb en phase aqueuse évolue de manière asymptotique alors que la concentration en Ta passe par un maximum avant de diminuer. Un comportement similaire est également observé pour le titane (Annexe III - 4). De fait, la meilleure sélectivité Nb-Ta, et donc la purification la plus importante pour le Nb, est obtenue pour des rapports O/A élevés. Le rapport O/A maximal utilisable industriellement sera néanmoins déterminé par la concentration en Nb visée en phase aqueuse (et donc $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{initiale}}$) et la concentration en Nb dans la phase organique initiale.

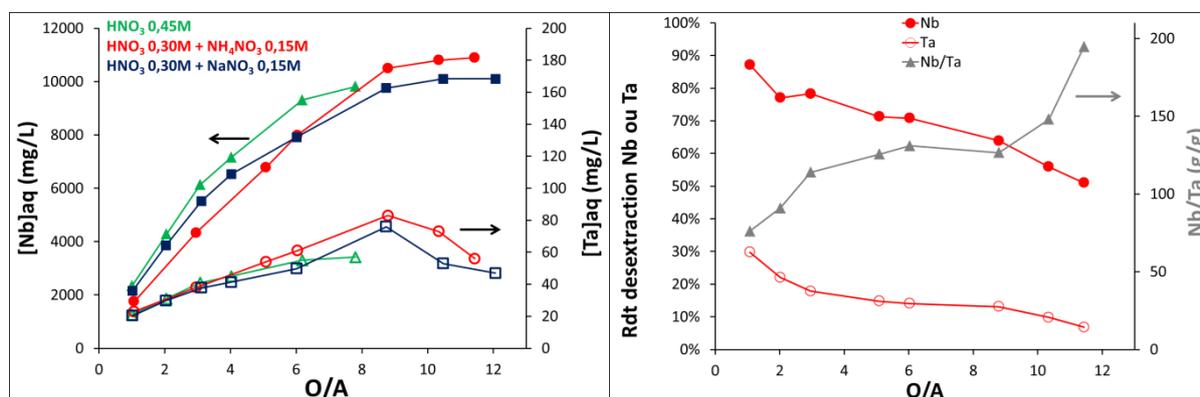


Figure 23. Gauche : Concentration en Nb (symboles pleins) et Ta (symboles vides) obtenue en solution aqueuse en fonction du rapport O/A (v/v). Phase aqueuse initiale: (\blacktriangle) HNO_3 0,45 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M, (\bullet) HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M, (\blacksquare) HNO_3 0,30 M + NaNO_3 0,15 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M. Droite : Rendement de dés extraction pour Nb (\bullet) et Ta (\circ) et rapport Nb/Ta (\blacktriangle) obtenus en phase aqueuse en fonction de O/A. Phase aqueuse initiale: HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M. Phase organique initiale : voir Figure 22. Temps de contact : 15 min.

La sélectivité Nb-Ta (et Nb-Ti) du système augmente également lorsque la concentration en Aliquat® 336 augmente dans le solvant (Figure 24). Pour des concentrations initiales en phase organique constantes pour Nb et Ta, le rapport Nb/Ta augmente dans la solution de dés extraction lorsque la concentration en extractant dans le solvant est plus importante.

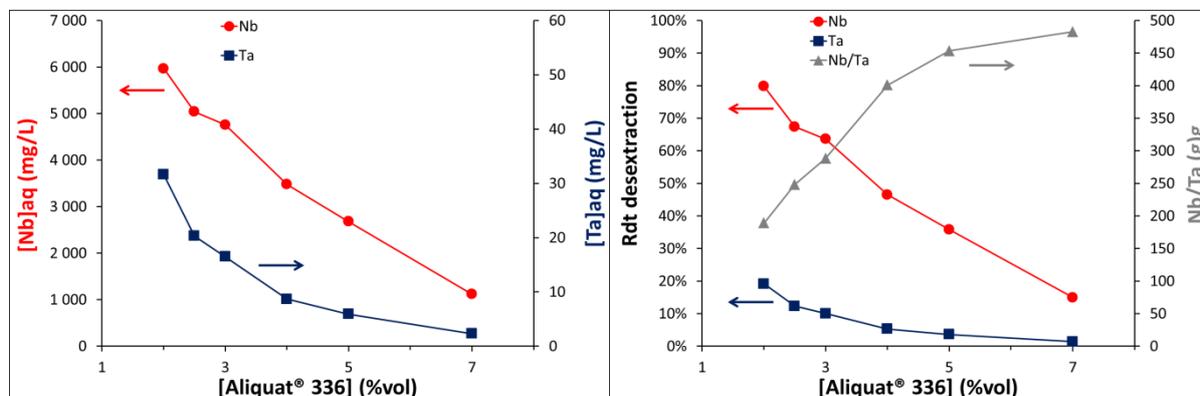


Figure 24. Gauche : Concentrations en Nb (●) et Ta (■) obtenues en solution aqueuse en fonction de la concentration en Aliquat® 336 dans la phase organique. Droite : Rendements de dés extraction et rapport Nb/Ta (▲) correspondants. Phase organique initiale : Aliquat® 336 à concentration variable + isotridécaneol 42 mM + Elixore 205 (diluante). [Nb] = 1 870 mg/L, [Ta] = 41 mg/L, [Ti] = 12,9 mg/L, [Fe] ≤ 1 mg/L. Phase aqueuse initiale: HNO₃ 0,45 M + H₂C₂O₄ 0,50 M. Dés extraction : 1 contact de 15 min, O/A = 1/4, T = 20 °C. Conversion : 1 %vol d'Aliquat® 336 = 18 mM.

Les résultats donnés sur les Figures 20, 23 et 24 sont à mettre en parallèle. D'un côté, la Figure 23 montre que la sélectivité est améliorée pour les O/A élevés. Dans ce cas, la sélectivité croît avec la concentration en Nb dans la phase aqueuse. De l'autre côté, la Figure 24 montre une augmentation de la sélectivité lorsque la concentration en Nb en phase aqueuse diminue. La concentration en complexant étant identique dans les deux cas (H₂C₂O₄ 0,50 M), la sélectivité est indépendante du rapport [Nb]_{aq}/[C₂O₄]_{aq}. Ceci-ci est cohérent avec les résultats présentés sur la Figure 20.

Le point commun entre les résultats des Figure 23 et Figure 24 est que la quantité d'extractant disponible dans le solvant augmente. La sélectivité Nb-Ta (et Nb-Ti) peut donc être modulée en augmentant la quantité d'extractant apportée au système. Industriellement, un compromis devra néanmoins être fait car plus la concentration en Aliquat® 336 est élevée et plus les rendements de dés extraction diminuent, ce qui implique d'avoir plus d'étages de dés extraction (Figure 24).

L'augmentation de la sélectivité avec la concentration en extractant conforte l'idée d'une réextraction des complexes d'oxalate de Ta par l'Aliquat® 336. En effet, plus la quantité d'Aliquat® 336 augmente dans le solvant, plus le tantale est susceptible d'être ré-extrait. Dans le procédé global (cf. partie 3.4), des ions oxalate sont également détectés dans la

solution de dés-extraction du Ta alors que celle-ci n'en contient pas initialement. Cela confirme l'hypothèse de la formation de complexes d'oxalate de tantale ré-extraits sélectivement par rapport aux complexes d'oxalate de niobium.

Pour valider cette hypothèse, nous avons effectué plusieurs contacts avec une solution issue de l'étape de dés-extraction du Nb (milieu initial $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,45 M) et le solvant d'extraction Aliquat® 336-Isotridécaneol-Elixore 205 (Tableau 5). On remarque que le Ta est extrait par l'Aliquat® 336 préférentiellement au Nb dans le milieu nitrique/oxalique. Cela supporte le mécanisme envisagé lors de la dés-extraction sélective du Nb.

Tableau 5 : Composition d'une phase aqueuse issue de la dés-extraction sélective du Nb dans le milieu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,45 M et ayant subi une étape supplémentaire d'extraction à l'aide du solvant Aliquat® 336 45 mM + Isotridécaneol 105 mM + Elixore 205. Extraction : T = 20 °C, O/A (v/v) variable, 1 contact, 15 min. Solution aqueuse initiale provenant du pilotage en continu du procédé (cf. partie 3.4).

	[Nb]	[Ta]	[Ti]	Rdt d'extraction Nb	Rdt d'extraction Ta	Rdt d'extraction Ti	Nb/Ta (g/g)	Nb / (Nb + Ta + Ti) (g/g)
	mg/L	mg/L	mg/L					
Solution initiale	10700	50	3,6	/	/	/	213	99,50%
O/A								
1/5	10600	42	3,0	0,9%	17%	18%	252	99,58%
1/4	10500	40	2,9	1,9%	27%	20%	263	99,59%
1/2	9970	35	2,5	6,8%	31%	31%	285	99,63%
1	9570	28	2,0	10,6%	44%	45%	342	99,69%
2	8980	19	1,5	16,1%	62%	59%	473	99,77%
3	7950	13	1,3	25,7%	74%	64%	612	99,82%

Les résultats présentés dans le Tableau 5 montrent également l'efficacité du mélange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + NO_3^- 0,45 M pour la séparation Nb-Ta à l'aide d'Aliquat® 336. Un procédé utilisant ce milieu comme solution d'alimentation suivi d'une extraction sélective du Ta par l'Aliquat® 336 pourrait être imaginé mais cela dépasse le cadre de cette thèse.

3.2.5. Conclusions sur la dés-extraction sélective du niobium

Le procédé initialement développé par Eramet Research comprenait une étape de dés-extraction sélective du Nb à l'aide $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HCl 2 M (Figure 1). Les essais de remplacement de l'acide oxalique se sont révélés négatifs. Fort de ce constat, nous avons travaillé à optimiser la partie inorganique du système de dés-extraction pour diminuer les coûts du procédé à performances, à minima, équivalentes. La dés-extraction sélective du Nb contenu dans le solvant Aliquat® 336-Isotridécaneol-Elixore 205 s'est avérée possible en

utilisant un mélange d'acide oxalique et d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique. Cependant seule la solution contenant de l'acide nitrique s'est montrée plus efficace et plus sélective que le système à base d'acide chlorhydrique initialement utilisée.

L'utilisation de HNO₃ permet de diminuer l'acidité du milieu jusqu'à 0,3 M en H⁺ sans diminuer la sélectivité ou les rendements de dés extraction. La sélectivité de la dés extraction à l'aide d'un mélange de HNO₃ et H₂C₂O₄ est quasiment indépendante de la concentration en H₂C₂O₄ et du rapport [Nb]_{aq}/[C₂O₄]_{aq}. La sélectivité vis-à-vis du Nb est en revanche meilleure lorsque la quantité d'Aliquat® 336 disponible augmente.

Il semblerait que le Nb et le Ta initialement présents en phase organique sous la forme d'anions hexaniobate/hexatantalate soient transférés en phase aqueuse puis complexés par l'acide oxalique. La sélectivité Nb-Ta observée semble due à une meilleure réextraction, par l'Aliquat® 336, des oxalates de tantale vis-à-vis des oxalates de niobium. La Figure 25 résume les équilibres susceptibles d'intervenir lors de la dés extraction sélective du Nb.

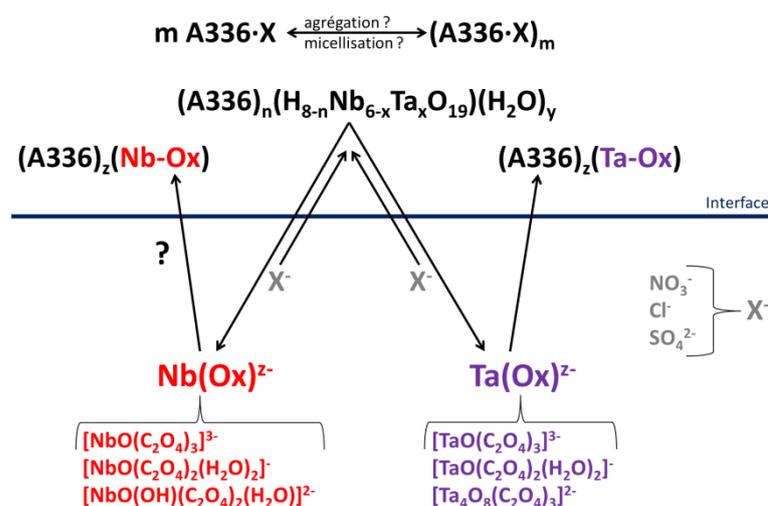


Figure 25 : Illustration des interactions mises en jeu lors de la dés extraction sélective du Nb.

La dés extraction du Nb dans une solution contenant initialement H₂C₂O₄ 0,50 M + HNO₃ 0,30 M + NH₄NO₃ 0,15 M est plus sélective que le procédé de référence et les autres systèmes testés. Toutefois, la pureté du Nb produit ne peut être déterminée que par une validation en conditions réelles, c'est-à-dire, à contre-courant et en fonctionnement continu. Cette validation sera décrite ultérieurement (partie 3.3). Avant de démontrer la faisabilité technique de notre procédé, le recyclage de l'acide oxalique introduit dans l'étape de dés extraction du Nb devait être repensé. Ceci est décrit dans la partie suivante.

3.3. Traitement de l'éluat de dés extraction Nb et recyclage des réactifs

Précédemment, l'étape de dés extraction sélective du Nb a été optimisée afin de pouvoir obtenir des solutions de Nb purifiées. Cependant, ces optimisations ne résolvent pas le problème de la consommation d'acide oxalique du procédé. Un procédé, innovant, a alors été développé pour récupérer l'acide oxalique à partir de la solution de dés extraction contenant 0,5 M en ions nitrate et 0,5 M en oxalates totaux (complexés au Nb et sous forme de $H_2C_2O_4$ libre).

Nous avons vu dans les chapitres I et II que le Nb(V) et le Ta(V) ne sont pas stables en solutions aqueuses pour des pH compris entre ~2 et ~8 du fait de la précipitation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ et $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$. Il semble alors opportun d'étudier la stabilité de l'oxalate de Nb en fonction du pH. La Figure 26 donne la fraction restant en solution pour le niobium et les oxalates (libres et complexés au Nb) en fonction du pH.

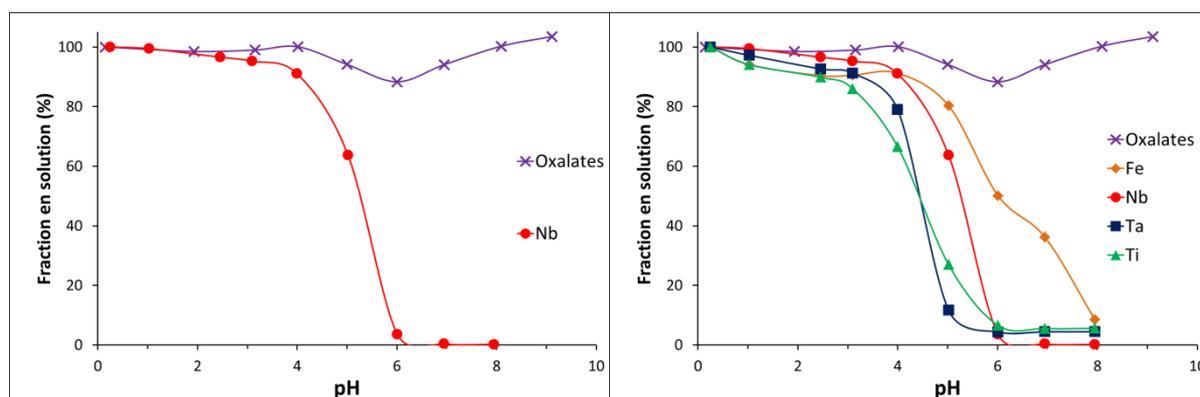


Figure 26. Fraction restant en solution pour Nb (●), Ta (■), Ti (▲), Fe (◆) et les ions oxalate (X) en fonction du pH de neutralisation. Solution initiale : $[HNO_3] = 0,45$ M, $[C_2O_4]_{totale} = 0,47$ M, $[Nb] = 12\ 700$ mg/L, $[Ta] = 15$ mg/L, $[Ti] = 12$ g/L, $[Fe] = 20$ mg/L. Solution neutralisée par NaOH 4 M. T = 20 °C. Oxalates dosés par manganimétrie. Nb, Ta, Ti et Fe dosés par ICP-AES.

On remarque qu'à partir de pH ~6 la totalité du Nb (et les éléments minoritaires : Ta, Ti, Fe) précipite alors que la quasi-totalité des ions oxalate (et nitrate) reste en solution. Ces résultats sont la clé permettant d'obtenir un procédé de séparation Nb-Ta ne consommant pas (ou peu) d'acide oxalique. En effet, après avoir produit une solution de Nb purifiée lors de l'étape de dés extraction, il suffit de neutraliser cette solution pour précipiter le Nb sous forme de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ purifié et de récupérer, par la même occasion, une solution contenant les ions oxalate et nitrate introduits initialement. L'acide oxalique (complexé et libre) est alors récupéré quantitativement sous sa forme basique $C_2O_4^{2-}$. Le coût du procédé peut donc être

réduit significativement à condition de pouvoir précipiter et réintroduire les oxalates dans le procédé ou de valoriser les oxalates autrement comme par exemple en les vendant à un autre industriel. Le principe du procédé est décrit ci-dessous.

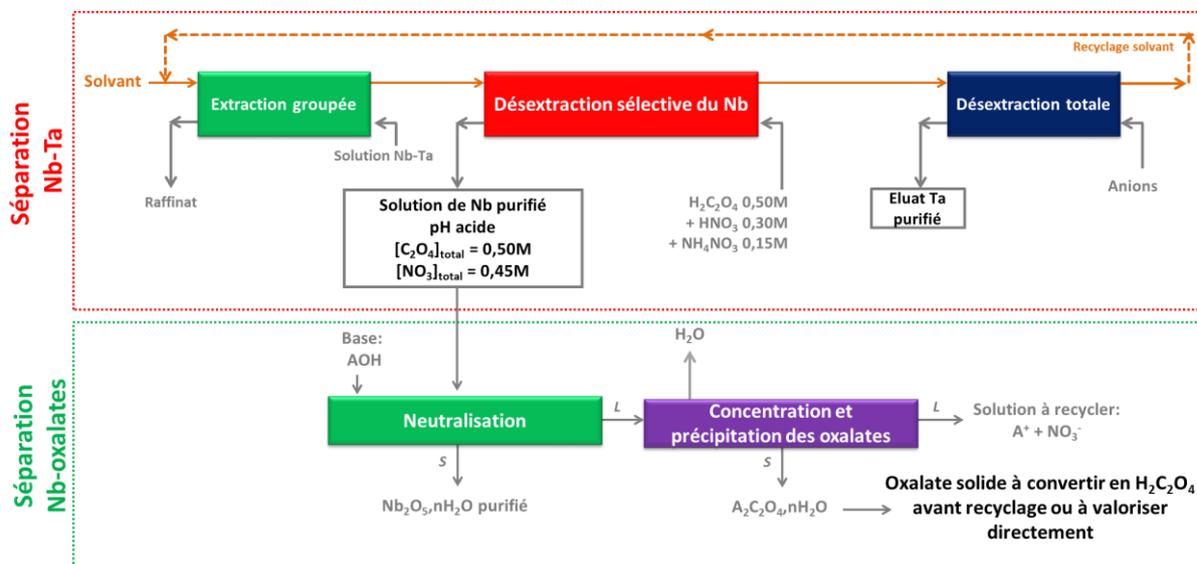


Figure 27. Schéma de principe pour la purification du Nb et la récupération des oxalates et nitrates à partir de la solution de dés extraction.

3.3.1. Nature de la base utilisée pour la neutralisation

De nombreux tests ont été effectués pour optimiser les conditions du recyclage des oxalates à partir de la solution de dés extraction sélective du Nb. Ce sujet a fait l'objet d'un stage ingénieur (David Bengio, élève en 3^{ème} année à Chimie ParisTech) encadré durant cette thèse. Seuls les principaux résultats sont présentés ici par soucis de concision.

La nature de la base utilisée pour neutraliser la solution de Nb peut influencer la séparation Nb-oxalates. La nature de la base influence également le coût du procédé du fait des prix des différents réactifs. Le Tableau 6 montre que l'ammoniaque est moins chère que le lait de chaux qui est moins cher que la soude, le carbonate de sodium et la potasse. Le carbonate de sodium est une di-base et peut donc être moins cher que la soude selon l'usage.

Tableau 6 : Prix des différents réactifs basiques utilisés industriellement (source interne Eramet, 2015).

Base	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	NaOH	Na ₂ CO ₃	KOH
M (g/mol)	35,0	74,1	40,0	106,0	56,1
Prix (\$/t)	115	215	475	350	1 000
Prix (\$/kmol)	3,9	15,9	19,0	37,1	69,1

La fraction du Nb restant en solution ainsi que celle des oxalates ont été mesurées lors de la neutralisation d'une solution de dés extraction du Nb à l'aide des différentes bases mentionnées plus haut (Figure 28).

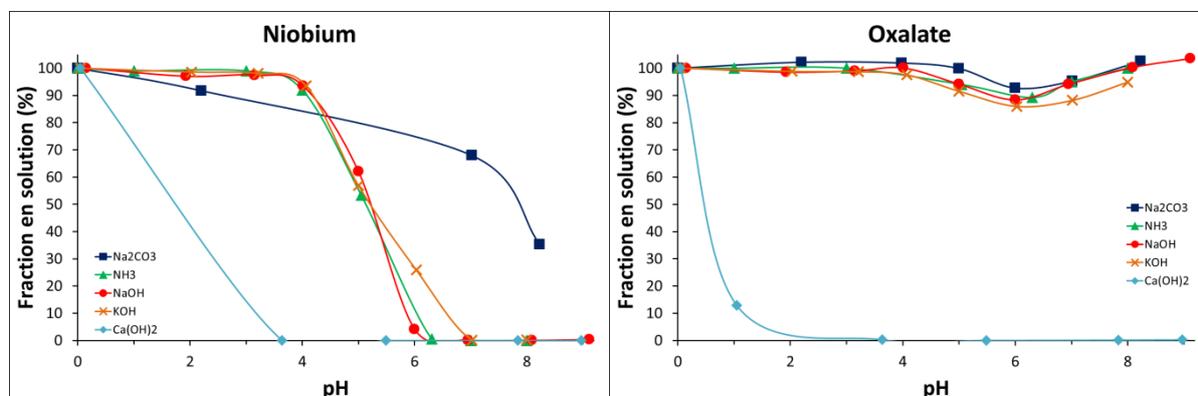


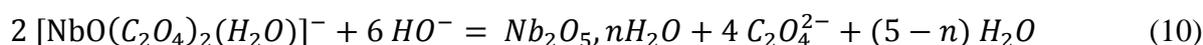
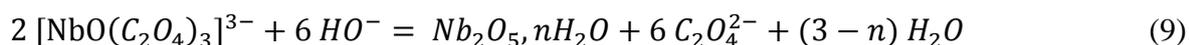
Figure 28. Fraction restant en solution pour Nb (gauche) et les ions oxalate (droite) en fonction du pH de neutralisation. Solution neutralisée par NH_4OH 4 M (\blacktriangle), NaOH 4 M (\bullet), Na_2CO_3 2 M (\blacksquare), KOH 4 M (\times) ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2 M (\blacklozenge). Solution initiale : $[\text{HNO}_3] = 0,45 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{totale}} = 0,47 \text{ M}$, $[\text{Nb}] = 10 \text{ g/L}$. $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

On peut remarquer sur la Figure 28 que NaOH , KOH et NH_4OH ont un comportement similaire, c'est-à-dire que la séparation Nb-oxalates est effective à partir de $\text{pH} \sim 6$. A l'inverse, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, qui est une des bases les moins chères, ne permet pas de séparer le niobium des oxalates car ceux-ci précipitent en même temps que le Nb. Cela est dû à la faible solubilité des oxalates de calcium (Tromans, 2003) car les phases $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$ ont pu être identifiées par DRX dans le précipité. De façon surprenante, la fraction du Nb restant en solution est beaucoup plus importante lors de la neutralisation avec Na_2CO_3 . Jusqu'à $\text{pH} 7$, plus de 70 % du Nb initial (soit 7,5 g/L) reste en solution. Même après 24 h à $\text{pH} 7$, le Nb semble être stabilisé en présence d'ions carbonate/hydrogencarbonate (cf. Annexe III - 5). A notre connaissance, aucun complexe de carbonate de Nb(V) n'a été identifié en solution aqueuse. Il est également possible que le Nb soit stabilisé sous la forme d'un complexe oxalate/carbonate. De plus amples investigations seraient nécessaires mais il est très probable qu'un (ou des) nouveau(x) complexe(s) de Nb(V) puisse(nt) être synthétisé(s) de cette manière. Ceci dépasse largement le cadre de cette thèse mais les résultats signifient que les bases carbonatées ne peuvent pas être utilisées industriellement pour la séparation Nb-oxalates.

D'après les résultats obtenus (Figure 28), NH_4OH , NaOH et KOH peuvent être utilisées pour neutraliser la solution de dés extraction et effectuer la séparation Nb-oxalates/nitrates. Du fait du prix élevé de KOH , seule NaOH et NH_4OH ont été étudiées par la suite. Il est à souligner

que la cinétique de précipitation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ dans les milieux étudiés est très rapide et le processus fonctionne à température ambiante.

En considérant que le niobium est sous la forme $[NbO(C_2O_4)_3]^{3-}$ ou $[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]^-$ à pH acide (Jehng & Wachs, 1991a), en considérant les pKa de l'acide oxalique (1,25 et 4,27 à 25 °C, I = 0, Hummel et al., 2005) et en considérant une neutralisation jusqu'à pH 7-8, les réactions de neutralisation sont les suivantes :



D'après les équations (9) et (10), la consommation de base est de 3 moles de HO^- par mole de Nb. Ceci a pu être vérifié en traçant les courbes de titrage de solutions synthétiques d'oxalate de Nb en fonction de plusieurs paramètres (concentration en Nb, en acide fort et en acide oxalique libre. cf. Annexe III - 6). Cette consommation de base a donc été prise en compte dans l'évaluation économique du procédé qui sera décrite dans la partie 4.

Enfin, on notera que la séparation Nb-oxalates utilisée ici pourrait être transposée au procédé initialement développé par Eramet en milieu $H_2C_2O_4$ 0,50 M + HCl 2 M. Cependant, du fait de la concentration élevée en HCl (2 M), la neutralisation coûterait environ 6 fois plus chère que pour le procédé développé ici (HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M). De plus, pour une même concentration de base utilisée pour la neutralisation, la solution finale serait 4,4 ($2 / 0,45 = 4,4$) fois plus concentrés en $NaCl_{(aq)}$, $NH_4Cl_{(aq)}$ ou $KCl_{(aq)}$ ce qui causerait la coprécipitation des oxalates. L'utilisation d'une base 4 fois plus diluée est une solution mais augmenterait de façon significative le coût d'un tel procédé. La dés-extraction du Nb à l'aide de $H_2C_2O_4$ 0,50 M + HCl 2 M semble donc difficilement industrialisable.

3.3.2. Précipitation des oxalates après séparation Nb-oxalates/nitrates

Lors de l'optimisation de l'étape de dés-extraction du Nb, il a été montré que deux solutions sont particulièrement efficaces et sélectives : $H_2C_2O_4$ 0,50 M + HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M ou $H_2C_2O_4$ 0,50 M + HNO_3 0,30 + $NaNO_3$ 0,15 M.

La partie 3.3.1 a également montré que NH_4OH et NaOH peuvent être utilisées pour effectuer la séparation Nb-oxalates/nitrates. Dès lors, deux voies sont possibles pour effectuer la séparation Nb-Ta suivie d'un recyclage des oxalates: une voie Na^+ et une voie NH_4^+ . La récupération des oxalates passera donc par la précipitation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ ou de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (hydrate formé à température ambiante).

Une fois la solution de dés extraction neutralisée, celle-ci contient un mélange de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ et de $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ ou de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ et de $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$. NaNO_3 et NH_4NO_3 sont des composés très solubles comparés à $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$. D'après les données de Tromans (2003) et de Menczel et al. (2004), les solubilités de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ sont, respectivement, de 0,27 et 0,42 mol/kg d'eau à 25 °C. Par comparaison, les solubilités de NaNO_3 et de NH_4NO_3 sont d'environ 11 et 25 mol/kg d'eau à 25 °C.

Il suffit alors de concentrer la solution neutralisée (par évaporation) pour augmenter la concentration en Na^+ ou NH_4^+ afin de précipiter $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ tout en laissant NaNO_3 ou NH_4NO_3 en solution. Les filtrats de précipitation sont ainsi concentrés en NaNO_3 ou NH_4NO_3 et peuvent être recyclés dans le procédé (cf. partie 4.2.2) ou valorisés car ils contiennent très peu d'impuretés métalliques. Le principe du procédé est décrit ci-après.

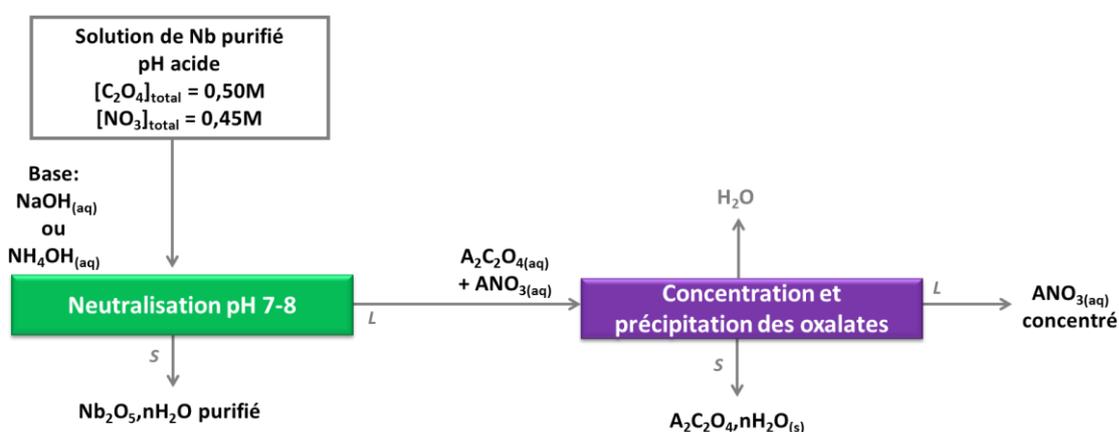


Figure 29. Schéma de principe pour la séparation Nb-oxalates/nitrates et précipitation des oxalates.

L'équilibre de solubilité de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ ou de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ est :



$$K_s(T) = [\text{A}^+]^2 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 4 s^3 \quad (12)$$

Avec : s = solubilité du sel ; $\text{A} = \text{Na}$ ou NH_4 .

D'après les données de Tromans (2003) et de Menczel et al. (2004), les produits de solubilité, $K_s(25^\circ\text{C})$, de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont respectivement de 0,0763 et 0,301. A partir de ces valeurs de K_s , et de la consommation de base induite par la neutralisation, il est possible de calculer la concentration optimale à utiliser pour la base ajoutée et le facteur de concentration nécessaire pour précipiter une quantité voulue d'oxalates.

Ainsi, les concentrations des ions oxalate et nitrate diminuent lors de la neutralisation du fait de la dilution induite par l'ajout de la solution basique. Plus la base utilisée est concentrée, moins le flux d'oxalates et de nitrates sera dilué et plus faible sera le coût du procédé. Cependant l'utilisation d'une base concentrée augmente les risques de précipiter les oxalates en même temps que $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La concentration finale en Na^+ (ou NH_4^+) dépend de sa concentration initiale, de la quantité de la base ajoutée et de la concentration de la base ajoutée. A partir de la consommation de base déterminée précédemment, il est possible de calculer les concentrations en ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_3^- et Na^+ (ou NH_4^+) après neutralisation en fonction de la concentration de la base utilisée. Ceci est résumé sur la Figure 30.

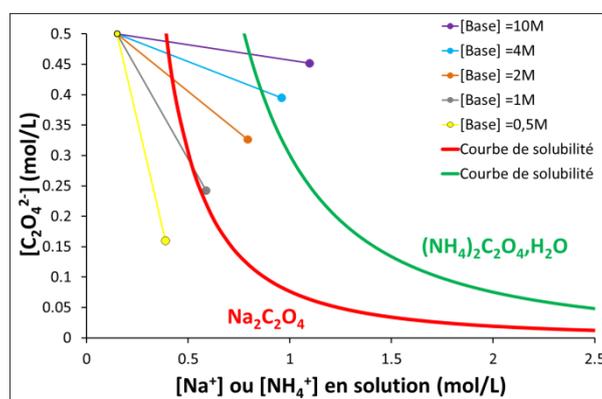


Figure 30. Calculs des concentrations finales en A^+ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ lors de la neutralisation d'une solution de dés extraction du Nb par NaOH ou NH_4OH à différentes concentrations. Solution initiale: $[\text{Nb}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{HNO}_3] = 0,30 \text{ M}$, $[\text{ANO}_3] = 0,15 \text{ M}$, $[\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{tot}} = 0,50 \text{ M}$. Concentration de la base : 10 M (●), 4 M (●), 2 M (●), 1 M (●), 0,5 M (●). Les courbe de solubilité de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (courbe rouge) ou de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (courbe verte) à 25°C sont également données. Ces calculs ne tiennent pas compte d'éventuelles variations de volume induites par la formation de l'oxyde $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

On notera que l'utilisation d'une base concentrée ($> 1 \text{ M}$) créera une solution sursaturée en oxalates et risque de les faire coprecipiter avec l'oxyde de niobium. Cependant, les résultats donnés sur la Figure 28 ont été obtenus par ajout de NaOH ou NH_4OH 4 M. On remarque que la solution après précipitation est sursaturée (point bleu sur la Figure 30) et $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ aurait dû précipiter en même temps que $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Expérimentalement la précipitation de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est quasi-instantanée alors que la précipitation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ne

démarré qu'après plusieurs heures (cf. Annexe III - 7) ce qui laisse assez de temps pour récupérer sélectivement $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dans le cas NH_4^+ , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est plus soluble que $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et la précipitation de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est également lente (8 % après 24 h). Dans la suite, la neutralisation a donc été réalisée avec NaOH 4 M ou NH_4OH 4 M.

Une fois neutralisée, la solution contenant $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{aq})}$ et $\text{NaNO}_{3(\text{aq})}$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_{4,\text{H}_2\text{O}(\text{aq})}$ et $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{aq})}$ doit être concentrée par évaporation. Connaissant les concentrations en $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et A^+ ($\text{A} = \text{Na}$ ou NH_4) il est alors possible d'évaluer de manière simple le facteur de concentration ($F = \text{Volume initial} / \text{Volume final}$) nécessaire pour atteindre le rendement de précipitation visé. La procédure est résumée sur la Figure 31.

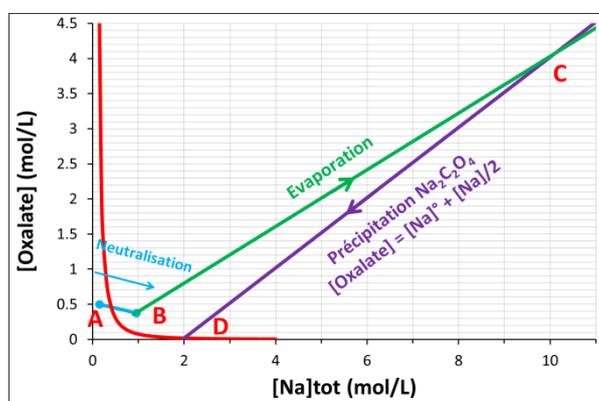


Figure 31. Concentration en oxalate et sodium lors de l'étape de neutralisation puis de l'évaporation. Calculs effectués pour une solution initiale similaire à celle de la Figure 30. Neutralisation avec NaOH 4 M. Droite **AB** : neutralisation. Point **C** : concentrations fictives après l'étape d'évaporation. Point **D** : concentrations après précipitation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Coordonnées : A (0,15 ; 0,50), B (0,96 ; 0,38), C (10 ; 4,0) D (0,02 ; 2,0). **Courbe rouge** : solubilité de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à 25 °C. Ces calculs ne tiennent pas compte d'éventuelles variations de volume induites par la formation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Sur la Figure 31, les points A et B donnent les concentrations avant et après neutralisation comme détaillé précédemment. A partir du point B, on construit la droite BC représentant l'évolution des concentrations en Na^+ et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ lors de l'évaporation de l'eau. Lors de cette étape le rapport $[\text{Na}]_{\text{total}}/[\text{C}_2\text{O}_4]_{\text{total}}$ reste égale à celui du point B ce qui définit la pente de la droite BC. Avec le rendement désiré (ici 95 % de précipitation) on place le point D, situé sur la courbe de solubilité, dont l'ordonnée correspond à 5 % de celle du point B (ici 0,02 M pour 0,38 M). A partir du point D, on construit alors la droite DC, d'équation $[\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{Na}]^\circ + [\text{Na}]/2$ (avec $[\text{Na}]^\circ$: concentration en Na^+ au point D) représentant la précipitation (ou dissolution) de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. On obtient alors le point C à l'intersection des deux droites précédemment tracées. Le point C n'a pas forcément d'existence physique mais donne les concentrations totales en sodium et oxalate à atteindre à l'issue de l'étape d'évaporation pour obtenir le rendement visé. Le rapport entre les ordonnées (ou les abscisses) des points C et B

correspond alors au facteur de concentration à utiliser. Dans l'exemple de la Figure 31, le facteur de concentration est de $10/0,96 = 10,4$. Les rendements prédits et mesurés sont reportés sur la Figure 32. Le modèle sous-estime légèrement les rendements de précipitation ; ce qui était attendu car le modèle néglige les variations de volume dues au solide.

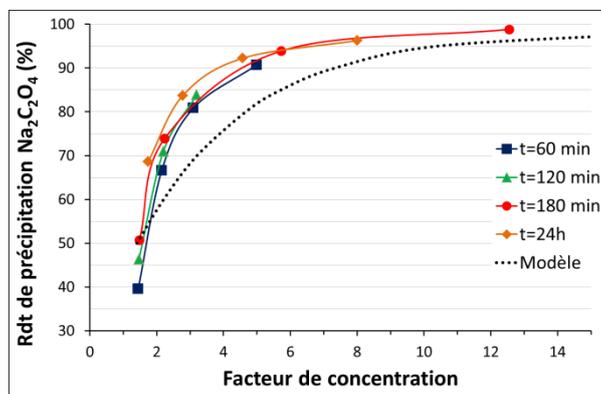


Figure 32. Rendement de précipitation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ mesuré en fonction du facteur de concentration ($V_{\text{initial}}/V_{\text{final}}$). Solution initiale identique à celle de la Figure 30 et neutralisée avec NaOH 4 M. Concentration effectuée par évaporation de l'eau à $\sim 100^\circ\text{C}$. Rendement de précipitation déterminé après refroidissement à température ambiante ($20 - 25^\circ\text{C}$) puis filtration à $0,20\ \mu\text{m}$ après 60 min (■), 120 min (▲), 180 min (●) et 24 h (◆). Rendement calculé à partir de la concentration en oxalates dans les filtrats et du volume des filtrats. La courbe en pointillés correspond aux calculs détaillés plus haut.

La Figure 32 montre que des rendements de récupération des oxalates supérieurs à 98 % peuvent être obtenus. Ainsi, les oxalates présents dans la solution de dés extraction sélective du Nb peuvent être récupérés de manière quantitative. Les analyses DRX, ICP-AES et manganométriques des précipités obtenus confirment bien la précipitation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ (Annexe III - 8). Pour la voie NH_4^+ , les analyses DRX, manganométriques et ATG-MS confirment la précipitation de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$. La pureté mesurée, par dosage manganométrique et ICP, pour $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est de $95 \pm 3\%$. En résumé, voici les conditions opératoires retenues pour récupérer les oxalates contenus dans une solution de dés extraction sélective du Nb.

Tableau 7 : Résumé des conditions retenues et des rendements obtenus pour l'étape de neutralisation de la solution de dés extraction du Nb et de l'étape de concentration-précipitation.

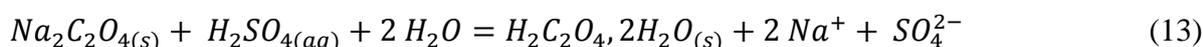
	Neutralisation de la solution de dés extraction	Concentration et précipitation des filtrats de neutralisation
Conditions	Base : NaOH ou NH_4OH 4 M Température : ambiante pH de neutralisation : 8	Facteur de concentration > 10 Température : ébullition puis refroidissement à l'ambiante
Rendements de précipitation	Nb $\geq 99,9\%$ Ta, Ti, Fe (traces) $\geq 99,9\%$ Oxalates $\leq 1\%$ ^a Nitrates $\leq 1\%$ ^a	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \geq 95\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 95\%$ Nitrates $\leq 5\%$

a : les traces d'oxalates et de nitrates coprecipités sont éliminées et récupérées par un simple lavage à l'eau.

La méthode développée permet donc de récupérer quantitativement les oxalates (et nitrates) initialement contenus dans la solution de dés extraction du Nb. La séparation Nb-oxalates-nitrates est totale et l'évaporation des filtrats permet de récupérer $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ avec un rendement supérieur à 95 % et une pureté proche des 100 %.

3.3.3. Conversion de l'oxalate en acide oxalique

Une fois la forme basique des oxalates récupérée, les solides $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ pourraient être revendus directement car les prix des sels d'oxalate sont supérieurs à celui de l'acide oxalique. Ils pourraient aussi être convertis en acide oxalique afin d'être recyclés directement dans le procédé de séparation Nb-Ta. L'exemple ici a pour but de montrer la faisabilité du recyclage des oxalates récupérés dans le procédé de séparation Nb-Ta. La conversion des sels d'oxalate basiques en acide oxalique pourrait, bien évidemment, être sous-traitée car cette partie est totalement découplée du procédé de séparation Nb-Ta. Ici, seule la conversion à l'aide d'acide sulfurique a été étudiée car cet acide est le moins cher pour les industriels. La conversion de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a été étudiée. La réaction visée est la suivante :



Les équations mises en jeu sont cependant nombreuses (Tableau 8).

Tableau 8 : Réactions mises en jeu lors de la conversion de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

Réaction	Constante d'équilibre (25 °C, I = 0)
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ (14)	$\log K^\circ = 4,25^a$
$\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (15)	$\log K^\circ = 1,40^a$
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) = 2 \text{Na}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (16)	$K_s = 0,0763^b$ (s = 0,27 mol/kg d'eau)
$\text{NaHC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{Na}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ (17)	s = ?
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ (18)	s ~ 1,2 mol/kg d'eau
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ (19)	$\log K^\circ = 1,98^a$
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (20)	$\log K^\circ = -1,2^a$
$\text{NaHSO}_4(\text{s}) = \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$ (21)	s = ?
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (22)	s ~ 1,8 mol/kg d'eau

a: constantes tirées du logiciel DataBase Medusa : www.kth.se/en/che/medusa/chemeq-1.369367. b : Tromans (2003)

La subtilité de la conversion consiste à trouver les conditions minimisant les pertes en oxalates par solubilité dans la solution d'acide sulfurique et à éviter la précipitation conjointe des sulfates ou hydrogénosulfates. D'après les pKa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de H_2SO_4 , la seconde acidité de H_2SO_4 n'est pas assez forte pour protoner l'ion HC_2O_4^- . Il faudra donc, *a priori*, 2 équivalents d'acide sulfurique pour convertir $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}(s)}$. Néanmoins la réaction de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ avec 1 équivalent de H_2SO_4 permet d'obtenir $\text{NaHC}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}(s)}$ de manière assez simple et quantitative. La Figure 33 donne le rendement de conversion de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ en $\text{NaHC}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}(s)}$ par réaction avec 1 équivalent d'acide sulfurique. Les conversions ont été effectuées en une étape de 30 minutes et à température ambiante. On remarque qu'il est possible d'obtenir $\text{NaHC}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}(s)}$ avec un rendement et une pureté proche des 100 %. Les analyses DRX et ICP-AES des solides après conversion prouvent bien la formation de $\text{NaHC}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}(s)}$. Ce produit pourrait également être vendu car son prix est supérieur à celui de l'acide oxalique (Annexe III - 9).

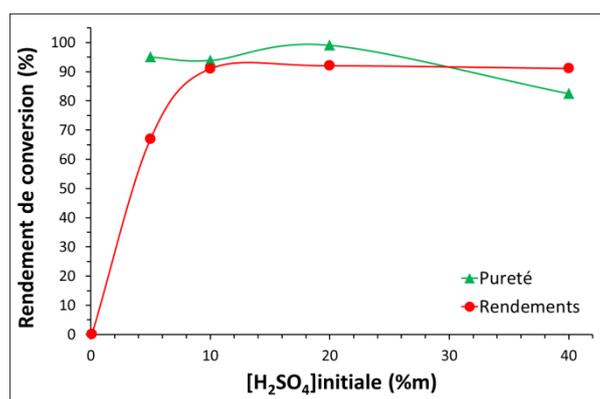


Figure 33. (●) Rendement de conversion de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ en $\text{NaHC}_2\text{O}_{4(s)}$ en fonction de la concentration en H_2SO_4 utilisée. (▲) Pureté du produit obtenu = %oxalate mesuré dans le solide / %oxalate théorique dans $\text{NaHC}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}}$. Réaction de conversion : $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)} + 1$ équivalent de H_2SO_4 - Température ambiante - sous agitation pendant 30 min puis filtration sur filtre Büchner. Rendement et pureté données à $\pm 5\%$.

Malheureusement, il s'est avéré difficile de convertir $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}(s)}$ par réaction avec l'acide sulfurique, et ce, même avec 2 équivalents. Les produits obtenus lors des différents essais étaient des mélanges contenant : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}} + \text{NaHC}_2\text{O}_{4,2\text{H}_2\text{O}} + \text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. La Figure 34 donne l'analyse du solide après réaction de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)}$ avec 2 équivalents de H_2SO_4 . On remarque d'abord une augmentation des pertes en oxalate par solubilité lorsque la concentration de H_2SO_4 utilisée diminue. Cela est cohérent car le volume de solution requis augmente lorsque $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ diminue. Ensuite on remarque une augmentation de la teneur en soufre dans le solide lorsque $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ augmente. Cela provient de la précipitation de NaHSO_4 et/ou Na_2SO_4 . Enfin, on remarque que la teneur en sodium dans le solide diminue jusqu'à $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{initiale}} \sim 40$ %m puis la teneur en Na dans solide

augmente. Cela est dû à la transformation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4,2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ puis de la précipitation des sulfates de sodium, ce qui est en accord avec l'évolution de la teneur en soufre dans le solide.

Expérimentalement, il faut donc faire un compromis entre pertes en oxalates et pureté du produit obtenu. Dans les meilleures conditions, le solide obtenu contient ~85 % de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4,2\text{H}_2\text{O}$ et ~15 % de $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (mélange stœchiométrique $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaHSO}_4$) et les pertes en oxalates sont de 23 %.

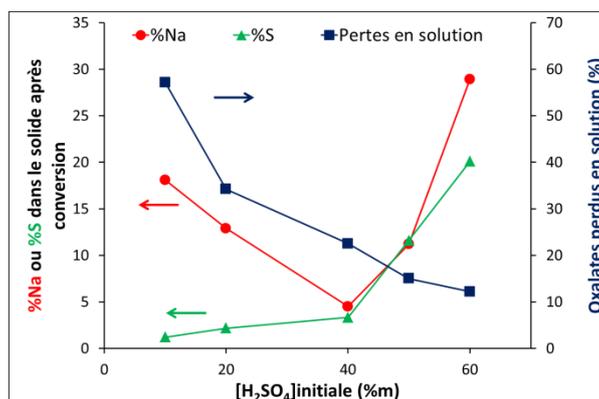


Figure 34. Pourcentage massique en Na (●) et S (▲) dans le solide après conversion et pertes en oxalates par solubilité dans la phase aqueuse (■). Réaction de conversion : $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2$ équivalents de H_2SO_4 à concentration variable - température ambiante - sous agitation pendant 30 min puis filtration sur filtre Büchner. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ obtenu par neutralisation puis concentration de la solution de dés extraction du Nb. Na et S dosé par ICP-AES. Oxalates en solution dosés par manganimétrie.

Rappelons toutefois que ces résultats ont uniquement pour but de démontrer la faisabilité du procédé. Des optimisations sont possibles notamment en étudiant l'influence de la température de conversion ($T = 20\text{-}25$ °C ici) ou d'effectuer des lavages du solide obtenu pour éliminer les sulfates tout en limitant la redissolution de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4,2\text{H}_2\text{O}$. Enfin, nous avons vu que l'Aliquat® 336 a peu d'affinité pour les ions SO_4^{2-} , il est donc envisageable de réintroduire directement le mélange obtenu dans la batterie dés extraction sélective du Nb.

Pour la voie NH_4^+ , quelques essais ont également été réalisés. La réaction de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4,2\text{H}_2\text{O}$ avec 2 équivalents d'acide sulfurique produit le composé mixte $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4,2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$ (Annexe III - 10). Les pertes en oxalates par solubilité sont de 17 % lorsque que l'acide utilisé est H_2SO_4 40 %m (point optimal pour la voie Na^+). Le rendement de conversion est donc très bon (83 %) sans même optimiser la réaction. De plus, le composé ne contient pas de sulfate d'ammonium d'après les analyses par diffraction des rayons contrairement à la voie Na^+ où le solide est pollué par du sulfate de sodium. En effet la solubilité de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ est d'environ 5,8 mol/kg d'eau contre ~1,8 mol/kg d'eau pour

Na_2SO_4 . Pour la voie NH_4^+ , les pertes par solubilité pourront donc être diminuées en augmentant la concentration initiale en H_2SO_4 , tout en gardant une pureté du produit relativement élevée. La structure de $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$ a été déterminée par Portalone & Colapietro (2006).

Le composé $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$ pourrait être réintroduit dans la batterie de dés extraction du Nb. En effet, la solution requise pour la dés extraction contient : $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M. La dissolution de 0,25 M $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$ dans HNO_3 0,45 M produit une solution contenant $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,20 M + NH_4NO_3 0,25 M. La composition de cette solution est proche de celle désirée. La sélectivité Nb-Ta serait légèrement diminuée (Figure 21) mais cette diminution pourrait être compensée par une augmentation du rapport des volumes des phases (O/A) par exemple (cf. partie 3.2.4).

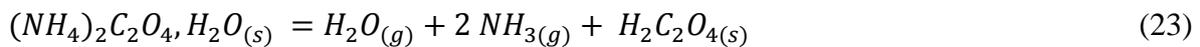
3.3.4. Conclusion sur la récupération séparation Nb-oxalates-nitrates

Il a été démontré que les oxalates contenus dans la solution de dés extraction sélective du Nb peuvent être récupérés, y compris ceux complexés au Nb. La neutralisation de la solution par NaOH , NH_4OH ou KOH , jusqu'à un pH compris entre 7 et 8, provoque la précipitation de plus 99,9 % du Nb (et de Ta, Ti et Fe résiduels) et de moins de 1 % des ions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ et NO_3^- .

Les filtrats de précipitation contiennent alors la totalité des ions oxalates et nitrates initialement présents. Du fait de la plus grande solubilité des sels de nitrates, il est possible de concentrer la solution afin de précipiter $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(s)$ ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(s)$ avec un rendement contrôlable via le taux d'évaporation de la solution. En deux étapes, simples à mettre en œuvre, il est alors possible d'effectuer la séparation Nb-oxalates-nitrates.

Les oxalates récupérés peuvent être valorisés sous forme de sels basiques ou convertis en leurs acides. Par exemple, la réaction de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(s)$ avec 1 équivalent d' $\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$ forme $\text{NaHC}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(s)$ avec un rendement d'environ 95 %. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(s)$ peut aussi être transformé en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}(s)$ mais un compromis doit être fait entre le rendement et la pollution du produit par $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$. Réciproquement, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}(s)$ est transformé en $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)(s)$ par réaction avec 2 équivalents d'acide sulfurique.

Les résultats présentés ici démontrent la faisabilité de récupérer l'intégralité des oxalates nécessaires à la séparation Nb-Ta par le procédé d'extraction par solvant. La séparation Nb-oxalates-nitrates est innovante et pourrait s'appliquer à d'autres procédés impliquant des solutions d'oxalate de Nb (et Ta). La transformation des oxalates en acide oxalique doit encore être optimisée, tant sur les conditions de réaction (température notamment) que sur le schéma de procédé (conversion en plusieurs étapes, à contre-courant, lavages...). D'autres conversions seraient également envisageables ; on peut citer par exemple le chauffage à 130-170 °C de $(NH_4)_2C_2O_4, H_2O_{(s)}$ qui mènerait à la transformation suivante d'après Frost & Weier (2004) :



3.4. Validation du procédé développé à l'échelle pilote

Après avoir étudié en laboratoire l'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par l'Aliquat® 336 puis la dés extraction sélective du Nb et la récupération des oxalates, la faisabilité du procédé de séparation Nb-Ta a été testée en fonctionnement continu.

Grâce aux outils de pilotage d'Eramet Research, le procédé a pu être piloté en mai 2015 pendant 2 semaines du lundi au vendredi de 5 h à 21h. La Figure 35 montre une partie des équipements mis à disposition pour cette campagne de pilotage. Eramet Research a, de plus, mobilisé 1 technicien hydrométallurgiste et 2 techniciens analystes pour mener cette campagne de pilotage. Deux équipes de 2 personnes (1 hydrométallurgiste + 1 analyste) se sont ainsi relayées durant ces 10 jours de pilotage (1 poste de 8h par équipe). Les conditions opératoires du procédé ont pu être ajustées au fur et à mesure avec un poste de décalage du fait du délai entre l'échantillonnage et les analyses.

Durant la mise en œuvre de ce pilote, environ 200 L de solution d'ions hexaniobate ont été utilisés. Cette solution a été produite à Eramet Research lors de la campagne de pilotage du procédé voie sodique en avril 2015 (soit 3 semaines avant le pilote de séparation Nb-Ta). Le schéma de procédé testé est donné sur la Figure 36.

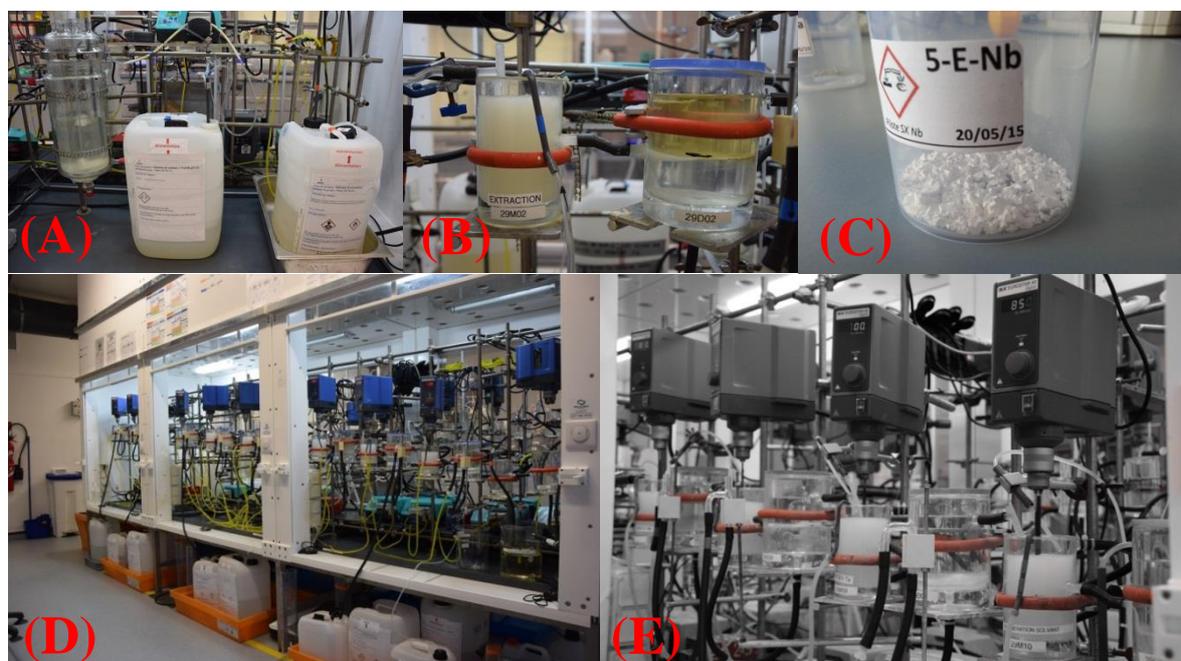


Figure 35. Photos prises lors du pilotage du procédé. (A) : bidons d'alimentation de solution issue du procédé voie sodique et solvant. (B) : Un étage de la batterie d'extraction ; mélangeur de 200 mL à gauche et décanteur de 400 mL à droite. (C) : Premier oxyde $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ purifié à 99,5 % produit. (D) : sorbonne contenant les 10 étages (10 mélangeurs + 10 décanteurs) du procédé. (E) : batterie d'extraction.

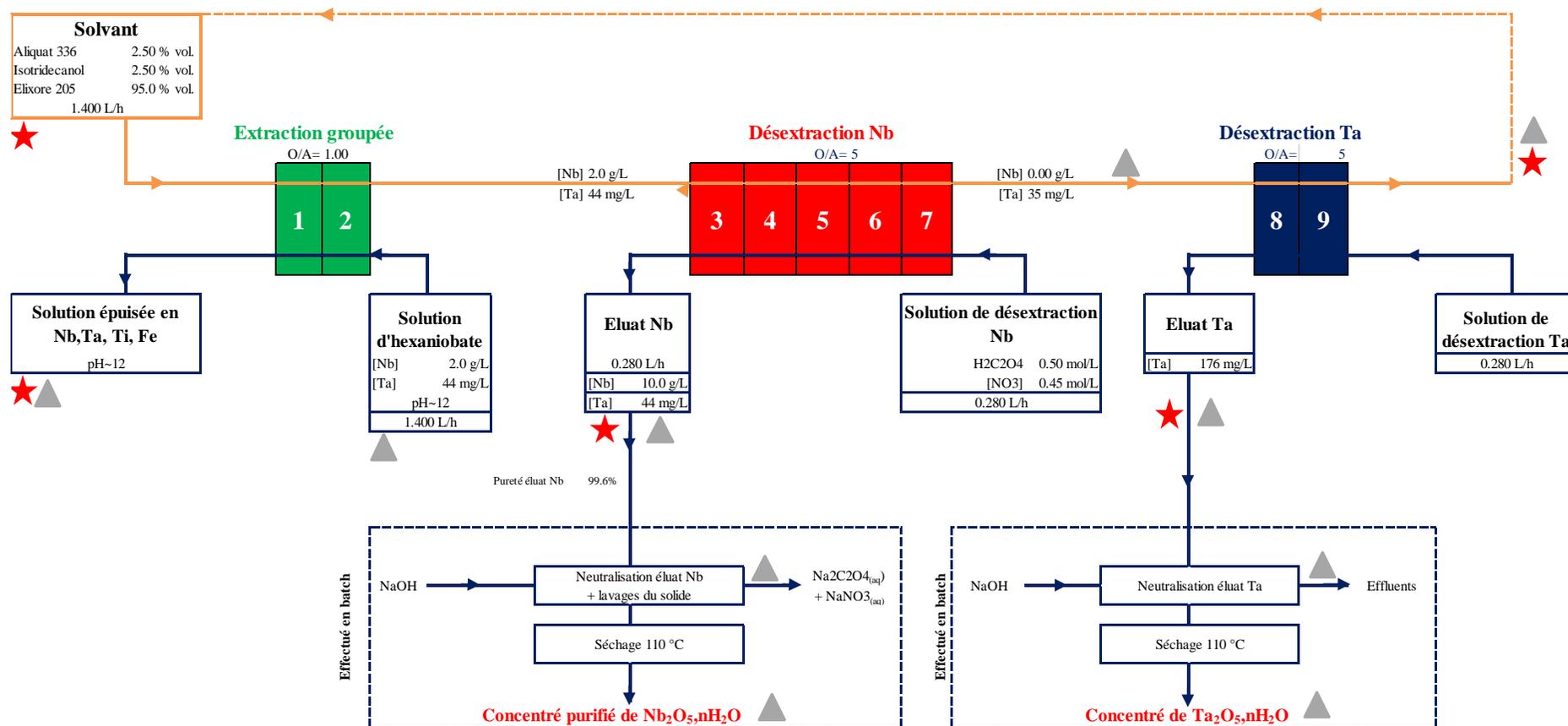


Figure 36. Schéma du procédé testé à l'échelle pilote. Les concentrations en Nb et Ta et les débits sont donnés à titre indicatif. Les batteries d'extraction, de désextraction du Nb et de désextraction du Ta ont été opérées en continu. Le traitement des éluats Nb et Ta a été réalisé en batch. Tout le procédé a été opéré entre 18 et 20 °C (sauf le séchage des solides à 110 °C). Chaque rectangle numéroté représente 1 étage, soit un mélangeur de 200 mL plus un décanteur de 400 mL. La batterie d'extraction comporte 2 étages, la batterie de désextraction sélective du Nb 4 à 5 étages et la batterie de désextraction du Ta 2 étages. Un étage de régénération du solvant a également été ajouté au cours du pilote mais n'est pas représenté. Les étoiles rouges représentent les flux dont le débit était mesuré. Les triangles gris représentent les flux analysés par ICP-AES à chaque poste. Les pompes volumétriques véhiculant les solutions et les agitateurs mécaniques présents dans chaque mélangeur ne sont pas représentés. Les traits orange représentent les flux organiques, les traits bleus les flux aqueux.

Les objectifs de cette campagne de pilotage étaient de:

- 1 - valider la possibilité de produire un concentré purifié ($\text{Nb} / [\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Fe} + \text{Na}] \geq 99,5 \%$) en utilisant une solution de dés extraction constituée de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de HNO_3 ;
- 2 - tester la robustesse du solvant car le bouclage du solvant en tête de procédé n'avait jamais été tenté jusqu'à présent ;
- 3 - étudier la dés extraction du Ta. En effet, cette étape ne peut être étudiée que lors du fonctionnement continu et à contre-courant car la phase organique entrante doit d'abord être épurée en Nb ;
- 4 - précipiter un concentré de Ta en appliquant la même méthodologie que pour le Nb.

Le traitement des éluats de dés extraction (séparation Nb-oxalates-nitrates, précipitation des oxalates, etc.) n'a pas été opéré en continu. En revanche, une fraction représentative des éluats (500 mL pour Nb et ~600 mL pour Ta) était traitée en batch pour chaque poste afin de précipiter les concentrés solides. Le rendement de récupération des oxalates a aussi pu être validé ($\geq 99 \%$) à partir d'un volume conséquent (2 L) d'éluat de Nb purifié. Les rendements sur toutes les étapes du procédé seront résumés dans la partie 3.5.

3.4.1. Unité d'extraction

Le solvant utilisé lors du pilote contenait 45 mM d'Aliquat® 336 (soit 2,5 %vol), 105 mM d'isotridécanol (soit 2,5 %vol) et de l'Elixore 205 comme diluant. L'isotherme d'extraction de Nb et Ta par ce solvant, déterminée à partir de la solution d'alimentation du pilote est donnée ci-après. La charge maximale en Nb dans le solvant de $3,6 (\pm 0,1)$ g/L est en accord avec la valeur obtenue à partir des solutions synthétiques d'hexaniobate de sodium.

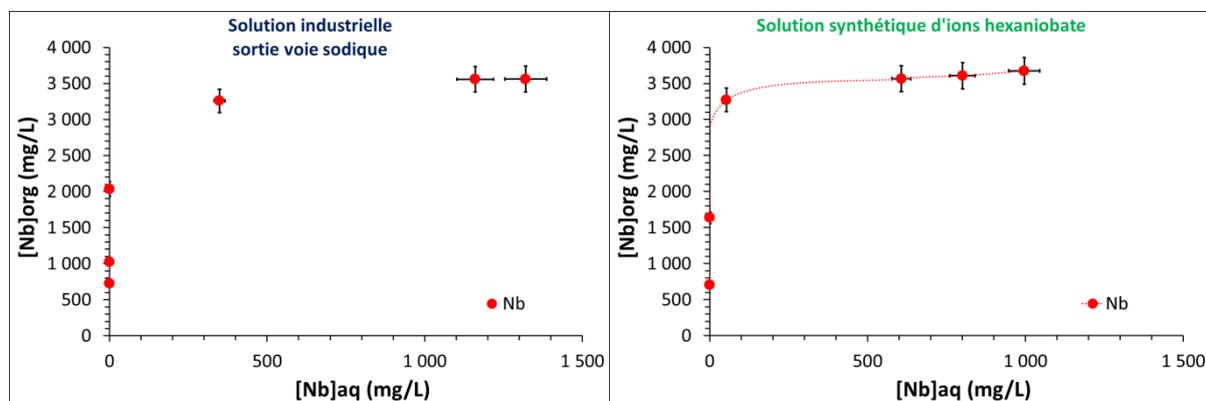


Figure 37. Gauche : Isotherme d'extraction du Nb réalisée avec le solvant utilisé pendant le pilote et la solution d'alimentation provenant du procédé voie sodique. Droite : isotherme d'extraction réalisée avec le même solvant et une solution synthétique d'ions hexaniobate ($\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$). $T = 20^\circ\text{C}$. Barres d'erreurs : $\pm 5\%$.

Pour ce pilote, la concentration en Nb dans le solvant était voisine de 2 g/L ce qui correspond à ~60 % de la capacité maximale. Ci-dessous est donnée la composition moyenne de la solution aqueuse d'alimentation utilisée durant le pilote. De légères variations sont observées car la solution était répartie dans 10 bidons de 20 L correspondant à plusieurs postes de la campagne de pilotage du procédé voie sodique.

Tableau 9 : caractéristique de la solution aqueuse d'alimentation. Provenance : procédé voie sodique, sortie unité de mise en solution (campagne 2015-1). pH ~ 12.

Concentration	Nb	Ta	Ti	Fe	Na	Nb / (Nb+Ta+Ti+Fe)	Nb / (Nb + Σ impureté)
Moyenne (mg/L)^a	1 917	39	5,1	1,2	1 160	97,7 %	61,4 %
Valeur maximale (mg/L) ^a	2 040	41	6,2	1,9	1 300	97,9 %	63,7 %
Valeur minimale (mg/L) ^a	1 780	37	4,4	0,7	1 010	97,6 %	60,0 %
Ecart type ^a	58	1	0,5	0,4	71		

a : Calculé sur 20 postes.

Les rendements d'extraction des différents éléments sont donnés sur la Figure 38. Les rendements étaient supérieurs à 99,9 % pour Nb, 99,3 % pour Ta, 99,0 % pour Ti et 90 % pour Fe (limites de quantification en sortie d'unité). Les rendements ont été maintenus à leur valeur nominale tout au long du pilote. Les performances du solvant sont donc restées stables pendant environ 160 h de fonctionnement. Du fait du dimensionnement des installations et du débit de solvant, cela correspond à environ 60 cycles pour le solvant. La robustesse de ce dernier a donc été prouvée lors de ce pilote.

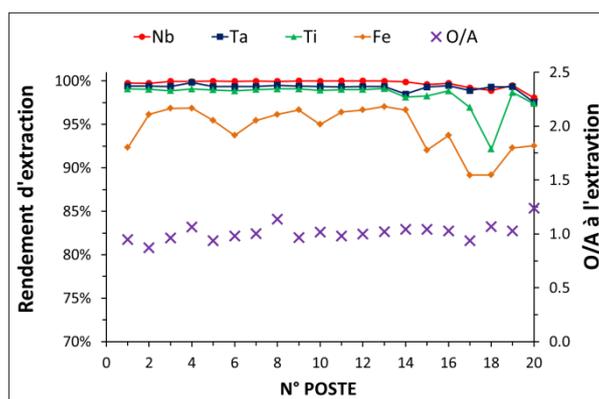


Figure 38. Rendements d'extraction pour Nb(●), Ta(■), Ti(▲) et Fe(◆) mesurés durant le pilote. (X) rapport des débits organique/aqueux. Rendements déterminés à partir des analyses de la phase aqueuse en entrée et sortie de l'unité d'extraction. 1 poste = 8 h de fonctionnement. T = 18-20 °C.

3.4.2. Désextraction sélective du niobium et production d'oxyde purifié

Deux solutions ont été testées pour la désextraction sélective du Nb :

- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,45 M du poste 1 à 12 ;
- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M du poste 13 à 20

La batterie de désextraction comportait 4 étages du poste 1 à 8 puis 5 étages du poste 9 à 20. Le mélange $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + HNO_3 + NaNO_3 devait être testé mais il n'a finalement pas été utilisé du fait de la pollution du solide final par du sodium, comme expliqué plus bas.

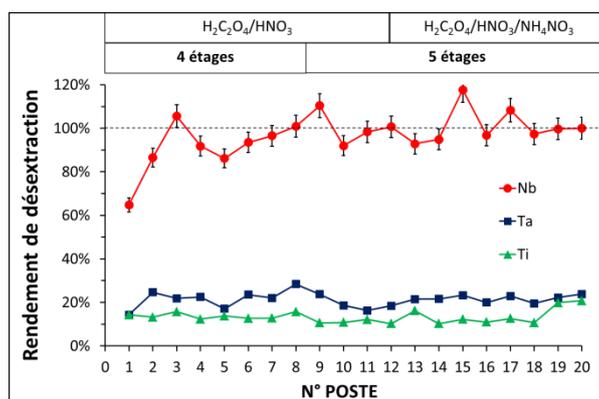


Figure 39. Rendement de désextraction du Nb (●), du Ta (■) et du Ti (▲) dans la batterie de désextraction sélective du Nb. Les rectangles en haut du graphique indiquent le nombre d'étages et le type de solution de désextraction utilisé. T = 18-20 °C. Barres d'erreur : ± 5%.

La Figure 39 donne les rendements de désextraction de Nb, Ta et Ti dans la batterie de désextraction du Nb (équation 24). Le rendement pour le fer n'est pas présenté pour plus de clarté mais celui-ci est proche de 100 %. Le fer est cependant une impureté minoritaire (Tableau 9) et ne dégrade pas de manière notable la pureté du produit. De plus, une partie du fer est éliminée lors de la précipitation de l'oxyde de Nb, comme expliqué ultérieurement.

$$\text{Rendement de désextraction de M} = \frac{[M]_{\text{sortie désextraction}}}{[M]_{\text{entrée désextraction}}} \times \frac{Q_{\text{aqueux}}}{Q_{\text{solvant}}} \quad (24)$$

Avec : $[M]$ concentration en phase aqueuse ; $[\bar{M}]$ concentration en phase organique et Q le débit de la phase considérée.

D'après les analyses de l'éluat Nb, le rendement de désextraction du Nb est supérieur à 98 %. L'incertitude sur les rendements vient essentiellement des variations de débit. En effet, les analyses et les mesures de débits ont été réalisées sur une fraction représentative de chaque poste (3h sur 8h) mais les débits étant relativement faibles (0,2 à 1,5 L/h) l'incertitude est élevée, sans même tenir compte des variations inhérentes au fonctionnement de procédé.

Le nombre d'étages de l'unité avait été choisi à partir de l'isotherme de dés extraction donnée sur la Figure 22. Le dimensionnement de la batterie de dés extraction du Nb semble donc correct mais un 6^{ème} étage aurait été nécessaire car du niobium est détecté en aval de l'unité (étape de dés extraction du Ta). La fuite en Nb est estimée entre 1 et 4 %. Les rapports des débits mesurés et la composition de l'éluat de dés extraction sont donnés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Composition de la solution aqueuse issue de la batterie de dés extraction sélective du Nb.

N° Poste	O/A	[Nb] (g/L)	[Ta] (mg/L)	[Ti] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	Nb / (Nb + Σ impureté)
1 ^a	4,62	6,24	24	2,9	7,5	99,45%
2	4,73	9,02	47	2,9	3,6	99,41%
3	4,72	9,91	42	4,4	5,2	99,48%
4	5,89	9,65	49	3,2	6,3	99,40%
5	6,74	11,40	45	4,1	9,7	99,49%
6	5,77	9,95	50	2,9	4,6	99,43%
7	5,92	10,60	48	3,4	5,4	99,47%
8	5,63	9,16	54	3,5	4,8	99,32%
9	5,59	12,60	56	3,3	10,0	99,45%
10	6,24	10,20	43	3,0	9,8	99,46%
11	6,56	11,70	40	4,1	11,0	99,53%
12	6,00	11,60	43	3,1	10,0	99,52%
13	6,26	11,10	51	5,7	11,0	99,39%
14	6,34	11,10	53	3,6	10,0	99,40%
15	5,07	10,90	44	2,7	4,4	99,53%
16	5,59	10,70	42	2,6	3,1	99,56%
17	5,01	10,90	46	3,0	4,0	99,52%
18	5,74	9,93	40	2,7	3,7	99,53%
19	4,78	8,95	41	4,1	2,7	99,47%
20	5,47	8,09	41	4,1	2,7	99,41%
Moyenne :		10,39	46	3,5	6,4	99,46 %
Minimum :		6,24	24	2,6	2,7	99,32 %
Maximum :		12,60	56	5,7	11,0	99,56 %

a : unité en cours de démarrage.

On remarque tout d'abord qu'un éluat contenant environ 10 g/L en Nb a pu être obtenu tout au long du pilote. Ce flux est le plus concentré en Nb de tout le procédé Maboumine. L'éluat le plus concentré est celui du poste 9 avec 12,6 g/L en Nb. Des concentrations plus élevées pourraient être obtenues moyennant une concentration en oxalates plus élevée dans la solution de dés extraction. Cela constitue une voie d'optimisation, non négligeable, pour le procédé mais les isothermes de dés extraction devraient alors être déterminées de nouveau pour dimensionner le procédé à nouveau. On peut remarquer à ce stade que la solution produite a une pureté nettement plus importante que la solution d'alimentation provenant du procédé voie sodique. Le rapport Nb / [Nb + Ta + Ti + Fe] est en effet très proche des 99,5 % visés.

Pour chaque poste, 500 mL de solution de dés extraction ont été neutralisés à pH 7,4-8,1 par NaOH 4 M (poste 1 à 8) ou NH₄OH 4 M (poste 9 à 20) afin de récupérer Nb₂O₅.nH₂O purifié et de laisser les oxalates en solution. Le solide récupéré était ensuite lavé 2 fois à l'eau distillée (2 repulpages de 150 mL). Les rendements de précipitation de Nb, Ta, Ti sont supérieurs à 99,9 %, 99 % et 98 %, respectivement (Figure 40). En revanche, seules 70 à 90 % du fer précipitent ; une légère séparation Nb-Fe lors de la neutralisation était attendue d'après les essais en laboratoire (partie 3.3, Figure 26). De plus, une partie supplémentaire (~10 %) du fer est éliminée lors des deux lavages. Les pertes en Nb (et Ta et Ti) sont quant à elles inférieures à 0,2 % lors des deux étapes de lavage cumulées.

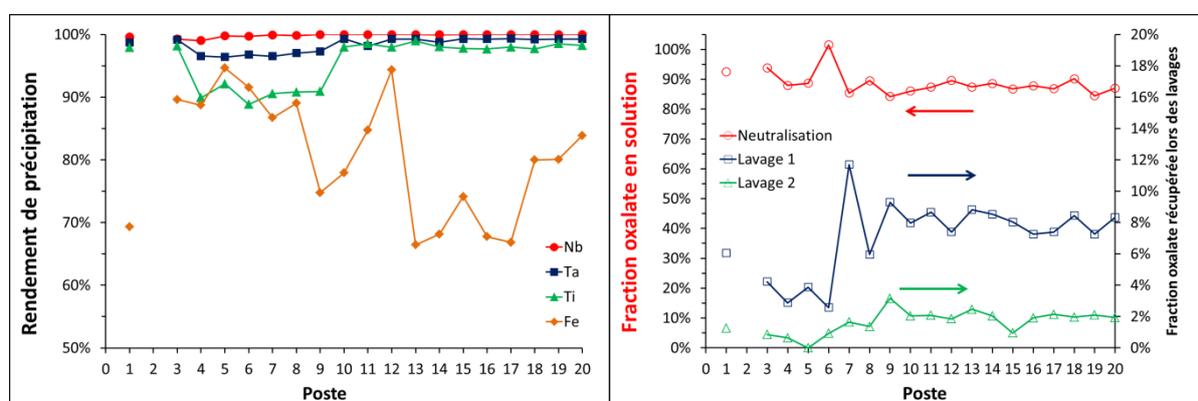


Figure 40. Gauche : Rendement de précipitation du Nb(●), du Ta(■), du Ti(▲) et du Fe(◆) lors de la neutralisation de la solution aqueuse issue de la batterie de dés extraction sélective du Nb. Neutralisation avec NaOH 4 M du poste 1 à 8 puis NH₄OH du poste 9 à 20. pH_{final} = 7,4 - 8,1. T = 18-20 °C. Droite : Fraction des ions oxalate restant en solution après neutralisation et fraction récupérée lors des deux étapes de lavage du solide.

Pour les ions oxalate, seuls ~90 % restent en solution lors de la précipitation du Nb. Ceci est inférieur aux ~100 % obtenus lors d'essais en laboratoire. Cette différence est pour l'heure inexplicable mais pourrait provenir d'une légère différence de température entre le hall de pilotage et le laboratoire où ont été faits les essais préliminaires. La sensibilité du rendement de coprecipitation des ions oxalates est cohérente avec le fait que la solution est sursaturée lors d'une neutralisation avec NaOH ou NH₄OH 4 M (cf. partie 3.3.2). Cependant, les 10 % d'oxalates coprecipités avec Nb₂O₅.nH₂O ont pu être éliminés du solide et récupérés lors des étapes de lavage (Figure 40). Le rendement de récupération globale des oxalates est donc proches des 100 %.

Le rendement de récupération globale du niobium, c'est-à-dire tenant compte des étapes d'extraction, de dés extraction, de neutralisation et des deux lavages du solide, est donné sur la Figure 41. Les points rouges correspondent aux calculs effectués à partir de la solution

aqueuse sortant de la batterie de dés extraction du Nb. Les points bleus correspondent aux calculs faits à partir de la concentration en Nb mesurée dans l'unité en aval de la dés extraction du Nb (dés extraction du Ta). Bien que les valeurs semblent plus régulières, le second calcul est normalement moins précis du fait de la propagation des erreurs et des plus faibles débits dans la batterie de dés extraction du Ta. On remarque néanmoins que la récupération globale du niobium est supérieure à 90 %. Ce point peut être amélioré en ajoutant un étage de dés extraction. Cela n'a pas été fait durant le pilote du fait des temps d'équilibre trop longs que cela aurait entraîné.

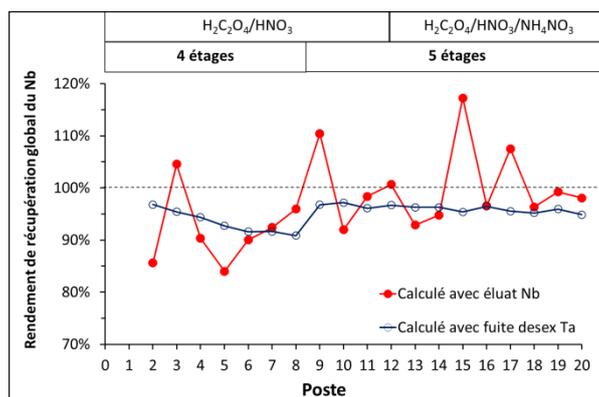


Figure 41. Rendement de récupération global du niobium (extraction + dés extraction + neutralisation + lavage de Nb₂O₅,nH₂O). ● : Rendement calculé avec la sortie de la batterie de dés extraction du Nb. ○ : Rendement calculé avec la fuite en Nb dans l'unité en aval de la batterie de dés extraction du Nb.

Enfin, le Tableau 11 donne l'analyse ICP-AES du solide obtenu pour chaque poste. Tout d'abord, on remarquera la forte teneur en sodium (5-7 %) pour les solides obtenus du poste 1 à 8. Ces postes correspondent à la neutralisation de l'éluat Nb avec NaOH 4 M. Une telle pollution au sodium n'était pas attendue. Même si une partie des oxalates a copécipité avec Nb₂O₅,nH₂O, celle-ci est éliminée lors des lavages (Figure 40). L'analyse DRX de Nb₂O₅,nH₂O avant et après lavages montre également la disparition de Na₂C₂O₄ (Annexe III - 11). La pollution au sodium est donc probablement due aux propriétés intrinsèques de Nb₂O₅,nH₂O(s) qui est capable de capter les ions Li⁺, Na⁺ et K⁺ (Inoue et al., 1985). Cet effet n'avait pas été observé de manière aussi importante lors d'essais sur solutions synthétiques car les solides contenaient environ 1 % de Na avant lavages.

L'utilisation de la soude pour neutraliser la solution de dés extraction du Nb a donc été abandonnée, au profit de la neutralisation à l'ammoniaque. En effet, NH₄OH possède de nombreux avantages par rapport à NaOH. Premièrement, Nb₂O₅,nH₂O a peu d'affinité pour les ions NH₄⁺ (Fairbrother, 1967), le solide risque donc d'être moins pollué. Deuxièmement,

même si $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ comporte des traces de NH_4^+ celles-ci seront éliminées lors de la calcination de l'oxyde. En effet, d'après Medeiros et al. (2006), même dans le composé $(NH_4)_3NbO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$ les ions ammonium se décomposent à partir de 200 °C. Troisièmement, les oxalates de niobium et d'ammonium sont plus solubles ($s \sim 45$ g de Nb /L à 25°C d'après H.C.Starck) que les oxalates de niobium et de sodium (solubilité évaluée à ~ 13 g de Nb/L à 25°C) ce qui permettrait de concentrer les flux. Enfin, NH_4OH est environ 5 fois moins chère que NaOH (Tableau 6). Tous les critères sont donc en faveur de l'utilisation d'ammoniaque pour effectuer la précipitation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ et la séparation Nb-oxalates-nitrates (cf. partie 3.3).

Tableau 11 : Analyses de l'oxyde de Nb obtenu par neutralisation de la solution de dés extraction à pH 7,5-8. Neutralisation avec NaOH 4 M du poste 1 à 8 puis NH_4OH 4 M du poste 9 à 20. Solide lavé à l'eau et séché à 110 °C pendant 1 nuit.

N° Poste	Nb %m	Ta %m	Ti %m	Fe %m	Na %m	Nb / (Nb+Ta+Ti+Fe)	Nb / (Nb+Ta+Ti+Fe+Na)
1	54,1	0,21	0,023	0,057	6,90	99,47%	88,27%
2	/	/	/	/	/		
3	54,6	0,27	0,023	0,031	7,45	99,41%	87,54%
4	52,9	0,26	0,018	0,032	7,63	99,42%	86,95%
5	53,2	0,23	0,018	0,036	7,81	99,47%	86,79%
6	53,1	0,27	0,013	<LQ	8,16	99,47%	86,28%
7	53,7	0,26	0,017	<LQ	4,76	99,49%	91,42%
8	55,7	0,30	0,019	<LQ	5,68	99,43%	90,28%
9	54,2	0,25	0,016	0,030	<LQ	99,46%	99,46%
10	55,5	0,23	0,016	0,040	<LQ	99,49%	99,49%
11	53,8	0,19	0,015	0,044	<LQ	99,54%	99,48%
12	55,7	0,24	0,020	0,034	<LQ	99,47%	99,47%
13	55,0	0,33	0,031	<LQ	<LQ	99,35%	99,35%
14	55,1	0,29	0,022	<LQ	<LQ	99,44%	99,44%
15	54,2	0,23	0,017	<LQ	<LQ	99,55%	99,55%
16	56,3	0,23	0,015	<LQ	<LQ	99,57%	99,57%
17	53,1	0,23	0,016	<LQ	<LQ	99,54%	99,54%
18	56,3	0,23	0,016	<LQ	<LQ	99,56%	99,56%
19	54,0	0,23	0,016	<LQ	<LQ	99,55%	99,55%
20	58,0	0,24	0,020	<LQ	<LQ	99,55%	99,55%

LQ : limite de quantification, 0,026 %m pour Fe et Na et 0,013 %m pour Ti.

On remarque donc qu'à partir du poste 9 (neutralisation avec NH_4OH), la pollution au sodium a pu être évitée. L'oxyde de Nb produit a alors une pureté suffisante, dépassant les 99,5 % pour les six derniers postes. A des fins de comparaison, le Tableau 12 donne les analyses du $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ obtenu par le procédé voie sodique (MOP), qui est la voie de valorisation actuelle du niobium dans le procédé Maboumine. Les performances du procédé initialement développé par Eramet Research (cf. partie 1) sont également données.

On remarque que le procédé de séparation Nb-Ta par extraction par solvant ainsi que le traitement de l'éluat de dés extraction, développés durant cette thèse, permettent d'obtenir un

oxyde de Nb purifié atteignant l'objectif des 99,5 %. L'oxyde produit est plus concentré en Nb et plus pur que ceux qui avaient été obtenus avec le procédé initial, envisagé par Eramet Research. De même, l'oxyde final contient ~6 fois moins de Ta que le MOP sortant du procédé voie sodique. Le procédé permet également d'épurer le titane d'un facteur ~10. Le fer et le sodium sont, eux, totalement éliminés. On notera que c'est l'étape d'extraction qui apporte le plus grand facteur de séparation Nb-Na dans le procédé alors que les séparations Nb-Ta, Nb-Ti et Nb-Fe sont dues à l'étape de dés extraction sélective du Nb.

Tableau 12 : Analyses des oxydes Nb₂O₅.nH₂O obtenus via le procédé de développé durant cette thèse (moyenne poste 15 à 20) et comparaison avec les solides « MOP » sortant du procédé voie sodique (voie actuelle de valorisation du Nb de Maboumine). Les analyses correspondent aux moyennes obtenues sur chaque campagne de pilotage (~50 postes par campagne). Solides séchés à 110 °C (60 °C pour la 1^{ère} ligne).

	Nb %m	Ta %m	Ti %m	Fe %m	Na %m	Nb / (Nb+Ta+Ti+Fe)	Nb / (Nb+Ta+Ti+Fe+Na)
Procédé initial Eramet Research ^a	37,4	0,31	0,050	?	0,480	99,05 %	97,80 %
MOP voie sodique^b campagne 2013-2	57,4	1,23	0,260	0,150	0,380	97,22 %	96,60 %
MOP voie sodique^b campagne 2013-3	56,7	1,22	0,380	0,200	0,270	96,92 %	96,48 %
MOP voie sodique^b campagne 2013-4	55,0	1,20	0,220	0,280	0,170	97,00 %	96,71 %
MOP voie sodique^b campagne 2014-1	55,2	1,23	0,200	0,130	0,400	97,25 %	96,57 %
Ce travail moyenne postes 15 à 20	55,3	0,23	0,017	< LQ	< LQ	99,56 %	99,56 %

a : voir chapitre III, partie 1. b : voir chapitre I, partie 3.2.

LQ : limite de quantification, 0,026 %m pour Fe et Na et 0,013 %m pour Ti.

En conclusion, la récupération et la purification du niobium a pu être validée sur un test en continu à l'échelle pilote. Rappelons que le procédé a été validé sur des solutions industrielles, obtenues à partir de minerai venant de Mabounié au Gabon, via les parties Amont et Aval du procédé Maboumine. Rappelons également que la validation réalisée ici est une démonstration de la faisabilité du procédé et non une évaluation des performances maximales du procédé. En effet, les essais présentés dans la partie 3.2.4 (Tableau 5) montrent qu'il est possible de purifier encore plus la solution issue de la dés extraction sélective du Nb, via une réextraction avec l'Aliquat® 336. Il est alors imaginable d'optimiser le schéma de procédé pour placer un étage de « réextraction » du tantale sur le flux sortant de la dés extraction sélective du niobium. Un exemple de configuration possible sera donné dans la partie 4.2 (Figure 48).

D'autres optimisations du procédé sont également envisageables pour augmenter la sélectivité vis-à-vis du Nb, notamment en augmentant le rapport O/A, à condition

d'augmenter la concentration en oxalate et le nombre d'étages de dés extraction. Il reste également à étudier l'influence de la température sur les performances du procédé d'extraction liquide-liquide car toutes les expériences (laboratoire et pilote) ont été faites entre 18 et 25 °C durant cette thèse.

3.4.3. Dés extraction et précipitation du tantale

Une fois le niobium dés extrait sélectivement, le tantale doit être récupéré. La proportion de Ta dans la solution alimentant le procédé ($Ta / [Ta + Nb + Ti + Fe] \sim 2 \%$) est vraiment défavorable à l'obtention d'un concentré de tantale purifié. L'objectif est donc moins ambitieux que pour le niobium et le but est uniquement de récupérer un concentré de tantale valorisable ($Ta \geq 20 \%$ m). Après la dés extraction du Nb, il suffit alors de procéder à la dés extraction totale du solvant afin de récupérer quantitativement le tantale et de pouvoir réinjecté un solvant exempt de métaux en tête de procédé.

Le tantale étant faiblement concentré dans le solvant (~ 40 mg/L), cette batterie de dés extraction réclame un rapport des débits O/A élevé afin de concentrer le Ta dans la phase aqueuse (éluat Ta). Cependant, plus le O/A augmente et plus le débit aqueux est faible et donc plus le temps d'équilibre du système est élevé. Ici, nous nous sommes limités à O/A = 7 afin d'avoir un temps d'équilibre (~ 3 fois le temps de séjour) inférieur à un poste, c'est-à-dire 8 h. A condition d'avoir un système de dés extraction le permettant, des O/A plus élevés pourront être utilisés industriellement afin de concentrer l'éluat Ta.

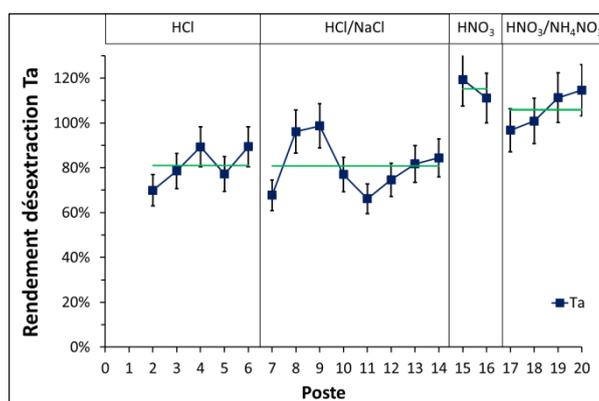


Figure 42. Rendement de dés extraction du Ta dans la batterie de dés extraction du Ta. 2 étages de dés extraction. Les rectangles en haut du graphique indiquent le type de solution de dés extraction utilisé. T = 18-20 °C. Barres d'erreur : $\pm 10\%$.

Le procédé initialement développé par Eramet utilisait une dés extraction totale à l'aide d'HCl 2 M. La dés extraction du Ta a donc d'abord été réalisée avec HCl 2 M (postes 1 à 6).

Le mécanisme étant celui de l'échange anionique, un mélange HCl 1 M + NaCl 1 M a également été testé pour la dés extraction totale du solvant (postes 7 à 14). Sur la Figure 42, on remarque que les rendements de dés extraction du Ta plafonnent à environ 80 % avec les deux solutions contenant 2 M d'ions Cl⁻. Sachant que l'Aliquat® 336 a une meilleure affinité pour les ions nitrate que pour les ions chlorure, la dés extraction a ensuite été réalisée avec HNO₃ 1 M (postes 15 et 16) puis avec HNO₃ 0,5 M + NH₄NO₃ 0,5 M (postes 17 à 20). Les solutions nitrées permettent alors de récupérer quantitativement le tantale (Figure 42). Les autres éléments entrant éventuellement dans l'unité (Nb, Ti et Fe) sont également dés extraits quantitativement.

Pour confirmer ces résultats, les isothermes de dés extraction du Ta dans les milieux considérés ont pu être réalisées (en batch) avec de la phase organique produite durant le pilote (Figure 43).

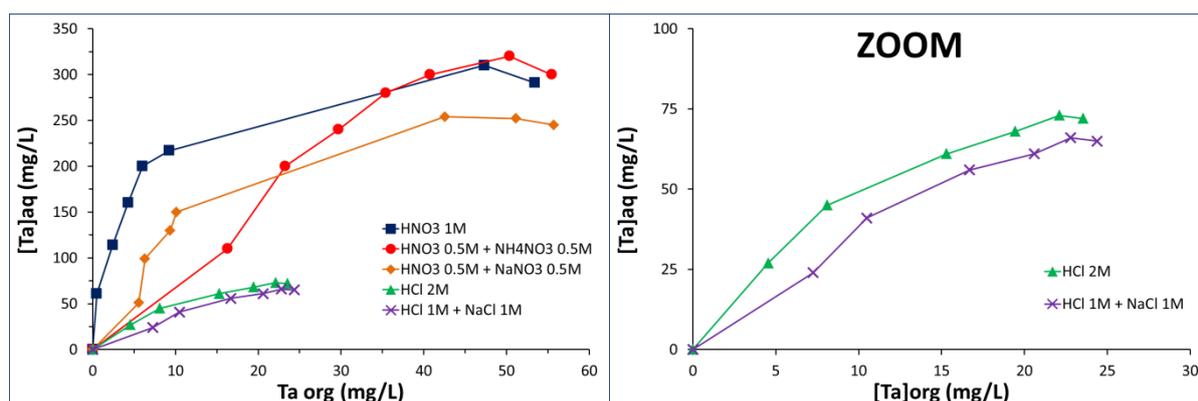


Figure 43. Isothermes (T = 20 °C) de dés extraction du Ta à partir de la phase organique sortant de la batterie de dés extraction sélective du Nb durant le pilote. Composition de la phase organique initiale : [Ta] = 31 mg/L, [Nb] = 90 mg/L, [Ti] = 7,4 mg/L, Aliquat® 336 45 mM + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluante). Solutions utilisées pour la dés extraction : HNO₃ 1 M (■), HNO₃ 0,5 M + NH₄NO₃ 0,5 M (●), HNO₃ 0,5 M + NaNO₃ 0,5 M (◆), HCl 2 M (▲) ou HCl 1 M + NaCl 1 M (×).

Ces isothermes confirment les résultats obtenus durant le pilote : le Ta est moins bien dés extrait en milieu chlorhydrique. On remarquera que des solutions contenant jusqu'à 320 mg/L en Ta (1,7 mM) ont pu être obtenues en milieu HNO₃ 1 M ou HNO₃ 0,5 M + NH₄NO₃ 0,5 M à 20 °C. Au regard des données de la littérature (cf. Chapitre I, partie 4.1), le tantale ne peut être présent à cette concentration dans de tels milieux en l'absence de complexant. Des oxalates ont en effet été détectés par dosage manganométrique dans l'éluat Ta tout au long du pilote. La concentration en oxalates totaux était faible ~0,02 M mais suffisante pour former les complexes d'oxalates de Ta mentionnés dans la littérature (cf. Chapitre I, Tableau 13). Ceci supporte le mécanisme de séparation Nb-Ta, envisagé en partie

3.2, selon lequel le Nb et le Ta seraient transférés en phase aqueuse puis le (ou les) complexe(s) d'oxalate de Ta serai(en)t ré-extrait(s) sélectivement par rapport aux complexes de Nb. Des tests de réextraction de Nb et Ta, par l'Aliquat® 336, à partir de l'éluat Ta supportent également cette hypothèse car seul le Ta peut être ré-extrait (Annexe III - 12). Les résultats donnés en Annexe III - 12 corroborent également les résultats obtenus dans la partie 3.2.4 (Tableau 5) et pourraient ouvrir la voie à un procédé de séparation Nb-Ta basé sur l'extraction sélective des oxalates de tantale, par l'Aliquat® 336, en milieu oxalique. Les résultats de l'Annexe III - 12 et du Tableau 5 ont cependant été obtenus trop tardivement dans le déroulement de la thèse pour changer drastiquement le procédé développé ici. Dans le cadre du procédé Maboumine, il s'agirait de dissoudre le MOP dans un milieu contenant des nitrates et de l'acide oxalique puis d'extraire sélectivement Ta. L'éluat d'extraction serait alors une solution d'oxalate de Nb épurée en Ta que l'on pourrait neutraliser et recycler selon le procédé décrit dans la partie 3.3.

Dans le procédé développé ici, la dés extraction en milieu HNO_3 ou $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ permet de réduire l'acidité de l'éluat Ta, ce qui permet de réduire les coûts opératoires du procédé puisque l'éluat Ta doit ensuite être neutralisé afin de précipiter un concentré de $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$. Une diminution de l'acidité en deçà de 0,5 M en H^+ est probablement possible mais l'optimisation n'a pas été faite par manque de temps. On soulignera aussi que NH_4NO_3 peut être récupéré à partir de la séparation Nb-oxalates-nitrates (cf. partie 3.3). En revanche, le fait de dés extraire les éléments avec des ions NO_3^- oblige d'ajouter un étage de régénération du solvant car l'Aliquat® 336 est un mélange d'ammoniums quaternaires chlorés (Figure 3). Cette étape n'a pas été optimisée mais a fonctionné avec 3 L de mélange HCl 1 M + NaCl 1 M tournant en boucle pendant 4 postes avec un rapport O/A de 5. L'absence d'étage de régénération risquerait en effet de dégrader les performances d'extraction du solvant si celui-ci se chargeait trop en ions nitrate (cf. partie 2.2).

La composition de l'éluat Ta obtenu lors des différentes postes est donnée en Annexe III - 13. L'éluat Ta contenait entre 100 et 220 mg/L de Ta. Comme expliqué plus haut, cette concentration pourrait être augmentée moyennant un O/A plus élevé et donc un temps d'équilibre plus important. L'éluat Ta contenait également 200 à 300 mg/L de Nb. Ceci est dû à une fuite Nb provenant de la batterie de dés extraction du Nb comme expliqué plus haut. Par analogie à la précipitation de $\text{Nb}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et par rapport aux résultats donnés dans la partie 3.3 (Figure 26), l'éluat Ta a été neutralisé jusqu'à pH 7-8 afin de précipiter

Ta₂O₅.nH₂O. Pour chaque poste, ~600 mL d'éluat Ta ont été neutralisés par NaOH 4 M (postes 3 à 14) puis NH₄OH 4 M (postes 15 à 18). Les rendements de précipitation pour Ta, Nb, Ti et Fe sont supérieurs à 99 % comme attendu. La récupération globale du tantale est donc de ~80 % si la dés extraction du Ta est faite en milieu nitrique (~65 % pour le milieu chlorhydrique). Dans le cas nitrique, la récupération globale du Ta pourrait avoisiner 100 % si la sélectivité Nb-Ta est augmentée lors de la dés extraction sélective du Nb, comme discuté précédemment. La composition des solides obtenus est donnée dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Analyses du solide obtenu par neutralisation de la solution de dés extraction du Ta à pH 7-8. Neutralisation avec NaOH 4 M du poste 3 à 14 puis NH₄OH du poste 15 à 18. Solide lavé à l'eau et séché à 110 °C pendant 1 nuit.

N° Poste	Nb %m	Ta %m	Ti %m	Fe %m	Na %m
3	39,0	14,6	2,32	0,038	7,83
4	39,2	14,2	2,22	0,038	7,80
5	41,8	12,0	2,06	0,024	8,11
6	40,2	13,6	1,79	0,043	9,26
7	43,7	11,5	1,27	0,020	7,75
8	42,9	12,0	1,77	0,036	8,28
9	36,1	18,8	2,82	0,032	8,26
10	40,6	15,3	1,95	0,030	8,90
11	41,8	12,1	2,13	0,058	7,10
12	37,8	15,4	2,19	<LQ	8,31
13	38,6	16,2	2,40	<LQ	7,54
14	39,5	15,0	2,47	<LQ	7,64
15	37,0	20,8	2,21	<LQ	0,063
16-17 ^a	20,3	20,8	1,48	<LQ	<LQ
18	21,4	18,9	1,54	<LQ	<LQ

a : moyenne sur les deux postes car trop peu de liquide prélevé.

LQ : limite de quantification = 0,026 %m pour Fe et Na et 0,013 %m pour Ti.

Des concentrés de Ta ont ainsi été produits pour la première fois de l'histoire du projet Maboumine. La teneur en Ta dans le solide est essentiellement limitée par la pollution en Nb, induite par la fuite au niveau de la batterie de dés extraction du Nb. L'ajout d'un étage à la batterie de dés extraction sélective du Nb semble donc nécessaire afin d'augmenter le taux de récupération du Nb et d'améliorer la pureté du concentré de Ta. Cependant, même dans une configuration non-optimisée, le procédé a produit des concentrés contenant ~21 %m de Ta ; ils sont donc directement valorisables sous l'appellation « concentré de tantale ». De plus, les analyses sont données après séchage à 110 °C. Sachant que Nb₂O₅.nH₂O et Ta₂O₅.nH₂O contiennent en moyenne 30 %m d'eau jusqu'à 400-600 °C, une calcination produirait donc un concentré titrant près de 30 %m en Ta.

On peut également noter que du poste 3 à 14 les solides contiennent ~8 %m de Na. Cela est à mettre en perspective avec ce qui a été observé lors de la neutralisation de l'éluat Nb. La neutralisation avec NH_4OH semble donc également pertinente pour l'éluat Ta. Hormis le niobium, le concentré contient également du titane et un peu de fer. Une fois le schéma de procédé optimisé, la principale impureté dans le concentré de Ta devrait être le titane avec une proportion dépendante de la solution d'alimentation.

3.5. Conclusion sur le développement, l'optimisation et la validation du procédé

Partant du procédé initialement développé par Eramet Research, nous avons pu développer un procédé permettant la séparation Nb-Ta sans utiliser de réactif fluoré. L'étape critique de dés-extraction sélective du Nb a pu être optimisée et les leviers améliorant la sélectivité vis-à-vis du Nb ont pu être identifiés. Les résultats obtenus suggèrent que la sélectivité Nb-Ta provient d'une ré-extraction sélective des complexes d'oxalate de Ta.

La dés-extraction du Nb en milieu $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ est le meilleur compromis entre efficacité, sélectivité et acidité du milieu. Les ions NO_3^- permettent la récupération sélective du Nb pour des acidités faibles ($\text{H}^+ < 0,5 \text{ M}$) ce qui autorise la neutralisation de l'éluat Nb de manière économique. Cette neutralisation permet de précipiter le Nb sous forme $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tout en laissant les ions oxalate et nitrate en solution. La séparation Nb-oxalates-nitrates est alors possible en uniquement deux étapes, qui plus est, simples à mettre œuvre. La neutralisation et la séparation Nb-oxalates-nitrates fonctionnent avec NaOH, KOH ou NH_4OH mais NH_4OH est la meilleure option du fait de son faible coût et de l'absence de pollution du solide final. Les oxalates peuvent alors être récupérés quantitativement sous forme $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$. La conversion de l'oxalate en acide oxalique est encore à optimiser mais le composé $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$ a pu être obtenu, avec un rendement de 83 %, par réaction, en une étape, avec deux équivalents de H_2SO_4 à 40 %m.

Une démonstration de la faisabilité du procédé a pu être faite à l'échelle pilote (~ 1 L/h). Des concentrés de Nb purifié ($\text{Nb} / [\text{Nb} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Fe} + \text{Na}] \geq 99,5 \%$) ont été obtenus pour la première fois dans l'histoire du projet Maboumine. La dés-extraction du Ta a pu être optimisée durant le test pilote. La dés-extraction du Ta dans HNO_3 0,5 M + NH_4NO_3 0,5 M est quantitative. Par neutralisation, des concentrés contenant ~20 %m de tantale ont été obtenus, là encore, pour la première fois dans l'histoire du projet. Un récapitulatif des rendements obtenus durant la campagne de pilotage est donné ci-après.

Le procédé développé constitue une première démonstration de la production de Nb purifié et de la récupération du Ta à partir du gisement de Maboumié. La validation du procédé à l'échelle pilote ne constitue pas une évaluation des performances maximales du procédé car des pistes d'optimisation sont d'ores et déjà identifiées. Afin de protéger ce procédé innovant, un brevet a été déposé par Eramet et le CNRS en 2015 (Eramet SA & CNRS, 2015).

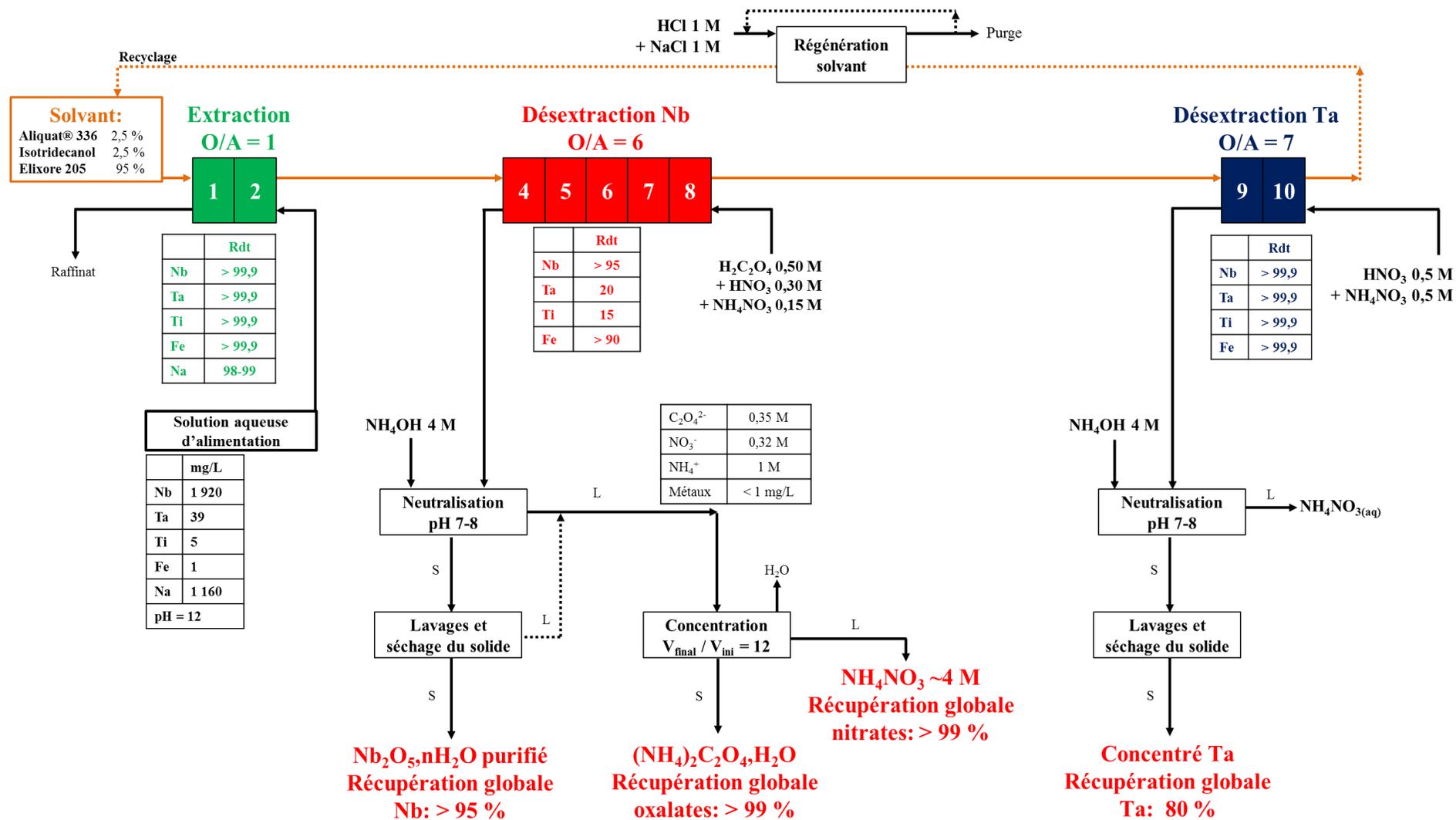


Figure 44. Récapitulatif des rendements obtenus lors du test à l'échelle pilote pour les différentes étapes du procédé. T = 18 - 20 °C. Rdt = rendement mesuré pour l'étape considérée. Les traits orange correspondent à la phase organique, les traits noirs aux flux aqueux.

4. Evaluation économique des procédés de séparation Nb-Ta

4.1. Objectifs de l'étude et données de base

Cette partie a pour but d'évaluer la viabilité économique du procédé développé durant cette thèse. Dans ce but, les bilans matières et les coûts opératoires (OPEX) liés à la consommation des réactifs ont été calculés. Afin d'avoir un point de comparaison, le même travail a été fait dans le cas, hypothétique, où le procédé conventionnel de séparation Nb-Ta (milieux fluorés et séparation avec la MIBK) serait appliqué au concentré MOP du procédé Maboumine. La partie 4.2 concerne le procédé développé durant cette thèse, la partie 4.3 est centrée sur le procédé conventionnel et la partie 4.4 s'attache à comparer les deux types de procédé.

Dans la présente étude, seuls les coûts liés à la consommation des réactifs sont évalués, c'est-à-dire que les coûts énergétiques, les frais de personnel et les coûts liés aux risques HSE ne sont pas pris compte. Cette étude donne cependant un premier socle pour juger de la viabilité technico-économique d'une séparation Nb-Ta au sein du procédé Maboumine.

L'étude a été réalisée pour une production de 1 000 tonnes de Nb par an (soit 144 kg/h). Les OPEX sont donnés en dollars américains par kg de Nb. Une des façons de calculer les OPEX est donnée ci-dessous :

$$OPEX = \frac{\sum(Q_{réactif} * [réactif] * Prix_{réactif})}{Production\ Nb} \quad (25)$$

Avec : $Q_{réactif}$ le débit en m^3/h ; $[réactif]$ la concentration en t/m^3 ; $Prix_{réactif}$ le prix en $\$/t$. La « Production Nb » exprimée en kg/h et les « OPEX » en $\$/kg$ de Nb.

Les prix des réactifs pris en compte dans cette étude sont donnés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Prix des réactifs considérés pour cette étude (source interne Eramet, 2015).

Réactif	M (g/mol)	Prix (\$/t)	Prix (\$/kmol)
HF	20,0	1 000	20,0
HNO ₃	63,0	865	54,5
H ₂ SO ₄	98,0	50	4,9
H ₂ C ₂ O ₄	90,0	1 200	108,0
NH ₄ OH	35,0	115	3,9
Ca(OH) ₂	74,1	215	15,9
H ₂ O	18,0	0	0

4.2. Bilans matières et OPEX du procédé mis au point durant la thèse

4.2.1. Schéma de procédé choisi pour l'évaluation économique

A partir des essais en laboratoire et de la validation du procédé à l'échelle pilote, un schéma de procédé a été élaboré pour effectuer cette première évaluation économique. La séparation Nb-Ta est effectuée par extraction de la solution d'ions hexaniobate sortant du procédé voie sodique (composition typique donnée dans le Tableau 9) puis dés extraction sélective du Nb dans $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,50 M + HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M. Une fois le Nb dés extrait, une étape de dés extraction totale est effectuée à l'aide de HNO_3 0,50 M + NH_4NO_3 0,50 M afin de récupérer le tantale. Les éluats Nb et Ta sont ensuite neutralisés par NH_4OH afin de produire des concentrés solides commercialisables. Le schéma de procédé global et les bilans matières associés sont donnés sur la Figure 45. Chaque unité est ensuite passée en revue afin de faciliter la compréhension de l'étude. Un résumé des principales conditions opératoires retenues est également donné dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15 : Principales conditions opératoires retenues pour l'évaluation des OPEX du procédé.

Étape :	Extraction	Dés extraction Nb	Dés extraction totale
Température	ambiante	ambiante	ambiante
O/A	1	7	10
Nombre d'étages	2	7	4
Rendements attendus	Nb > 99,9 % Ta > 99,9 %	Nb > 99 % Ta 10 %	Nb > 99 % Ta > 99 %
Concentrations en sortie d'étape	Nb < 1 mg/L Ta < 1 mg/L	Nb 14 000 mg/L Ta 30 mg/L	Nb 0 Ta 400 mg/L

Note : valeurs données pour une phase organique contenant 45 mM d'Aliquat® 336 + 105 mM d'isotridécaneol + Elixore 205 (diluant). Concentrations données pour une solution aqueuse d'alimentation contenant 2,0 g/L de Nb et 45 mg/L de Ta.

Chapitre III. Développement et optimisation d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantale au sein du projet Maboumine

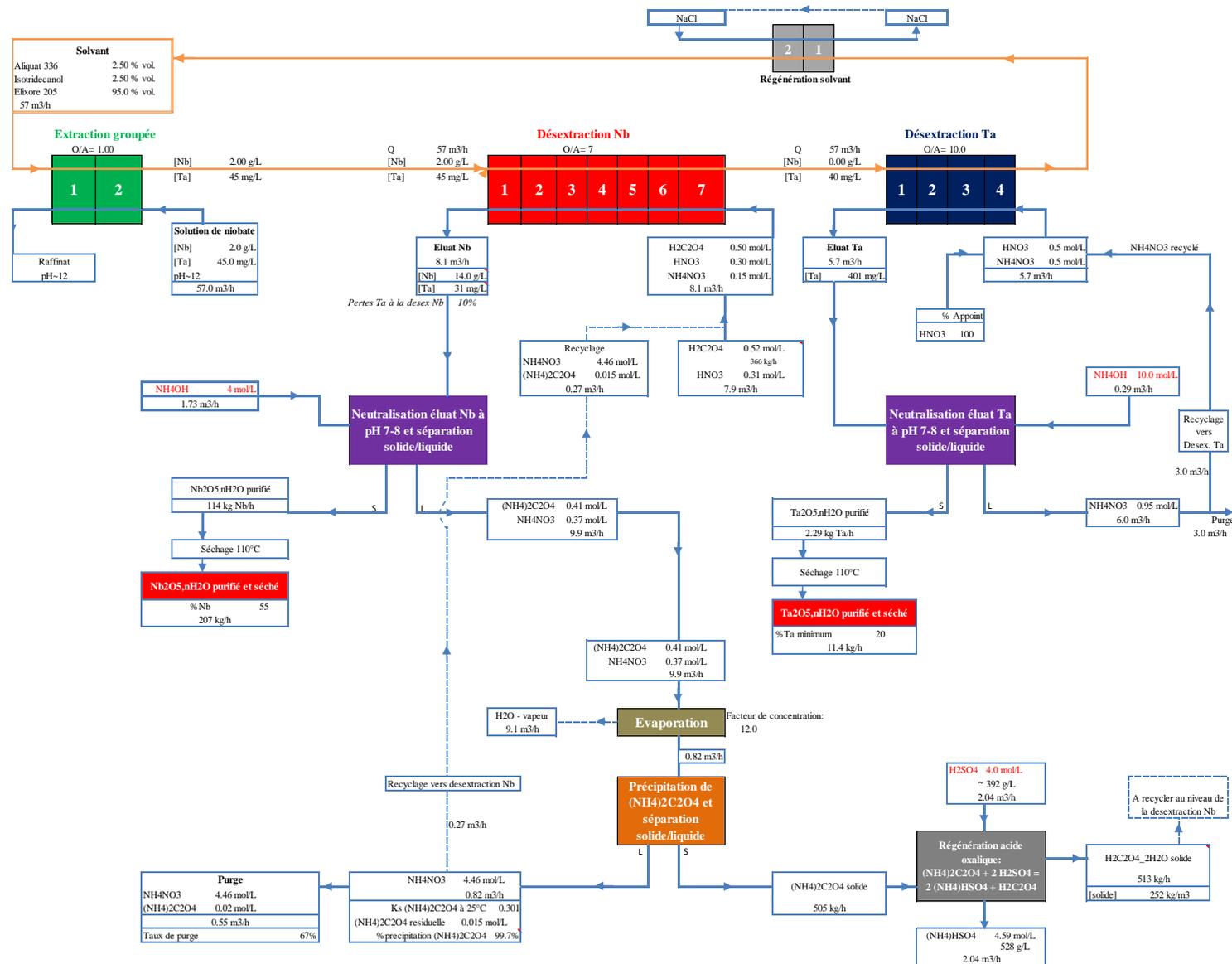


Figure 45. Schéma de procédé retenu pour l'évaluation économique et bilans matières associés. Voir le texte pour les détails unité par unité.

4.2.2. Bilans matières unité par unité

- Unité d'extraction

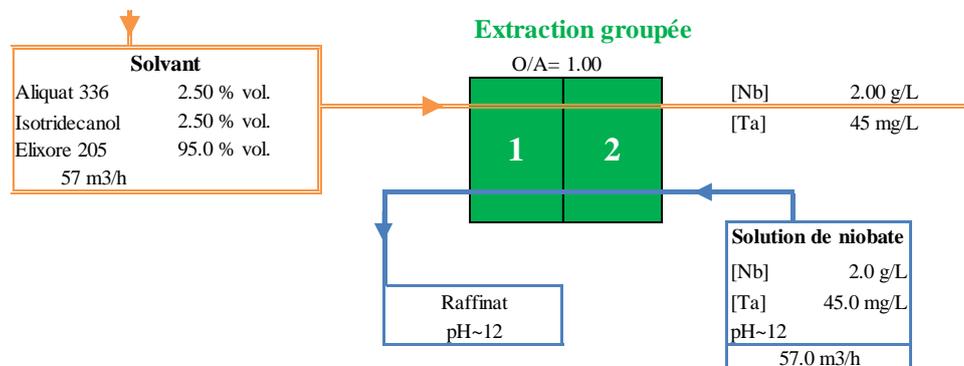


Figure 46 : Bilans matières associés à l'unité d'extraction.

La production de 1 000 tonnes de Nb par an correspond, dans un fonctionnement idéal, à un débit de 57,0 m³/h pour une solution d'ions hexaniobate à 2,0 g/L en Nb. Ce débit est tout à fait gérable industriellement. La concentration en Nb dans la phase organique après extraction a été fixée à 2,0 g/L car le test à l'échelle pilote a été fait avec cette concentration. Le rapport O/A de l'unité peut, bien évidemment, être adapté en fonction de l'entrant.

Les réactions ayant lieu à cette étape ont été détaillées dans la partie 2. La solution aqueuse sortant de l'unité est épuisée en Nb, Ta, Ti et Fe mais contient encore la quasi-totalité du sodium (~1,2 g/L) et a un pH d'environ 12. Cette solution devra être recyclée en amont du procédé ou être gérée comme un effluent. Dans le cadre du procédé Maboumine, cette solution peut être réintroduite dans le procédé voie sodique.

- Unité de dés extraction sélective du Nb

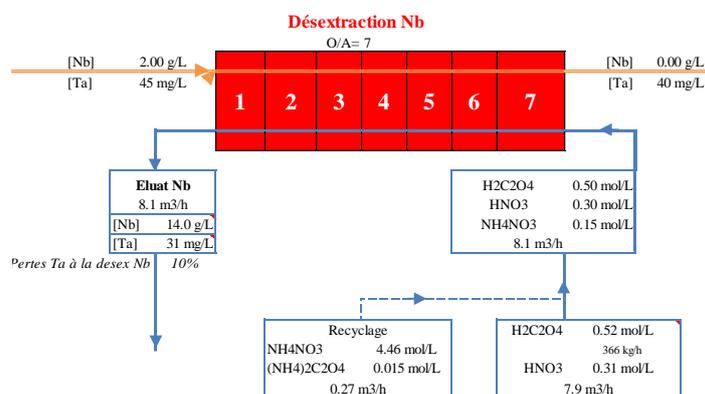


Figure 47. Bilans matières associés à l'unité de dés extraction sélective du Nb.

Suite aux résultats du pilote (partie 3.4), le nombre d'étages pour cette unité est fixé à 7 afin de récupérer quantitativement le Nb et de produire, par la suite, un concentré de Ta exempt de Nb. Cela permet également d'augmenter le rapport O/A jusqu'à 7, ce qui devrait augmenter la sélectivité Nb-Ta, comme expliqué dans la partie 3.2.4. Dans cette configuration, la co-dés extraction du Ta devrait être inférieure à 10 %. Cette perte en Ta est deux fois plus faible que celle mesurée durant le pilote mais semble atteignable avec la configuration optimisée donnée sur la Figure 47. De plus, une autre configuration, consommant la même quantité de réactifs, est possible pour augmenter la sélectivité (Figure 48).

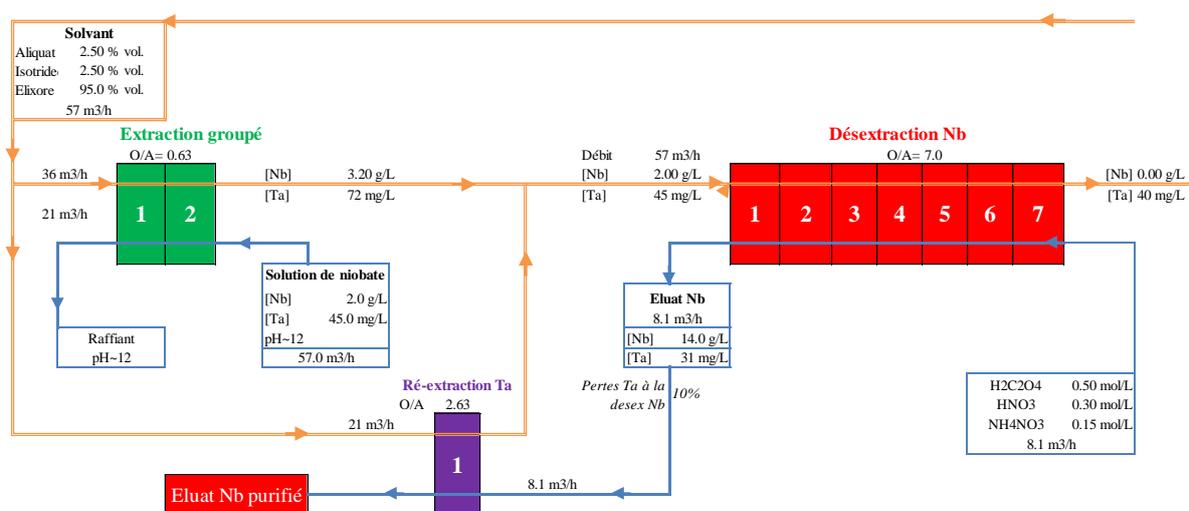


Figure 48. Autre configuration pour les unités d'extraction et de dés extraction du Nb. La différence avec le schéma de procédé de la Figure 45 est la division du débit de solvant en entrée de l'unité d'extraction afin d'ajouter un étage de réextraction du Ta à partir de l'éluat Nb.

Sur la Figure 48, le rapport O/A de l'unité d'extraction est réduit et la concentration en phase organique est alors de 3 g/L (81 % de la capacité d'extraction). De ce fait une partie du solvant est envoyée dans un étage de réextraction du Ta à partir de l'éluat Nb. La réextraction sélective du Ta à partir de l'éluat Ta a été prouvée dans la partie 3.2.4 (Tableau 5). Les deux flux organiques sont ensuite rassemblés avant d'entrer dans l'unité de dés extraction du Nb. Cette configuration optimisée devrait tirer le meilleur du potentiel de séparation Nb-Ta du procédé. L'éluat Nb final devrait, dans ces conditions, avoir un rapport Nb/(Nb + impuretés) nettement supérieur à 99,5%.

La concentration en Nb en sortie de l'étape de dés extraction, dans les configurations données sur la Figure 47 et la Figure 48, serait de 14 g/L. Cela représente 90 % de la concentration maximale pour le complexe $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ et une concentration totale en oxalates de 0,50 M. Pour l'unité de dés extraction du Nb, NH_4NO_3 et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ peuvent provenir du recyclage à

partir des filtrats de neutralisation de l'éluat Nb. De ce fait, seul HNO₃ est consommé dans cette unité.

- **Unité de dés extraction du Ta**

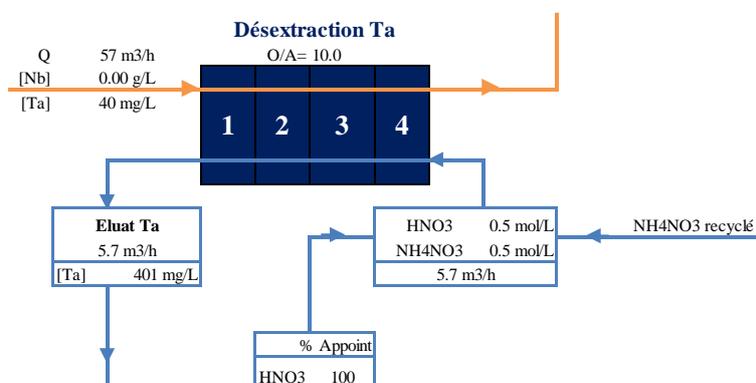


Figure 49. Bilans matières associés à l'unité de dés extraction du Ta.

Pour cette unité, la dés extraction est réalisée dans HNO₃ 0,50 M + NH₄NO₃ 0,50 M. L'acidité de cette solution pourra sans doute être réduite encore plus (*a priori* jusqu'à 0,1 M HNO₃) mais une hypothèse conservatrice a été faite pour l'évaluation des OPEX. La concentration visée en Ta en sortie d'unité est de 400 mg/L. Les isothermes de dés extraction du Ta obtenues durant les tests pilotes (Figure 43) montraient une concentration maximale de 325 mg/L mais celle-ci était sans doute limitée par la présence de Nb. Le seul réactif consommé dans cette unité est HNO₃. Le NH₄NO₃ utilisé provient, à 100 %, du recyclage des nitrates à partir de la neutralisation de l'éluat Ta.

- **Unités de neutralisation de l'éluat Nb et de l'éluat Ta**

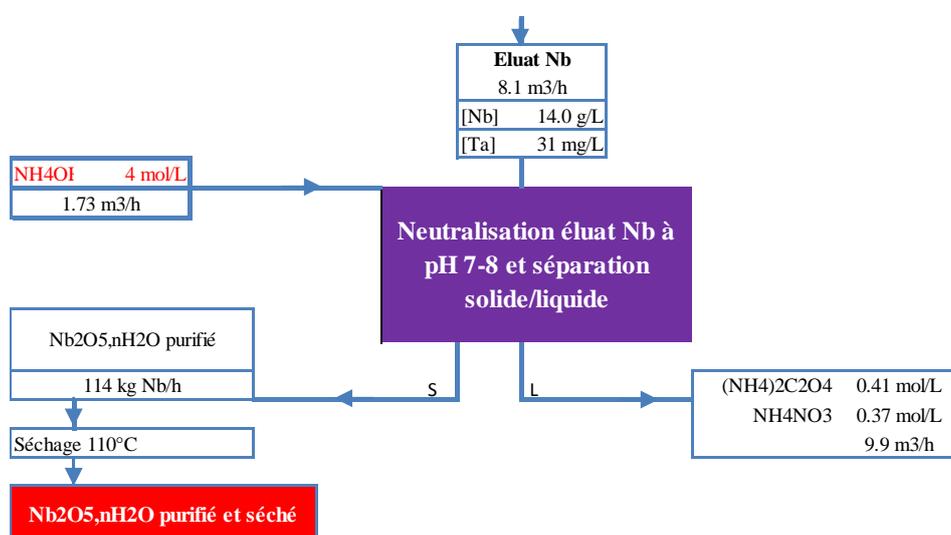


Figure 50. Bilans matières associés à l'unité de neutralisation de l'éluat Nb.

Pour cette unité, l'éluat Nb est neutralisé jusqu'à un pH compris entre 7 et 8. Cette étape a été étudiée en détails dans la partie 3.3. La base choisie est NH_4OH à une concentration de 4 M. La consommation de base a été déterminée précédemment par des essais en laboratoire et confirmée durant la phase de pilotage (Annexe III - 6). Celle-ci est calculée de la manière suivante.

$$n_{\text{NH}_4\text{OH consommée}} = n_{\text{H}^+} + 2 * n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ libre}} + 3 * n_{\text{Nb}} \quad (26)$$

Avec n = nombre de moles.

La précipitation du Nb à cette étape est quantitative. Il est considéré qu'à cette étape 100 % des ions oxalate et nitrate reste en solution. Ce rendement est attendu si la neutralisation a lieu à une température supérieure à 20 °C.

Le bilan matière pour la neutralisation de l'éluat Ta est disponible sur la Figure 45. Celui-ci n'est pas détaillé car la neutralisation de l'éluat Ta est semblable à celle de l'éluat Nb. La différence majeure est que l'ammoniaque utilisée peut être très concentrée car il n'y pas de risque de coprecipiter les ions oxalate dans unité puisqu'il y en a très peu (~0,02 M). L'éluat Ta peut alors être neutralisé jusqu'à pH ~7 afin de récupérer $\text{Ta}_2\text{O}_5, n\text{H}_2\text{O}$ et laisser NH_4NO_3 en solution. Une partie de ce dernier (50 %) est réinjecté directement dans la batterie de dés extraction du Ta. L'autre partie est alors purgée du procédé.

- **Unité de concentration et de précipitation de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$**

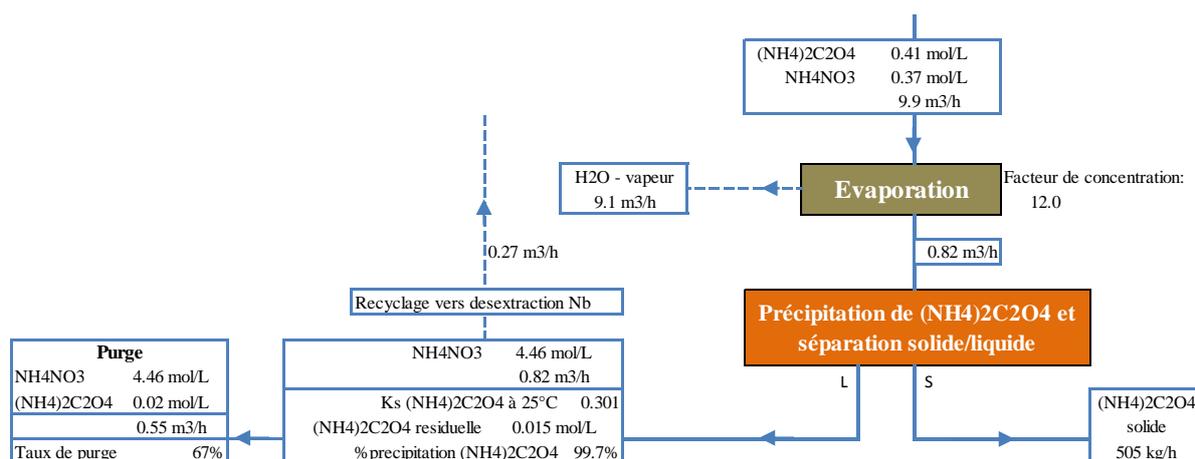


Figure 51. Bilans matières associés à l'unité de concentration et précipitation des oxalates.

Dans cette unité, les filtrats venant de la neutralisation de l'éluat Nb sont concentrés par évaporation afin de précipiter l'oxalate d'ammonium (Figure 51). Le facteur de concentration choisi est de 12, comme justifié dans la partie 3.3.2. Un tiers des filtrats de précipitation,

concentrés en $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$, est renvoyé dans l'unité de dés extraction du Nb ce qui comble 100 % de la quantité de NH_4NO_3 nécessaire à cette unité. L'autre partie du flux (2/3) est alors purgée du procédé. Cette solution de NH_4NO_3 sera *a priori* exempte de métaux et pourra probablement être valorisée, tout comme la purge en NH_4NO_3 réalisée au niveau de la neutralisation de l'éluat Ta.

- **Conversion de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$**

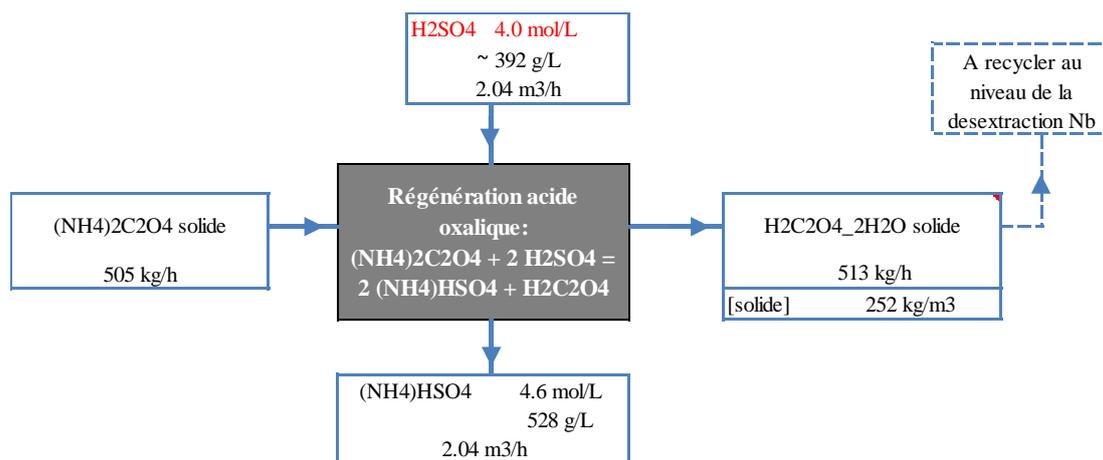


Figure 52. Bilans matières associés à l'unité de conversion de l'oxalate d'ammonium.

La conversion oxalate/acide oxalique a été étudiée dans la partie 3.3.3. Les quelques tests effectués en laboratoire n'ont pas permis d'obtenir une conversion totale en acide oxalique avec un rendement de 100 %. Cependant cette conversion pourra être optimisée. D'après les résultats obtenus, il faudra au moins deux équivalents d'acide sulfurique pour transformer $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$ en $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$. Il faut cependant souligner que H_2SO_4 est 22 fois moins cher que $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Tableau 14) et que la conversion étudiée est donc rentable. Ne connaissant pas les rendements définitifs de cette conversion, une étude de la sensibilité des OPEX du procédé en fonction de la perte en acide oxalique sera réalisée dans la partie suivante. Cette unité produit comme effluent une solution d'hydrogénosulfate d'ammonium concentrée.

4.2.3. OPEX du procédé développé durant cette thèse

Pour rappel, les OPEX évalués dans ce rapport sont uniquement ceux liés à la consommation des réactifs, et ce, pour une production de 1 000 tonnes de Nb par an. Les prix des réactifs considérés pour cette étude sont donnés dans le Tableau 14.

Les OPEX globaux liés aux réactifs, pour le procédé développé durant cette thèse, s'élèvent à 3,2 \$/kg Nb.

On remarquera que les OPEX pour l'ensemble du procédé sont inférieurs au seul coût lié à la perte en $H_2C_2O_4$ dans le procédé initialement développé (5,4 \$/kg Nb, cf. partie 1.2). La répartition de ces OPEX est donnée ci-dessous et les détails, unité par unité, sont donnés en Annexe III - 14.

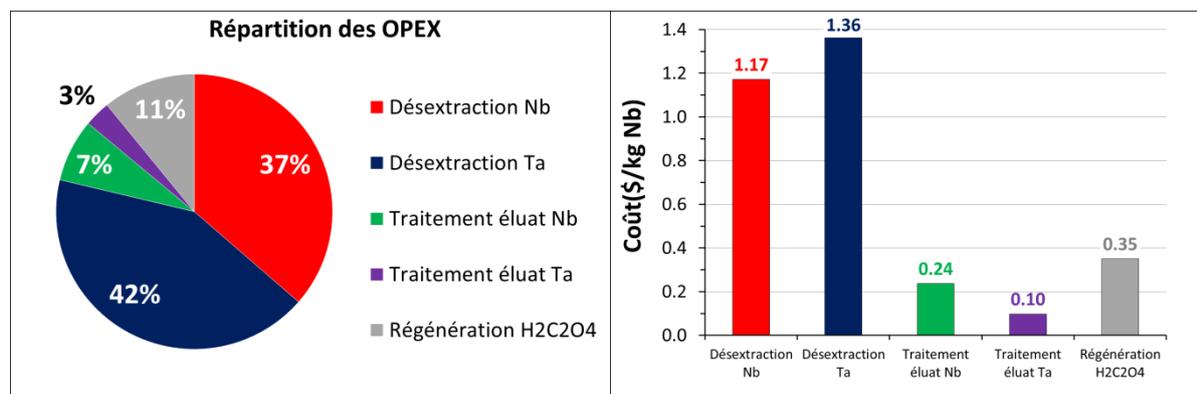


Figure 53. Répartition des OPEX du procédé par unité. Remarque : l'unité d'extraction a des OPEX nuls puisqu'il n'y a pas de consommation de réactif lors de cette étape.

Les deux étapes les plus coûteuses du procédé sont la dés extraction du Nb et la dés extraction du Ta. Leurs coûts sont directement liés à la consommation en HNO_3 de ces unités. Plus l'acidité des solutions de dés extraction sera réduite et plus les OPEX du procédé seront faibles. L'optimisation la plus importante pourra venir de la réduction de l'acidité au niveau la dés extraction du Ta dans le mélange HNO_3/NH_4NO_3 . En effet, cette étape ne présente pas de problème de sélectivité car il s'agit simplement de dés extraire quantitativement les éléments de la phase organique. L'acidité minimale pour cette solution de dés extraction sera alors dictée par la solubilité du Ta (et des impuretés) dans le milieu considéré. De manière générale, la dés extraction du tantale réclame encore quelques optimisations et le coût lié à cette unité, donné dans la présente étude, peut être vu comme une limite haute.

Les autres postes de dépenses du procédé (traitement des éluats Nb et Ta et régénération de l'acide oxalique) sont relativement faibles. Cela vient du fait que ces étapes utilisent des réactifs parmi les moins chers industriellement : H_2SO_4 (4,9 \$/kmol) et NH_4OH (3,9 \$/kmol). Ces deux étapes auront donc peu d'influence sur l'économie du procédé en cas de réajustement des paramètres opératoires.

Le prix de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est de 1 200 \$/t et la dés extraction sélective du Nb réclame 8,1 m³/h de solution contenant, entre autres, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M. Cela équivaut à un débit de 367 kg/h de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ pour produire l'éluat de dés extraction contenant 14 g/L en Nb. Si jamais $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n'était pas recyclé dans le procédé, cela entraînerait un surcoût de 3,86 \$/kg Nb, soit plus que les OPEX globaux eux-mêmes. Le recyclage de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ a donc du sens, économiquement parlant. Le Tableau 16 donne le coût lié à $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en fonction du taux de recyclage de celui-ci dans le procédé. Les tests en laboratoire (partie 3.3.3), ont montré de bons rendements de récupération de l'acide oxalique (85 % pour la voie Na^+). Ce rendement est optimisable et on peut donc considérer que les OPEX globaux seront compris entre 3,2 et 4,0 \$/kg Nb.

Tableau 16. Evolution des OPEX globaux du procédé en fonction du taux de recyclage de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Taux de recyclage de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ajout de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans le procédé (kg/h)	Coût $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (\$/h)	Coût $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (\$/kg Nb)	OPEX globaux (\$/kg Nb)
100%	0	0	0,00	3,22
90%	37	44	0,39	3,60
80%	73	88	0,77	3,99
70%	110	132	1,16	4,37
60%	147	176	1,54	4,76
50%	183	220	1,93	5,15
40%	220	264	2,31	5,53
30%	257	308	2,70	5,92
20%	293	352	3,09	6,30
10%	330	396	3,47	6,69
0%	367	440	3,86	7,07

En résumé, les OPEX de ce procédé sont de l'ordre de 3 à 4 \$/kg de Nb. Par comparaison, le prix du ferroniobium standard est d'environ 40 \$/kg et celui de l'oxyde de Nb purifié à 99,5 % est de 70 \$/kg Nb (cf. Chapitre I, partie 1.2). La solution d'alimentation du procédé coûte moins cher à produire que le ferroniobium car l'obtention de ce dernier nécessite de précipiter la solution puis de sécher le précipité (appelé MOP) et enfin d'effectuer l'étape de pyrométallurgie (cf. Chapitre I, partie 3.2).

En considérant néanmoins que la solution d'alimentation crée un manque à gagner de 40 \$/kg et que l'oxyde de Nb purifié à 99,5 % à un prix de 70 \$/kg, le gain maximal est de 30 \$/kg de Nb traité. Ce gain potentiel est donc ~10 fois supérieur aux OPEX du procédé développé durant cette thèse. Celui-ci sera donc *a priori* très rentable et économiquement très attractif.

Enfin, les OPEX liés à l'étape de régénération du solvant doivent encore être évalués. Ceux-ci ne devraient pas être élevés puisque $\text{NaCl}_{(aq)}$ (prix $\text{NaCl} \sim 12$ \$/kmol) peut être utilisé pour régénérer l'Aliquat® 336 et que la concentration de ce dernier est faible dans le solvant (~0,05 M). Les coûts liés à l'étape de concentration/précipitation de l'oxalate d'ammonium (évaporation de 9 m³ d'eau par heure) devront également être pris en compte pour une évaluation plus fine des OPEX du procédé. Un résumé des consommations de réactifs, des effluents générés et des caractéristiques techniques du procédé sera donné dans la partie 4.4.

En conclusion, le procédé réclame encore quelques optimisations mais celui-ci semble d'ores et déjà économiquement attractif. Cette étude technico-économique donne une première estimation des OPEX pour le procédé développé durant cette thèse. Sans même considérer les revenus dus à la production de Ta et en prenant des hypothèses peu optimistes, les gains espérés pour un tel procédé pourraient atteindre plus de 20 \$/kg de Nb traité, soit 20 millions \$/an pour une production annuelle de 1 000 t de Nb !

Afin d'avoir un point de comparaison, la partie suivante donne également les bilans matières et les OPEX pour le procédé conventionnel de séparation Nb-Ta, appliqué au MOP du procédé Maboumine.

4.3. Bilans matières et OPEX du procédé conventionnel

Le procédé développé durant cette thèse utilise comme flux d'alimentation la solution d'hexaniobates de sodium provenant de l'unité de mise en solution du procédé voie sodique. Dans le procédé voie sodique actuel, cette solution est acidifiée à pH 4 par H₂SO₄ afin de précipiter quantitativement le Nb (mais aussi Ta, Ti et Fe). Le concentré solide obtenu est appelé « MOP » (cf. Chapitre I, partie 3.2) et a les mêmes rapports Nb/Ta, Nb/Ti et Nb/Fe que la solution d'ions hexaniobate (Tableau 17). Après calcination, le MOP peut être utilisé pour fabriquer du ferroniobium de qualité standard.

Par contre, si l'on veut valoriser le tantale et produire un oxyde de Nb purifié, on peut imaginer de transporter ce MOP et de l'utiliser comme flux d'alimentation pour un procédé de séparation Nb-Ta en milieux fluorés comme ceux actuellement utilisés dans l'industrie (cf. Chapitre I, partie 2.2). Bien évidemment cela va à l'encontre de notre volonté de développer un procédé sans réactifs fluorés et plus respectueux de l'environnement. Le but est donc de savoir, uniquement à travers une étude économique, si le procédé de séparation Nb-Ta développé durant cette thèse est compétitif vis-à-vis d'une séparation Nb-Ta en milieux fluorés.

Tableau 17 : Rappel de la composition typique du MOP (séché à 110 °C) et de la solution d'hexaniobates de sodium issus du procédé voie sodique.

	Nb	Ta	Ti	Fe	Na
Solution issue de l'étape de mise en solution Nb-Ta du procédé voie sodique	2000 mg/L	45 mg/L	10 mg/L	3 mg/L	1200 mg/L
MOP	55 %m	1,2 %m	0,3 %m	0,1 %m	0,3 %m
Rapport Nb/impureté (g/g)	/	~ 45	~ 190	~ 600	~ 190

Pour rappel, l'immense majorité des procédés industrialisés visant à séparer le niobium et le tantale correspond à des procédés hydrométallurgiques opérant dans des milieux avec une forte concentration en fluor (ions fluorure et acide fluorhydrique). Ce type de séparation Nb-Ta est relativement bien documenté et est étudié de manière intensive en Russie et au Brésil (cf. chapitre I). La séparation Nb-Ta en milieux fluorés est basée sur la différence de spéciation entre le Nb et le Ta en phase aqueuse. Le niobium forme les deux complexes NbOF₅²⁻ et NbF₆⁻ alors que le tantale forme TaF₇²⁻ et TaF₆⁻. Les deux éléments peuvent ainsi être extraits de manière séparée par un solvant organique suivant les conditions opératoires. La clé de la séparation consiste alors à ajouter un acide inorganique (généralement H₂SO₄)

dans le système afin de trouver une plage d'acidité où seul un des deux éléments est extrait en phase organique.

Le solvant historique et également le plus utilisé pour la séparation Nb-Ta est la MIBK (Méthylisobutyl cétone). Avec le système MIBK-HF-H₂SO₄, le Ta est extrait à plus basse acidité que le Nb ce qui permettrait d'extraire sélectivement le Ta en phase organique après la dissolution du MOP dans un milieu HF/H₂SO₄. Cette séparation serait particulièrement bien adaptée au procédé Maboumine du fait de la faible concentration en tantale par rapport au niobium. Ainsi, la séparation Nb-Ta avec le système MIBK-HF-H₂SO₄ nécessiterait des unités d'extraction par solvant de petite taille du fait du faible flux de tantale (~3 kg Ta/h pour 1 000 tonnes de niobium traitées par an).

La création du schéma de procédé conceptuel décrit dans ce manuscrit s'est donc orientée vers cette voie, à savoir, dissolution du MOP dans un milieu HF/H₂SO₄ puis extraction par le solvant MIBK. Les détails de ce schéma de procédé, les bilans matières associés et l'évaluation des OPEX liés aux réactifs sont donnés ci-après.

4.3.1. Schéma conceptuel pour le procédé en milieux fluorés

Sachant qu'aucun essai en laboratoire n'a pu être mené en milieux fluorés sur le MOP d'Eramet, les réactions sont considérées comme quantitatives. De même, l'efficacité des séparations Nb-impuretés par extraction par solvant a été fixée à 100 % dans cette étude (hypothèse optimiste).

Plusieurs schémas de procédés conceptuels, potentiellement applicables au MOP du procédé Maboumine, ont été fournis à Eramet par l'entreprise d'ingénierie SGS Lakefield (SGS Canada INC, 2014) du fait de son expérience avec de tels procédés. Parmi la dizaine de schémas de procédés proposés par SGS, le plus simple à mettre en œuvre a été sélectionné pour cette première évaluation économique. Un schéma simplifié du procédé est donné sur la Figure 54. Le procédé est constitué de quatre grandes sections, avec dans l'ordre :

- dissolution du MOP dans un mélange HF/H₂SO₄ ;
- extraction du tantale par la MIBK puis désextraction et précipitation ;
- acidification du raffinat ;
- extraction du niobium par la MIBK puis désextraction et précipitation.

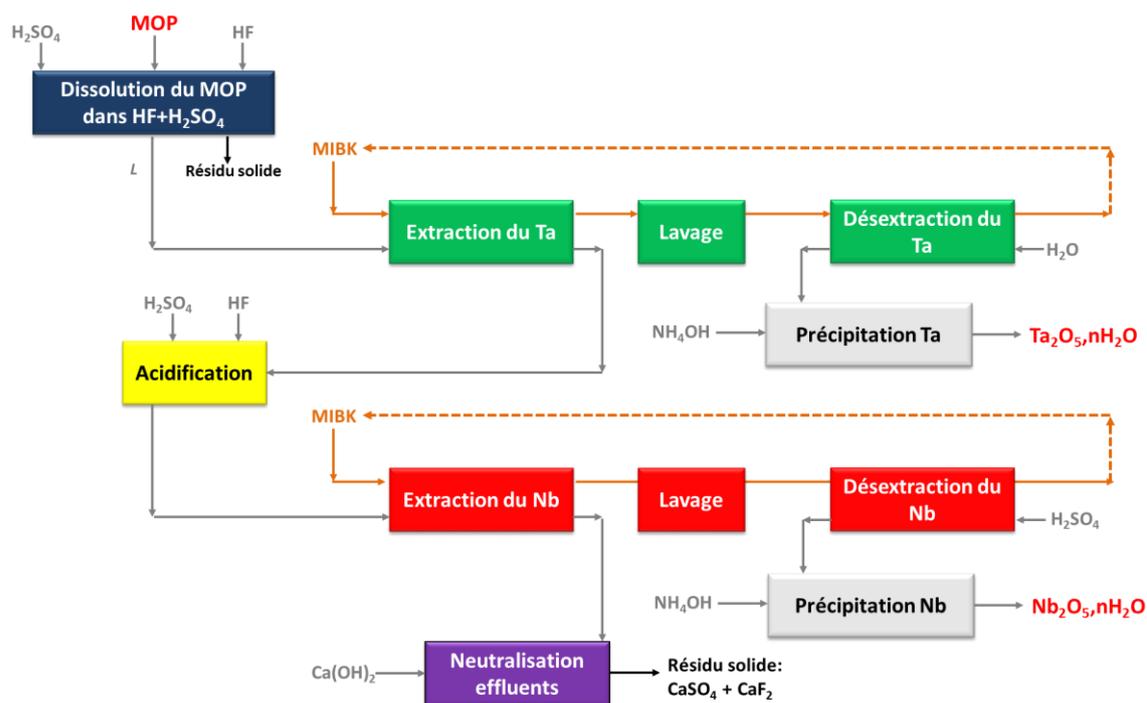


Figure 54. Schéma simplifié du procédé en milieu fluoré sélectionné pour la séparation Nb-Ta à partir du MOP. Les traits orange correspondent au solvant, les traits gris aux phases aqueuses ou solides.

Le schéma de procédé complet ainsi que les bilans matières associés sont sur la Figure 55. Les bilans matières du procédé sont ensuite détaillés, unité par unité, comme cela a été fait précédemment pour le procédé développé durant cette thèse.

Chapitre III. Développement et optimisation d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantale au sein du projet Maboumine

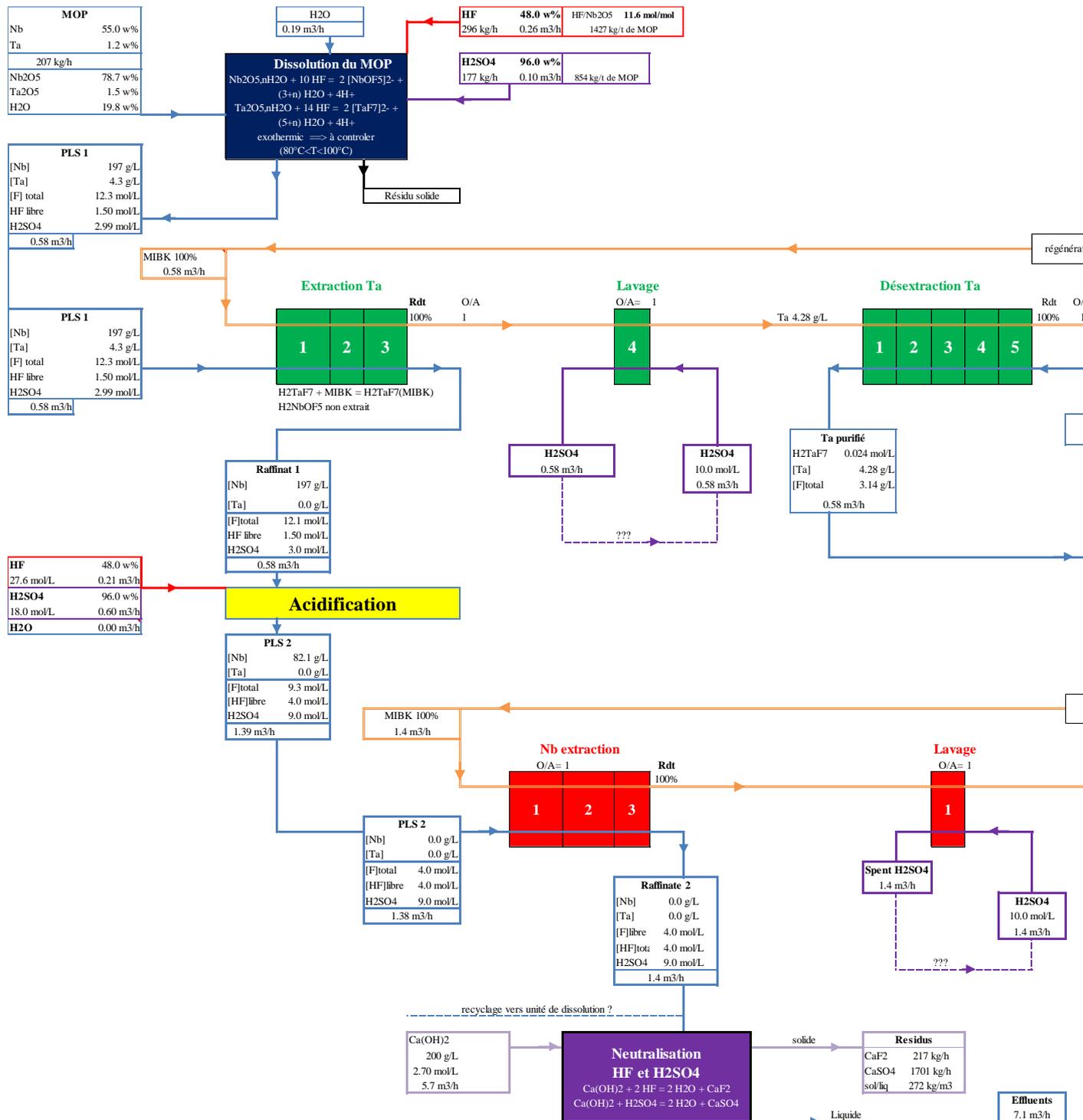


Figure 55 : Schéma de procédé retenu pour l'évaluation économique et bilans matières associés au procédé en milieux fluorés. Partie 1 / 2. Voir le texte pour les détails unité par unité.

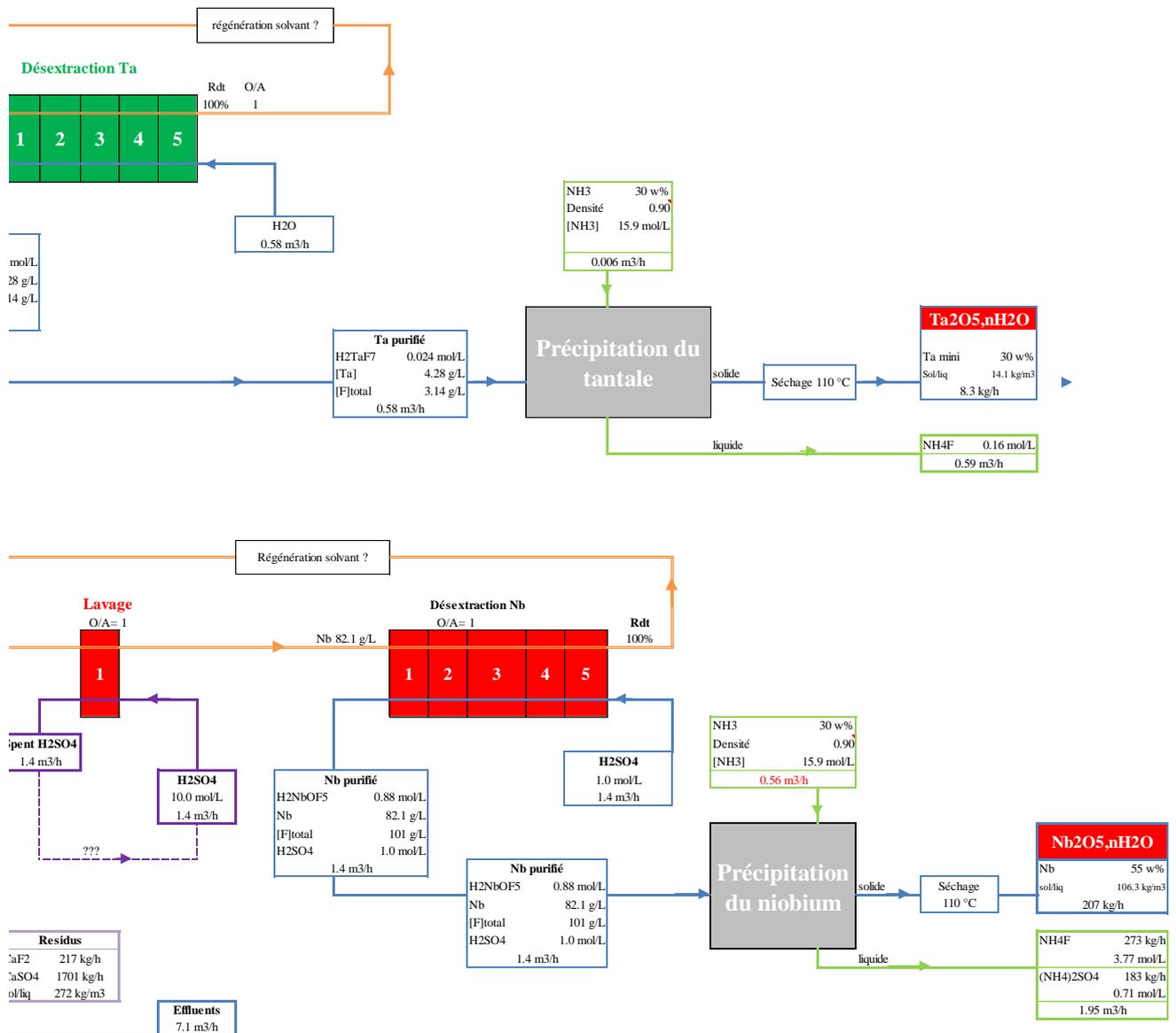


Figure 55. Schéma de procédé retenu pour l'évaluation économique et bilans matières associés au procédé en milieux fluorés. Partie 2 / 2. Voir le texte pour les détails unité par unité.

4.3.2. Bilans matières unité par unité

- **Unité de dissolution du MOP**

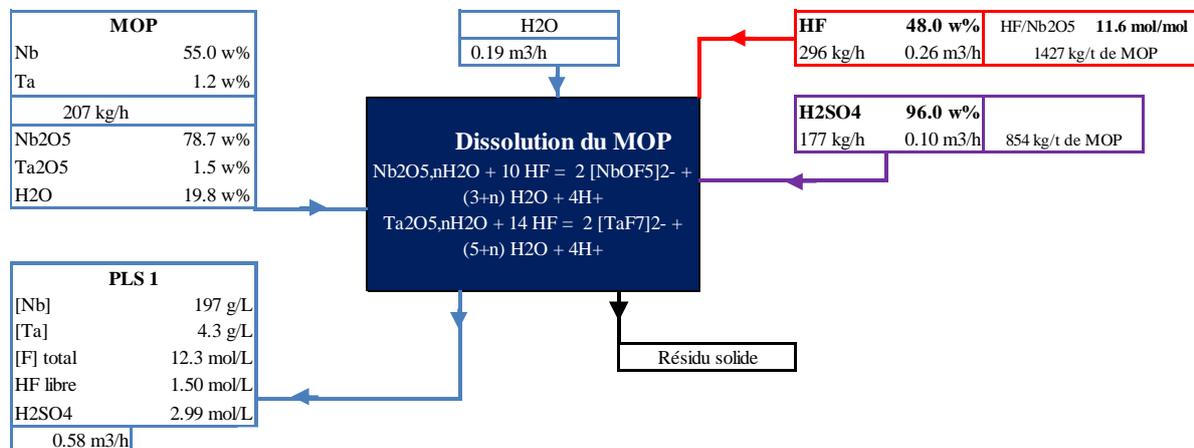
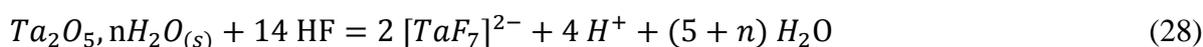
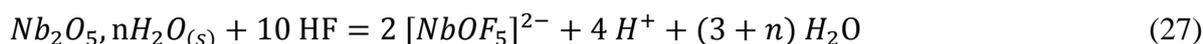


Figure 56. Bilans matières associés à l'unité de dissolution du MOP en milieu HF-H₂SO₄.

Cette étape consiste à dissoudre le MOP solide à l'aide d'HF et d'H₂SO₄ concentrés pour obtenir une solution contenant 200 g/L de niobium (concentration visée d'après l'expérience de SGS). Les conditions opératoires suggérées par SGS stipulent que la solution issue de l'unité de dissolution (appelée « PLS », pour pregnant leach solution) contient de 1 à 2 M de HF non complexé et de 2 à 4 M de H₂SO₄. Les valeurs moyennes (1,5 M en HF libre et 3 M en H₂SO₄) ont donc été prises en compte dans cette étude. Il est à noter que ces concentrations impactent de manière non-négligeable les OPEX du procédé, il sera donc impératif d'avoir des données réelles (issues d'essais en laboratoire) pour fiabiliser le calcul des OPEX. L'objectif de la présente étude reste cependant d'avoir l'ordre de grandeur des OPEX associés à ce procédé.

D'après les données publiées sur la spéciation du Nb et du Ta en milieux fluorés (cf. Chapitre I ; parties 2.2 et 4.1), les réactions correspondant à la dissolution du MOP sont :



La distribution des impuretés présentes initialement dans le MOP (Ti, Fe, Na) est pour l'heure actuelle inconnue. Dans cette étude, il est considéré que les impuretés initiales n'affecteront pas la pureté de l'oxyde de Nb final (hypothèse optimiste). Cependant, il est

indiqué dans la littérature que Ti et Fe peuvent former les anions TiF_6^{2-} et FeF_6^{3-} (Agulyanski, 2004). La pureté des produits finaux devra donc être vérifiée par des tests expérimentaux sur le MOP d'Eramet.

Comme indiqué sur la Figure 56, l'unité de dissolution du MOP utilise HF et H_2SO_4 très concentrés ce qui implique des risques HSE importants. Des équipements spécifiques aux milieux acides et fluorés seront donc nécessaires pour mettre en œuvre le procédé. SGS a d'ailleurs préconisé l'utilisation de « wet scrubbers » sur cette unité pour condenser les brouillards acides qui seront formés. La consommation d'eau et les coûts liés aux « wet scrubbers » n'ont pas été évalués dans la présente étude.

De plus, il est important de souligner que la dissolution des oxydes sera exothermique et qu'un refroidissement sera nécessaire sur cette unité. Le refroidissement sera d'autant plus indispensable que l'unité suivante (extraction du Ta) utilise le solvant MIBK qui possède un point éclair très bas ($14^\circ C$). Les coûts liés au refroidissement n'ont pas été évalués dans la présente étude (hypothèse optimiste).

Enfin, il convient de mentionner que la réaction entre le pentoxyde de niobium et HF est connue pour être lente (Agulyanski, 2004). Des essais en laboratoire devront donc être effectués pour dimensionner le réacteur de dissolution. L'avantage du procédé est cependant de produire une solution beaucoup plus concentrée en Nb et Ta que le procédé sans fluorures.

- **Extraction et dés extraction du Ta**

Cette unité a pour but d'extraire sélectivement le tantale en phase organique. Le solvant utilisé est la MIBK pure, comme mentionné précédemment. Ceci entraîne donc des risques HSE importants car la MIBK est à la fois toxique et très inflammable (point éclair = $14^\circ C$). Cette unité devra donc être refroidie ; d'où l'intérêt de ne pas opérer ce type de procédé dans un pays chaud comme le Gabon. L'unité comprend trois étapes (extraction du Ta, lavage et dés extraction. Figure 57).

L'absence de diluant entraînera également des pertes importantes d'extractant par solubilité (1,1 kg de MIBK par kg de M_2O_5 traité d'après SGS). Les coûts liés au refroidissement de l'unité et à la perte de MIBK n'ont pas été évalués dans cette étude (hypothèse optimiste).

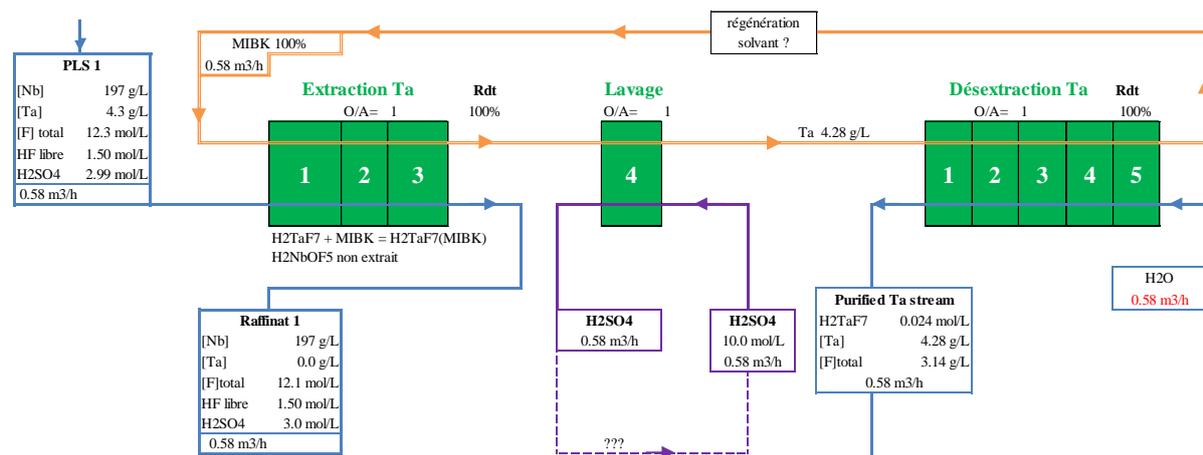
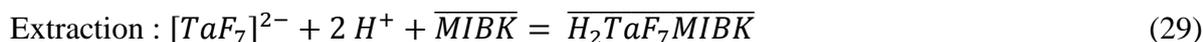


Figure 57. Bilans matières associés à l'extraction du Ta par la MIBK et à sa dés extraction.

D'après les données de la littérature (cf. Chapitre I ; parties 2.2 et 4.1), l'extraction et la dés extraction du Ta suivent les équilibres suivants :



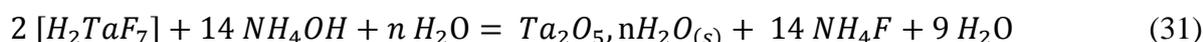
En aval de l'extraction du Ta, un étage de lavage est préconisé pour limiter l'entraînement de phase aqueuse dans la MIBK et éliminer les éventuelles impuretés. A l'heure actuelle, la répartition des impuretés reste cependant difficile à l'évaluer.

Après les étapes d'extraction et de lavage, le Ta est dés extrait dans l'eau en cinq étages (hypothèse de SGS). La dés extraction du Ta a donc un coût négligeable. Une étape de régénération de la MIBK devra cependant être implémentée avant de faire boucler le solvant. Les coûts liés à cette étape n'ont pas été pris en compte dans la présente étude.

Enfin, les paramètres opératoires des batteries d'extraction (O/A, température, charge solvant...) devront être optimisés à partir d'essais sur le MOP d'Eramet. Néanmoins, du fait du faible débit de tantale, ces paramètres influenceront peu les OPEX globaux du procédé.

- **Précipitation du tantale**

À partir de sa solution de dés extraction, le Ta peut être précipité sous forme $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ à l'aide d'ammoniaque. Les bilans matières correspondant à cette étape sont donnés sur la Figure 58. La neutralisation de la solution de Ta peut être décrite par l'équation suivante.



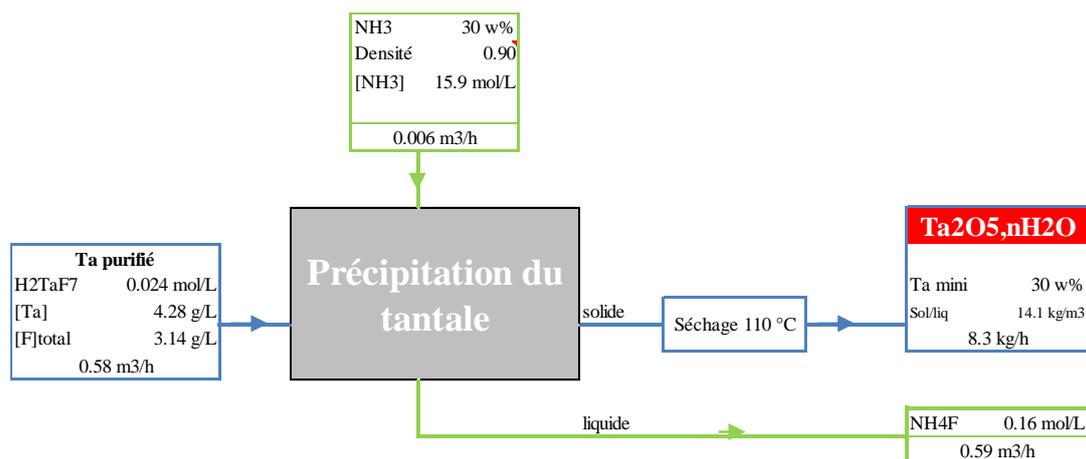


Figure 58. Bilans matières associés à l'unité de précipitation du tantale.

La précipitation à l'aide d'ammoniac génèrera une solution de NH_4F diluée (0,17 M) qu'il faudra traiter avant rejet. La solubilité de NH_4F étant élevée (~12 M à 25°C), il semble peu économique de vouloir précipiter $\text{NH}_4\text{F}_{(s)}$. Un ajout de chaux permettrait d'éliminer le fluor sous forme $\text{CaF}_{2(s)}$ mais produirait une solution d'ammoniac diluée qu'il faudra également traiter. Les coûts liés à la gestion de la solution de NH_4F diluée sont, pour l'heure, négligés.

- **Acidification du raffinat issu de l'extraction du tantale**

Cette unité est nécessaire afin que le Nb puisse être extrait par la MIBK et ainsi obtenir un flux de Nb purifié. En effet, la MIBK extrait le Nb uniquement à haute acidité (4 M en HF libre + 9 M en H_2SO_4 sont préconisés par SGS). Un ajustement de l'acidité du flux aqueux sortant de l'étape d'extraction du Ta est donc nécessaire car il contient uniquement 1,5 M de HF libre et 3 M en H_2SO_4 . Les bilans matières sont donnés sur la Figure 59.

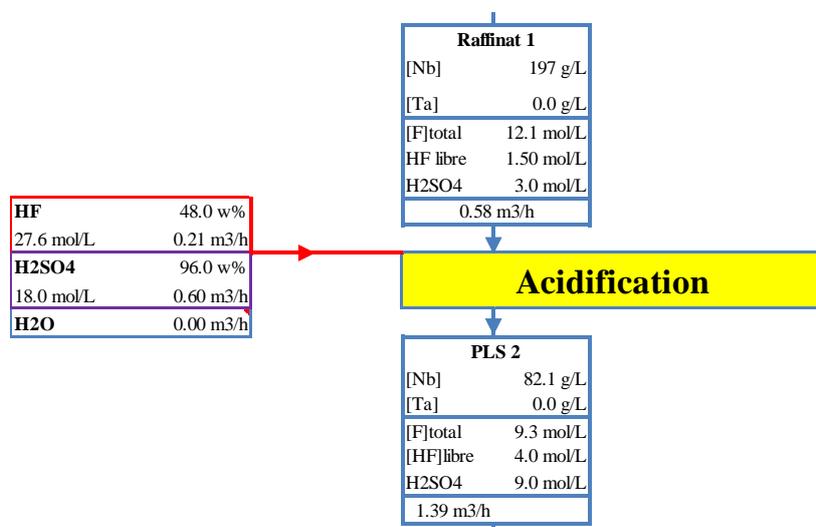
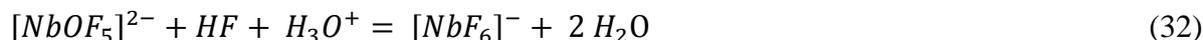


Figure 59. Bilans matières associés à l'unité d'acidification.

Cette étape a pour inconvénient de diviser la concentration en Nb par environ deux, et ce, même en utilisant H₂SO₄ 96% et HF 48%. L'équilibre associé à l'acidification de la solution est le suivant (Agulyanski, 2004) :



- **Extraction et dés extraction du Nb**

De manière analogue au Ta, l'extraction du Nb est réalisée avec la MIBK pure. Du fait du rapport Nb/Ta du MOP et de la dilution du flux lors de l'acidification de la PLS, les unités dédiées au Nb sont plus volumineuses que celles associées au Ta. L'unité comprend trois étapes : extraction, lavage puis dés extraction (Figure 60).

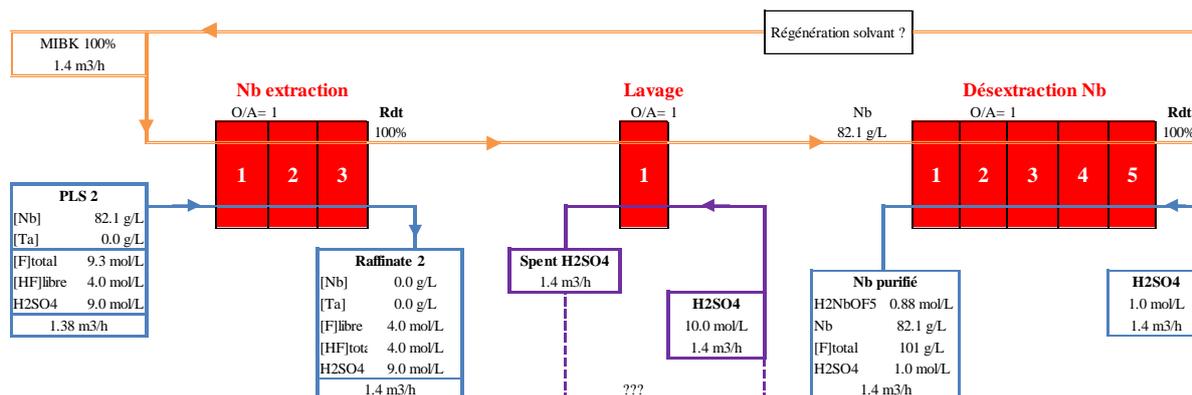
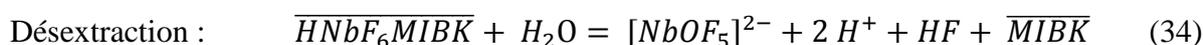


Figure 60. Bilans matières associés à l'extraction du Nb par la MIBK et à sa dés extraction.

Cette partie du procédé devra elle aussi disposer d'un système de refroidissement du fait de l'utilisation de MIBK pure. L'incertitude concernant la répartition des impuretés (Ti, Fe, Na et Ta résiduels) devra être levée afin d'être sûr de pouvoir produire du Nb de haute pureté par cette voie.

La principale différence avec le Ta est que le Nb est dés extrait en milieu acide (H₂SO₄ 1 M au lieu de H₂O pour Ta) ce qui génère un effluent fluoré et sulfaté lors de la précipitation du Nb en aval. Les équilibres d'extraction et de dés extraction du Nb sont donnés ci-dessous :



- **Unité de précipitation du Nb**

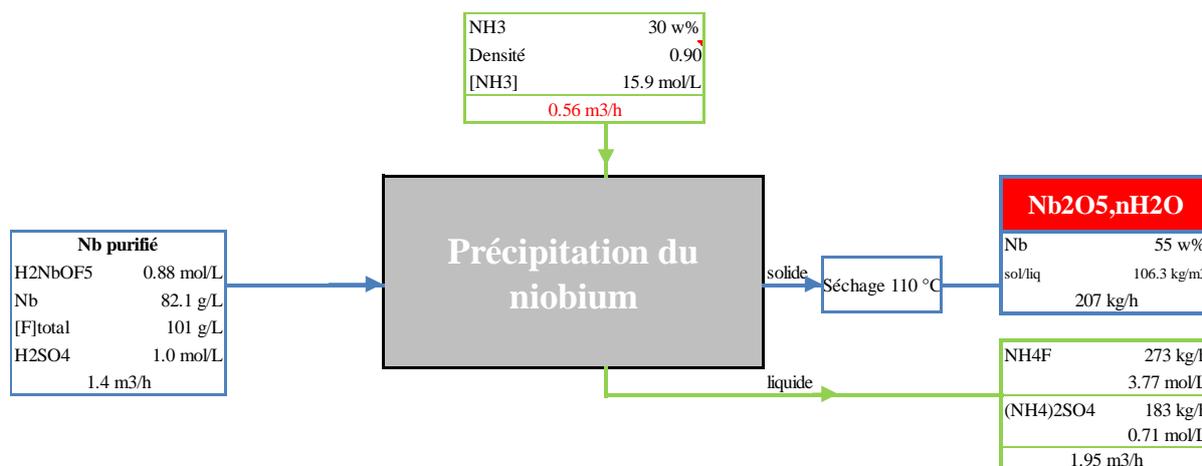
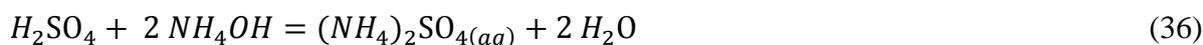
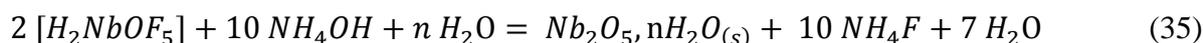


Figure 61. Bilans matières associés à la précipitation du Nb.

De manière analogue au Ta, le Nb est précipité à partir de sa solution de dés extraction par neutralisation à l'ammoniaque. Les bilans matières associés sont donnés sur la Figure 61 et les réactions de neutralisation sont explicitées ci-dessous.



Comme suggéré par les équations (35) et (36), la précipitation du Nb génère un effluent mixte fluoré/sulfaté : $NH_4F + (NH_4)_2SO_4$. Cet effluent pourra être combiné avec l'effluent de la précipitation du Ta (NH_4F dilué) qui a un débit plus faible. Le coût associé à la gestion de cet effluent est volontairement négligé dans la présente étude.

- **Unité de neutralisation de la solution épurée en Nb et Ta**

A la suite de l'extraction du Ta et du Nb, le raffinat doit être neutralisé car il contient encore 4 M de HF et 9 M de H_2SO_4 (+ les impuretés non extraites). Ce genre de flux est généralement neutralisé à la chaux afin de purger le fluor sous forme de $CaF_{2(s)}$ qui est un résidu stable (Figure 62). Un recyclage partiel de cette solution très acide pourrait être envisagé au niveau de la dissolution du MOP moyennant une concentration de la solution (par exemple par évaporation). Encore une fois, la distribution des impuretés dans le procédé devra être connue avant d'étudier une telle option.

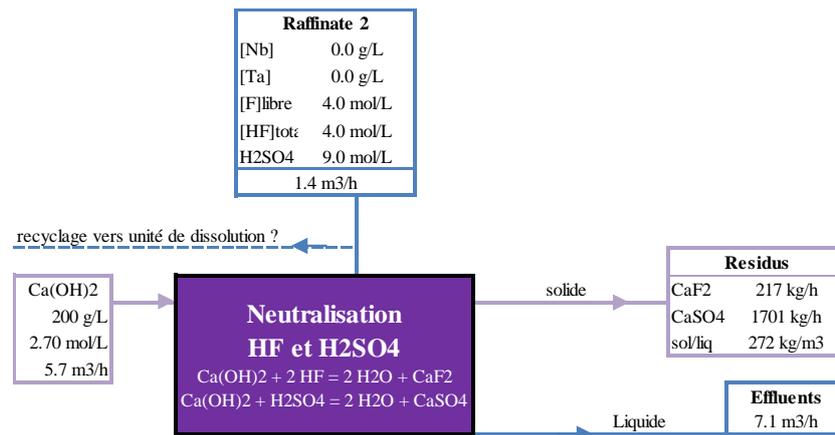


Figure 62. Bilans matières associés à l'unité de neutralisation de la solution épuisée en Nb et Ta

De même, la gestion des effluents liquides issus de la neutralisation à la chaux n'est pas claire à l'heure actuelle. Une neutralisation au calcaire pourrait également être envisagée du fait de la forte acidité du flux à neutraliser. Il est important de noter que la neutralisation de ce flux très acide sera exothermique et nécessitera probablement un système de refroidissement.

4.3.3. OPEX du procédé en milieux fluorés

Pour rappel, les OPEX évalués dans cette étude sont uniquement ceux liés à la consommation des réactifs, et ce, pour une production de 1 000 tonnes de Nb par an. Les prix des réactifs considérés pour cette étude sont donnés dans le Tableau 14.

Les OPEX globaux liés aux réactifs, pour le procédé en milieux fluorés appliqué au MOP du procédé voie sodique, s'élèvent à 6,1 \$/kg Nb.

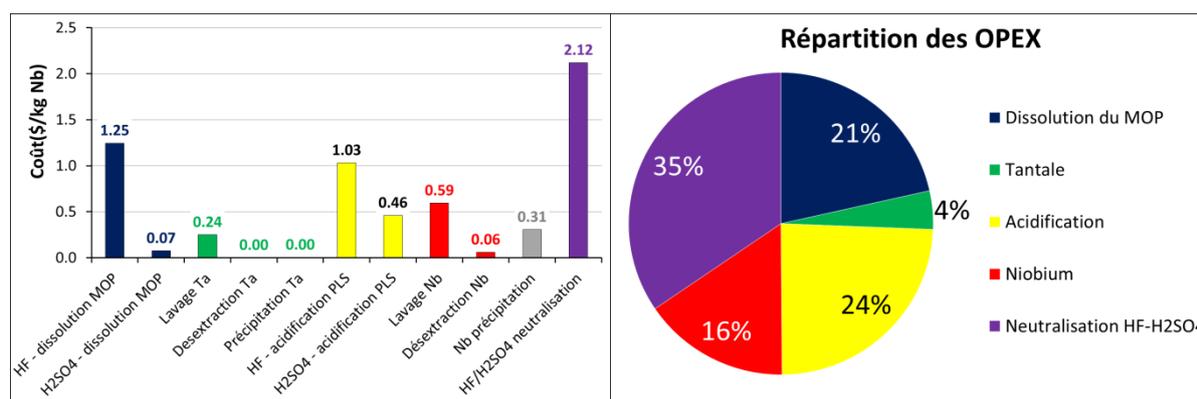


Figure 63. Répartition des OPEX du procédé fluoré par unité et en fonction des grandes sections du procédé.

La répartition des OPEX est donnée sur la Figure 63 et les détails, unité par unité, sont donnés en Annexe III - 15. En considérant que l' H_2SO_4 utilisé pour les étapes de lavage du solvant pour Nb et Ta est totalement recyclé, les OPEX sont de 5,3 \$/kg. La dépense la plus importante dans le procédé est la neutralisation par la chaux de la solution épuisée en Nb et Ta (35 % des OPEX). La seconde dépense dans le procédé concerne l'acide fluorhydrique utilisé à la dissolution du MOP et pour l'acidification du flux aqueux après l'extraction du Ta. La partie « tantale » du procédé ne coûte quasiment rien (4 % des OPEX) du fait du faible débit de Ta et de la dés extraction à l'aide de H_2O . Rappelons que de nombreuses hypothèses optimistes ont été faites pour cette première évaluation (réactions quantitatives, non prise en compte du refroidissement des unités, du traitement des effluents, de la condensation des brouillards d'acides dans l'unité de dissolution et des pertes en MIBK). On peut aussi souligner que la dangerosité des solutions véhiculées dans le procédé (HF concentré et MIBK) entraînera probablement des investissements importants dans les installations.

Pour pousser le raisonnement à l'extrême, il pourrait être envisagé de ne pas acidifier la solution et de ne pas procéder à l'extraction du Nb mais de précipiter le flux aqueux avec NH_4OH après extraction du Ta dans le but de précipiter directement le Nb (Annexe III - 16).

De ce fait, les deux principaux postes de dépenses (acidification et neutralisation à la chaux) seraient évités mais le procédé générerait énormément d'effluents liquide contenant NH_4F et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (au lieu de $\text{CaSO}_{4(s)}$ et $\text{CaF}_{2(s)}$ dans l'autre cas).

Un tel procédé serait évidemment moins coûteux mais sa viabilité dépend de la répartition des impuretés (Ti, Fe, Na) dans le procédé, du coût de la gestion des effluents fluorés-sulfatés et de la sélectivité de l'extraction du Ta. Les bilans matières de ce procédé, volontairement idéalisé, sont donnés dans l'Annexe III - 16. Les OPEX globaux pour un tel procédé s'élèveraient à 1,9 \$/kg Nb. La répartition de ces coûts opératoire est donnée sur la Figure 64 et les détails fournis dans l'Annexe III - 16.

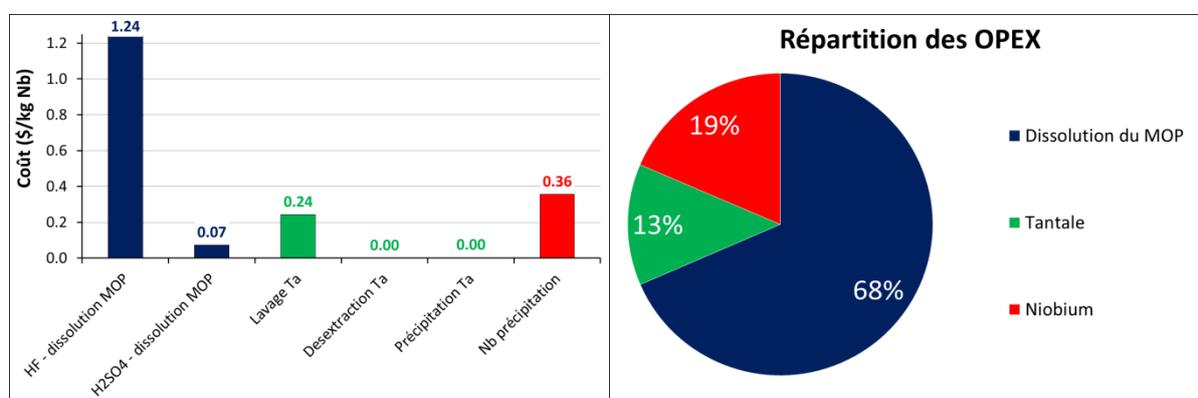


Figure 64. Répartition des OPEX du procédé simplifié. Voir l'Annexe III - 16 pour le schéma de procédé.

Pour rappel, ce calcul n'a pour but que d'estimer la limite basse des OPEX associés aux procédés en milieux fluorés qui permettraient de traiter le MOP sortant du procédé voie sodique. Cette limite n'est, *a priori*, pas atteignable industriellement puisque que le schéma de procédé associé est volontairement simpliste et idéalisé et que les hypothèses effectuées sont volontairement très optimistes.

En résumé, les coûts opératoires pour séparer le Nb et le Ta contenus dans le MOP par un procédé hydrométallurgique en milieux fluorés seront supérieurs à 2 \$/kg de Nb et de manière plus certaine compris entre 5 et 6 \$/kg de Nb.

De manière générale, des tests expérimentaux à partir du MOP seraient nécessaires afin de préciser les consommations réelles, la sélectivité Nb-Ta, la répartition des impuretés et le traitement des effluents ($\text{NH}_4\text{F}_{(aq)}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(aq)}$, $\text{CaSO}_{4(s)}$, $\text{CaF}_{2(s)}$). Les OPEX inhérents au refroidissement des unités et aux pertes en MIBK doivent également compléter cette étude. Enfin, du fait que les procédés de séparation Nb-Ta en milieux fluorés sont très répandus, une étude d'antériorité devra être menée afin d'éviter tout conflits de propriété intellectuelle si jamais ce type de procédé était choisi pour traiter le MOP du procédé Maboumine.

4.4. Comparaison des deux types de procédé et conclusions sur l'étude économique

Un résumé des données pertinentes concernant l'évaluation économique du procédé développé durant cette thèse et des procédés en milieux fluorés est donné dans le Tableau 18.

Les OPEX, liés à la consommation de réactifs, sont de 3,2 à 4,0 \$/kg Nb pour le procédé développé durant cette thèse et de 5,3 à 6,1 \$/kg Nb pour le procédé en milieux fluorés.

L'applicabilité du procédé en milieux fluorés à partir de MOP du procédé Maboumine reste cependant à démontrer (cinétique de dissolution du MOP notamment). De même, la pureté des oxydes de Nb et de Ta obtenus à partir MOP avec un tel procédé et les rendements associés ne peuvent pas être évalués sans tests expérimentaux. Cette première étude économique montre néanmoins que les OPEX du procédé développé durant cette thèse sans réactif fluoré (et qui a, quant à lui, été testé et validé à l'échelle pilote) sont, à minima, du même ordre de grandeur que ceux des procédés existants. En plus d'être moins dangereux pour l'Homme et l'environnement, le procédé développé durant cette thèse est donc économiquement compétitif vis-à-vis des procédés de séparation Nb-Ta en milieux fluorés.

De plus, il convient de rappeler que l'évaluation des OPEX pour le procédé en milieux fluorés ne comprend pas les coûts liés au refroidissement du procédé ni au traitement des effluents. De même, l'utilisation de réactifs fluorés obligerait un transport du MOP hors du site de Maboumine pour des raisons environnementales évidentes. Le coût de production du MOP (acidification par H_2SO_4 de la solution d'ions hexaniobate + filtration + séchage), de la gestion des effluents produits lors de l'obtention du MOP et de son transport sont également à ajouter aux OPEX du procédé en milieux fluorés. La seule acidification de la solution d'ions hexaniobate par H_2SO_4 (2 kg H_2SO_4 /kg de Nb, cf. Chapitre 2, partie 4.4) coûte 0,10 \$ supplémentaire par kg de Nb traité et produit 57 m³/h d'effluents contenant Na_2SO_4 dilué (~0,03 M).

De manière générale, les débits sont plus faibles pour les procédés avec fluor du fait de la solubilité élevée du Nb et du Ta dans ces milieux. Par contre, les risques HSE seront nettement plus élevés et nécessiteront des installations adaptées aux milieux fluorés ainsi qu'au risque incendie du fait de l'utilisation de MIBK. Les coûts liés à ces risques (matériaux spéciaux, assainissement, personnel qualifié) sont également à prendre en compte. La gestion

des effluents sera aussi plus délicate pour les procédés avec fluorures. La propriété intellectuelle de ces procédés sera également à vérifier car la séparation Nb-Ta en milieux fluorés est connue et industrialisée depuis de nombreuses années. Le paiement de licences d'exploitation pourrait éventuellement s'ajouter aux coûts du procédé.

En conclusion, le procédé développé durant cette thèse présente des coûts opératoires, liés à la consommation des réactifs, moins importants que le procédé en milieux fluorés appliqué au MOP du procédé Maboumine. En plus d'être rentable, le procédé développé est donc compétitif par rapport aux solutions industrielles déjà existantes. De plus, le procédé développé ne contient pas de réactifs fluorés, est opérable à température ambiante et présente des risques HSE nettement moins importants que ceux des procédés existants. Enfin rappelons que ce procédé est totalement innovant et que sa propriété intellectuelle appartient entièrement à Eramet (Eramet SA et al., 2015).

Tableau 18 : Résumé des données issues des bilans matières et des évaluations économiques réalisés pour la séparation Nb-Ta au sein du procédé Maboumine.

Procédé développé durant cette thèse		Procédés en milieu fluoré			
OPEX OPEX liés aux réactifs, pour une production de 1000 t Nb/an	3,2 à 4,0 \$/kg		5,3 à 6,1 \$/kg		
Autres OPEX à évaluer	Concentration des filtrats de neutralisation (évaporation de 9 m ³ H ₂ O _(liq) /h) Régénération du solvant avec NaCl _(aq) Pertes solvants à évaluer Calcination de Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O et Ta ₂ O ₅ .nH ₂ O purifiés		1,9 \$/kg dans le cas idéal (sans étape d'acidification ni extraction du Nb) Condensation des brouillards acides de l'unité de dissolution du MOP à l'aide de « Wet scrubbers » Refroidissement du procédé Obtention et séchage du MOP d'alimentation (précipitation de la solution d'ions hexaniobate par ajout de H ₂ SO ₄) Transport du MOP hors du Gabon Traitement des effluents nitrés NH ₄ F et (NH ₄) ₂ SO ₄ Licences d'exploitation Régénération du solvant Pertes solvants : 1,1 kg de MIBK/kg de M ₂ O ₅ d'après SGS Calcination de Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O et Ta ₂ O ₅ .nH ₂ O purifiés		
Réactifs consommés (consommation donnée pour les produits purs et pour 1000 t de Nb/an)	Solution de niobate à 2,0 g Nb/L	57 m ³ /h	MOP à 55 %m en Nb	207 kg/h	
			<i>Cas de référence</i>	<i>Cas idéal</i>	
	HNO ₃	334 kg/h	HF	260 kg/h	142 kg/h
	H ₂ SO ₄	800 kg/h	H ₂ SO ₄	3 270 kg/h (avec étages de lavages)	740 kg/h (avec étage de lavage pour Ta)
	NH ₄ OH	343 kg/h	NH ₄ OH	1 350 kg/h (sans étages de lavages)	170 kg/h (sans étage de lavage)
	H ₂ C ₂ O ₄	0 kg/h si recyclage efficace à 100 % 367 kg/h si pas de recyclage	Ca(OH) ₂	310 kg/h	370 kg/h
				1 120 kg/h	/

Chapitre III. Développement et optimisation d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantale au sein du projet Maboumine

Effluents (ou flux à recycler ailleurs dans le procédé)	Solution aqueuse d'alimentation épurée en Nb, Ta, Ti, Fe (= NaOH pH 12) 57 m ³ /h			Filtrats de précipitation du MOP (= Na ₂ SO ₄ 0,03 M) 57 m ³ /h			
				<i>Cas de référence</i>		<i>Cas idéal</i>	
	NH ₄ NO ₃ 0,95 M	3,00 m ³ /h	CaF _{2(s)}	215 kg/h	/	/	
	NH ₄ NO ₃ 4,46 M	0,55 m ³ /h	CaSO _{4(s)}	1690 kg/h	/	/	
			NH ₄ F 0,16 M	0,59 m ³ /h	0,16 M	0,59 m ³ /h	
			Mélange:				
			NH ₄ F + 3,80 M	1,94 m ³ /h	7,64 M	1,24 m ³ /h	
	NH ₄ HSO ₄ 4,6 M	2,04 m ³ /h	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,71 M	1,94 m ³ /h	1,40 M	1,24 m ³ /h	
			H ₂ SO ₄ 10 M	2,0 m ³ /h		0,58 m ³ /h	
			PLS neutralisée	7,0 m ³ /h		/	
Solvant	Aliquat 336 2,5 % vol + Isotridécanol 2,5 % vol + Elixore 205 Point éclair de l'Aliquat® 336 : 132 °C Point éclair de l'Elixore 205 : 72-80 °C			MIBK 100% Point éclair MIBK : 14 °C (coupelle fermée)			
Puretés visées	Nb (≥ 99,5) Ta (≥ 20)		Nb (≥ 99,5)		Ta (≥ 20)		
Avantages	Pas d'unité de dissolution (alimentation = solution aqueuse) Pas de système de refroidissement Acidité faible. Risques HSE moins important			[Nb] élevée → débits faibles			
Inconvénients	Effluent NH ₄ NO ₃ à gérer [Nb] limitée à ~15 g/L (pour 0,5 M en oxalates)			Effluents NH ₄ F, (NH ₄) ₂ SO ₄ CaF ₂ , CaSO _{4(s)} à gérer Propriété intellectuelle à vérifier Utilisation de MIBK pure → refroidissement indispensable Milieu très corrosif et toxique Attaque du MOP exothermique suivie d'une étape utilisant solvant très inflammable			
HSE	Aliquat 336 : toxique en cas d'ingestion			MIBK : toxique, très inflammable HF : très toxique (mortel par inhalation), très corrosif			
Incertitudes techniques	Désextraction du tantale à optimiser			Applicabilité au MOP du procédé Maboumine à vérifier Répartition des impuretés dans le procédé (Ti, Fe, Na) Elimination du fluor indispensable lors des lavages de Nb ₂ O _{5,n} H ₂ O sinon NbOF ₃ (gazeux) se forme lors de la calcination du produit final.			
Améliorations possibles	Augmenter la concentration en H ₂ C ₂ O ₄ à la désextraction du Nb pour augmenter la concentration maximale dans l'éluat.			Utilisation d'octanol en remplacement de la MIBK (procédé Russe)			

5. Conclusions du chapitre III

Ce chapitre a été dédié au développement d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation du niobium et du tantale. Les objectifs étaient d'élaborer un procédé n'utilisant aucun réactif fluoré et pouvant être implémenté dans le procédé Maboumine. Le procédé devait également être capable de produire de l'oxyde de Nb purifié ($\geq 99,5\%$) et un concentré de Ta valorisable en tant que tel ($Ta \geq 20\%$).

Un premier procédé, développé par Eramet Research, a d'abord été étudié dans l'espoir d'améliorer ses performances. Malheureusement, l'étude approfondie de ce procédé a montré qu'en plus de ne pas atteindre les puretés et les rendements désirés, le procédé n'était pas économiquement viable du fait de sa consommation excessive d'acide oxalique et de l'impossibilité de recycler ce dernier. Le procédé a néanmoins initié une stratégie de séparation Nb-Ta innovante (extraction groupée puis dés-extraction sélective du Nb en présence d'acide oxalique) qui a été à la base du procédé mis au point durant cette thèse.

L'extraction des ions hexaniobate et hexatantalate par l'Aliquat® 336 a été étudiée à partir de solutions aqueuses synthétiques et avec le solvant Aliquat® 336-Isotridécanol-Elixore 205. L'extraction par l'Aliquat® 336 s'est révélée être bien plus complexe que ce que suggérait l'unique article publié sur ce sujet.

Le mécanisme d'échange anionique entre les ions chlorure de l'Aliquat® 336 et les ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ ($M = Nb, Ta$) a pu être vérifié. Cependant, l'extraction des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ par l'Aliquat® 336 est influencée par le pH de la phase aqueuse, par les anions et également par les cations en présence. La co-extraction eau-hexaniobate et alcalin-hexaniobate a également été observée. La co-extraction du sodium est faible ($Na/Nb_6O_{19} \leq 0,5$ mol/mol) mais suffisante pour dégrader notablement la pureté du Nb après sa dés-extraction. Cela explique, en partie, pourquoi le procédé initialement développé par Eramet Research ne peut pas atteindre la pureté en Nb visée. Les charges maximales en Nb et Ta dans le système Aliquat® 336-Isotridécanol-Elixore 205 ont pu être déterminées et sont de 1,48 g/L en Nb et de 2,42 g/L en Ta pour 1 %vol d'Aliquat® 336 dans le solvant. L'Aliquat® 336 est donc capable d'extraire des quantités importantes de Nb et Ta et c'est pourquoi, cet extractant commercial a été conservé pour le développement et l'optimisation de notre procédé de séparation Nb-Ta. Du fait des nombreux degrés de libertés dans le système, le nombre

d'espèces potentiellement extraites est très élevé. Cependant, à la saturation du solvant, les rapports $[\overline{A336}]/[\overline{M_6O_{19}}]$ correspondent à l'espèce $\overline{(A336)_8(Ta_6O_{19})}$ pour le Ta et à $\overline{(A336)_{6,7}Na_{0,3}(HNb_6O_{19})}$ pour le Nb. L'encombrement stérique et la structure de ces espèces serait un point intéressant à éclaircir.

Se basant sur les informations acquises dans la chapitre II concernant l'insertion du Ta dans les ions mixtes « $Nb_{6-x}Ta_xO_{19}$ » au sein du procédé Maboumine, la sélectivité lors de l'extraction n'a pas été recherchée. Par contre, après avoir co-extrait le Nb et le Ta en phase organique grâce à l'Aliquat® 336, il est possible de désextraire sélectivement le Nb dans un milieu où Nb et Ta ne forment pas d'ions polymériques. L'optimisation de cette étape de désextraction a donc été au cœur de notre travail de recherche. Parmi tous les systèmes de désextraction investigués, les solutions contenant de l'acide oxalique et des ions nitrate présentent le meilleur compromis entre l'efficacité, la sélectivité vis-à-vis du Nb et l'acidité du milieu. La sélectivité Nb-Ta observée lors de la désextraction semble provenir d'une réextraction sélective du Ta sous forme d'oxalate.

De plus, la désextraction sélective du Nb à faible acidité dans le système $A^+ - H^+ - NO_3^- - H_2C_2O_4$ offre la possibilité de neutraliser l'éluat de désextraction de manière économique. Nous avons alors développé un procédé capable, en deux étapes simples à mettre œuvre, d'effectuer la séparation niobium-oxalates-nitrates. En effet, la neutralisation, par NH_4OH (ou $NaOH$), des solutions nitriques contenant l'oxalate de Nb permet de précipiter $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ tout en libérant les ions oxalate complexés au Nb. Il suffit alors de neutraliser l'éluat de désextraction du Nb jusqu'à pH 7-8 puis de concentrer les filtrats de précipitation pour récupérer séparément, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O_{(s)}$ et une solution de nitrate d'ammonium. Les oxalates peuvent alors être valorisés directement sous forme de sel basique ou convertis en acide oxalique et réintroduits dans le procédé. La conversion de $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O_{(s)}$ en $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ à l'aide de $H_2SO_{4(aq)}$ s'est avérée plus difficile que prévue mais le composé mixte $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)(NH_4HC_2O_4)$ a pu être obtenu avec un rendement de 83 % sans réelle optimisation de la procédure. Ce point reste donc à améliorer mais même avec ce composé mixte le recyclage des oxalates dans le procédé peut être effectué.

A partir des résultats obtenus à l'échelle du laboratoire, une campagne de pilotage en continu du procédé de séparation Nb-Ta a été effectuée durant 160 heures avec des débits de l'ordre de 1 L/h. Ce test pilote a permis de valider le procédé développé et optimisé durant cette

thèse en produisant, à partir de la solution aqueuse issue du procédé voie sodique, de l'oxyde $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ purifié à 99,5 %. La récupération du Ta a également été optimisée durant la phase de pilotage. La dés extraction du Ta en milieu $HNO_3-NH_4NO_3$ suivie d'une neutralisation de l'éluat a permis d'obtenir un concentré de Ta valorisable ($Ta \geq 20 \%m$). La faisabilité d'une séparation Nb-Ta, sans réactif fluoré, au sein du procédé Maboumine a donc été démontrée.

Enfin, une évaluation des coûts opératoires (OPEX) liés à la consommation de réactifs a été réalisée pour le procédé développé durant cette thèse ainsi que pour le procédé conventionnel (s'opérant en milieux fluorés) appliqué au MOP du procédé Maboumine. Cette première étude technico-économique révèle que les OPEX du procédé développé durant cette thèse sont de 3,2 à 4,0 \$/kg Nb. Par comparaison, le gain potentiel et maximal pour un procédé de purification du Nb au sein du procédé Maboumine est d'environ 30 \$/kg de Nb traité. Le procédé développé durant cette thèse est donc très rentable.

De plus, l'étude technico-économique montre que les OPEX du procédé en milieux fluorés appliqué au MOP sont de 5,3 à 6,1 \$/kg Nb. En plus d'être rentable, respectueux de l'environnement et innovant, le procédé développé durant cette thèse est donc compétitif par rapport au procédé existant. Celui-ci a donc fait l'objet d'un dépôt de brevet (Eramet SA & CNRS, 2015).

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, la chimie du niobium et du tantale, au sens large, a été étudiée ; allant de la synthèse et de la caractérisation de sels d'hexaniobate jusqu'à l'évaluation technico-économique de procédés de séparation Nb-Ta en passant par l'étude détaillée de la physicochimie des ions hexaniobate et l'élaboration d'un procédé hydrométallurgique innovant pour la séparation Nb-Ta.

Le premier chapitre nous a d'abord plongés dans l'univers de ces **deux métaux qualifiés de critiques pour l'économie mondiale mais peu connus du grand public**. L'étude bibliographique a permis de passer en revue les applications et la spécificité des marchés du Nb et du Ta, les procédés industriels existant pour leur extraction et leur transformation ainsi que les particularités de leurs chimies en solutions aqueuses acides et basiques.

Cette revue a mis en lumière les différences entre le marché du Nb et celui du Ta, avec d'un côté **un marché monopolistique centré sur la production de ferroniobium et également d'oxyde Nb₂O₅ de haute pureté (≥ 99,5 %)** et de l'autre, un marché plus hétéroclite, plus volatile et aussi plus lucratif avec des concentrés valorisables dès 20 %m en Ta.

La synthèse bibliographique a aussi souligné les choix restreints concernant les milieux capables de solubiliser le Nb(V) et le Ta(V). Ces milieux sont en effet limités aux solutions d'ions fluorure, aux solutions alcalines et aux solutions oxaliques. **Les procédés industrialisés pour la séparation Nb-Ta sont quant à eux essentiellement opérés en milieux fluorés.**

Le procédé Maboumine, développé par Eramet Research, a été présenté afin de souligner l'enjeu d'une séparation Nb-Ta au sein de ce projet industriel. La configuration actuelle du procédé Maboumine ne permettant pas la séparation Nb-Ta, le Nb est uniquement valorisable sous forme de ferroniobium de qualité standard et la valeur du gisement de Mabounié associée au Ta est perdue. Du fait des risques HSE inhérents aux procédés classiques de séparation Nb-Ta, **un procédé en rupture devait être développé afin de valoriser au mieux le Nb et le Ta du gisement de Mabounié.**

Avant d'envisager une séparation Nb-Ta au sein du procédé Maboumine, il était d'abord nécessaire d'étudier la chimie de ces éléments en milieux alcalins car la partie du procédé Maboumine la plus propice à la séparation Nb-Ta est opérée en milieu sodique. En ligne avec

les données de la littérature, le second chapitre s'est alors focalisé sur la physicochimie des ions hexaniobate et hexatantalate, $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ ($M = Nb, Ta ; 0 \leq x \leq 3$).

Les synthèses des sels $Na_8Ta_6O_{19}, 24,5H_2O$, $Li_8Nb_6O_{19}, 15,5H_2O$, $Na_7H Nb_6O_{19}, 15H_2O$, $K_8Nb_6O_{19}, 16H_2O$ et $Cs_8Nb_6O_{19}, 14H_2O$ ont d'abord été réalisées car aucun sels d'ions de Lindqvist n'est commercialisé. L'étude par RMN-MAS de ces composés a révélé que cette technique est capable de discriminer aisément les sels protonés des sels totalement déprotonés. La RMN-MAS du ^{23}Na s'est également montrée capable de suivre indirectement la substitution Nb-Ta au sein de $Na_7H Nb_6O_{19}, 15H_2O$.

La solubilité du Nb(V) et du Ta(V) en milieux basiques ($8 \leq pH \leq 13$, $T = 25 \text{ }^\circ C$) a ensuite été investiguée (Deblonde et al., 2015a). Les résultats ont montré que Nb_2O_5, nH_2O et Ta_2O_5, nH_2O ne sont pas les phases limitant la solubilité des deux métaux mais plutôt $Na_7H Nb_6O_{19}, 15H_2O$ et $Na_8Ta_6O_{19}, nH_2O$. De plus, il a été observé que les solubilités de $Na_7H Nb_6O_{19}, 15H_2O$ et $Na_8Ta_6O_{19}, 24,5H_2O$ augmentent significativement en présence d'ions K^+ ou TMA^+ mais diminuent en présence Cs^+ . De même, nous avons découvert que les ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ forment des composés très peu solubles en présence d'alcalino-terreux. Tous ces résultats indiquent que **les modèles de solubilité actuels pour le Nb(V) et le Ta(V) sont trop simplistes** car il ne prennent en compte que les espèces hypothétiques $M(OH)_x^{5-x}$. Ces modèles devront donc être révisés car cela peut avoir un impact, non-négligeable, sur la dissémination du Nb et Ta dans l'environnement à partir des effluents de procédés hydrométallurgiques.

Ces observations à caractère académique ont également donné lieu à deux applications concrètes au sein procédé Maboumine. D'une part, il a été possible de **multiplier quasiment par trois les concentrations Nb et Ta obtenues dans l'unité de mise en solution du procédé voie sodique** en ajoutant 0,35 M de KCl. De plus, cet ajout de KCl ne dégrade pas les rendements de mise en solution ni les performances de séparation Nb/Ti et Nb/Fe. D'autre part, nous avons mis au point une méthode de précipitation du Nb et du Ta alternative à la neutralisation par H_2SO_4 . En effet, la possibilité de **précipiter quantitativement Nb (et Ta) sous forme d'hexaniobate de calcium** a été démontrée. Cette méthode de précipitation consomme 3,0 moles de $Ca(OH)_2$ par mole de Nb_6O_{19} contre 11,3 moles de H_2SO_4 par mole de Nb_6O_{19} pour la méthode usuelle. L'évaluation économique de la mise en solution du Nb et du Ta à l'aide d'ions K^+ et de leur précipitation avec $Ca(OH)_2$ reste à effectuer en prenant en compte le cycle complet (précipitation, séchage, calcination et pyrométallurgie).

Ensuite, constatant le manque de techniques d'analyses pour le Nb(V) et le Ta(V) et la grande disparité des données publiées, **les propriétés UV des ions hexaniobate et hexatantalate ont été revisités** (Deblonde et al., 2015d). La spectrophotométrie UV a alors permis : (i) d'accéder au pKa du couple $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-} / \text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ à différentes forces ioniques et de déterminer l'enthalpie de réaction associée, (ii) de montrer que les ions $\text{Nb}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{8-}$ et $\text{Nb}_4\text{O}_{16}^{12-}$ suggérés par Goiffon et al. (1973) ne sont finalement pas formés en milieux basiques, (iii) de développer une méthode simple pour le dosage du Nb dans des solutions synthétiques et industrielles et (iv) de prouver que les solutions du procédé voie sodique contiennent les ions $\text{H}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{6-}$, $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$ et $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ avec majoritairement $\text{HNb}_6\text{O}_{19}^{7-}$.

Le développement d'outils de mesure *in situ* pour le suivi des concentrations en Nb par UV dans les procédés hydrométallurgiques opérants en milieux alcalins serait un point à approfondir.

Tirant profit de l'absorbance des ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$, ceux-ci ont pu être sondés par électrophorèse capillaire pour la toute première fois (Deblonde et al., 2015c). L'étude a mis en évidence la formation de paires d'ions entre $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et les ions alcalins. L'électrophorèse capillaire a aussi mis en lumière la différence subtile entre les paires d'ions solvatées pour $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et les paires d'ions de contact pour $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$. Après optimisation, notre méthode permet de séparer et de quantifier les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ et $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ en moins de 3 minutes. A notre connaissance, c'est la seule méthode capable d'effectuer une telle séparation. Les performances de la méthode ont pu être poussées jusqu'à la séparation des ions contenant uniquement du Nb ($\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$) et des ions dont une fraction du Nb est substituée par le Ta ($\text{H}_x\text{Nb}_{6-y}\text{Ta}_y\text{O}_{19}^{x-8}$).

La méthode développée pour les ions $\text{H}_x\text{M}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ peut ouvrir la voie à l'étude d'autres polyoxométallates par électrophorèse capillaire comme les polyvanadates, polytungstates, polymolybdates ou encore les polyuranates.

Le développement d'une méthode analytique capable de distinguer les ions $\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ des ions substitués $\text{H}_x\text{Nb}_{6-y}\text{Ta}_y\text{O}_{19}^{x-8}$ a permis d'observer ces ions substitués dans le procédé voie sodique. Nous avons ainsi prouvé expérimentalement qu'**au sein du procédé voie sodique, le tantale n'existe pas sous forme d'ions purs $\text{H}_x\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{x-8}$ mais est sous forme substituée $\text{H}_x\text{Nb}_{6-y}\text{Ta}_y\text{O}_{19}^{x-8}$** avec très probablement $\text{H}_x\text{Nb}_5\text{TaO}_{19}^{x-8}$ comme espèce majoritaire. L'insertion du Ta dans les ions hexaniobate est également confirmée par la perte de

sélectivité Nb-Ta lors de l'extraction par l'Aliquat® 336 observée avec les solutions industrielles.

Partant des données acquises sur la physicochimie des ions hexaniobate et hexatantalate, un procédé de séparation Nb-Ta a été développé et optimisé. Ce procédé innovant utilise la solution d'ions $H_xNb_6O_{19}^{x-8}$ et $H_xNb_{6-y}Ta_yO_{19}^{x-8}$ issue du procédé voie sodique comme alimentation et l'extractant commercial Aliquat® 336. L'étude de l'extraction des ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ par l'Aliquat® 336 a d'abord révélé la complexité du système avec la co-extraction sodium-hexaniobate, eau-hexaniobate et une influence du pH, des anions et des cations. Le nombre important d'espèces pouvant se former en phase organique empêche l'identification précise des espèces extraites bien que $(A336)_8(Ta_6O_{19})$ et $(A336)_{6,7}Na_{0,3}(HNb_6O_{19})$ semblent majoritaires lorsque que le solvant est saturé.

La structure et l'encombrement stérique de ces espèces seraient des points à approfondir par des méthodes théoriques ou expérimentales. La facilité avec laquelle l'Aliquat® 336 extrait les ions $H_xM_6O_{19}^{x-8}$ pourrait également ouvrir un nouveau pan de la chimie du Nb(V) et du Ta(V) avec la synthèse de nouveaux polyoxometalates via des réactions en phases organiques.

La dés extraction sélective du Nb, après la co-extraction Nb-Ta par l'Aliquat® 336 a ensuite été optimisée. Parmi les nombreux systèmes testés, **les solutions d'acide oxalique et d'ions nitrate présentent le meilleur compromis entre l'efficacité, la sélectivité vis-à-vis du Nb et l'acidité du milieu.** Un procédé hydrométallurgique sans réactif fluoré a ainsi été développé autour de cette étape de dés extraction sélective du Nb en milieu $A^+-H^+-NO_3^-$ - $H_2C_2O_4$ ($A = Na$ ou NH_4). L'acidité faible à laquelle peut être dés extrait sélectivement le Nb dans ce système offre alors la possibilité de récupérer les ions oxalates de manière économique. La neutralisation, par NH_4OH (ou $NaOH$), des solutions nitriques contenant l'oxalate de Nb permet de précipiter $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ tout en libérant les ions oxalate complexés au Nb. **Il est alors possible, en deux étapes simples à mettre en œuvre de récupérer séparément, $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_{(s)}$, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O_{(s)}$ et une solution de nitrate d'ammonium.** L'oxalate d'ammonium peut ensuite être converti en acide oxalique par réaction avec H_2SO_4 et être réintroduit dans le procédé. Même si cela n'est pas bloquant, cette conversion devra être optimisée car elle s'arrête, pour l'instant, au composé $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)(NH_4HC_2O_4)$.

Enfin un test à l'échelle pilote (160 h - 0,2 à 1,4 L/h) a démontré la faisabilité technique du procédé de séparation Nb-Ta. **Pour la première fois dans l'histoire du projet Maboumine, de l'oxyde de Nb purifié à 99,5 % a pu être produit ainsi que des concentrés de Ta titrant plus de 20 %m.** Ce test industriel, prouve donc qu'il est possible de purifier le Nb et de récupérer le Ta du gisement de Mabouinié, et ce, sans utiliser les procédés conventionnels s'opérant en milieux fluorés.

Finally, a technico-economic study was carried out in order to compare the developed process with the processes using fluoride media. This first study reveals that **the developed process will be profitable, with costs linked to the consumption of reagents of about 4,0 \$/kg of Nb.** By comparison the potential and maximal gain for a purification process of Nb within the Maboumine process is about 30 \$/kg of Nb treated. The operational margin for the developed process will be probably superior to 20 \$/kg, and this, without even considering the revenues due to the recovery of Ta.

The OPEX of the Nb-Ta separation process in fluoride media applied to the Maboumine process are, between 5,3 and 6,2 \$/kg Nb. In addition to being profitable, respectful of the environment and innovative, **the developed process during this thesis is therefore competitive compared to the existing process.** This has led to a patent application (Eramet SA & CNRS, 2015).

Moreover, optimizations of the developed process are still possible. Studies at higher concentration in oxalic acid should be carried out in order to concentrate the fluxes and to reduce the operating costs. The results obtained lead to think that the selectivity Nb-Ta observed comes from a selective re-extraction of Ta oxalates, it could also be envisaged to broaden the applications of the developed process. For example, the dissolution of Nb and Ta concentrates in $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ media followed by a selective extraction of Ta by Aliquat® 336 can be envisaged. The purified Nb oxalate solution in Ta could then be treated according to the developed method in order to recycle the oxalates.

In conclusion, these three chapters have shown to what extent the chemistry of niobium and tantalum is rich and still too little explored. The studies carried out during these three last years have also demonstrated that it is sometimes possible to combine innovation, respect for the environment and economy within hydrometallurgical processes. The developed

développé ici est bien évidemment perfectible, mais nous espérons avoir initié une démarche nouvelle pour l'hydrométallurgie du tantale et du niobium.

Références

- Abramov, P.A.**, Abramova, A.M., Peresykina, E.V., Gushchin, A.L., Adonin, S.A., Sokolov, M.N., **2011**. New polyoxotantalate salt $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 24.5 \text{H}_2\text{O}$ and its properties. *J. Struct. Chem.* 52, 1012–1017.
- Agnihotri, N.**, Kamal, R., Mehta, J.R., **2006**. A Highly Selective Spectrophotometric Determination of Niobium (V) Using 3-Hydroxy-2-[1'-Phenyl-3'-(p-Chlorophenyl)-4'-Pyrazolyl]-4-Oxo-4H-1-Benzopyran as a Complexing Agent. *Ann. Chim.* 96, 479–485.
- Agnihotri, N. & Mehta, J.R.**, **2005**. Extractive Spectrophotometric Determination of Nb(V) as Its Complex with 3-Hydroxy-2-(2'-furyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran. *Chem. Anal.* 50, 429.
- Agulyanski, A.**, **2004**. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam ; Boston.
- Agulyansky, A.**, Agulyansky, L., Travkin, V.F., **2004**. Liquid–liquid extraction of tantalum with 2-octanol. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 43, 1231–1237. doi:10.1016/j.cep.2003.11.008
- Alam, T.M.**, Nyman, M., Cherry, B.R., Segall, J.M., Lybarger, L.E., **2004**. Multinuclear NMR Investigations of the Oxygen, Water, and Hydroxyl Environments in Sodium Hexaniobate. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 5610–5620. doi:10.1021/ja0398159
- Alkane Resources LTD**, **2013**. Dubbo Zirconia Project.
- AMG Advanced Metallurgical Group**, **2013**. AMG Advanced Metallurgical Group N.V. Announces Tantalum Mineral Resources Update at Volte Grande Mine [WWW Document]. URL <http://www.amg-nv.com/Investors/Press-Releases/Press-Release-Details/2013/AMG-Advanced-Metallurgical-Group-NV-Announces-Tantalum-Mineral-Resources-Update-at-Volte-Grande-Mine/default.aspx> (Consulté le 25/06/2015).
- Anderson, T.M.**, Rodriguez, M.A., Bonhomme, F., Bixler, J.N., Alam, T.M., Nyman, M., **2007a**. An aqueous route to $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ and solid-state studies of isostructural niobium and tantalum oxide complexes. *Dalton Trans.* 4517–4522. doi:10.1039/b707636c
- Anderson, T.M.**, Thoma, S.G., Bonhomme, F., Rodriguez, M.A., Park, H., Parise, J.B., Alam, T.M., Larentzos, J.P., Nyman, M., **2007b**. Lithium Polyniobates. A Lindqvist-Supported Lithium–Water Adamantane Cluster and Conversion of Hexaniobate to a Discrete Keggin Complex. *Cryst. Growth Des.* 7, 719–723. doi:10.1021/cg0606904
- Androš, L.**, Jurić, M., Popović, J., Šantić, A., Lazić, P., Benčina, M., Valant, M., Brničević, N., Planinić, P., **2013**. $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ Oxide Prepared from an Oxalate-Based Molecular Precursor—Characterization and Properties. *Inorg. Chem.* 52, 14299–14308. doi:10.1021/ic402276e
- Antonio, M.R.**, Nyman, M., Anderson, T.M., **2009**. Direct Observation of Contact Ion-Pair Formation in Aqueous Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6136–6140. doi:10.1002/anie.200805323
- Apple INC**, **2014**. APPLE INC - Conflict Minerals Report 2014 [WWW Document]. URL https://www.apple.com/supplier-responsibility/pdf/Conflict_Minerals_Report.pdf (Consulté le 25/06/2015).
- Arana, G.**, Etxebarria, N., Fernandez, L.A., Madariaga, J.M., **1995**. Hydrolysis of Nb (V) and Ta (V) in aqueous KCl at 25° C. Part II: Construction of a thermodynamic model for Ta (V). *J. Solut. Chem.* 24, 611–622.
- Asselin, E.**, Ahmed, T.M., Alfantazi, A., **2007**. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. *Corros. Sci.* 49, 694–710. doi:10.1016/j.corsci.2006.05.028
- Avalon Rare Metals Inc**, **2013**. Project Fact Sheet: Nechalacho, Thor Lake. [WWW Document]. http://avalonraremetals.com/resources/project_sheet.pdf (Consulté le 10/07/2015).
- Aveston, J. & Johnson, J.S.**, **1964**. Hydrolysis of Tantalum (V): Equilibrium Ultracentrifugation and Raman Spectra of Potassium Tantalate. *Inorg. Chem.* 3, 1051–1053.
- Babko, A.K.**, Lukachina, V.V., Nabivanets, B.I., **1963**. Solubility and acid-base properties of tantalum and niobium hydroxides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 8, 957–961.
- Baes, C.F. & Mesmer, R.E.**, **1976**. The Hydrolysis of Cations. John Wiley and Sons, New-York.

- Balogh, E.**, Anderson, T.M., Rustad, J.R., Nyman, M., Casey, W.H., **2007**. Rates of Oxygen-Isotope Exchange between Sites in the $[H_xTa_6O_{19}]^{(8-x)-}_{(aq)}$ Lindqvist Ion and Aqueous Solutions: Comparisons to $[H_xNb_6O_{19}]^{(8-x)-}_{(aq)}$. *Inorg. Chem.* 46, 7032–7039. doi:10.1021/ic700845e
- BASF**, **2013**. Aliquat® 336 - Technical information. [WWW Document]. http://www.mining-solutions.basf.com/ev/internet/mining-solutions/en/function/conversions:/publish/content/mining-solutions/download-center/technical-data-sheets/pdf/Aliquat_336_TI_EVH_0125_4.pdf (consulté le 15/07/2015).
- Besserguenev, A.V.**, Dickman, M.H., Pope, M.T., **2001**. Robust, Alkali-Stable, Triscarbonyl Metal Derivatives of Hexametalate Anions, $[M_6O_{19}\{M'(CO)_3\}_n]^{(8-n)-}$ (M = Nb, Ta; M' = Mn, Re; n = 1, 2). *Inorg. Chem.* 40, 2582–2586. doi:10.1021/ic001031y
- Black, J.R.**, Nyman, M., Casey, W.H., **2006**. Rates of Oxygen Exchange between the $[H_xNb_6O_{19}]^{8-x}_{(aq)}$ Lindqvist Ion and Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 14712–14720. doi:10.1021/ja065529w
- Bocek P.**, Deml M., Gebauer P., Dolnik V., Analytical isotachopheresis, B. J. Radola, Basel (Switzerland), **1988**
- Bonhomme, F.**, Larentzos, J.P., Alam, T.M., Maginn, E.J., Nyman, M., **2005**. Synthesis, structural characterization, and molecular modeling of dodecaniobate Keggin chain materials. *Inorg. Chem.* 44, 1774–1785.
- BRGM**, **2012**. Panorama 2011 du marché du tantale (No. BRGM/RP - 6 134 3 - FR).
- BRGM**, **2011**. Panorama 2010 du marché du niobium (No. BRGM/RP - 60579 - FR).
- Britannica Encyclopedia**, **2015**. Heinrich Rose | biography - German chemist | Britannica.com [WWW Document]. URL <http://www.britannica.com/biography/Heinrich-Rose> (Consulté le 30/06/2015).
- British Geological Survey**, **2011**. Niobium-Tantalum. [WWW Document]. URL <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=2033> (Consulté le 15/07/2015).
- Britvin, S.N.**, Siidra, O.I., Lotnyk, A., Kienle, L., Krivovichev, S.V., Depmeier, W., **2012**. The fluoride route to Lindqvist clusters: Synthesis and crystal structure of layered hexatantalate $Na_8Ta_6O_{19} \cdot 26H_2O$. *Inorg. Chem. Commun.* 25, 18–20. doi:10.1016/j.inoche.2012.08.025
- Brničević, N. & Djordjević, C.**, **1976**. Co-ordination complexes of niobium and tantalum. XVI. Salts of oxy-bis-oxalato niobate(V). *J. Common Met.* 45, 45–52.
- Brničević, N. & Djordjević, C.**, **1968**. Coordination complexes of niobium and tantalum. VI. Seven-coordinated oxalatonioabates(V) and -tantalates(V). *Inorg. Chem.* 7, 1936–1938.
- Brničević, N. & Djordjević, C.**, **1970**. Co-ordination complexes of niobium and tantalum X. Polymeric oxo-oxalato tantalates (V). *J. Common Met.* 21, 469–471.
- Brničević, N. & Djordjević, C.**, **1971**. Co-ordination complexes of niobium and tantalum XII. Preparation and properties of oxy-hydroxy-bis-oxalato niobic acid and its salts. *J. Common Met.* 23, 107–109.
- CERN**, **2015**. Test magnet reaches 13.5 tesla – a new CERN record | CERN [WWW Document]. CERN Accelerating Sci. URL <http://home.web.cern.ch/about/updates/2013/11/test-magnet-reaches-135-tesla-new-cern-record> (Consulté le 20/06/2015).
- Chapin, E.M. & Bell, J.M.**, **1931**. The Solubility of Oxalic Acid in Aqueous Solutions of Hydrochloric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 3284–3287.
- Chhakar, A.K. & Kakkar, L.R.**, **1995**. Extractive spectrophotometric determination of niobium (V) with 3-hydroxy-2-(2-thienyl)-4H-chromen-4-one. *Fresenius J. Anal. Chem.* 351, 720–723.
- Charles Hatchett Award**, **2015**. Charles Hatchett Award [WWW Document]. URL <http://www.charles-hatchett.com/> (Consulté le 25/06/2015).
- Conway, B.E.**, **1981**. Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics (Studies in Physical and Theoretical Chemistry). Elsevier Sci.
- CSIRO**, Cheng, C.Y., O'Shea, M., Zhu, Z., Pranolo, Y., Kelly, N., **2013a**. Mabounié Ore Study Phase II – Recovery of Values from PLS - Stage 4 (No. EP138651).
- CSIRO**, Cheng, C.Y., Zhu, Z., Pranolo, Y., **2013b**. Mabounié Ore Study Phase II – Recovery of Values from PLS - Stage 3 (No. EP13505).

- Dartiguenave, Y.,** Lehne, M., Rohmer, R., **1965.** Double décomposition entre les solutions de niobates de potassium et le chlorure de baryum: ions niobiques, remarque sur l'ion $[\text{Nb}_5\text{O}_{16}]^{7-}$. Bull. Société Chim. Fr.
- Deblonde, G.J.-P.,** Chagnes, A., Bélair, S., Cote, G., **2015a.** Solubility of niobium(V) and tantalum(V) under mild alkaline conditions. Hydrometallurgy 156, 99–106. doi:10.1016/j.hydromet.2015.05.015
- Deblonde, G.J.-P.,** Chagnes, A., Weigel, V., Cote, G., **2015b.** Direct precipitation of niobium and tantalum from alkaline solutions using calcium-bearing reagents. Hydrometallurgy - Accepted.
- Deblonde, G.J.-P.,** Delaunay, N., Lee, D., Chagnes, A., Cote, G., **2015c.** First investigation of polyoxoniobate and polyoxotantalate aqueous speciation by capillary zone electrophoresis. RSC Adv. 5, 64119–64124. doi:10.1039/C5RA11521C
- Deblonde, G.J.-P.,** Moncomble, A., Cote, G., Bélair, S., Chagnes, A., **2015d.** Experimental and computational exploration of the UV-visible properties of hexaniobate and hexatantalate ions. RSC Adv. 7619–7627. doi:10.1039/C4RA14866E
- Dehand, J.,** **1965.** . Rev. Chim. Minérale 2, 259.
- Delvallée, F.,** **2014.** Rapport interne Eramet Research: Rapport du pilote niobium Aval-Nb 2013-1 (No. 50.14.073-FD).
- Delvallée, F.,** Houdard, R., Roux, M.-A., **2013.** Débriefing pilote Aval Niobium Campagne 2013-4 15 au 25 octobre 2013.
- Djordjević, C.,** Gorican, H., Sevdic, D., **1969.** Solvent extraction of niobium and tantalum. J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1487–1494.
- Djordjević, C.,** Gorican, H., Tan, S.L., **1966.** Solvent extraction of niobium and tantalum. J. - Common Met. 11, 342–350.
- Donati, L.,** Courtaud, B., Weigel, V., **2014.** A Promising Process for Developing a Polymetallic Ore Deposit Focus on the Upstream Part of the Process.
- Doussineau, P. & Levelut, A.,** **2002.** Memory against temperature or electric field sweeps in potassium niobo-tantalate crystals. Eur. Phys. J. B 26, 13–21. doi:10.1140/epjb/e20020060
- Dove, P.M. & Nix, C.J.,** **1997.** The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3329–3340.
- Dsouki, N.A.,** de Lima, M.P., Corazzini, R., Gáscon, T.M., Azzalis, L.A., Junqueira, V.B.C., Feder, D., Fonseca, F.L.A., **2014.** Cytotoxic, hematologic and histologic effects of niobium pentoxide in Swiss mice. J. Mater. Sci. Mater. Med. 25, 1301–1305. doi:10.1007/s10856-014-5153-0
- Duhamel-Achin, I. & Lafon, S.,** **2012a.** Rapport interne Eramet Research: Premiers résultats de la caractérisation des thermo-précipités de niobium produits au Pilote de Bessines sur Gartempe (No. 48.12.100-IDA/SL).
- Duhamel-Achin, I. & Lafon, S.,** **2012b.** Rapport interne Eramet Research: Caractérisation des thermo-précipités de niobium et des résidus de la conversion sodique par diffraction des rayons X (No. 48.12.151-IDA/SL).
- Duro, L.,** Grivé, M., Cera, E., Gaona, X., Domènech, C., Bruno, J., **2006.** Determination and assessment of the concentration limits to be used in SR-Can. SKB.
- Eramet SA,** Agin, J., Durupt, N., Greco, A., Hammy, F., Laroche, G., Thiey, J., **2012a.** Patent : Dissolution and recovery of at least one element Nb or Ta and of at least one other element U or Rare Earth Element from ores and concentrates. WO 2012/093170 A1.
- Eramet SA,** Agin, J., Durupt, N., Greco, A., Hammy, F., Laroche, G., Thiry, J., **2012b.** Brevet d'invention : Mise en solution et récupération d'au moins un élément Nb, Ta et d'au moins un autre élément U, terres rares à partir de minerais et concentrés. FR 2 970 265.
- Eramet SA & CNRS,** Deblonde, G., Chagnes, A., Cote, G., Roux, M.-A., Weigel V. **2015.** Brevet d'invention : Procédé hydrométallurgique pour la séparation et la purification du tantale et du niobium.
- Eramet SA,** Delvalle, F., Lachaize, F., Weigel, V., **2015.** Brevet d'invention : Procédé de purification du niobium et/ou du tantale. FR 3 008 425.

- Ervanne, H., Hakanen, M., Lehto, J., 2014.** Modelling of niobium sorption on clay minerals in sodium and calcium perchlorate solutions. *Radiochim. Acta* 102. doi:10.1515/ract-2013-2165
- Etxebarria, N., Fernandez, L.A., Madariaga, J.M., 1994.** On the hydrolysis of niobium(V) and tantalum(V) in 3 mol/dm KCl at 25 °C. Part 1. Construction of a thermodynamic model for Nb(V). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3055. doi:10.1039/dt9940003055
- European Commission, 2014.** Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. Version de mai 2014.
- European Commission, 2010.** Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. Version du 30/07/2010.
- Fairbrother, F., 1967.** The chemistry of niobium and tantalum. Elsevier.
- Farrell, F.J., Maroni, V.A., Spiro, T.G., 1969.** Vibrational analysis for $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ and $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ and the Raman intensity criterion for metal-metal interaction. *Inorg. Chem.* 8, 2638–2642.
- Ferey, L., Delaunay, N., Rutledge, D.N., Huertas, A., Raoul, Y., Gareil, P., Vial, J., Rivals, I., 2014.** An experimental design based strategy to optimize a capillary electrophoresis method for the separation of 19 polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chim. Acta* 820, 195–204. doi:10.1016/j.aca.2014.02.040
- Fermilab/SLAC, 2014.** Future LHC super-magnets pass muster | symmetry magazine [WWW Document]. URL <http://www.symmetrymagazine.org/article/july-2013/future-lhc-super-magnets-pass-muster> (Consulté le 25/06/2015).
- Ferris, L.M., 1966.** Solubility of niobic oxide and niobium dioxyfluoride in nitric acid-hydrofluoric acid solutions at 25°C. *J. Chem. Eng. Data* 11, 338–343.
- Filowitz, M., Ho, R.K.C., Klemperer, W.G., Shum, W., 1979.** Oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalates. 1. Sensitivity and resolution. *Inorg. Chem.* 18, 93–103.
- Flynn Jr, C.M. & Stucky, G.D., 1969.** Heteropolyniobate complexes of manganese (IV) and nickel (IV). *Inorg. Chem.* 8, 332–334.
- Fontani, M., Costa, M., Orna, M.V., 2015.** The Lost Elements: The Periodic Table's Shadow Side. Oxford University press.
- Friedl, W., Reijenga, J.C., Kenndler, E., 1995.** *J Chrom A* 709 (1995) 163-170 - Ionic strength and charge number correction for mobilities of multivalent organic anions in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 709, 163–170. doi: 10.1016/0021-9673(95)00159-K
- Frost, R.L. & Weier, M.L., 2004.** The “cave” mineral oxammite – a high resolution thermogravimetry and Raman spectroscopic study. *Neues Jahrb. Für Mineral. - Monatshefte* 2004, 27–48. doi:10.1127/0028-3649/2004/2004-0027
- Fullmer, L.B., Mansergh, R.H., Zakharov, L.N., Keszler, D.A., Nyman, M., 2015.** Nb_2O_5 and Ta_2O_5 Thin Films from Polyoxometalate Precursors: A Single Proton Makes a Difference. *Cryst. Growth Des.* 150706141627009. doi:10.1021/acs.cgd.5b00508
- Fullmer, L.B., Molina, P.I., Antonio, M.R., Nyman, M., 2014.** Contrasting ion-association behaviour of Ta and Nb polyoxometalates. *Dalton Trans* 43, 15295–15299. doi:10.1039/C4DT02394C
- Galan, B., Urriaga, A.M., Alonso, A.I., Irabien, J.A., Ortiz, M.I., 1994.** Extraction of anions with Aliquat 336: Chemical equilibrium modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1765–1770.
- Galesic, N., Brničević, N., Matkovic, B., Herceg, M., Zelenko, B., Sljukic, M., 1977.** The crystal structure of ammonium oxobisoxalato-bisaquoniobate(V) trihydrate $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ by neutron diffraction. *J. -Common Met.* 51, 259–270.
- Galesic, N., Matkovic, B., Herceg, M., 1971.** On the crystal structure of oxohydroxobisoxalato niobic acid pentahydrate $\text{H}_2[\text{NbO}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. -Common Met.* 25, 234–236.
- Gates, J.M., 2008.** PhD thesis: Cold Fusion Production and Decay of Neutron-Deficient Isotopes of Dubnium and Development of Extraction Systems for Group V Elements. University of California, Berkeley, Berkeley.
- Global Advanced Metals, 2010.** Wodgina - Australia [WWW Document]. URL <http://www.globaladvancedmetals.com/our-operations/gam-resources/wodgina-australia.aspx> (Consulté le 20/05/2015).
- Goiffon, A., Granger, R., Bockel, C., Spinner, B., 1973.** Etude des équilibres dans les solutions alcalines du niobium V. *Rev. Chim. Minérale* 10, 487.

- Goiffon, A., Philippot, E., Maurin, E., 1980.** Structure cristalline du niobate 7/6 de sodium ($\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 14\text{H}_2\text{O}$). *Rev. Chim. Minérale* 17, 466–476.
- Goiffon, A. & Spinner, B., 1975.** Edification structurale des isopolyanions du niobium V et du tantale V. *Bull. Société Chim. Fr.* 2435–2441.
- Goroshchenko, Y., Soliev, L., Pilipenko, S.G., 1972.** Interaction of titanium with niobium in sulfuric acid solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 17, 209–210.
- Graeber, E.J. & Morosin, B., 1977.** The molecular configuration of the decaniobate ion ($\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}$)⁶⁻. *Acta Crystallogr. Sect. B* 2137–2143.
- Gridchina, G.I., 1963.** Study of niobium in alkaline and hydrochloric acid solutions by a dialysis method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 8, 322–326.
- Griffith, W.P. & Morris, P.J.T., 2003.** Charles Hatchett FRS (1765-1847), chemist and discoverer of niobium | Notes and Records of the Royal Society. The Royal Society Publishing.
- GSWA Mineral Resources, Bulletin 22, n.d.** International tantalum resources — exploration and mining [WWW Document]. URL <http://www.commerceresources.com/i/pdf/09-chap10.pdf> (Consulté le 20/05/2015).
- Gu, Q., Zhu, K., Liu, J., Liu, P., Cao, Y., Qiu, J., 2014.** Rod-like NaNbO_3 : mechanisms for stable solvothermal synthesis, temperature-mediated phase transitions and morphological evolution. *RSC Adv.* 4, 15104. doi:10.1039/c3ra47391k
- Haissinsky, M.M. & Bovy, R., 1950.** Détermination de la solubilité de l'hydroxyde de tantale dans l'acide sulfurique par la méthode des indicateurs radioactifs. *Mémoire présentés à la Société Chimique de France.* 827–829.
- Halpern, M., PTC Organics Inc.** What is Aliquat® 336 and Adogen® 464 HF? Let's Clear Up the Confusion. [WWW Document]. URL <http://phasetransfer.com/WhatisAliquat336andAdogen464.pdf> (consulté le 10/09/2015).
- Hardcastle, F.D. & Wachs, I.E., 1991.** Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *Solid State Ion.* 45, 201–213.
- Hartl, H., Pickhard, F., Emmerling, F., Röhr, C., 2001.** Rubidium- und Caesium- verbindungen mit dem isopolyanion $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ - Synthesen, kristallstrukturen, thermische und schwingungsspektroskopische untersuchungen der oxotantalate $\text{A}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A = Rb, Cs; n = 0, 4, 14). *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 627, 2630–2638.
- Hou, Y., Fast, D.B., Ruther, R.E., Amador, J.M., Fullmer, L.B., Decker, S.R., Zakharov, L.N., Dolgos, M.R., Nyman, M., 2015.** The atomic level journey from aqueous polyoxometalate to metal oxide. *J. Solid State Chem.* 221, 418–425. doi:10.1016/j.jssc.2014.09.039
- Hummel, W., Anderegg, G., Rao, L., Puigdomènech, I., Tochiyama, O., 2005.** Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands. Elsevier Science, Amsterdam.
- Hummel, W., Bener, U., Curti, E., Pearson, F.J., Thoenen, T., 2002.** Nagra / PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 (Technical report No. 02-16). Switzerland.
- H.C. Starck, 2015.** High quality refractory metals & advanced ceramics - H.C. Starck [WWW Document]. URL <https://www.hcstarck.com/en/home.html> (Consulté le 25/06/2015).
- IAMGOLD Corporation, 2012.** Niobium 101. [WWW Document]. URL <http://www.iamgold.com/English/Operations/Operating-Mines/Niobec-Niobium-Mine/Niobium-101/default.aspx> (consulté le 30/06/2015).
- Inoue, Y., Yamazaki, H., Kimura, Y., 1985.** Studies on the hydrous niobium(V) oxide ion exchanger. I. A method for synthesis and some properties. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2481–2486.
- International Monetary Fund, 2014.** World Economic Outlook Database. [WWW Document]. URL <http://knoema.fr/tbocwag/gdp-by-country-1980-2014?country=World> (consulté le 15/06/2015).
- International Organization for Standardization, 1980.** International Standard ISO 5453.
- ITER Organization, 2015.** ITER Mag N°5 [WWW Document]. URL <https://www.iter.org/fr/mag/5/40> (Consulté le 20/06/2015).
- Jander, G. & Ertel, D., 1960.** Über niobsäuren und wasserlösliche alkaliniobate - I. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 14, 71–76.
- Jander, G. & Ertel, D., 1956.** Über tantalensäure und die wasserlöslichen alkalitantalate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 3, 139–152.

- Jefferson Lab, 2015.** It's Elemental - The Element Niobium [WWW Document]. URL <http://education.jlab.org/itselemental/ele041.html> (Consulté le 20/06/2015).
- Jehng, J.-M. & Wachs, I.E., 1991a.** Niobium oxide solution chemistry. *J. Raman Spectrosc.* 22, 83–89.
- Jehng, J.-M. & Wachs, I.E., 1991b.** Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chem. Mater.* 3, 100–107.
- Jewel, P.W. & Butts, J.S., 1931.** A Method for the Preparation of Diethyl Oxalate. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 3560–3561.
- Jurić, M., Popović, J., Šantić, A., Molčanov, K., Brničević, N., Planinić, P., 2013.** Single-Step Preparation of the Mixed Ba^{II}-Nb^V Oxides from a Heteropolynuclear Oxalate Complex. *Inorg. Chem.* 52, 1832–1842. doi:10.1021/ic301888p
- Kabangu, M.J. & Crouse, P.L., 2012.** Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy* 129-130, 151–155. doi:10.1016/j.hydromet.2012.06.008
- Kanzelmeyer, J.H., Ryan, J., Freund, H., 1956.** The Nature of Niobium (V) in Hydrochloric Acid Solution. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3020–3023.
- Kennedy, J.H., 1961.** Sodium-potassium niobates and tantalates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 53–57.
- Kinnan, M.K., Creasy, W.R., Fullmer, L.B., Schreuder-Gibson, H.L., Nyman, M., 2014.** Nerve Agent Degradation with Polyoxoniobates: Nerve Agent Degradation with Polyoxoniobates. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 2361–2367. doi:10.1002/ejic.201400016
- Kinomura, N., Kumata, N., Muto, F., 1984.** A new allotropic form with ilmenite-type structure of NaNbO₃. *Mater. Res. Bull.* 19, 299–304.
- Kitamura, A., Fujiwara, K., Doi, R., Yoshida, Y., Mihara, M., Terashima, M., Yui, M., 2010.** JAEA thermodynamic database for performance assessment of geological disposal of high-level radioactive and TRU wastes (No. JAEA-Data/Code 2009-024). Japan Atomic Energy Agency.
- Klemperer, W.G. & Marek, K.A., 2013.** An ¹⁷O NMR Study of Hydrolyzed Nb(V) in Weakly Acidic and Basic Aqueous Solutions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 1762–1771. doi:10.1002/ejic.201201231
- Kojic-Prodic, B., Limiga, R., Scavanicar, S., 1973.** The crystal structure of caesium oxobisoxalatobisaquoniobate(V) dihydrate, Cs[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].H₂O. *Acta Crystallogr. Sect. B* B29, 864–869. doi:10.1107/S0567740873003468
- Kong, X., Hu, D., Wen, P., Ishii, T., Tanaka, Y., Feng, Q., 2013.** Transformation of potassium Lindquist hexaniobate to various potassium niobates: solvothermal synthesis and structural evolution mechanism. *Dalton Trans.* 42, 7699. doi:10.1039/c3dt00062a
- Lambole, J., 2014.** Rapport interne Eramet Research: Production de ferro-niobium à partir du concentré du procédé hydrométallurgique (No. 52.14.075-JL.alc).
- Land, J.E. & Sanchez-Caldas, J.R., 1967.** The niobium(V) sulfato species. *J. -Common Met.* 13, 233–240.
- Lehne, M. & Goetz, H., 1961.** Etude des équilibres homogènes : Nb₂O₅ - K₂O - H₂O. *Bull. Société Chim. Fr.* 334–340.
- Leicht, J., Lehne, M., Rohmer, R., 1963.** Etude des équilibres homogènes : Nb₂O₅ - K₂O - H₂O. *Bull. Société Chim. Fr.* 213–216.
- LHC superconducting cable** [WWW Document], 2015. URL <http://lhc-machine-outreach.web.cern.ch/lhc-machine-outreach/components/cable.htm> (Consulté le 21/06/2015).
- Lim, H.-S., Han, G.-C., Lee, S.-G., 2002.** Quantitative Elemental Analysis of Sodium (²³Na) by NMR Spectroscopy. *Bull.-Korean Chem. Soc.* 23, 1507–1508.
- Lindqvist, I., 1953.** . *Ark. För Kemi* 5, 247–250.
- Lindqvist, I. & Aronsson, B., 1954.** . *Ark. För Kemi* 49.
- Liu, B.-F., Liu, L.-B., Chen, H., Cheng, J.-K., 2001.** Separation of vanadium, niobium and tantalum as ternary mixed-ligand complexes by capillary electrophoresis using chelation with 4-(2-pyridylazo) resorcinol and tartaric acid. *Fresenius J. Anal. Chem.* 369, 195–197.
- Liu, E.-B., Liu, Y.-M., Cheng, J.-K., 2001.** Separation of niobium(V) and tantalum(V) by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection. *Anal. Chim. Acta* 443, 101–105.

- Lo, S.L. & Shiue, S.F., 1998.** Recovery of Cr(IV) by quaternary ammonium compounds. *Water Res.* 32, 174–178.
- Lothenbach, B., Ochs, M., Wanner, H., Yui, M., 1999.** Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution. Japan Nuclear Cycle Development Inst., Tokai, Ibaraki (Japan).
- Ma, P., Wang, G., Chen, G., Wang, J., Niu, J., 2011.** A new two-dimensional polyoxoniobate built by Lindqvist-type polyoxoanion and copper coordinated cations $K_2[Cu(H_2O)_6]\{[Nb_6O_{19}][Cu(NH_3)]_2\} \cdot 8H_2O$. *J. Mol. Struct.* 997, 126–130. doi:10.1016/j.molstruc.2011.05.010
- Maboumine, 2015.** Maboumine - Projet d'exploitation du gisement polymétallique au Gabon [WWW Document]. URL <http://www.maboumine.com/> (Consulté le 10/07/2015).
- Maekawa, M., Ozawa, Y., Yagasaki, A., 2006.** Icosaniobate: A New Member of the Isoniobate Family. *Inorg. Chem.* 45, 9608–9609. doi:10.1021/ic0601788
- Maiorov, V.G., Nikolaev, A.I., Kopkov, V.K., Kuznetsov, V.Y., Mikhailova, N.L., 2011.** Preparation of alkaline solutions of niobium(V). *Russ. J. Appl. Chem.* 84, 1137–1140. doi:10.1134/S1070427211070020
- Marignac, Blomstrand, Deville, H., Troost, L., Hermann, R., 1866.** Tantalssäure, Niobsäure, (Ilmensäure) und Titansäure. *Z. Für Anal. Chem.* 5, 384–389.
- Marignac, M.C., 1866.** Les combinaisons du niobium. *Ann. Chim. Phys.* 8, 5–75.
- Martell, A.E., Smith, R.M., Motekaitis, R.J., n.d.** NIST Standard Reference Database 46.
- Mathern, G., Weiss, R., 1971.** Structure cristalline de l'oxotrioxalatonibate d'ammonium à une molécule d'eau, $(NH_4)_3NbO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O$. *Acta Crystallogr. Sect. B* B27, 1610–1618. doi:10.1107/S0567740871004424
- Matsumoto, M., Ozawa, Y., Yagasaki, A., 2012.** Long Hydrogen-Bonded Rod of Molecular Oxide: A Hexatantalate Tetramer. *Inorg. Chem.* 51, 5991–5993. doi:10.1021/ic3004883
- Matsumoto, M., Ozawa, Y., Yagasaki, A., 2011.** Which is the most basic oxygen in $[Ta_6O_{19}]^{8-}$? — Synthesis and structural characterization of $[H_2Ta_6O_{19}]^{6-}$. *Inorg. Chem. Commun.* 14, 115–117. doi:10.1016/j.inoche.2010.09.045
- Matsumoto, M., Ozawa, Y., Yagasaki, A., Zhe, Y., 2013.** Decatantalate—The Last Member of the Group 5 Decametalate Family. *Inorg. Chem.* 52, 7825–7827. doi:10.1021/ic400864e
- Mazurenko, E.A. & Nabivanets, B.I., 1969.** Sulfato-complexes of niobium(V) in solution. *Russ. J. Inorg. Chem.* 14.
- Medeiros, F.F.P., Moura, M.F.V., Silva, A.G., Souza, C.P., Gomes, K.K.P., Gomes, U.U., 2006.** The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate. *Braz. J. Chem. Eng.* 23, 531–538.
- Mélou, E., 2014.** Etude de l'influence du titane et du fer sur la conversion sodique du niobium (stage chez Eramet Research du 14 mai au 30 juillet 2013) (No. 50.14.063-EM.sv).
- Menczel, B., Apelblat, A., Korin, E., 2004.** The molar enthalpies of solution and solubilities of ammonium, sodium and potassium oxalates in water. *J. Chem. Thermodyn.* 36, 41–44. doi:10.1016/j.jct.2003.09.012
- Minérale Info - BRGM, 2011.** Minerale Info - Le niobium. [WWW Document]. URL www.mineralinfo.fr/sites/default/files/.../brgm_plaquette_niobium.pdf (consulté le 30/08/2015).
- Muller, M., 1970.** . *Rev. Chim. Minérale* 359.
- Muller, M. & Dehand, J., 1971.** Oxalato-niobates et-tantalates de sodium. *Bull. Société Chim. Fr.* 2837–2847.
- Nabivanets, B.I., 1962.** The state of tantalum(V) in nitric, hydrochloric, and sulfuric acid solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 7, 1428–1432.
- Nakajima, K., Baba, Y., Noma, R., Kitano, M., N. Kondo, J., Hayashi, S., Hara, M., 2011.** $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4224–4227. doi:10.1021/ja110482r
- Nelson, H.W. & Tobias, S., 1963.** Structure of the Polyanions of the Transition Metals in Aqueous Solution : The Hexatantalate. *Inorg. Chem.* 2, 985–992.
- Neumann, G., 1964.** On the hydrolysis of niobates in 3 M K(Cl) medium. *Acta Chem. Scand.* 18, 278–280.

- NewsWeek**, 2015. Where Apple Gets the Tantalum for Your iPhone [WWW Document]. URL <http://www.newsweek.com/2015/02/13/where-apple-gets-tantalum-your-iphone-304351.html> (Consulté le 25/06/2015).
- Nikishina, E.E.,** Lebedeva, E.N., Drobot, D.V., 2012. Niobium- and tantalum-containing oxide materials: Synthesis, properties, and application. *Inorg. Mater.* 48, 1243–1260. doi:10.1134/S002016851213002X
- Nitsche, H.,** Stavsetra, L., Sudowe, R., Ali, M.N., Calvert, M.G., Dragojevic, I., Dvorak, J., Dvorakova, Z., Ellison, P.A., Garcia, M.A., Gregorich, K.E., Gates, J.M., 2009a. Extraction of niobium and tantalum isotopes using organophosphorus compounds. Part II – Extraction of “carrier-free” concentrations from HCl/LiCl solutions. *Radiochim. Acta* 97. doi:10.1524/ract.2009.1584
- Nitsche, H.,** Sudowe, R., Stavsetra, L., Ali, M.N., Calvert, M.G., Dragojevic, I., Ellison, P.A., Garcia, M.A., Gharibyan, N., Gregorich, K.E., Gates, J.M., 2009b. Extraction of niobium and tantalum isotopes using organophosphorus compounds. Part I – Extraction of “carrier-free” metal concentrations from HCl solutions. *Radiochim. Acta* 97. doi:10.1524/ract.2009.1583
- Niu, J.,** Ma, P., Niu, H., Li, J., Zhao, J., Song, Y., Wang, J., 2007. Giant Polyniobate Clusters Based on $[\text{Nb}_7\text{O}_{22}]^{9-}$ Units Derived from a Nb_6O_{19} Precursor. *Chem. - Eur. J.* 13, 8739–8748. doi:10.1002/chem.200700612
- Nyman, M.,** 2011. Polyoxoniobate chemistry in the 21st century. *Dalton Trans.* 40, 8049. doi:10.1039/c1dt10435g
- Nyman, M.,** Alam, T.M., Bonhomme, F., Rodriguez, M.A., Frazer, C.S., Welk, M.E., 2006a. Solid-state Structures and Solution Behavior of Alkali salts of the $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ Lindqvist Ion. *J. Clust. Sci.* 17, 197–219. doi:10.1007/s10876-006-0049-x
- Nyman, M.,** Anderson, T.M., Provencio, P.P., 2009. Comparison of Aqueous and Non-aqueous Soft-Chemical Syntheses of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Powders. *Cryst. Growth Des.* 9, 1036–1040. doi:10.1021/cg800849y
- Nyman, M.,** Celestian, A.J., Parise, J.B., Holland, G.P., Alam, T.M., 2006b. Solid-State Structural Characterization of a Rigid Framework of Lacunary Heteropolyniobates. *Inorg. Chem.* 45, 1043–1052. doi:10.1021/ic051155g
- Ohlin, C.A.,** Villa, E.M., Casey, W.H., 2009. One-pot synthesis of the decaniobate salt $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_6[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from hydrous niobium oxide. *Inorganica Chim. Acta* 362, 1391–1392. doi:10.1016/j.ica.2008.06.006
- Ohlin, C.A.,** Villa, E.M., Fettinger, J.C., Casey, W.H., 2008. Distinctly Different Reactivities of Two Similar Polyoxoniobates with Hydrogen Peroxide. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 8251–8254. doi:10.1002/anie.200803688
- Patel, K.,** Menon, S.K., Agrawal, Y.K., 1996. Extraction and micro determination of niobium (V) with N- α -phenylstyrylacrylohydroxamic acids. *Microchem. J.* 53, 158–163.
- Peiffert, C.,** Nguyen-Trung, C., Palmer, D.A., Laval, J.P., Giffaut, E., 2010. Solubility of B- Nb_2O_5 and the Hydrolysis of Niobium(V) in Aqueous Solution as a Function of Temperature and Ionic Strength. *J. Solut. Chem.* 39, 197–218. doi:10.1007/s10953-010-9495-z
- Pershina, V.,** 1998. Solution chemistry of element 105. Part II: hydrolysis and complex formation of Nb, Ta, Ha and Pa in HCl solutions. *Radiochim. Acta* 80, 75–84.
- Pickhard, F. & Hartl, H.,** 1997. Die Kristallstrukturen von $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_7\text{NaTa}_6\text{O}_{19} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 623, 1311–1316.
- Pilkington, N.J. & Stone, N.S.,** 1990. The solubility and sorption of nickel and niobium under high pH conditions (No. NSS/R186). Harwell Laboartory, UKAEA.
- Pope, M.T. & Dale, B.W.,** 1968. Isopy-vanadates, -niobates and -tantalates. *Chem. Soc. Rev.* 22, 527–548.
- Portalone, G. & Colapietro, M.,** 2006. Redetermination of ammonium oxalate oxalic acid dihydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E* 4725–4727.
- Rose, H.,** 1845. On two new metals, pelopium and niobium, discovered in the bavarian tantalites. *Philos. Mag. Ser. 3* 26, 179–181.
- Roskill Information Services,** 2009. The economics of niobium. Roskill Information Services, London.

- Roskill Information Services, 2014.** Critical thinking about critical raw materials in the EU (No. Roskill briefing paper, June 2014).
- Rozantsev, G.M., Dotsenko, O.I., Taradina, G.V., 2000.** Mathematical modeling and analysis of equilibria in solutions of Nb(V) 26, 264–270.
- Sahureka, F., Burns, R.C., von Nagy-Felsobuki, E.I., 2003.** Electrospray ionisation mass spectroscopic characterisation of isopolyoxo-niobates and -tantalates. *Inorganica Chim. Acta* 351, 69–78. doi:10.1016/S0020-1693(03)00058-6
- Santos, I., Loureiro, L.H., Silva, M.F.P., Cavaleiro, A., 2002.** Studies on the hydrothermal synthesis of niobium oxides. *Polyhedron* 21, 2009–2015.
- Saury, C., Boistelle, R., Dalem, F., Bruggeman, J., 1993.** Solubilities of calcium acetates in the temperature range 0-100 °C. *J. Chem. Eng. Data* 38, 56–59.
- Sen, B.K. & Saha, A.V., 1982.** On the nature and structure of “niobic acid” and its pyrolytic products: Part II: correlation between the hydrates, the stoichiometric and the nonstoichiometric oxides of niobium(V). *Mater. Res. Bull.* 17, 161–169.
- SenGupta, A.K., Marcus, Y., Marinsky, J.A., 2005.** Ion exchange and solvent extraction. Marcel & Dekker Inc, New York - Basel.
- Šestan, M., Perić, B., Giester, G., Planinić, P., Brničević, N., 2005.** Another Structure Type of Oxotris(oxalato)niobate(V): Molecular and Crystal Structure of $\text{Rb}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Struct. Chem.* 16, 409–414. doi:10.1007/s11224-005-3111-7
- SGS Canada INC, 2014.** Literature research of the niobium-tantalum extractive metallurgy (Etude commandée par Eramet Reseach) (No. 13338-004).
- Shen, L., Xu, Y.-Q., Gao, Y.-Z., Cui, F.-Y., Hu, C.-W., 2009.** 3D extended polyoxoniobates/tantalates solid structure: Preparation, characterization and photocatalytic properties. *J. Mol. Struct.* 934, 37–43. doi:10.1016/j.molstruc.2009.06.018
- Sørensen, E., Bjerre, A.B., 1992.** On the stabilization of niobium (V) solutions by zirconium (IV) and hafnium (IV). *Talanta* 39, 529–534.
- Spinner, B., 1968.** Etude quantitative de l'hydrolyse des niobates de potassium. *Rev. Chim. Minérale* 839–868.
- Spinner, B. & Kheddar, N., 1969.** Nouveaux siopolyanions du tantale. *Comptes Rendus Académie Sci. Sér. C t.* 269, 1108–1111.
- Su, T.T., Zhai, Y.C., Jiang, H., Gong, H., 2009.** Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 98, 449–455. doi:10.1007/s10973-009-0300-4
- Süe, P., 1937.** Contribution à l'étude des niobates. *Ann. Chim.* 7, 493–592.
- Talerico, C., Ochs, M., Giffaut, E., 2004.** Solubility of niobium(V) under cementitious conditions: importance of Ca-niobate. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 824.
- Tanaka, M. & Fujihara, S., 2012.** Room-Temperature Sol-Gel Synthesis of Sodium Hexaniobate in an Immiscible Hexane-Water System and Its Conversion into NaNbO_3 . *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 1180–1185. doi:10.1002/ejic.201101329
- Tantalum-Niobium International Study Center, 2015.** Tantalum - Raw Materials and Processing | Tantalum-Niobium International Study Center [WWW Document]. URL <http://tanb.org/tantalum> (Consulté le 09/08/2015).
- Taylor, S.R., 1964.** Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1273–1285.
- Tertiary Minerals plc, 2015.** Tertiary Minerals plc - Ghurayyah [WWW Document]. URL <http://www.tertiaryminerals.com/projects/other-projects/ghurayyah> (Consulté le 25/06/2015).
- Timerbaev, A.R., Semenova, O.P., Jandik, P., Bonn, G.K., 1994.** Metal ion capillary electrophoresis with direct UV detection. Effect of a charged surfactant on the migration behaviour of metal chelates. *J. Chromatogr. A* 671, 419–427.
- Tobias, R.S., 1965.** A Comparison of the Raman Crystal and Solution Spectra of the Hexaniobate and Hexatantalate Ions. *Can. J. Chem.* 43, 1222–1225.
- Tong, H. & Ye, J., 2010.** Building Niobate Nanoparticles with Hexaniobate Lindqvist Ions. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 1473–1480. doi:10.1002/ejic.200901133

- Tromans, A.J., 2003.** PhD thesis: solution chemistry of some dicarboxylate salts of relevance to the Bayer process. Cowan University.
- U.S. Geological Survey, 2013.** An Exploration in Mineral Supply Chain Mapping Using Tantalum as an Example (No. 2013-1239). Reston, Virginia.
- U.S. Geological Survey, 2010.** Mineral Commodity Summaries 2010. [WWW Document]. URL <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2010/mcs2010.pdf> (consulté le 10/07/2015).
- Vachirapatama, N., Doble, P., Yu, Z., Macka, M., Haddad, P.R., 2001.** Separation of niobium (V) and tantalum (V) as ternary complexes with citrate and metallochromic ligands by capillary electrophoresis. *Anal. Chim. Acta* 434, 301–307.
- VanadiumCorp, 2015.** Vanadium Market - VanadiumCorp Resource Inc. [WWW Document]. URL <http://www.vanadiumcorp.com/tech/market> (Consulté le 25/06/2015).
- Villa, E.M., Ohlin, C.A., Rustad, J.R., Casey, W.H., 2009.** Isotope-Exchange Dynamics in Isostructural Decametallates with Profound Differences in Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 16488–16492. doi:10.1021/ja905166c
- Wang, Q., Jiang, H., Gong, H., Chu, G., Lin, C., Dong, X., 2012.** Synthesis, characterization and thermal stability of a crystalline niobium oxysulfate. *J. Alloys Compd.* 521, 60–65. doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.033
- Wang, W., Weber, M.E., Vera, J.H., 1994.** Effect of alcohol and salt on water uptake of reverse micelles formed by dioctyldimethyl ammonium chloride (DODMAC) in isoctane. *J. Colloid Interface Sci.* 168, 422–427.
- Wang, X., Zheng, S., Xu, H., Zhang, Y., 2009.** Leaching of niobium and tantalum from a low-grade ore using a KOH roast–water leach system. *Hydrometallurgy* 98, 219–223. doi:10.1016/j.hydromet.2009.05.002
- Wang, X., Zheng, S., Xu, H., Zhang, Y., 2010.** Dissolution behaviors of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and their mixture in KOH and H₂O system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, 2006–2011. doi:10.1016/S1003-6326(09)60409-X
- Webmineral, 2014.** Mineralogy Database [WWW Document]. URL <http://webmineral.com/> (Consulté le 28/06/2015).
- Yajima, T., 1994.** Solubility measurements of uranium and niobium (No. UTNL-R 0331). Nuclear Engineering Research Laboratory, Faculty of Engineering, University of Tokyo.
- Yajima, T., Tobita, S., Ueta, S., 1992.** Solubility measurements of niobium in the system Nb-O-H under CO₂-free condition. Abstract 1992 Fall Meeting Atomic Energy Society Japan 341 (in Japanese).
- Yang, X.-L., Wang, X.-H., Wei, C., Zheng, S., Sun, Q., 2013.** Decomposition of Nb Ore by Sodium Hydroxide Fusion Method. *Metall. Mater. Trans. B* 44B.
- Yang, X., Zhang, J., Fang, X., 2015.** Extraction kinetics of niobium by tertiary amine N235 using Lewis cell. *Hydrometallurgy* 151, 56–61. doi:10.1016/j.hydromet.2014.11.007
- Zelikman, A.N., Krein, Samsonov, G.V., 1964.** Metallurgy of rare metals:(Metallurgiya redkikh metallov). L. V. Belyaevskay, Moskva.
- Zhang, D., Li, S., Wang, J., Niu, J., 2012.** A novel diniobium-inserted sandwich-type polyoxometalate K₆H₃[Nb₂K(H₂O)₄(A- α -SiW₉O₃₄)₂].23H₂O constructed from two trivacant Keggin [A- α -SiW₉O₃₄]¹⁰⁻ moieties linked via a V-shaped {Nb₂K} group. *Inorg. Chem. Commun.* 17, 75–78. doi:10.1016/j.inoche.2011.12.018
- Zhou, H., Yi, D., Zhang, Y., Zheng, S., 2005a.** The dissolution behavior of Nb₂O₅, Ta₂O₅ and their mixture in highly concentrated KOH solution. *Hydrometallurgy* 80, 126–131. doi:10.1016/j.hydromet.2005.07.010
- Zhou, H., Zheng, S., Zhang, Y., Yi, D., 2005b.** A kinetic study of the leaching of a low-grade niobium–tantalum ore by concentrated KOH solution. *Hydrometallurgy* 80, 170–178. doi:10.1016/j.hydromet.2005.06.011
- Zhou, K. & Tokuda, M., 2000.** Study on solubility of Nb₂O₅ in KOH solution and alkali leaching of niobite. *J. Cent. South Univ. Technol.* 7, 171–174.
- Zhu, Z. & Cheng, C.Y., 2011.** Solvent extraction technology for the separation and purification of niobium and tantalum: A review. *Hydrometallurgy* 107, 1–12. doi:10.1016/j.hydromet.2010.12.015

Annexes

Annexes du chapitre I

Annexe I - 1 : Constantes de formation des ions Ta(OH)_x^{5-x} .

<i>i</i>	Réaction ^a	Log Q_i
0	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + 5 \text{H}^+ = \text{Ta}^{5+} + \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}$	-44,5
1	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + 4 \text{H}^+ = [\text{Ta(OH)}]^{4+} + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$	-28,9
2	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}^+ = [\text{Ta(OH)}_2]^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	-16,3
3	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+ = [\text{Ta(OH)}_3]^{2+}$	-7,9
4	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = [\text{Ta(OH)}_4]^+$	-4,2
5	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{Ta(OH)}_5$	-5,2
6	$\frac{1}{2} \text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{7}{2} \text{H}_2\text{O} = [\text{Ta(OH)}_6]^- + \text{H}^+$	-14,8
Conditions		KNO ₃ 1 M – 19 °C – pH < 9,7 10 ⁻⁵ < [Ta] _{eq} < 10 ⁻³ M Solubilité / colorimétrie
Référence		Babko, 1963

(a) : Les données équivalentes pour le niobium sont compilées dans le chapitre I (Tableau 12).

Annexe I - 2 : Données originales et corrections des données publiées par Babko et al. (1963).

TABLE 1. pH dependence of the solubility of tantalum acid: $[Ta^{m\pm}] = [Ta^V]_{total} - [Ta^V]_{isoelectric\ range}$ *

pH	$10^4 [Ta^V]_{total}, M$	$10^4 [Ta^{m\pm}], M$	$-\log [Ta^{m\pm}]$	pH	$10^4 [Ta^V]_{total}, M$	$10^4 [Ta^{m\pm}], M$	$-\log [Ta^{m\pm}]$
9.50	0.6	0.0	—	1.00	5.1	0.5	5.302
9.60	5.0	4.4	4.357	0.50	3.0	2.4	4.620
9.80	10.6	10.0	4.000	0.30	4.8	4.2	4.377
10.20	26.0	25.4	3.595	0.00	7.8	7.2	4.143
10.85	82.0	81.4	3.090	-0.18	10.6	10.0	4.000
11.60	158.0	157.5	2.803	-0.30	12.2	11.6	3.938
				-0.48	14.5	13.9	3.857
2.00	0.6	0.0	—	-0.60	16.0	15.4	3.813
1.50	0.7	0.1	6.000	-0.78	18.4	17.8	3.750

TABLE 2. pH dependence of the solubility of niobic acid: $[Nb^{m\pm}] = [Nb^V]_{total} - [Nb^V]_{isoelectric\ range}$; $[Nb^V]_{isoelectric\ range} = 1.4 \times 10^{-5} M$.

pH	$10^4 [Nb^V]_{total}, M$	$10^4 [Nb^{m\pm}], M$	$-\log [Nb^{m\pm}]$	pH	$10^4 [Nb^V]_{total}, M$	$10^4 [Nb^{m\pm}], M$	$-\log [Nb^{m\pm}]$
7.00	1.4	0.0	—	0.00	1.4	0.0	—
7.67	9.7	8.3	4.081	-0.30	1.8	0.4	5.398
7.82	16.4	15.0	3.824	-0.40	2.0	0.6	5.222
8.15	24.0	22.6	3.646	-0.48	2.3	0.9	5.046
8.40	37.8	36.4	3.439	-0.60	2.9	1.5	4.824
9.00	68.0	64.6	3.192	-0.70	3.3	1.9	4.721
9.73	106.0	104.6	2.981	-0.78	3.8	2.4	4.620

TABLE 3. Instability constants of hydroxo-complexes of tantalum(V) and niobium(V)*.

$$k = \frac{[M(OH)_{n-1}^{5-n+1}][OH^-]}{[M(OH)_n^{5-n}]}; K = \frac{[M(OH)_{n-1}^{5-n+1}][OH^-]}{[M(OH)_5]}; n \leq 5; M = Ta, Nb$$

Hydroxo-complex	k	pK	K	pK
Ta(OH) ₄ ⁺	2.5 · 10 ⁻³⁰	29.6	2.5 · 10 ⁻³⁰	29.6
Ta(OH) ₃ ²⁺	2.5 · 10 ⁻²⁷	26.6	6.3 · 10 ⁻²⁷	56.2
Ta(OH) ₂ ³⁺	4.0 · 10 ⁻²³	22.4	2.5 · 10 ⁻²³	78.6
Ta(OH) ₁ ⁴⁺	2.0 · 10 ⁻¹⁸	17.7	5.0 · 10 ⁻¹⁸	96.3
Ta(OH) ₀ ⁵⁺	1.0 · 10 ⁻¹³	13.0	5.0 · 10 ⁻¹³	109.3
Nb(OH) ₄ ⁺	6.3 · 10 ⁻³⁴	33.2	6.3 · 10 ⁻³⁴	33.2
Nb(OH) ₃ ²⁺	1.6 · 10 ⁻³⁰	29.8	1.0 · 10 ⁻²³	63.0
Nb(OH) ₂ ³⁺	6.3 · 10 ⁻²⁸	25.2	6.4 · 10 ⁻²³	88.2
Nb(OH) ₁ ⁴⁺	1.3 · 10 ⁻²³	19.9	8.3 · 10 ⁻¹⁹	108.1
Nb(OH) ₀ ⁵⁺	2.5 · 10 ⁻¹⁸	14.6	2.1 · 10 ⁻¹³	122.7

* The constants underlined are those found experimentally; the other constants were obtained by calculation.

$$K_{base} = k_5 = \frac{[M(OH)_4^+][OH^-]}{[M(OH)_5]}$$

$$K_{base, Ta} = \frac{[Ta(OH)_4^+][OH^-]}{[Ta(OH)_5]} = 1.0 \times 10^{-13}$$

$$K_{base, Nb} = \frac{[Nb(OH)_4^+][OH^-]}{[Nb(OH)_5]} = 2.5 \times 10^{-14}$$

$$K_{acid, Ta} = \frac{[TaO_3^-][H^+]}{[Ta(OH)_5]} = 2.5 \times 10^{-10}$$

$$K_{acid, Nb} = \frac{[NbO_3^-][H^+]}{[Nb(OH)_5]} = 4.0 \times 10^{-9}$$

La définition de la constante de dissociation K donnée par Babko et al. (1963) semble erronée car la concentration en ions HO^- au numérateur devrait être affectée de la puissance « n ». Ainsi une définition plus correcte de K est :

$$K_n = \frac{[M(OH)_{5-n}^{n+}][HO^-]^n}{[M(OH)_5]}$$

En plus de cet oubli ou erreur d'impression, Babko *et al.* semblent avoir calculé de manière erronée les constantes globales de dissociation K à partir des constantes de dissociation successives k . En effet, d'après la définition des constantes k et K données par les auteurs de l'article, nous devrions avoir :

$$\begin{aligned} K_1 &= k_5; \\ K_2 &= k_5 * k_4; \\ K_3 &= k_5 * k_4 * k_3; \\ K_4 &= k_5 * k_4 * k_3 * k_2; \\ K_5 &= k_5 * k_4 * k_3 * k_2 * k_1 \end{aligned}$$

Or, d'après le tableau 3 de la publication de Babko *et al.* les auteurs ont effectué les calculs suivants :

$$K_1 = k_1 ;$$

$$K_2 = k_1 * k_2 ;$$

$$K_3 = k_1 * k_2 * k_3 ;$$

$$K_4 = k_1 * k_2 * k_3 * k_4 ;$$

$$K_5 = k_1 * k_2 * k_3 * k_4 * k_5$$

Après correction, les constantes k et K sont données dans le tableau suivant:

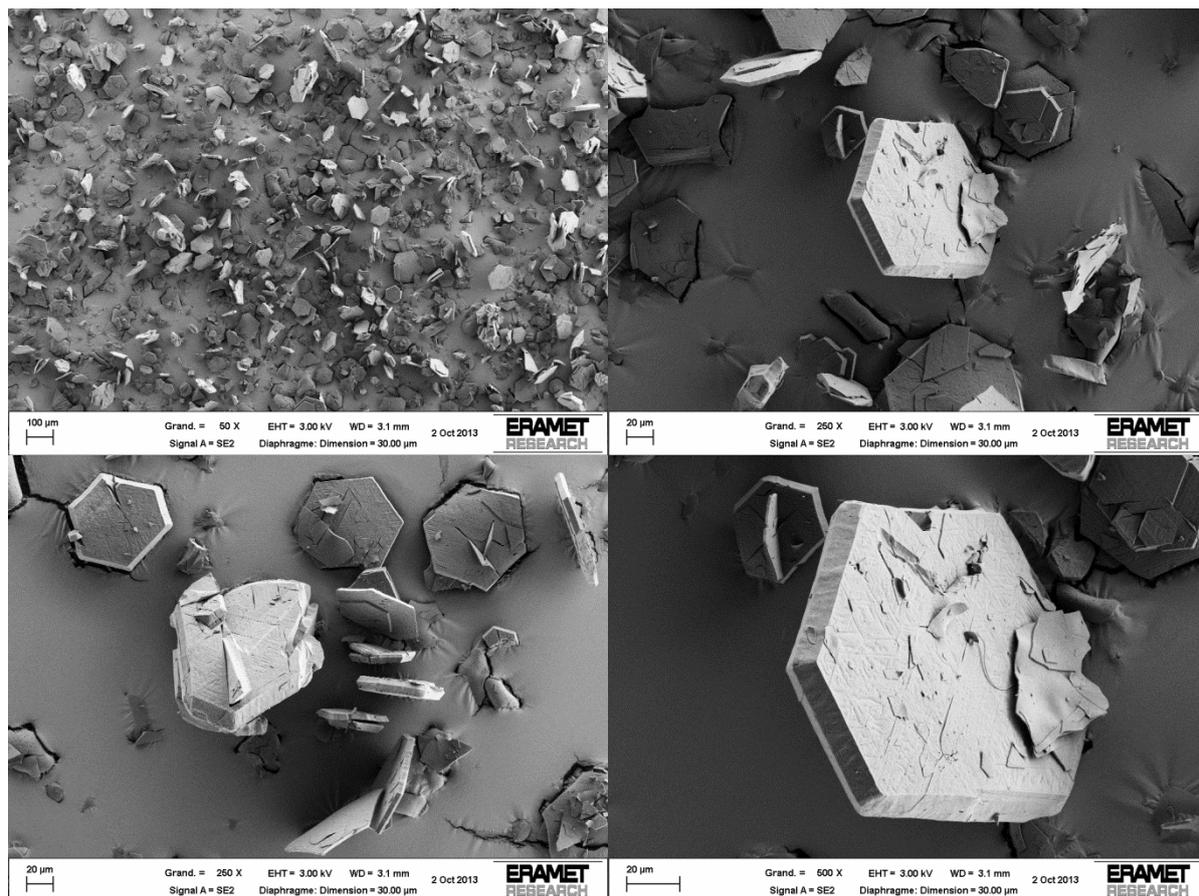
Définition	$k_n = \frac{[M(OH)_{n-1}^{5-n+1}][HO^-]}{[M(OH)_n^{5-n}]}$	$pk_n = -\log k_n$	$K_n = \frac{[M(OH)_{5-n}^{n+}][HO^-]^n}{[M(OH)_5]}$	$pK_n = -\log K_n$	
n	k_n	pk_n	K_n	pK_n	
Ta	1	$2,5 * 10^{-30}$	29,6	$1,0 * 10^{-13}$	13,0
	2	$2,5 * 10^{-27}$	26,6	$2,0 * 10^{-31}$	30,7
	3	$4,0 * 10^{-23}$	22,4	$8,0 * 10^{-54}$	53,1
	4	$2,0 * 10^{-18}$	17,7	$2,0 * 10^{-80}$	79,7
	5	$1,0 * 10^{-13}$	13,0	$5,0 * 10^{-110}$	109,3
Nb	1	$6,3 * 10^{-34}$	33,2	$2,5 * 10^{-15}$	14,6
	2	$1,6 * 10^{-30}$	29,8	$3,3 * 10^{-35}$	34,5
	3	$6,3 * 10^{-26}$	25,2	$2,1 * 10^{-60}$	59,7
	4	$1,3 * 10^{-20}$	19,9	$3,3 * 10^{-90}$	89,5
	5	$2,5 * 10^{-15}$	14,6	$2,1 * 10^{-123}$	122,7

Annexes du chapitre II

Annexe II - 1 : Caractérisation du sel $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$

Raman (cm^{-1}) : 861 ; 754 ; 511 ; 420 ; 346 ; 213 ; 187 ; 172 (voir Chapitre II, partie 4.4 pour spectre entier).

FTIR (cm^{-1}) : 3226 (vs) ; 1657 (m) ; 831 (s) ; 767 (s) ; 692 (vs) ; 617 (s).

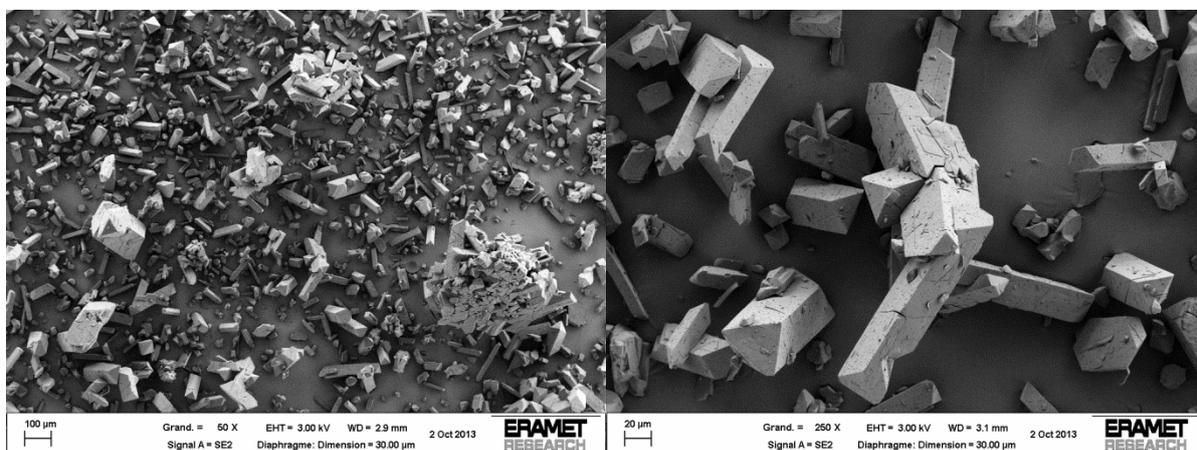


Images par microscopie électronique à balayage du sel $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$ synthétisé.

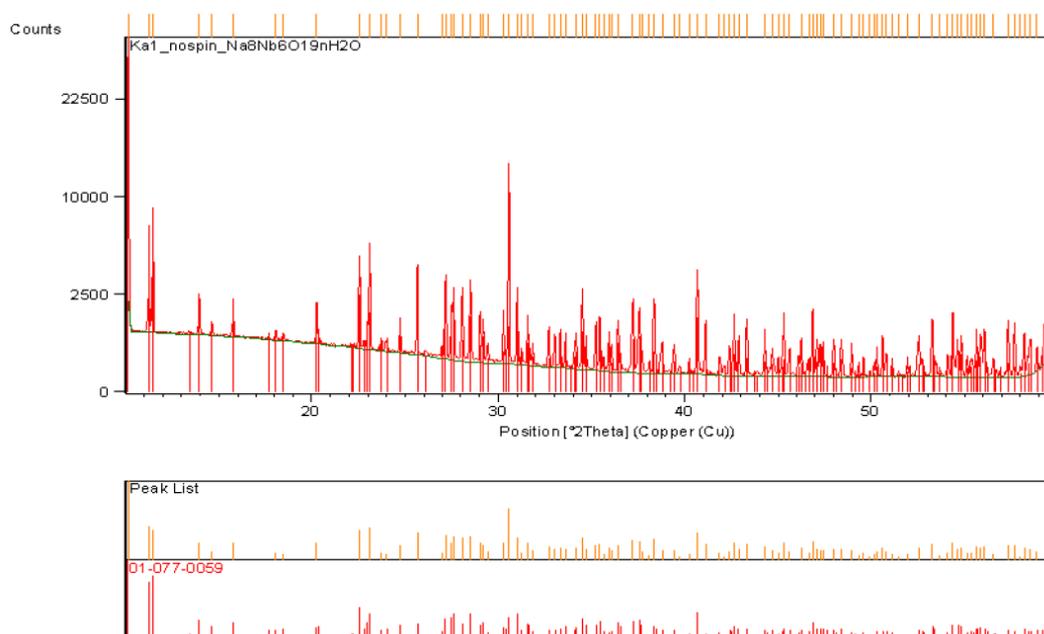
Annexe II - 2 : Caractérisation du sel $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$

Raman (cm^{-1}) : 904 ; 837 ; 769 ; 524 ; 485 ; 458 ; 380 ; 278 ; 215 ; 172 (voir Chapitre II, partie 4.4 pour spectre entier).

FTIR (cm^{-1}) : 3226 (vs) ; 1658 (m) ; 1631 (m) ; 847 (s) ; 756 (s) ; 692 (vs) ; 617 (s).



Images par microscopie électronique à balayage du sel $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ synthétisé.

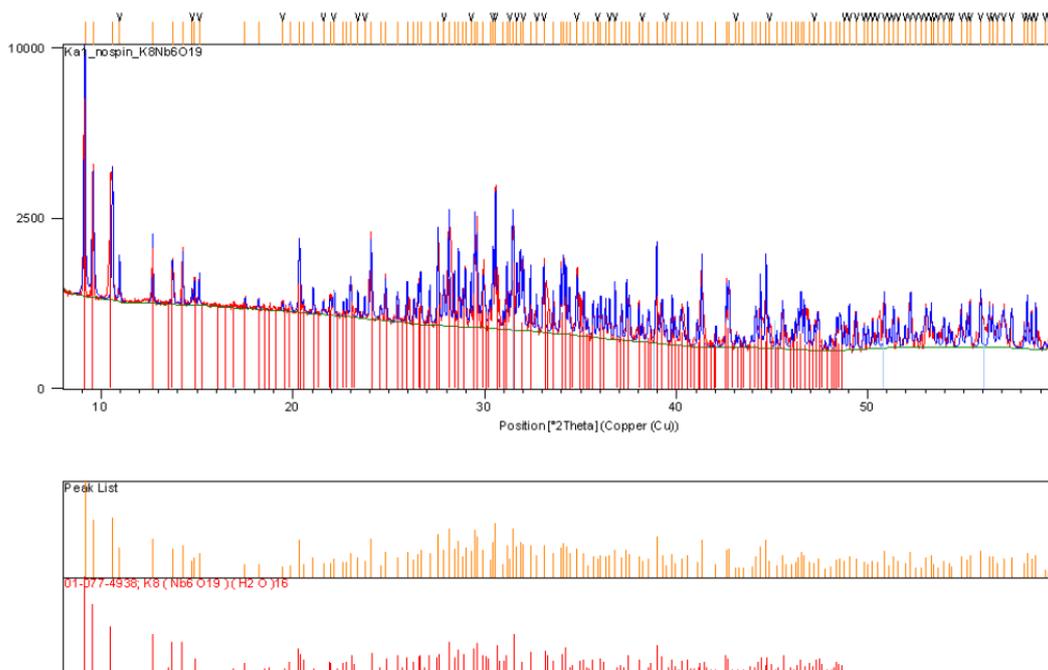


Analyse DRX: Diffractogramme du sel $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19},15\text{H}_2\text{O}$ synthétisé et comparaison avec le diffractogramme de référence de Goiffon et al. (1975) (JCPDF 01-077-0059).

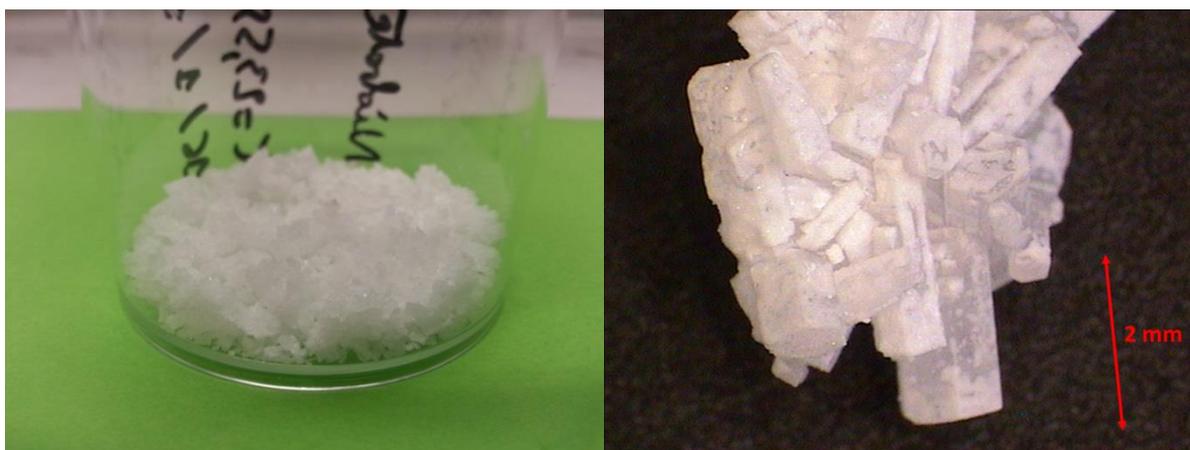
Annexe II - 3 : Caractérisation du sel $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$

Raman (cm^{-1}) : 904 ; 837 ; 769 ; 524 ; 485 ; 458 ; 380 ; 278 ; 215 ; 172 (voir Chapitre II, partie 4.4 pour spectre entier).

FTIR (cm^{-1}) : 3226 (vs) ; 1658 (m) ; 1631 (m) ; 847 (s) ; 756 (s) ; 692 (vs) ; 617 (s).



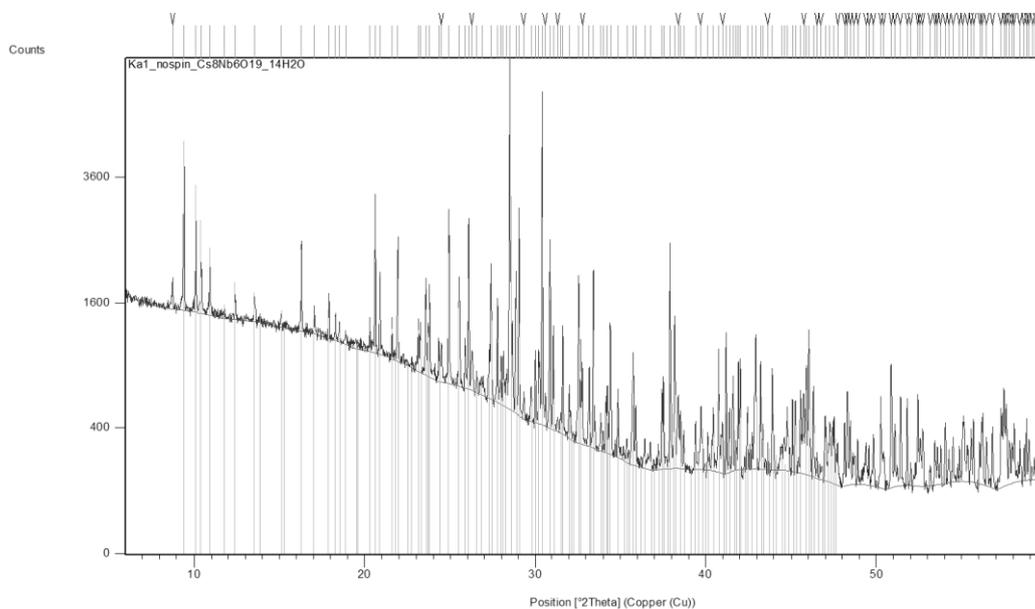
Analyse DRX: Diffractogramme du sel $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$ synthétisé et comparaison avec le diffractogramme de référence de Nyman et al. (2006a) (JCPDF 01-077-4938).



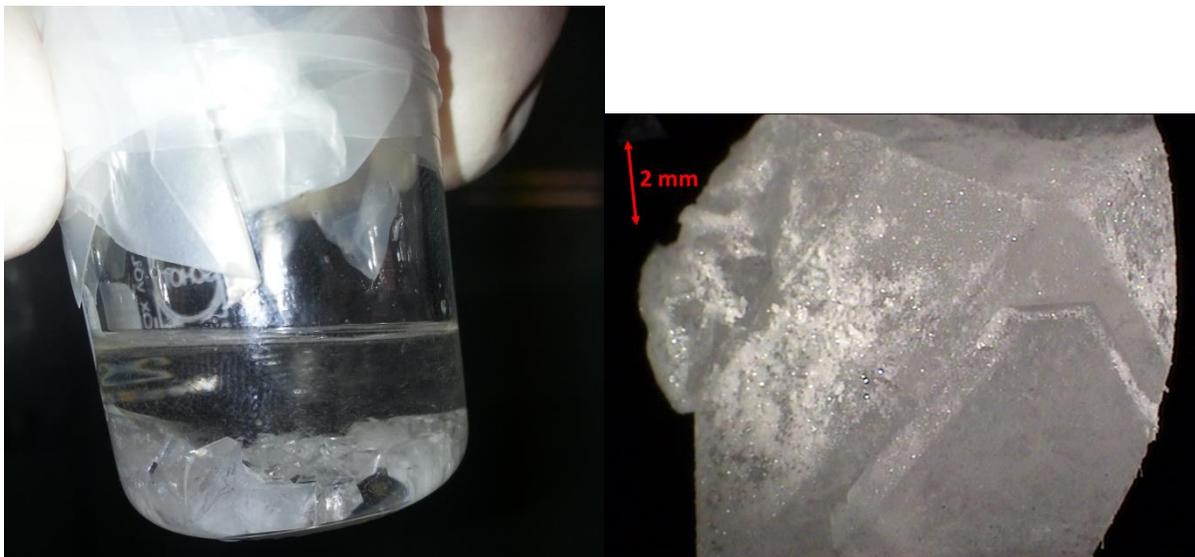
Photographie (gauche) et image par microscopie optique (droite) des cristaux de $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$ synthétisés.

Annexe II - 4 : Caractérisation du sel $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Raman (cm^{-1}) : 843 ; 798 ; 736 ; 530 ; 506 ; 287 ; 241 ; 222 (voir Chapitre II, partie 4.4 pour spectre entier).

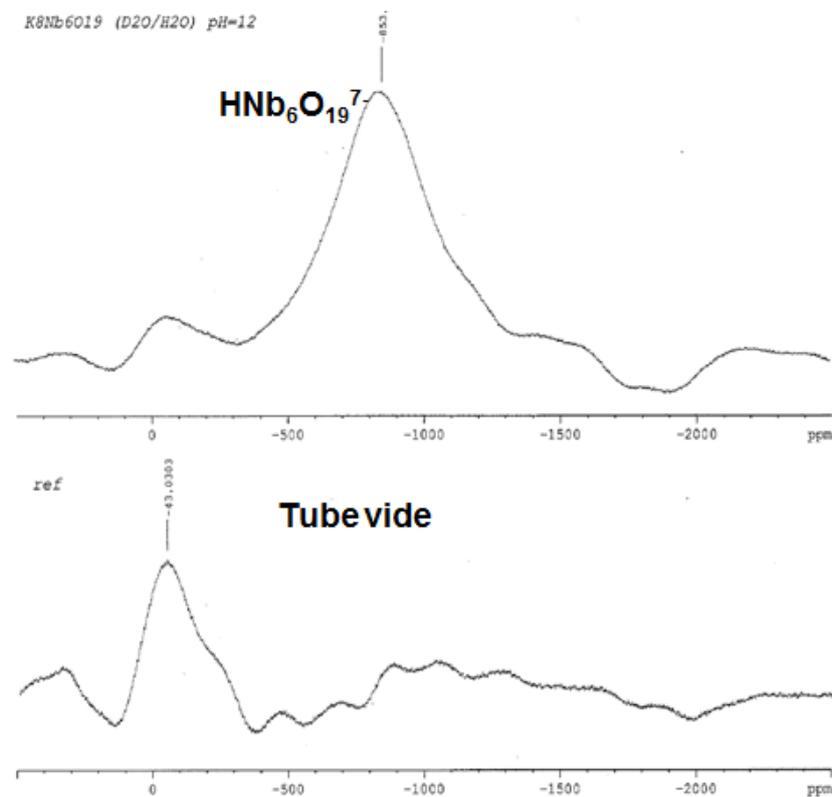


Analyse DRX: Diffractogramme du sel $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ synthétisé et comparaison avec le diffractogramme de référence de Nyman et al. (2006a) (JCPDF 01-077-4935).



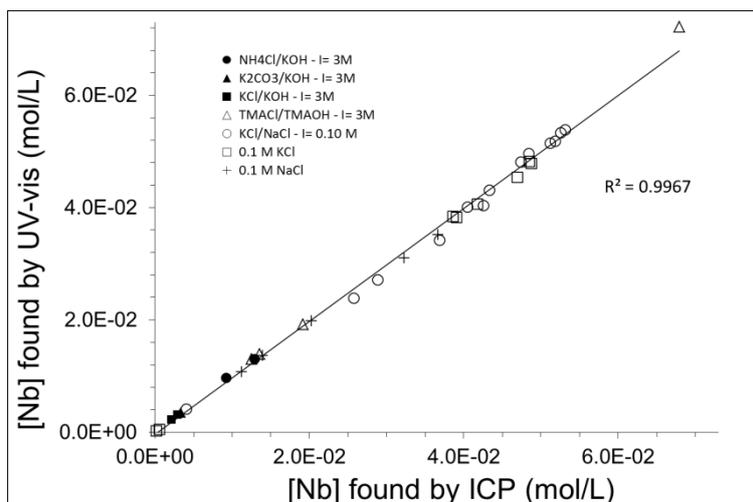
Photographie (gauche) et image par microscopie optique (droite) des cristaux de $\text{Cs}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ synthétisés.

Annexe II - 5 : Spectre RMN ^{93}Nb d'une solution de $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$

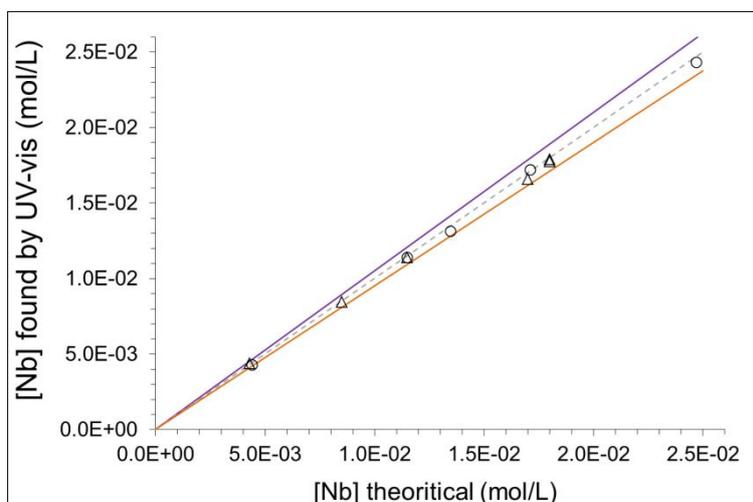


Mesures faite avec un spectromètre Bruker Advance series 400 MHz. Sonde 5 mm. Scans : 48 000. Déplacements chimiques donnés par rapport à une solution saturée de NbCl_5 dans CD_3CN . $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19},16\text{H}_2\text{O}$ dissout dans $\text{KOH } 10^{-2} \text{ M}$ (milieu D_2O).

Annexe II - 6 : Données complémentaires pour la partie 3.1



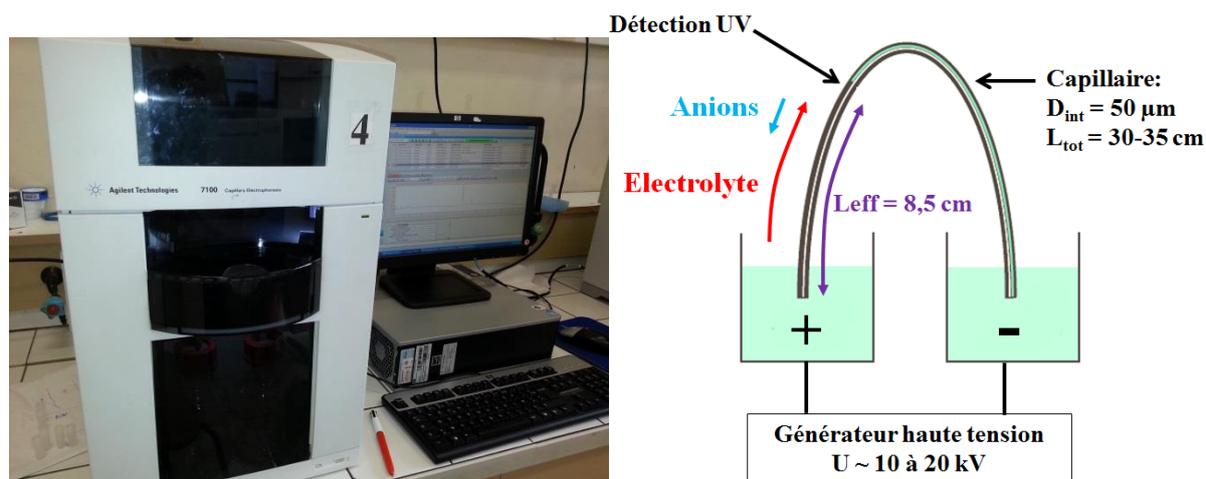
La figure ci-dessus montre les concentrations en Nb déterminées par ICP-AES et déterminées par UV selon la méthode développée et en utilisant la valeur $\epsilon_{\text{Nb}_6\text{O}_{19}} = 15,900 \text{ L/mol/cm}$ (à 247,5 nm). Echantillons initiaux préparés par dissolution de $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 16\text{H}_2\text{O}$ dans 0,1 M NaCl (+), 0,1 M KCl (\square), NaCl/KCl à I = 0,1 M (\circ), TMACl/TMAOH à I = 3 M (Δ), KCl/KOH à I = 3 M (\blacksquare), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_3/\text{KOH}$ à I = 3 M (\blacktriangle) et $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KOH}$ à I = 3 M (\bullet).



La figure ci-dessus montre les concentrations en Nb déterminées par UV avec la méthode développée durant cette thèse en fonction des concentrations théoriques pour des échantillons de : $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5, n\text{H}_2\text{O}$ dissous dans l'eau (\circ) et NbCl_5 dissous dans HCl (Δ). Analyses UV réalisées par dilution de l'échantillon dans KOH 4 M puis mesure de l'absorbance à 247,5 nm ($\epsilon_{\text{Nb}_6\text{O}_{19}} = 15,900 \text{ L/mol/cm}$). La droite violette, les pointillés et la droite orange correspondent respectivement à $y = 1,05*x$, $y = x$ et $y = 0,95*x$.

Annexe II - 7 : Définition des concepts liés à l'électrophorèse capillaire

Toutes les expériences d'électrophorèse capillaire réalisées durant cette thèse ont été faites au laboratoire LSABM (ESPCI ParisTech) avec un appareil Agilent Technologies 7100 series. L'appareil est équipé d'un détecteur à barrette de diodes et d'une lampe au deutérium. Les capillaires utilisés étaient en silice fondue (Photonlines, Marly-le-Roi, France) avec un diamètre interne de 50 μm . Les procédures d'activation du capillaire et de préparation des échantillons sont décrites ailleurs (Deblonde et al., 2015c). Pour chaque série de mesures, la tension maximale a été fixée de sorte à éviter l'échauffement du capillaire par effet Joule.



Gauche : Photo de l'appareil Agilent 7100 series utilisé au LSABM (ESPCI ParisTech). Droite : schéma de principe de l'électrophorèse capillaire.

Au niveau du montage expérimental, on définit les grandeurs suivantes :

U : tension appliquée entre les deux côtés du capillaire (en Volt).

L_{tot} : longueur totale du capillaire. Ici 35 cm (partie 3.2.1) ou 30 cm (partie 3.2.2).

L_{eff} : longueur effective. Elle correspond à la distance entre la détection UV et le côté où l'échantillon est injecté ; ici 8,5 cm.

- **Définitions des mobilités :** Lorsqu'une tension électrique est appliquée au capillaire, un champ électrique (E) se crée et les ions acquièrent une certaine vitesse de migration (v). La mobilité électrophorétique (μ_e) d'un ion est alors définie de la manière suivante : $\mu_e = \frac{v}{E}$

La vitesse de migration d'un ion est directement liée à la longueur effective du capillaire (L_{eff}) et au temps de migration de l'ion (t). De même, le champ électrique (E) correspond à la tension appliquée (U) divisée par la longueur totale du capillaire (L_{tot}). La mobilité électrophorétique peut alors être définie de la manière suivante :

$$\mu_e = \frac{v}{E} = \frac{L_{\text{eff}}}{t * E} = \frac{L_{\text{eff}} * L_{\text{tot}}}{t * U} \quad (\mu_e \text{ exprimée en } \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

La mobilité électrophorétique est propre à chaque ion et dépend directement de sa charge effective (q), de son rayon hydrodynamique (r) et de la nature du milieu comme explicité par la formule suivante :

$$\mu_e = \frac{q}{6 \pi \eta r} \quad ; \text{ avec } \eta \text{ la viscosité de la solution.}$$

La mobilité électrophorétique varie en fonction de la viscosité du milieu et dépend donc indirectement de la force ionique et de la température utilisées pour la séparation. Comme pour la plupart des grandeurs thermodynamiques, on définit la mobilité électrophorétique à force ionique nulle (μ^0).

En plus de la mobilité propre à chaque ion, l'électrolyte présent dans le capillaire possède lui-même une certaine vitesse de migration. Ce phénomène est appelé mouvement électroosmotique (EOF). Ce mouvement global de l'électrolyte est dû aux charges de surface du capillaire de silice (groupes silanol chargés négativement). En effet, les charges de surface négatives du capillaire attirent une couche de cations hydratés qui, sous l'effet du champ électrique, se déplacent vers la cathode (-). Le mouvement des cations crée un mouvement global de l'électrolyte de l'anode (+) vers la cathode (-). La force électrique attire les anions vers l'anode mais leur mouvement global suit l'EOF et les anions, mais aussi les cations et les espèces neutres, bougent donc de l'anode vers la cathode.

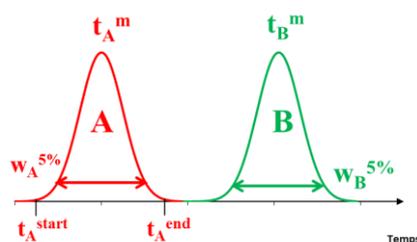
Du fait de l'EOF, la mobilité électrophorétique d'un ion n'est pas mesurée directement. On définit alors la mobilité apparente (μ_{app}), la mobilité effective (μ_{eff}) et la mobilité électroosmotique (μ_{EOF}). Expérimentalement, le pic d'un ion observé sur un électrophérogramme permet de calculer μ_{app} par la formule : $\mu = \frac{L_{eff} * L_{tot}}{t * U}$.

Pour déterminer μ_{EOF} , nous ajoutons une espèce neutre dans l'échantillon injecté. Le « marqueur neutre » le plus couramment utilisé est le DMF (diméthylformamide) et est généralement ajouté à une concentration inférieure à 0,1 % vol. μ_{EOF} est alors calculée à partir du pic du DMF avec la formule suivante : $\mu = \frac{L_{eff} * L_{tot}}{t_{DMF} * U}$.

Enfin la mobilité effective d'un ion X est calculée de la façon suivante :

$$\mu_{eff}(X) = \mu_{app} - \mu_{eof} = \frac{L_{tot} * L_{eff}}{U} * \left(\frac{1}{t_X} - \frac{1}{t_{DMF}} \right)$$

• **Résolution et symétrie des pics** : prenons comme exemple l'électrophérogramme illustratif donné ci-dessous.



t_A^m : Temps de migration du composé A.

t_A^{start} : Temps pour le début du pic du composé A.

t_A^{end} : Temps pour la fin du pic du composé A.

$w_A^{5\%}$: Largeur du pic du composé A à 5% de la hauteur du pic.

La résolution (R), entre 2 pics, est calculée de la façon suivante :

$$R = 1,18 * \frac{|t_A^m - t_B^m|}{w_{5\%}^A + w_{5\%}^B}$$

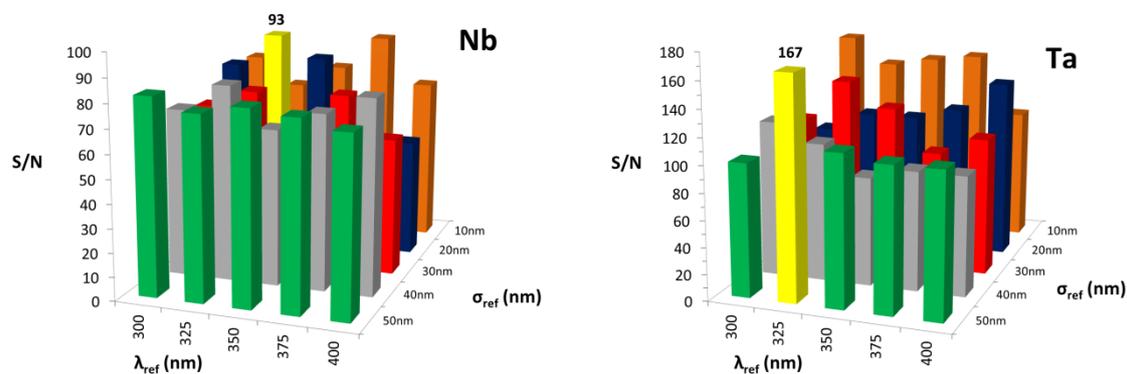
La symétrie (S) du pic pour un composé X est définie de la façon suivante : $S = \frac{t_X^{end} - t_X^m}{t_X^m - t_X^{start}}$

• **Définitions de l'aire corrigée et de l'aire normalisée-corrigée :** En électrophorèse, l'aire d'un pic dépend du temps de migration de l'espèce en question. Ainsi, pour un même échantillon, le pic d'un composé aura une aire plus grande dans des conditions où le composé a migré plus lentement (si la température est plus basse, si la tension appliquée est plus basse ou si le EOF est plus lent, par exemple). Il est donc nécessaire de corriger les aires des pics des petites variations inhérentes à toute méthode analytique. On définit alors l'aire corrigée et l'aire normalisée-corrigée pour un composé X :

$$\text{Aire corrigée} = \frac{\text{Aire du pic}}{\text{temps de migration}}$$

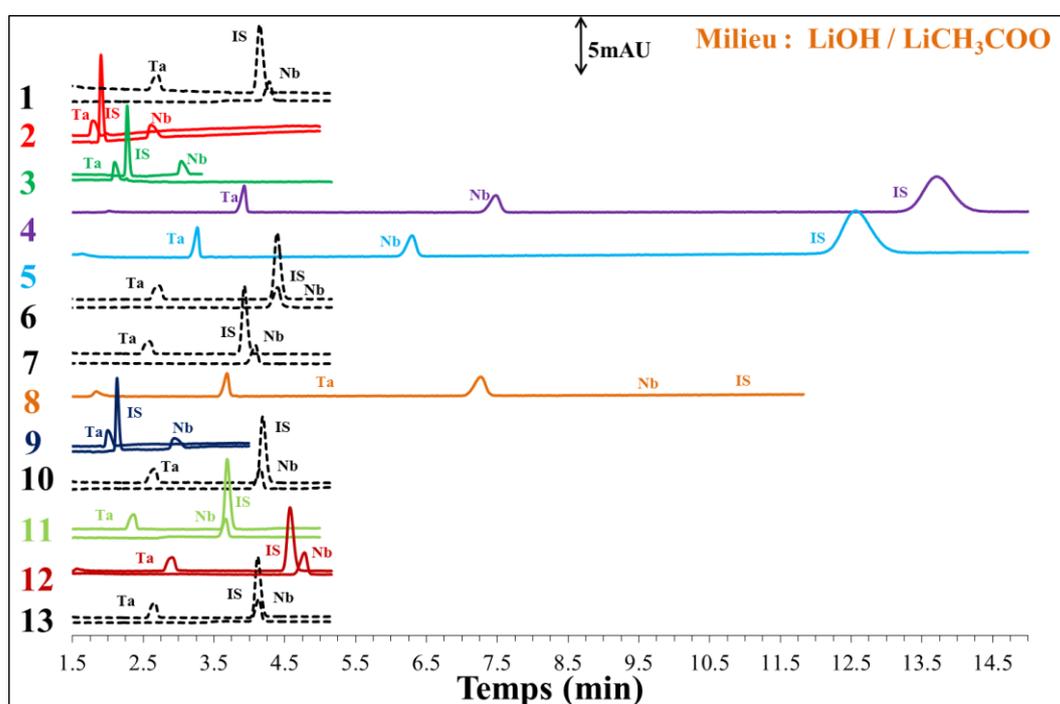
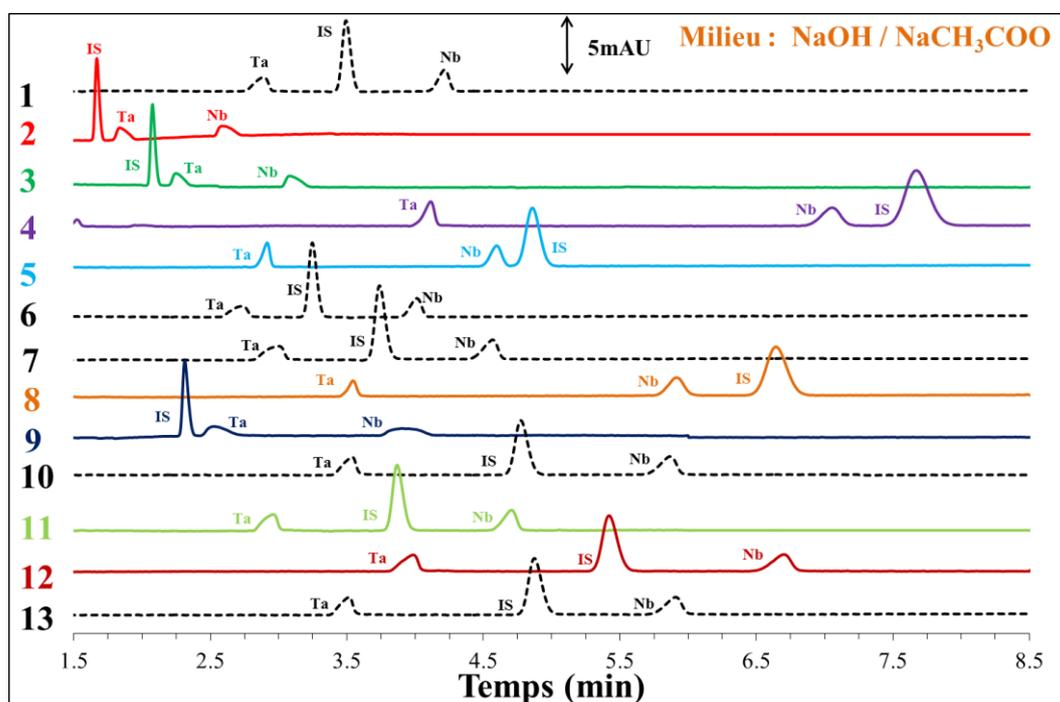
$$\text{Aire normalisée - corrigée} = \frac{\text{Aire du pic de X} / \text{temps de migration de X}}{\text{Aire du pic de l'étalon} / \text{temps de migration de l'étalon}}$$

Annexe II - 8 : Variation du rapport signal/bruit en fonction de la longueur d'onde de référence et de la largeur de bande associée



Variation du rapport signal/bruit en fonction de la longueur d'onde de référence et de la largeur de bande. Gauche : $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,2 \text{ mM}$. Droite : $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]_{\text{totale}} = 0,5 \text{ mM}$. pH = 12, I = 50 mM (LiOH/LiCl), T = 25,0 °C. Voir texte et Figure 34 pour plus de détails.

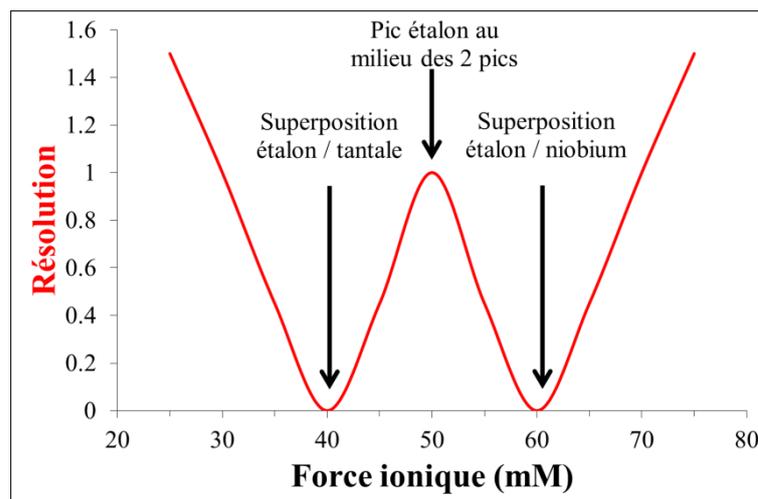
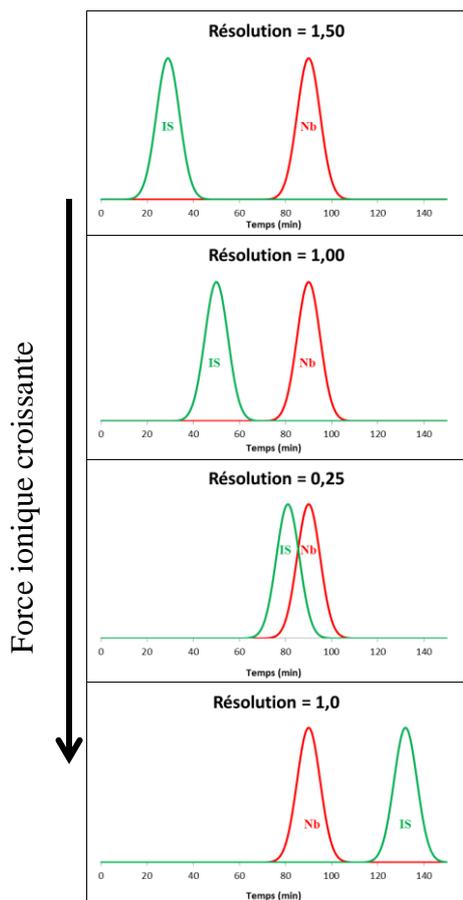
Annexe II - 9 : Electrophérogrammes des 13 échantillons des plans d'expériences en milieu NaOH/NaCH₃COO et LiOH/LiCH₃COO.



Electrophérogrammes des 13 échantillons obtenus pour les 2 plans d'expériences décrits dans la partie 3.2.2. Voir Tableau 6 et Tableau 7 pour plus de détails. Pour la plupart des échantillons en milieu LiOH/LiCH₃COO, les composés ont été injectés séparément du fait du recouvrement des pics. Identification des pics : Nb = ions hexaniobate ; Ta = ions hexatantalate ; IS = étalon interne.

Annexe II - 10 : Résolution et recouvrement des pics

Dans la partie 3.2.2, nous remarquons que le pic de l'étalon interne peut recouvrir le pic du tantale et du niobium selon la force ionique du milieu. A une température donnée, l'augmentation de la force ionique de 25 à 75 mM fait que le pic de l'étalon recouvre le pic du tantale, puis celui du niobium. La fonction « résolution = f(force ionique) » passe alors 2 fois par un minimum (zéro) et présente un maximum local (lorsque le pic étalon est au milieu des 2 pics). Ce phénomène est illustré par les figures ci-dessous. La fonction « résolution = f(force ionique) » est donc non-monotone d'où la nécessité de traiter les données issues des plans d'expériences par des méthodes non-linéaires.



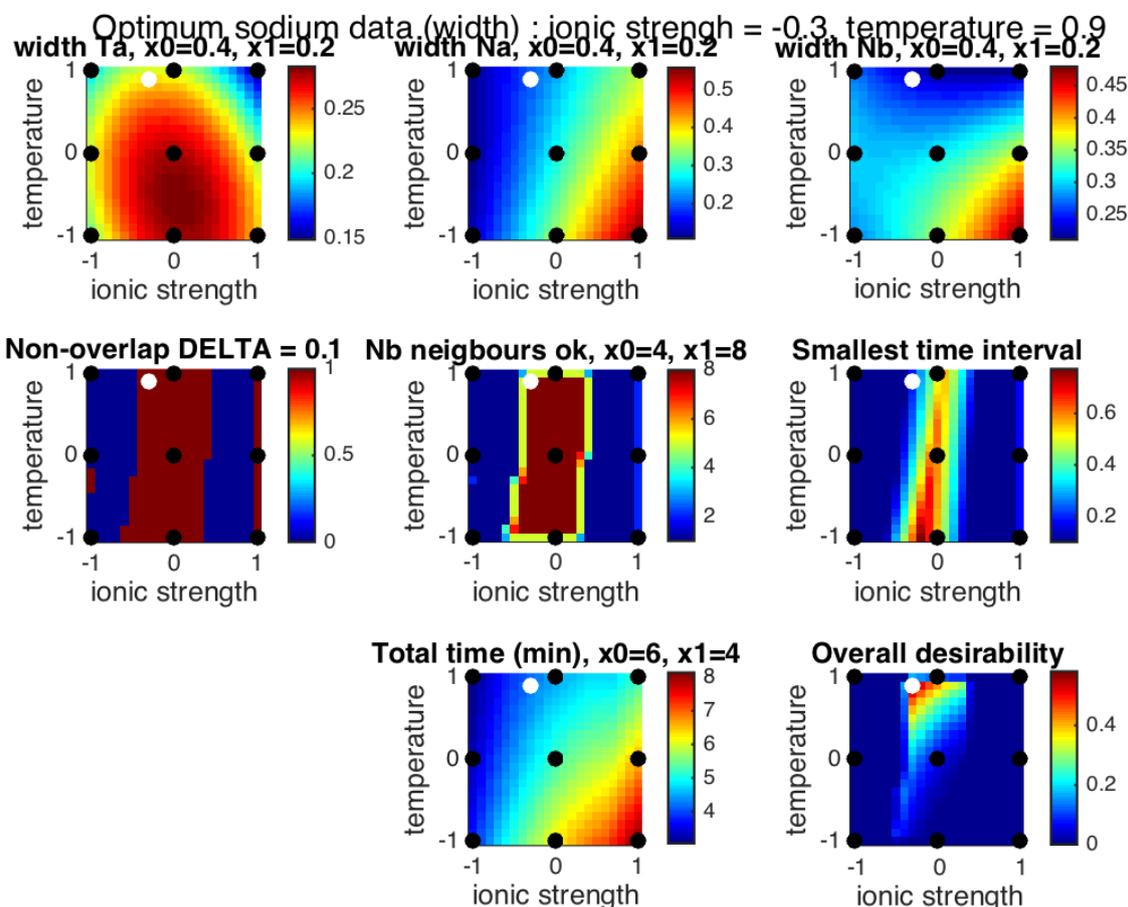
Les valeurs de force ionique et de résolution sont uniquement données à titre illustratif.

Résolution définie Annexe II - 7.

IS : étalon interne

Nb : ions hexaniobate

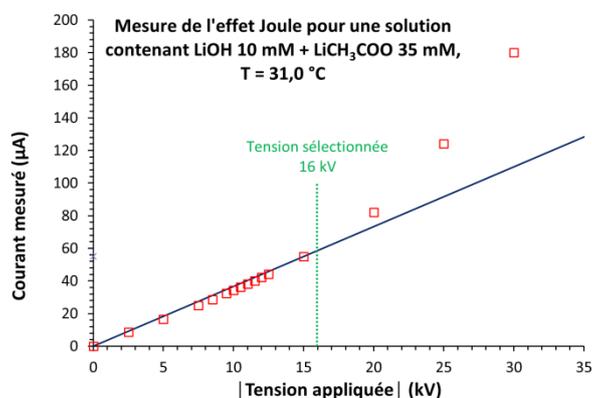
Annexe II - 11 : Résultats prédits pour l'analyse du Nb(V) et du Ta(V) en milieu NaOH-NaCH₃COO



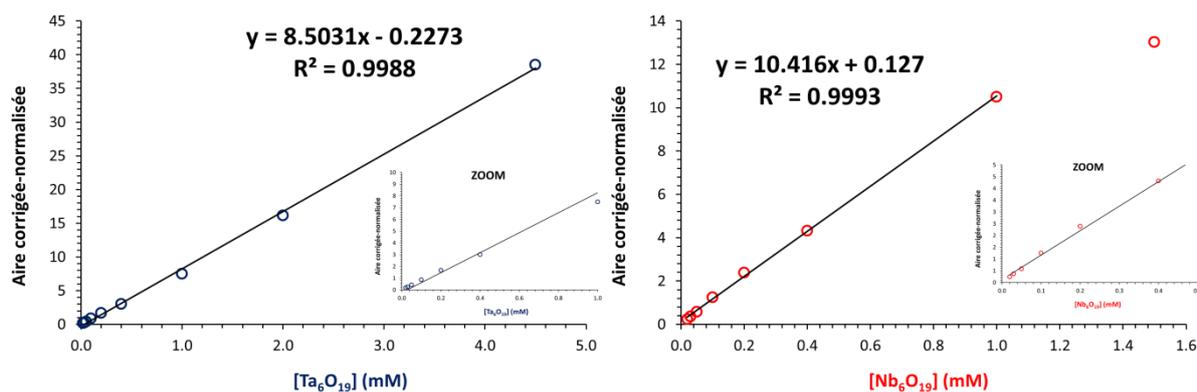
Modélisation des différentes réponses en fonction de la température et de la force ionique à partir des données du plan d'expériences réalisé en milieu NaOH 10 mM + NaCH₃COO. Le point blanc représente le point optimal avec le jeu de conditions données dans l'exemple.

Haut gauche: largeur du pic des ions hexatantalate. Haut milieu : largeur du pic de l'étalon interne. Haut droite : largeur du pic des ions hexaniobate. Centre gauche : recouvrement possible entre au moins deux pics. Centre : zones où le pic des ions hexaniobate est au moins à 0,1 min du pic voisin. Centre droite : intervalle le plus grand entre 2 pics. Bas gauche : temps d'analyse total. Bas droite : désirabilité globale, prenant en compte tous les critères cités plus haut.

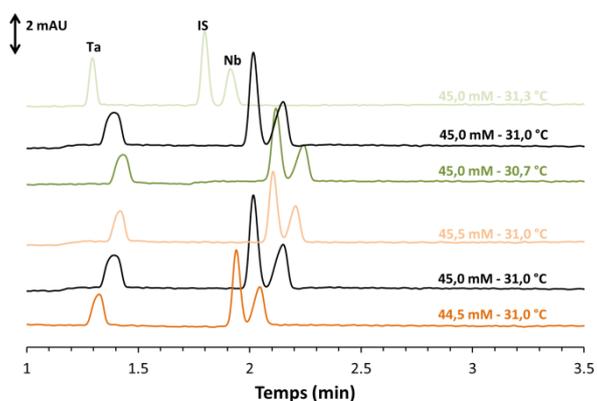
Annexe II - 12: Ré-optimisation de la méthode électrophorétique après sélection des conditions de température et de force ionique



Effet Joule mesuré pour une solution contenant 10 mM de LiOH et 35 mM de LiCH₃COO à 31,0 °C (point optimum). Capillaire en silice fondue: 50 µm * 30 cm. On remarque que le courant mesuré n'est plus proportionnel à la tension appliquée à partir de ~18 kV d'où le choix d'appliquer une tension de 16 kV au maximum (en valeur absolue).

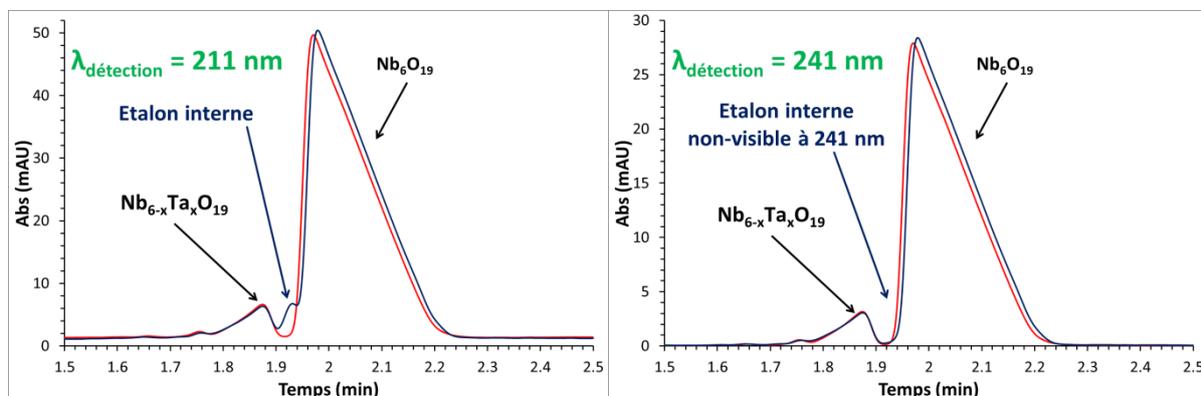


Linéarité de la méthode pour les ions hexatantalate (gauche) et hexaniobate (droite). I = 45 mM (LiOH 10 M + LiCH₃COO 35 mM). T = 31,0 °C. λ_{det} = 211 ± 5 nm. λ_{ref} = 325 ± 50 nm. Capillaire en silice fondue: 50 µm * 30 cm (détection à 8,5 cm). U = 16 kV.



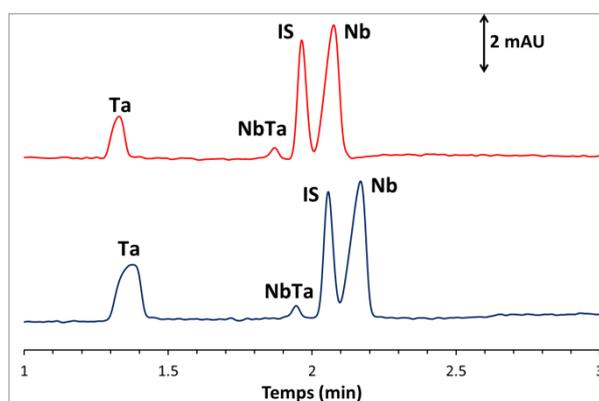
Test de robustesse de la méthode. Variation de la température (3 spectres du haut) et de la force ionique (trois spectres du bas). λ_{det} = 211 ± 5 nm. λ_{ref} = 325 ± 50 nm. Capillaire en silice fondue: 50 µm * 30 cm (détection à 8,5 cm). U = 16 kV. [Nb₆O₁₉]_{tot} = 0,05 mM, [Ta₆O₁₉]_{tot} = 0,10 mM, [IS] = 0,0025 %m.

Annexe II - 13 : Electrophérogrammes d'échantillons du procédé voie sodique



Electrophérogramme d'un échantillon du procédé voie sodique avec étalon interne (courbe bleue) et sans étalon interne (courbe rouge). Echantillon non-dilué. Gauche : détection à 211 ± 5 nm. Droite : détection à 241 ± 5 nm. Méthode CE optimisée, voir partie 3.2.2.

On remarque que le pic minoritaire à $\sim 1,85$ min n'est pas dû à des traces d'étalon interne car ce pic est visible à 241 et 211 nm. De plus, l'étalon interne a un temps de migration différent (figure de gauche).



Electrophérogramme d'un échantillon du procédé voie sodique dopé volontairement avec $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19,24,5\text{H}_2\text{O}}$. Echantillon dilué 25 fois. Courbe rouge : $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] = 0,09$ mM. Courbe bleue : $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] = 0,18$ mM. [Etalon interne] = 0,0025 %m. Détection à 211 ± 5 nm. Méthode CE optimisée, voir partie 3.2.2. Identification des pics : Ta = ions hexatantalate purs ; Nb = ions hexaniobate purs ; IS = étalon interne ; NbTa = ions hexaniobate substitués.

On remarque que le pic minoritaire à $\sim 1,9$ min n'est pas dû aux ions hexatantalate purs.

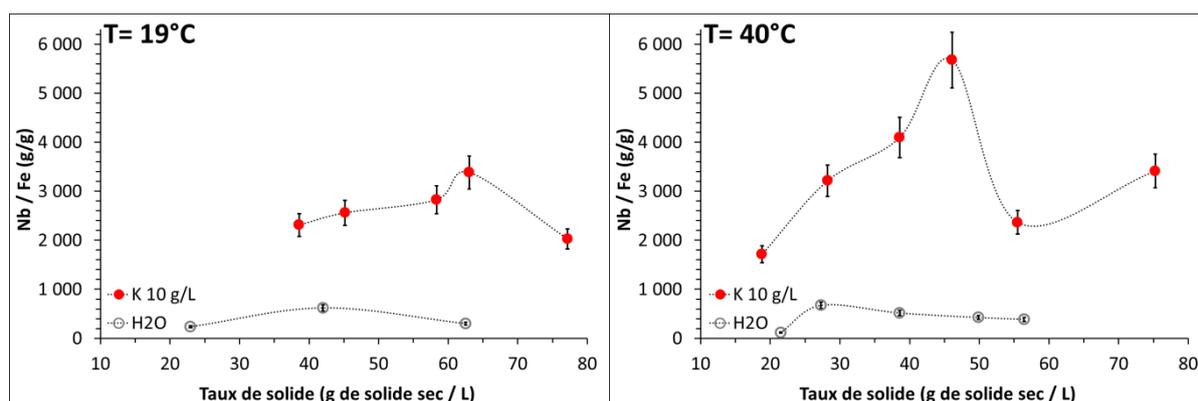
Annexe II - 14 : données supplémentaires pour la partie 4.3

Le solide utilisé pour les expériences de mise en solution en présence de KCl a été prélevé lors de la campagne de pilotage 2013-2 (poste 22) du procédé voie sodique. Le solide a été prélevé en sortie de l'unité de conversion sodique, c'est-à-dire, après conversion sodique et lavages avec NaOH 10 g/L. La composition du solide après séchage à 110 °C est donnée ci-dessous.

Fe	Nb	Ta	Ti	Na
9,14	18,8	0,42	14,6	10,5
%m	%m	%m	%m	%m

Humidité à 110°C : $53,0 \pm 0,8$ %.

Pour ces expériences, typiquement entre 4 et 20 g de solide humide sont placés dans un bécher de 200 mL. Ensuite, 100 mL de solution aqueuse contenant ou non un sel de potassium sont ajoutés. La suspension est alors mise sous agitation (600 rpm) pendant 4 h à la température désirée (température ambiante ou 40 °C). Les béchers sont fermés durant cette période pour éviter toute évaporation. Ensuite, la suspension est filtrée sur Büchner à l'aide d'un filtre MilliPore (Merck, 0,20 µm). Les filtrats sont ensuite analysés directement par spectrophotométrie UV pour évaluer rapidement la concentration en Nb puis les éléments Nb, Ta, Ti et Fe sont analysés par ICP-AES.



Evolution du rapport Nb / Fe dans la solution obtenue par mise en solution du concentré issue de la conversion sodique. (●) mise en solution avec [KCl] = 0,26 M. (○) mise en solution dans l'eau. Voir Chapitre II, partie 4.3 pour plus de détails. Barres d'erreur : $\pm 10\%$.

Annexes du chapitre III

Annexe III - 1 : Définitions des grandeurs liés à l'extraction par solvant

L'extraction par solvant (ou extraction liquide-liquide) étudie le partage d'ions ou de molécules entre deux solvants non-miscibles. Le plus souvent, il s'agit d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Des procédés d'extraction à trois phases liquides existent également mais le procédé développé durant cette thèse n'en utilise que deux. Dans le présent travail, il s'agit d'étudier le partage des métaux (Nb, Ta, Ti...) entre une phase aqueuse et un solvant organique.

La mise en contact d'une phase contenant les éléments d'intérêt avec l'autre phase crée alors un transfert de matière entre les phases. Si les éléments sont initialement dans la phase aqueuse alors il s'agit d'une « extraction » en phase organique et si les éléments sont initialement dans la phase organique il s'agit d'une « dés-extraction » en phase aqueuse. La dés-extraction est parfois anglicisée par le terme « stripping ».

Pour caractériser le transfert de matière entre les deux phases plusieurs grandeurs doivent être définies :

$$O/A = \frac{\text{Volume organique}}{\text{Volume aqueux}} \quad \text{Le « O/A » caractérise le rapport des volumes des phases.}$$

Les paramètres influençant le transfert d'un ion ou d'une molécule entre deux phases sont très nombreux. On peut citer, entre autres, la température, la concentration des éléments, le rapport O/A, le temps de contact entre les phases, etc. Bien souvent les grandeurs surlignées d'un trait correspondent à la phase organique et celles sans trait correspondent à la phase aqueuse. Les rendements d'extraction et de dés-extraction sont définis comme suit :

$$\text{Rendement d'extraction} = \frac{\text{Quantité extraite en phase organique}}{\text{Quantité initiale en phase aqueuse}} = \frac{[\bar{M}]_{\text{équilibre}}}{[M]_{\text{initiale}}} * \frac{O}{A}$$

$$\text{Rendement de dés-extraction} = \frac{\text{Quantité dés-extraite en phase aqueuse}}{\text{Quantité initiale en phase organique}} = \frac{[M]_{\text{équilibre}}}{[\bar{M}]_{\text{initiale}}} * \frac{A}{O}$$

On définit également le « coefficient de distribution ». Le coefficient de distribution d'un métal M est alors notée D_M ou $D(M)$. Le coefficient de distribution D_M est défini comme suit :

$$D_M = \frac{\text{Concentration totale de M à l'équilibre en phase organique}}{\text{Concentration totale de M à l'équilibre en phase aqueuse}}$$

Annexe III - 2 : Description du système d'extraction Aliquat® 336- Isotridécanol-Elixore 205

L'Aliquat® 366 est un produit de BASF commercialisé par un grand nombre de distributeurs (Sigma Aldrich, VWR, Alfa Aesar...). Il ne s'agit pas d'un produit pur mais d'un mélange de quatre chlorures de méthyltri-C₈-C₁₀-alkyl ammoniums quaternaires, avec majoritairement les composés en C₈. Il s'agit en fait d'un mélange des quatre combinaisons C₈/C₁₀ possibles :

- le chlorure de méthyltrioctylammonium ;
- le chlorure de méthyltridécylammonium ;
- le chlorure de méthyloctyldidécylammonium ;
- le chlorure de méthyldioctyldécylammonium.

Leurs formules semi développées sont données en dans le chapitre III (partie 2.1 - Figure 3).

L'Aliquat® 366 est liquide à température ambiante, sa masse volumique est de 0,884 g/mL à 25 °C et sa viscosité est très élevée (1,5 Pa.s à 30 °C). La masse molaire de l'Aliquat® 336 annoncée par BASF est de 442 g/mol (BASF, 2013 ; Halpern). Toutes les expériences réalisées durant cette thèse ont été réalisées avec de l'Aliquat® 366 acheté chez Sigma Aldrich. L'Aliquat® 366 pur étant très visqueux, tous les solvants d'extraction utilisés durant cette thèse ont été préparé par pesées et mesures de densité. La conversion suivante peut être utilisée : 1 % vol = 17,9 mM d'Aliquat® 366.

Pour plus de détails sur l'Aliquat® 336 voir :

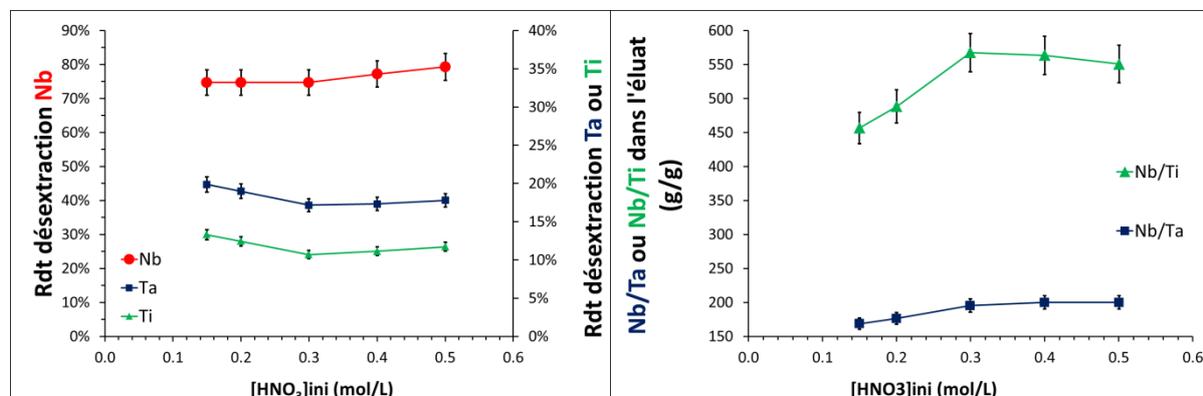
<http://phasetransfer.com/WhatIsAliquat336andAdogen464.pdf> (consulté le 15/07/2015) ;

http://www.mining-solutions.basf.com/ev/internet/mining-solutions/en/function/conversions/publish/content/mining-solutions/download-center/technical-data-sheets/pdf/Aliquat_336_TI_EVH_0125_4.pdf (consulté le 15/07/2015).

L'isotridécanol utilisé dans le solvant d'extraction sert uniquement à faciliter la décantation des phases et à éviter la démixtion du solvant lorsque la charge en métaux dans le solvant est trop élevée. Des tests d'extraction du Nb et du Ta réalisés avec le diluant et l'isotridécanol ont montré que celui-ci n'extrait pas le Nb et le Ta dans les conditions étudiées durant cette thèse. Pour plus de détails sur l'isotridecanol voir : <http://www.solvents.basf.com/portal/streamer?fid=248989> (consulté le 08/09/15).

L'Elixore 205 est un diluant aliphatique commercialisé par Total Fluide SA. (<http://www4.total.fr/specialFluids/PDF/Elixore-GB-%202015.pdf>). Il s'agit d'un hydrocarbure aliphatique contenant moins de 100 ppm d'aromatique. Sa masse volumique est d'environ 0,82 g/mL à 25 °C. Son point éclair est compris entre 72 et 80 °C. Des tests d'extraction du Nb et du Ta uniquement avec l'Elixore 205 ont montré que celui-ci n'extrait pas le Nb et le Ta dans les conditions étudiées durant cette thèse.

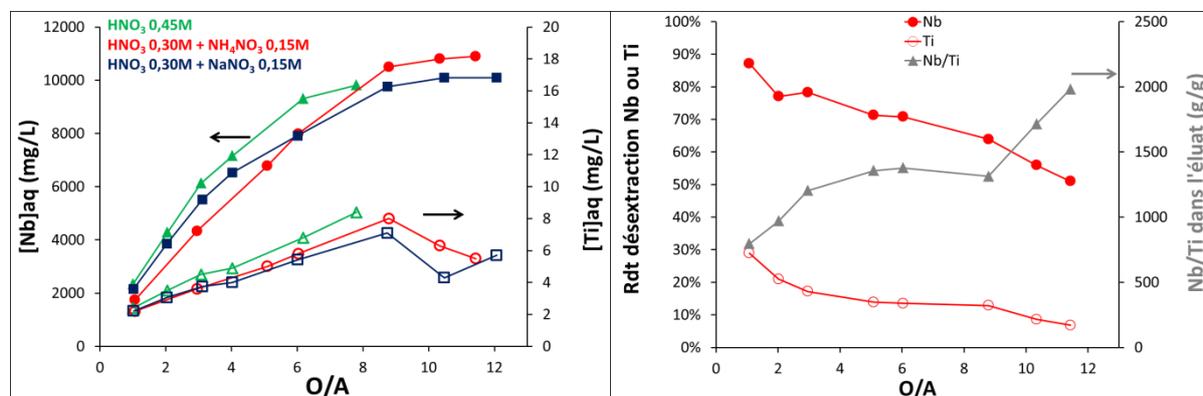
Annexe III - 3 : Influence de l'acidité sur la dés extraction sélective du Nb dans le milieu $H_2C_2O_4/HNO_3/NaNO_3$



Gauche : Rendement de dés extraction de Nb (●), Ta (■) et Ti (▲) en fonction de la concentration initiale en HNO_3 dans la solution $H_2C_2O_4$ 0,50 M + HNO_3 + NH_4NO_3 . $[NO_3^-]_{totale} = 0,50$ M.

Droite : Rapport Nb/Ta et Nb/Ti obtenus dans la solution de dés extraction. Phase organique initiale: $[Nb] = 1\ 405$ mg/L, $[Ta] = 31$ mg/L, $[Ti] = 17$ mg/L, Aliquat® 336 45 mM + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluante). Dés extraction : 1 contact de 15 min, O/A = 1/4, T = 20 °C. Barre d'erreurs : $\pm 5\%$.

Annexe III - 4 : Isotherme de dés extraction du titane



Gauche : Concentration en Nb (symboles pleins) et Ti (symboles vides) obtenue en solution aqueuse en fonction du rapport O/A (v/v). Phase aqueuse initiale: (▲) HNO_3 0,45 M + $H_2C_2O_4$ 0,5 M, (●) HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M + $H_2C_2O_4$ 0,5 M, (■) HNO_3 0,30 M + $NaNO_3$ 0,15 M + $H_2C_2O_4$ 0,5 M.

Droite : Rendement de dés extraction pour Nb (●) et Ti (○) et rapport Nb/Ta (▲) obtenus en phase aqueuse en fonction du O/A. Phase aqueuse initiale: HNO_3 0,30 M + NH_4NO_3 0,15 M + $H_2C_2O_4$ 0,5 M.

Phase organique initiale : $[Nb] = 1\ 820$ mg/L, $[Ta] = 70$ mg/L, $[Ti] = 6,9$ mg/L, $[Fe] = 1,7$ mg/L, Aliquat® 336 45 mM + isotridécaneol 105 mM + Elixore 205 (diluante). T = 20 °C.

Voir la partie 3.2.4 du chapitre III pour plus de détails.

Annexe III - 5 : Stabilité de Nb à pH 7 lors de la neutralisation d'oxalate de Nb par Na₂CO₃

Voir la partie 3.3.1 du chapitre III pour plus de détails.

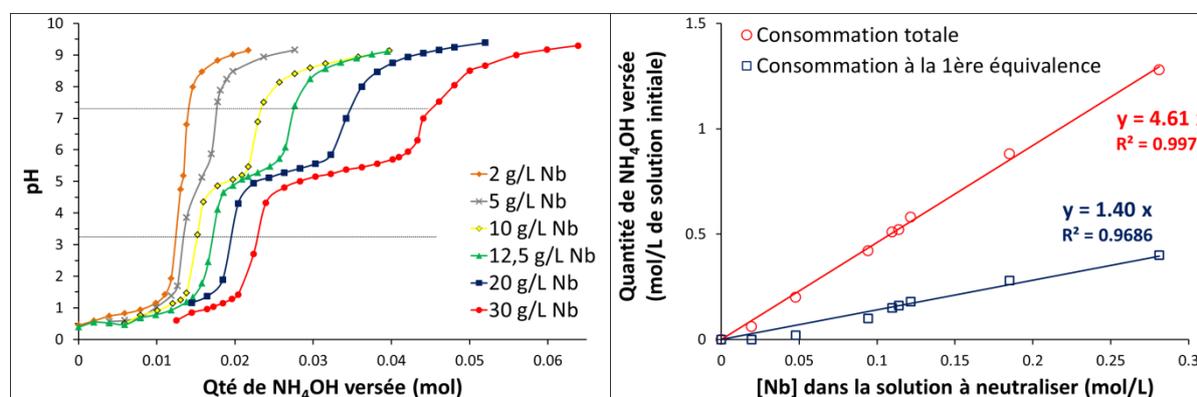
Temps après neutralisation à pH 7	[Nb] mesuré (g/L)	[C ₂ O ₄] _{totale} mesuré (M)
5 min	6,00	0,33
15 min	5,54	0,33
30 min	5,18	0,33
60 min	4,52	0,33
120 min	3,42	0,33
180 min	2,34	0,33
24 h	2,30	0,33

Le tableau ci-dessus donne les concentrations en Nb mesurées en fonction du temps après neutralisation à pH = 7,04 d'une solution d'oxalate de Nb par Na₂CO₃.

Solution d'oxalate de Nb initiale : [Nb] = 15 g/L, [HNO₃] = 0,5 M.

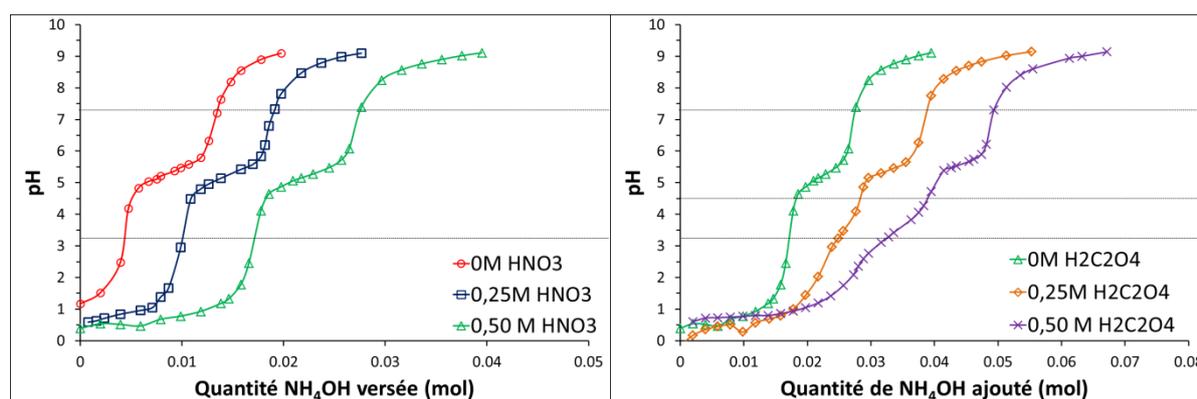
500 mL de solution ont été neutralisés jusqu'à pH 7,04 par une solution de Na₂CO₃ 2 M. Une partie du Nb précipite assez rapidement mais on remarque qu'une partie non-négligeable reste stabilisée en solution même à pH 7. Même après 24 h à pH 7, la solution contient encore 2,3 g/L en Nb à température ambiante. Cette stabilisation du Nb n'a pas été observée lors de la neutralisation avec d'autres bases (NaOH, KOH, NH₄OH). Ces résultats suggèrent la formation d'un (ou plusieurs) complexe entre le Nb(V) et les ions carbonate-hydrogénocarbonate ou un complexe mixte oxalate-carbonate.

Annexe III - 6 : Quantité de base nécessaire à la neutralisation d'une solution d'oxalate de Nb(V) en milieu H₂O-HNO₃-H₂C₂O₄



Les courbes de titrage ci-dessus montrent l'évolution du pH lors de la neutralisation de solutions d'oxalate de Nb(V) par NH₄OH. Ces solutions synthétiques ont été obtenues par dissolution, dans l'eau, de l'oxalate de Nb(V) commercialisé par Alfa Aesar (complexe NbO(C₂O₄)₃³⁻, cf. Chapitre 1^{re} partie 4.1). La précipitation de Nb₂O₅.nH₂O a lieu entre pH ~2 et ~7 comme expliqué dans la partie 3.3. Chaque titrage a été fait sur 25 mL de solution à température ambiante.

On remarque une augmentation de la quantité de base requise pour atteindre le premier saut (pH ~3) et le second saut (pH ~7) lorsque la concentration en Nb augmente. Expérimentalement le pH du 1^{er} saut correspond au début de la précipitation et le second saut de pH correspond à la fin de la précipitation de Nb₂O₅.nH₂O. La figure de droite donne la quantité de base ajoutée pour 1 L de solution d'oxalate de Nb en fonction de la concentration initiale en Nb. On remarque que pour atteindre la 1^{ère} équivalence ~1,5 équivalents de base par Nb sont nécessaires. Pour atteindre la seconde équivalence, ~4,6 équivalents de base par Nb sont nécessaires. La différence entre les deux équivalences correspond donc à ~3 moles de base par mole de Nb. Ceci est cohérent avec le mécanisme d'hydrolyse de NbO(C₂O₄)₃³⁻ proposé par Jehng & Wachs (1991a). La quantité de base ajoutée pour atteindre la première équivalence provient sans doute du contre-ion du complexe NbO(C₂O₄)₃³⁻. Celui-ci n'est pas indiqué par Alfa Aesar mais il s'agit sans doute de NH₄⁺ et de H⁺.



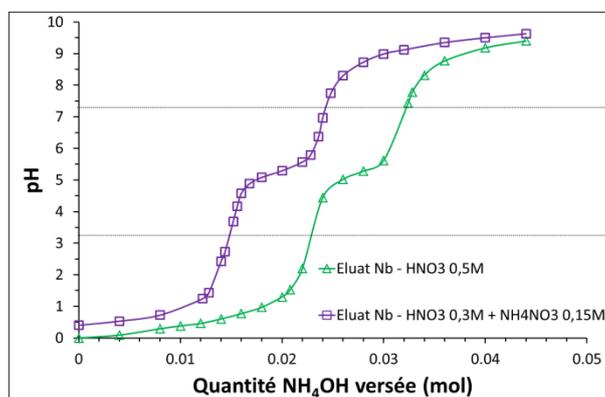
La figure de gauche, ci-dessus, montre l'influence de la concentration initiale en HNO₃ lors de la neutralisation par NH₄OH, d'une solution d'oxalate de Nb (12,5 g/L en Nb). Comme attendu, l'ajout de l'acide fort décale les courbes de titrage mais ne change pas leur forme. Ceci indique que HNO₃ est neutralisé avant l'oxalate de Nb, comme attendu.

La figure de droite montre l'effet de l'ajout d'acide oxalique dans la solution d'oxalate de Nb sur sa neutralisation par NH₄OH ([Nb]_{ini} = 12,5 g/L ; [HNO₃]_{ini} = 0,50 M). L'ajout d'acide oxalique libre

décale la première équivalence et fait apparaître un saut de pH supplémentaire vers pH 4,5. Ceci est dû à la neutralisation successive des deux acidités de $H_2C_2O_4$ ($pK_{a1} = 1,2$ et $pK_{a2} = 4,2$).

A partir de ces courbes, la consommation de base nécessaire à la précipitation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ à partir d'une solution d'oxalate de Nb en milieu $H_2C_2O_4$ - HNO_3 - H_2O est :

$$n_{NH_4OH \text{ consommée}} = n_{H^+} + 2 * n_{H_2C_2O_4 \text{ libre}} + 3 * n_{Nb} \quad ; \text{ avec } n = \text{nombre de moles.}$$



La figure ci-dessus montre le suivi pH-métrique lors de la neutralisation de deux éluats de dés extraction du Nb produits lors de la campagne de pilotage. $[HNO_3]_{ini} = 0,455 \text{ M}$ (Δ) et $0,309 \text{ M}$ (\square). Base utilisée : NH_4OH 4 M. On remarque que les courbes ont exactement la même allure que celles obtenues sur solutions d'oxalate de Nb synthétiques. La formule permettant de calculer la consommation de base donnée ci-dessus est donc également applicable pour les solutions industrielles.

Annexe III - 7 : Cinétique de précipitation de l'oxalate de sodium lors de la neutralisation de l'éluat de dés extraction du Nb

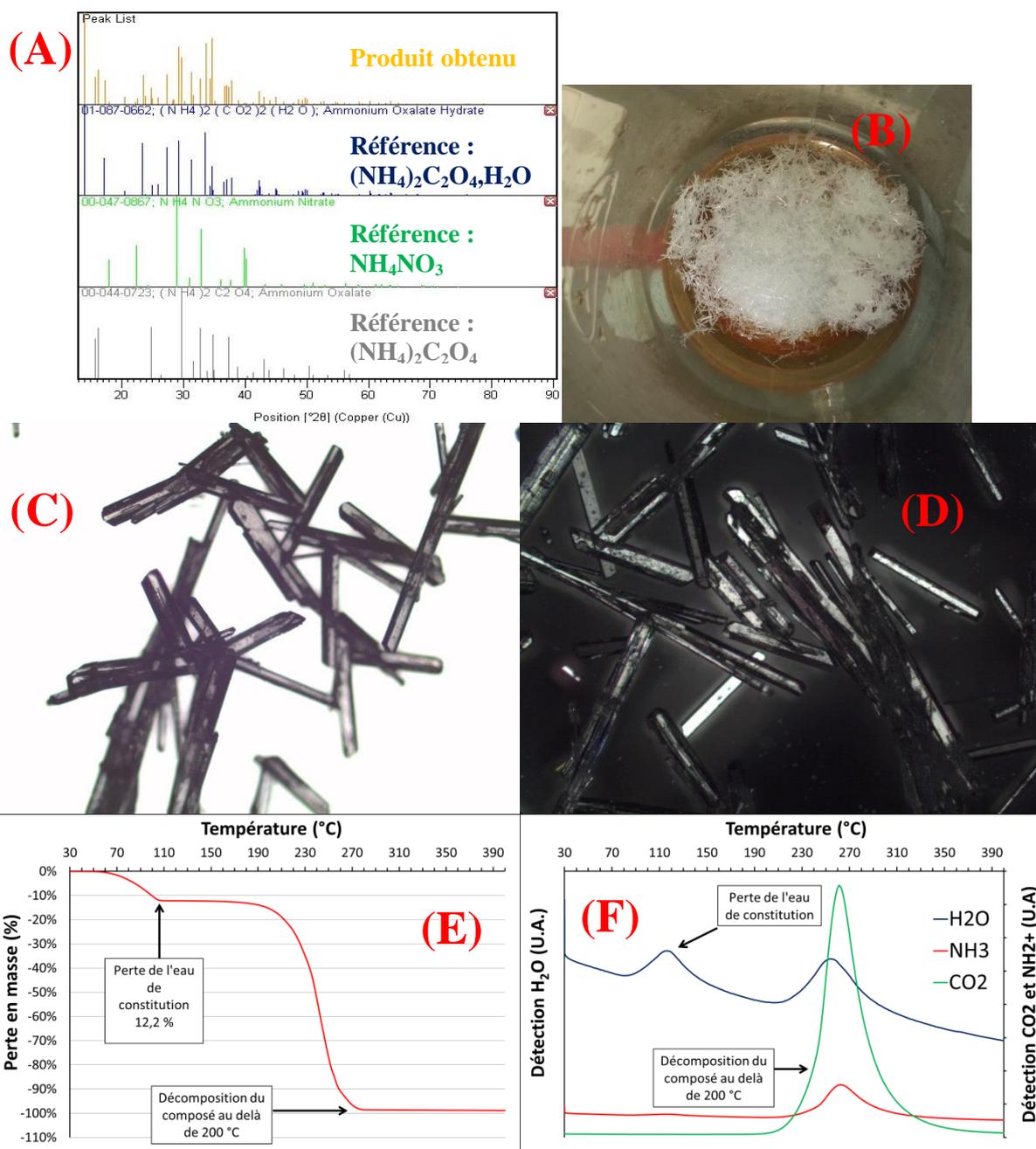
Temps après neutralisation à pH 7	Température (°C)	$[C_2O_4]_{totale}$ mesuré (M)	% C_2O_4 restant en solution
0,5 h	21	0,336	100,0
2 h	18	0,336	100,0
3 h	18	0,331	98,6
4 h	18	0,338	100,6
5 h	18	0,337	100,3
24 h	18	0,266	83,5
49 h	18	0,228	71,6
96 h	18	0,230	68,5

Le tableau ci-dessus donne les concentrations totales en oxalates mesurées en fonction du temps après neutralisation à pH = 7,0 d'une solution d'oxalate de Nb par $NaOH$ 4 M.

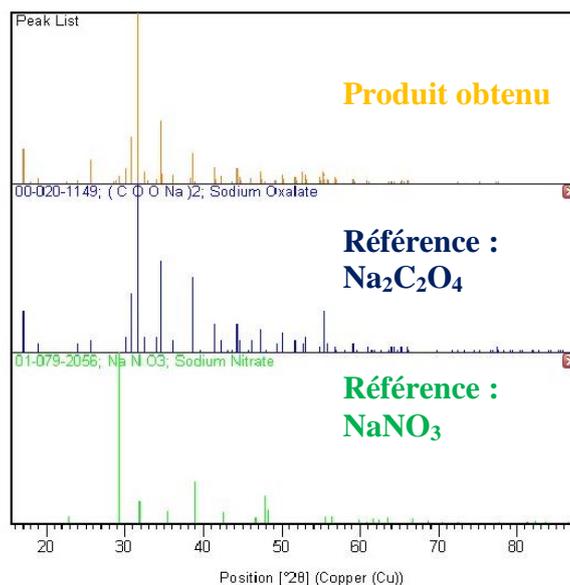
Solution d'oxalate de Nb initiale : $[Nb] = 13 \text{ g/L}$, $[HNO_3] = 0,5 \text{ M}$, $[C_2O_4] = 0,45 \text{ M}$.

On remarque que la précipitation des oxalates ne démarre qu'après plusieurs heures et que celle-ci est lente. A l'inverse la précipitation de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ est immédiate lors de la neutralisation au même pH.

Annexe III - 8 : Caractérisation de l'oxalate de sodium et de l'oxalate d'ammonium obtenu à partir de la solution de dés extraction du Nb.

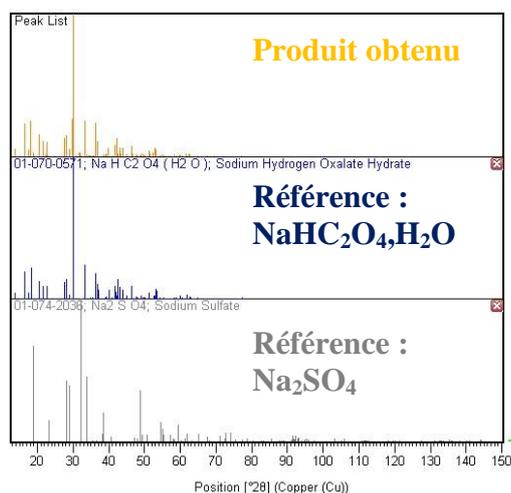


(A) : Diffractogramme d'un échantillon d'oxalate d'ammonium obtenu par neutralisation, par NH_4OH 4 M, d'une solution de dés extraction du Nb puis concentration des filtrats de neutralisation. Solide séché à 60°C . L'analyse révèle que la phase majoritaire est $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec quelques traces de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et NH_4NO_3 . **(B)** : Photo d'aiguilles d'oxalate d'ammonium obtenues à partir d'une solution industrielle (séchage à température ambiante). **(C)** et **(D)** : Images par microscopie optique, grossissement X25. **(E)** : Spectre ATG de l'oxalate d'ammonium obtenu, perte en H_2O mesurée = 12,2 % (théorique 12,7 % pour $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). **(F)** : Détection ATG-MS correspondante. Analyses manganimétriques : $\text{C}_2\text{O}_4 = 67,0 (\pm 3) \% \text{m}$. Calculé pour $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_2\text{O}_4 = 62,0 \% \text{m}$.



Diffractogramme d'un échantillon d'oxalate de sodium obtenu par neutralisation, par NaOH 4 M, d'une solution de dés extraction du Nb puis concentration des filtrats de neutralisation. L'analyse révèle que la phase majoritaire est Na₂C₂O₄. Quelques pics minoritaires correspondant à NaNO₃ sont également observés. Un lavage du solide permet d'éliminer NaNO₃. Analyses ICP-AES : Na = 32,4 (±3) %m. Analyses manganométriques : C₂O₄ = 61,0 (±3) %m. Calculé pour Na₂C₂O₄: Na = 34,3 %m ; C₂O₄ = 65,7 %m.

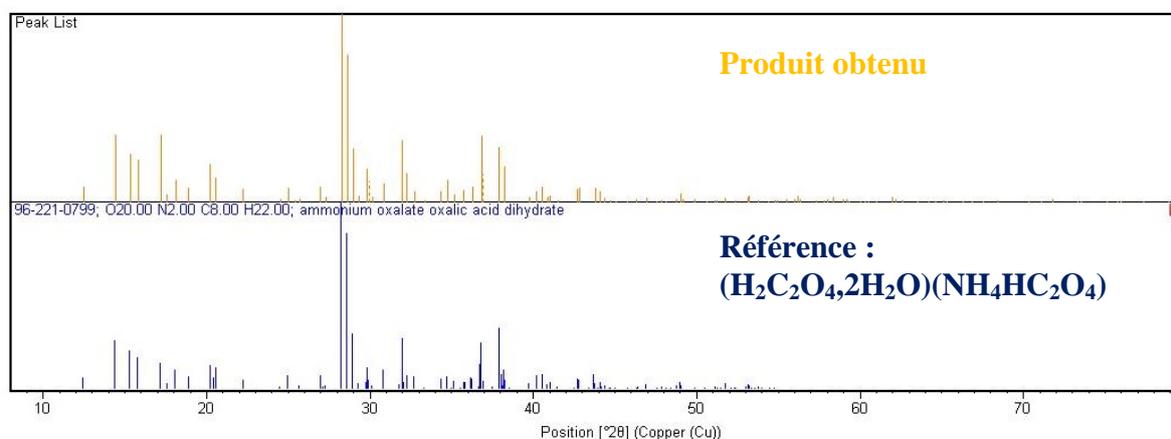
Annexe III - 9. Caractérisation de Na₂C₂O_{4(s)} ayant réagi avec 1 équivalent d'acide sulfurique



Diffractogramme d'un échantillon de Na₂C₂O_{4(s)} ayant réagi avec 1 équivalent d'acide sulfurique. Na₂C₂O_{4(s)} initial obtenu par neutralisation, par NaOH 4 M, d'une solution de dés extraction du Nb puis concentration des filtrats de neutralisation. Réaction de conversion : Na₂C₂O_{4(s)} + 1 équivalent de H₂SO₄ - [H₂SO₄]_{initiale} = 10 %m. Température ambiante - sous agitation pendant 30 min puis filtration sur filtre Büchner.

Les analyses DRX montrent que la phase solide après réaction est NaHC₂O₄,H₂O_(s). Quelques traces de Na₂SO₄ sont également non identifiées. Analyses ICP-AES : Na = 16,8 (±2) %m, S = 0,8 (±0,1) %m. Analyses manganométriques : C₂O₄ = 64,0 (±3) %m. Calculé pour NaHC₂O₄,H₂O: Na = 17,7 %m; C₂O₄ = 67,7 %m.

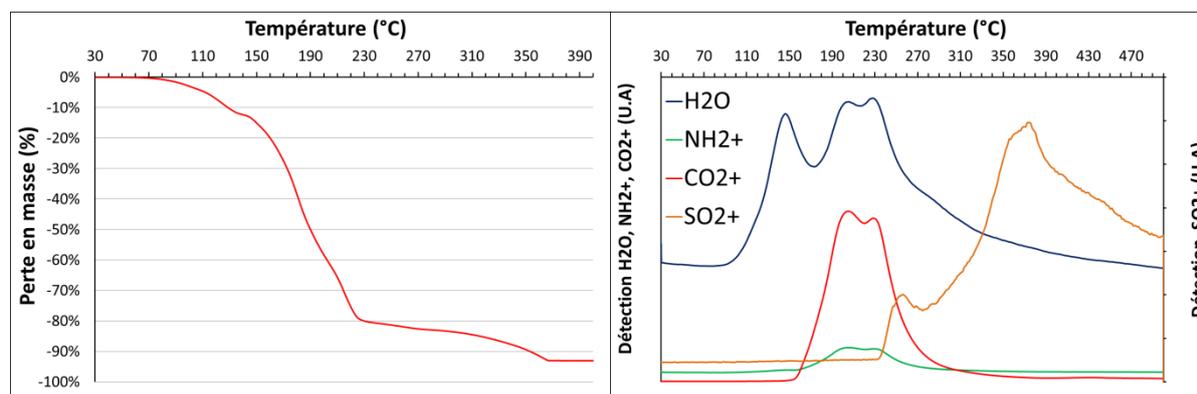
Annexe III - 10 : Caractérisation de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ayant réagi avec 2 équivalents d'acide sulfurique



Diffractogramme d'un échantillon de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ayant réagi avec 2 équivalents d'acide sulfurique. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)}$ initiale obtenu par neutralisation, par NH_4OH 4 M, d'une solution de dés extraction du Nb puis concentration des filtrats de neutralisation. Réaction de conversion : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(s)} + 2$ équivalents de $\text{H}_2\text{SO}_4 - [\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{initiale}} = 40$ %m. Température ambiante - sous agitation pendant 30 min puis filtration sur filtre Büchner.

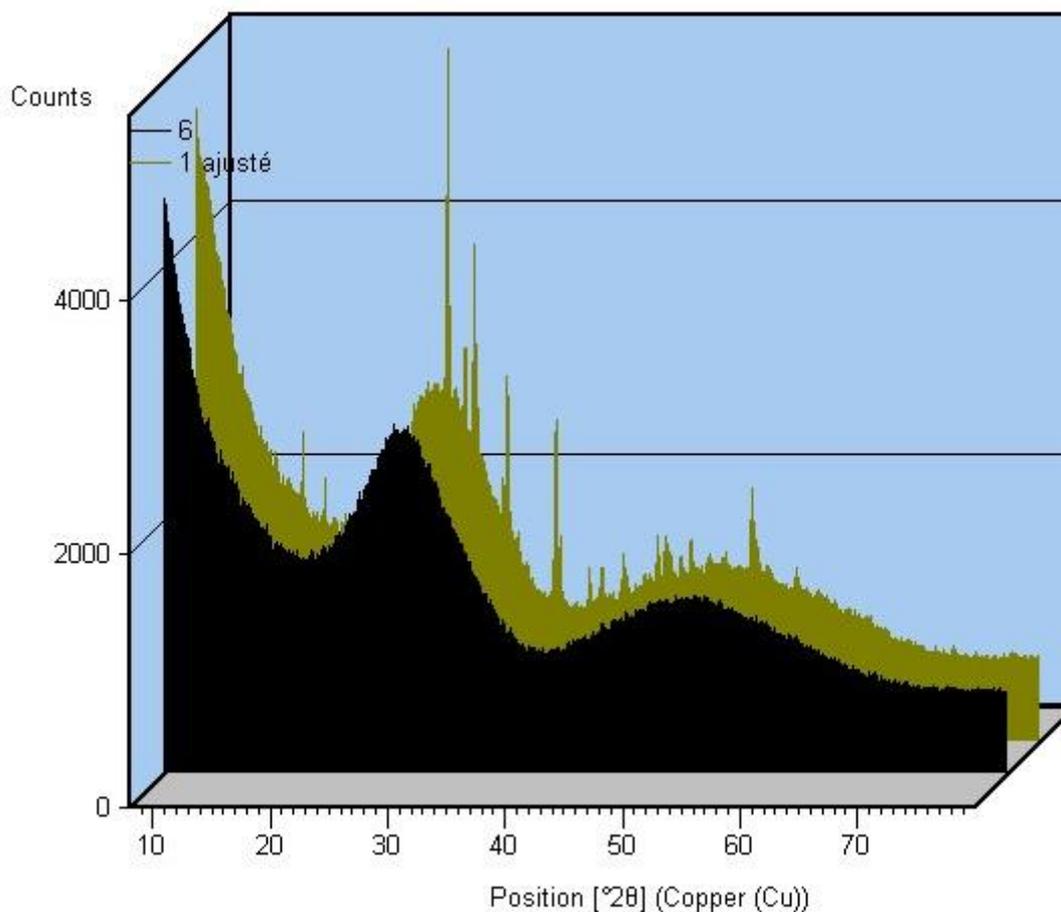
Les analyses DRX montrent que la phase solide après réaction est $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$. Pour plus de détails, la structure de ce composé mixte a été résolue par Portalone & Colapietro (2006). Aucune trace de sulfate d'ammonium n'est détectée par DRX.

Analyses ICP-AES : S = 3,0 ($\pm 0,3$) %m. Analyses manganométriques : $\text{C}_2\text{O}_4 = 63,0$ (± 3) %m. Calculé pour $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$: $\text{C}_2\text{O}_4 = 75,5$ %m ; $\text{H}_2\text{O} = 15,5$ %m. La présence de S dans le composé indique qu'il était légèrement imprégné d'acide sulfurique, ce qui explique la teneur en oxalates plus faible que la valeur théorique.



Gauche : Spectre ATG de $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4)$ obtenu. Droite : Détection ATG-MS correspondante. On remarque la décomposition du composé à partir de ~ 150 °C.

Annexe III - 11 : Diffractogramme de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ précipité durant le pilote, avant et après lavage



En jaune : diffractogramme d'un concentré de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ purifié obtenu durant le pilote par neutralisation de l'éluat Nb avec NaOH 4 M. Solide non-lavé. Les pics de diffractions observés correspondent à $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

En noir : solide lavé. La forme amorphe est caractéristique de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On remarque également la disparition des pics correspondant à $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Annexe III - 12 : Tests de réextraction à partir de l'éluat Ta

Voir la partie 3.4.3 du chapitre III pour plus de détails.

	[Nb] aqueux mg/L	[Ta] aqueux mg/L	[Ti] aqueux mg/L	Rdt extraction Nb	Rdt extraction Ta	Rdt extraction Ti	[Nb] orga. mg/L	[Ta] orga. mg/L	[Ti] orga. mg/L
Solution initiale	433	213	25	/	/	/	/	/	/
O/A									
1/5	440	207	25	0,0%	2,8%	0,0%	0,0	6,0	0,0
1/4	433	209	25	0,0%	1,9%	0,0%	0,0	4,0	0,0
1/2	441	209	24	0,0%	1,9%	4,0%	0,0	4,0	1,0
1	433	202	23	0,0%	5,2%	8,0%	0,0	11,0	2,0
2	430	194	22	0,7%	8,9%	12,0%	3,0	19,0	3,0
3	433	187	22	0,0%	12,2%	12,0%	0,0	26,0	3,0

Le tableau ci-dessus donne les rendements d'extraction mesurés lors d'essais de réextraction des éléments de valeur à partir de l'éluat Ta ($T = 20\text{ °C}$, milieu HNO_3 1 M, concentration en oxalates dosée $\sim 0,02$ M). Chaque ligne du tableau donne les concentrations mesurée après 1 contact ($t = 15$ min) de l'éluat avec le solvant Aliquat® 336 45 mM + isotridécanol 105 mM + Elixore 205 (diluant). Le rapport des volumes utilisé est donné dans la première colonne. On remarque que seuls le tantale et le titane peuvent être ré-extraits. Les rendements d'extraction pour le Nb sont nuls. Ces résultats indiquent (i) qu'il est possible d'extraire sélectivement les complexes d'oxalate de Ta et Ti vis-à-vis de ceux du Nb avec l'Aliquat® 336, et (ii) confirment le mécanisme de séparation Nb-Ta postulé (cf. partie 3.2).

Annexe III - 13 : Composition de la solution aqueuse issue de la batterie de désextraction du Ta.

Voir la partie 3.4.3 du chapitre III pour plus de détails.

N° Poste	O/A	[Nb] (mg/L)	[Ta] (mg/L)	[Ti] (mg/L)	[Fe] (mg/L)
1	/	/	/	/	/
2	5,87	270	125	21	0,08
3	5,19	370	130	23	0,08
4	5,48	403	140	24	0,10
5	5,20	500	130	25	0,40
6	5,17	456	130	19	0,30
7	5,67	450	110	14	0,24
8	5,34	384	124	18	0,25
9	3,78	250	120	21	0,25
10	4,00	199	93	18	0,08
11	3,95	280	82	15	0,31
12	3,99	253	94	16	0,25
13	3,94	280	96	17	0,25
14	4,06	273	104	18	0,16
15	4,02	310	180	20	0,25
16	3,73	242	125	15	0,25
17	6,03	450	180	22	0,14
18	7,21	481	209	26	0,07
19	6,58	440	220	25	0,07
20	7,64	370	210	25	0,11

Annexe III - 14 : Détails des OPEX pour le procédé développé durant cette thèse

Détails des OPEX du procédé développé durant cette thèse et relatifs à l'étude économique de la partie 4.2 du chapitre III.

		Dés extraction Nb	Dés extraction Ta	Traitement éluat Nb	Traitement éluat Ta	Régénération H ₂ C ₂ O ₄
	Unité	HNO ₃	HNO ₃	NH ₄ OH	NH ₄ OH	H ₂ SO ₄
Débit	m ³ /h	7,88	5,70	1,73	0,29	2,04
Température	°C	ambiante	ambiante	ambiante	ambiante	ambiante
HNO ₃	mol/L	0,31	0,50	0	0	0
H ₂ SO ₄	mol/L	0	0	0	0	4,00
NH ₄ OH	mol/L	0	0	4,0	10	0
Débit	t produit pur/h	0,155	0,180	0,242	0,100	0,799
Coût	\$/h	134	155	27	11	40
Coût	\$/kg Nb	1,17	1,36	0,24	0,10	0,35
OPEX globaux:		3,22 \$/kg Nb (soit 157 \$/kg Ta)				

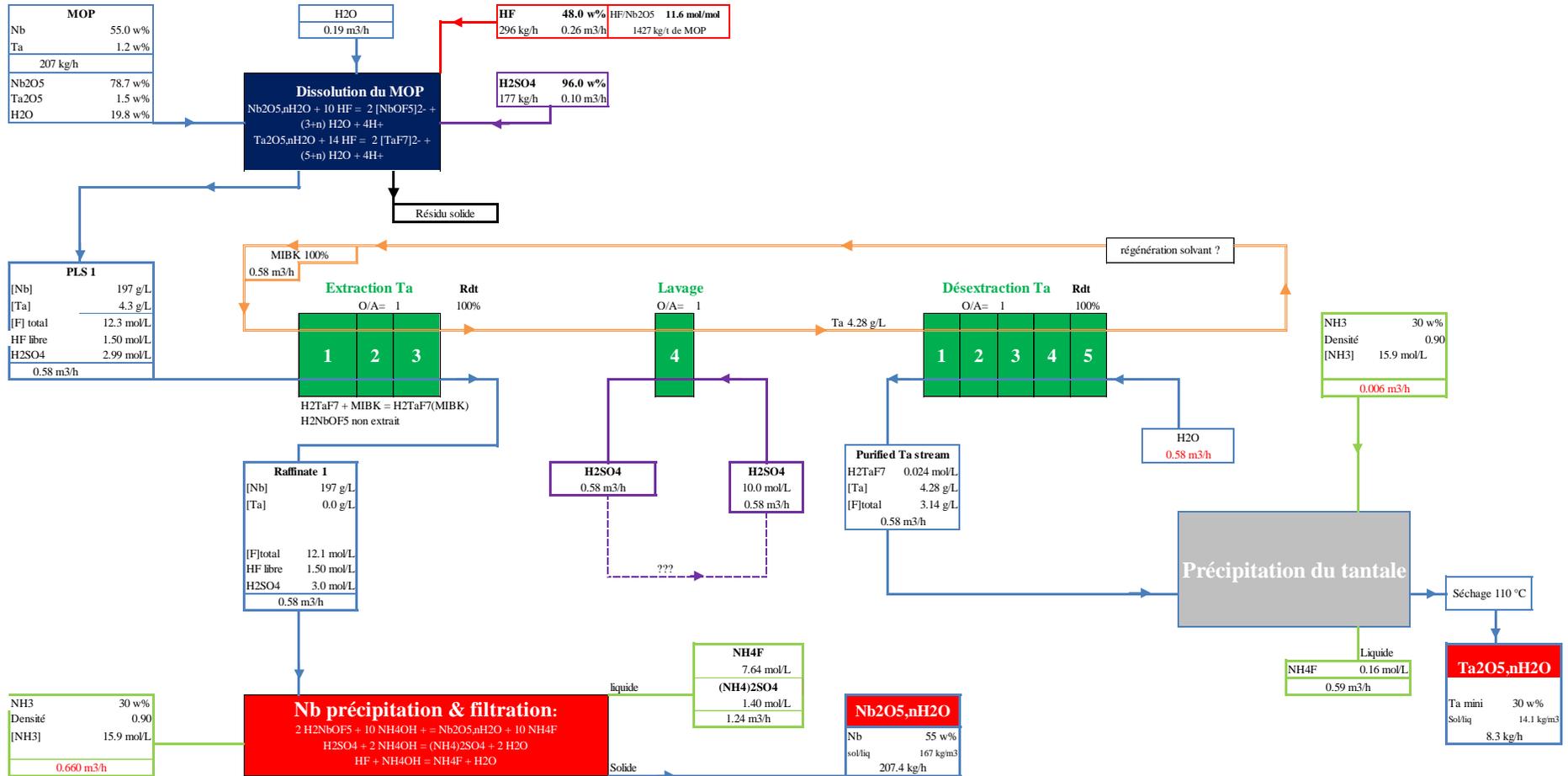
Annexe III - 15 : Détails des OPEX pour le procédé en milieux fluorés appliqué au MOP du procédé voie sodique

Détails des OPEX du procédé en milieux fluorés et relatifs à l'étude économique de la partie 4.3 du chapitre III.

	Unité	Dissolution du MOP H ₂ SO ₄ + HF		Lavage Ta	Désextraction Ta	Précipitation Ta	Acidification H ₂ SO ₄ + HF		Lavage Nb	Désextraction Nb	Précipitati on Nb	Neutralisati on HF/ H ₂ SO ₄
		HF 48 %m	H ₂ SO ₄ 96 %m	H ₂ SO ₄ 10 M	H ₂ O	NH ₄ OH 30 %m	HF 48%	H ₂ SO ₄ 96%	H ₂ SO ₄ 10 M	H ₂ SO ₄ 1 M	NH ₄ OH 30 %m	Ca(OH) ₂ 200 g/L
Débit	m ³ /h	0,26	0,10	0,58	0,58	0,01	0,21	0,60	1,39	1,39	0,56	5,66
Densité	kg/L	1,15	1,84	/	/	0,90	1,15	1,84	/	/	0,90	/
Température	°C	80-100°C	80-100°C	10-20°C	10-20°C	?	?	?	10-20°C	10-20°C	?	?
HF	mol/L	27,6	0	0	0	0	27,6	0	0	0	0	0
H₂SO₄	mol/L	0	18,0	10	0	0	0	18,0	10	1,0	0	0
NH₄OH	mol/L	0	0	0	0	15,9	0	0	0	0	15,9	0
Ca(OH)₂	mol/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,70
Débit	t produit pur/h	0,142	0,170	0,57	0,58	0,003	0,118	1,06	1,36	0,14	0,31	1,13
Coût	\$/h	142	9	28	0	0,4	118	53	68	7	35	244
Coût	\$/kg Nb	1,25	0,07	0,25	0,00	0,00	1,04	0,46	0,60	0,06	0,31	2,13
OPEX globaux:				6,17 \$/kg Nb (soit 284 \$/kg Ta)								
OPEX sans les étapes de lavage				5,32 \$/kg Nb (soit 245 \$/kg Ta)								

Annexe III - 16: Bilans matière et OPEX du procédé simplifié en milieux fluorés (cas idéal)

Schéma de procédé global. Voir la partie 4.3.3 du chapitre III pour plus de détails.



Détails des OPEX du procédé simplifié en milieux fluorés (cas idéal) décrit dans la partie 4.3.3 du chapitre III.

		Dissolution du MOP H₂SO₄ + HF		Lavage Ta	Dés extraction Ta	Précipitation Ta	Précipitation Nb
Unité		HF 48 %m	H ₂ SO ₄ 96 %m	H ₂ SO ₄ 10 M	H ₂ O	NH ₄ OH 30 %m	NH ₄ OH 30 %m
Débit	m ³ /h	0,26	0,10	0,58	0,58	0,01	0,66
Densité	kg/L	1,15	1,84	/	/	0,90	0,90
Température	°C	80-100°C	80-100°C	10-20°C	10-20°C	?	?
HF	mol/L	27,6	0	0	0	0	0
H₂SO₄	mol/L	0	18,0	10	0	0	0
NH₄OH	mol/L	0	0	0	0	15,9	15,9
Débit	t produit pur/h	0,142	0,170	0,57	0,58	0,003	0,37
Coût	\$/h	142	9	28	0	0,4	41
Coût	\$/kg Nb	1,25	0,07	0,25	0,00	0,003	0,36
OPEX globaux:			1,93 \$/kg Nb (soit 89 \$/kg Ta)				
OPEX sans les étapes de lavage			1,68 \$/kg Nb (soit 77 \$/kg Ta)			Merci d'avoir lu tout le manuscrit ! Gauthier.	

CONFIDENTIEL

Spéciation du niobium et du tantale en milieux basiques et développement d'un procédé hydrométallurgique pour la séparation niobium-tantale

Gauthier Deblonde.

Résumé : Le niobium (Nb) et le tantale (Ta) sont deux éléments stratégiques pour les pays développés car ils sont difficilement substituables et utilisés dans de nombreux secteurs clés comme l'automobile, l'aéronautique, le nucléaire, le bâtiment, l'industrie pétrolière, l'imagerie médicale et l'électronique.

La très grande similarité chimique du Nb et du Ta fait que les procédés industrialisés permettant leur séparation requièrent des milieux très complexants, comme les solutions d'acide fluorhydrique. Cependant, la toxicité et l'impact environnemental de ces solutions poussent les industriels à développer de nouveaux procédés. Les milieux alcalins peuvent être une alternative mais la chimie du Nb et du Ta à pH alcalin est encore peu connue à l'heure actuelle.

Les objectifs de cette thèse étaient d'étudier la spéciation du Nb et du Ta dans les solutions aqueuses basiques et d'élaborer un procédé hydrométallurgique, sans fluor, pour la séparation niobium-tantale.

Tout d'abord, de nouvelles données ont été acquises sur la spéciation du Nb et du Ta grâce à des mesures de solubilité, de spectrophotométrie UV-visible, de RMN du solide, de spectroscopie Raman et d'électrophorèse capillaire. Ensuite, les informations obtenues à partir de solutions aqueuses, synthétiques et industrielles, ont permis de développer un nouveau procédé d'extraction par solvant capable de séparer le Nb et le Ta et n'utilisant aucun réactif fluoré. Le procédé développé a également été testé et validé à l'échelle pilote (~ 1 L/h) sur des solutions industrielles. Enfin, l'étude technico-économique du procédé développé révèle que celui-ci sera rentable et compétitif par rapport aux procédés existants.

Mots clés : niobium ; tantale ; spéciation ; hydrométallurgie ; développement de procédé ; extraction par solvant.

Speciation of niobium and tantalum in alkaline media and development of a hydrometallurgical process for the niobium-tantalum separation

Summary: Niobium (Nb) and tantalum (Ta) are two strategic elements for developed countries because of their unequalled properties and their use in several key sectors like the aerospace, fuel, building nuclear, medical imaging or electronic industries.

Due to their almost-identical chemical properties, the industrial processes currently used for the niobium-tantalum separation require strongly complexing media, like hydrofluoric acid. However, the high toxicity and the environmental footprint of these media force the industrials to develop new processes. In this regard, alkaline media represent a good alternative but the chemistry of Nb and Ta in such media is still poorly known.

The objectives of this PhD thesis were to probe the speciation of Nb and Ta in alkaline aqueous solutions and to develop a new hydrometallurgical process able to perform the Nb-Ta separation.

Firstly, new data were obtained on the speciation of Nb and Ta in alkaline media based on solubility measurements, UV-visible spectrophotometry, solid state NMR, Raman spectroscopy and capillary electrophoresis. Secondly, the information obtained from aqueous solutions (both synthetic and industrial) allowed us to develop an original solvent extraction process able to separate Nb and Ta without using any fluoride compound. This innovative process was tested at a pilot-scale (~ 1 L/h) on industrial solutions. The technical-economic evaluation of the developed process shows that this latter is profitable and economically competitive over the current industrial processes.

Keywords: niobium ; tantalum ; speciation ; hydrometallurgy ; process development ; solvent extraction